

POLÍMEROS CONDUCTORES: APLICACIONES EN CELDAS FOTOVOLTAICAS Y DISPOSITIVOS ELECTRÓNICOS

Laura Bolaños Ch.¹ y Leonardo X. Alvarez^{1*}.

¹Escuela de Química, Universidad de Costa Rica 11501-2060 San José, Costa Rica

Recibido diciembre 2017; aceptado setiembre 2018

Abstract

Conductive polymers are macromolecules that have a conjugated system of π bonds. This feature allows the delocalization of electrons through the molecule and generates the possibility of electrical conduction. Among the first reported conductive polymers we find polyacetylene (PA), poly(*p*-phenylene) (PPP), poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV), polythiophene (PT), polyaniline (PANI) and polypyrrole (PPy). The discovery of the conductive properties of these polymers led to the quest of applications in electronics and in energy generation. In these areas, systems that meet the current technological needs and have a potential use in satisfying future technological requirements have been developed. The objective of this review article is to give an overview of conductive polymers, reviewing some historical data and demonstrating their importance in technological advancement through their application in photovoltaic cells and electronic devices.

Resumen

Los polímeros conductores son macromoléculas que presentan un sistema conjugado de enlaces π . Este ordenamiento permite la deslocalización de electrones a través de la molécula y genera la posibilidad de conducir electricidad. Entre los primeros polímeros conductores reportados encontramos al poliácetileno (PA), al poli(*p*-fenileno) (PPP), al poli(fenilenvinileno) (PPV), al politiofeno (PTf), a la polianilina (PANI) y al polipirrol (PPy). El descubrimiento de las propiedades conductoras de estos polímeros condujo a la búsqueda de aplicaciones en electrónica y en generación de energía. En estas áreas se han desarrollado sistemas que cumplen con las necesidades tecnológicas actuales y que tienen uso potencial, satisfaciendo necesidades tecnológicas futuras. El objetivo del presente artículo de revisión es dar una visión general sobre los polímeros conductores, repasando algunos datos históricos y mostrando su importancia para el avance de la tecnología mediante su aplicación en celdas fotovoltaicas y dispositivos electrónicos.

Key words: Conductive polymers, photovoltaic cells, molecular wires, electronic devices.

Palabras clave: Polímeros conductores, celdas fotovoltaicas, cables moleculares, dispositivos electrónicos.

I. INTRODUCCIÓN

La tecnología ha llevado al desarrollo de la sociedad actual a través de grandes avances y comodidades. A finales del siglo XX e inicios del siglo XXI, el desarrollo tecnológico ha tenido como enfoque la mejora continua de los instrumentos electrónicos y su crecimiento ha sido exponencial. Debido a esto, dispositivos más eficientes se han creado y se han superado barreras que en algún momento ni siquiera eran imaginables. La mayor consecuencia de este avance, es la generación de una gran demanda por componentes electrónicos de tamaños nanométricos con los que se puedan construir sistemas flexibles, ligeros, traslúcidos, que sean fáciles de fabricar, a un bajo costo, a partir de materiales con alta disponibilidad y de una forma amigable con el ambiente.

Los dispositivos fotovoltaicos y electrónicos disponibles en el mercado actual se encuentran compuestos principalmente por silicio como material conductor, sin embargo, ya se están empezando a visualizar limitaciones del uso de este elemento en cuanto a las necesidades tecnológicas de los próximos

* Corresponding author: leonardo.alvarezgalan@ucr.ac.cr

años. De esta forma, el descubrimiento de los polímeros conductores y el estudio de sus aplicaciones en el campo de la energía fotovoltaica y los dispositivos electrónicos, se perfilan como una posible solución al problema, ya que sus propiedades intrínsecas cumplen con los requerimientos y estándares de la sociedad actual y tienen un gran potencial como soluciones a las necesidades tecnológicas futuras.

En el presente artículo de revisión se presenta una descripción general de los polímeros conductores y de su aplicación en la fabricación de celdas solares orgánicas, de diodos orgánicos emisores de luz y de cables moleculares, como ejemplo de dispositivos electrónicos.

Introducción a los polímeros

El término polímero se refiere a un sistema macromolecular conformado a partir de una gran cantidad de unidades más simples llamadas monómeros, los cuales definen las propiedades del polímero (Chanda, 2006; Gnanou, 2008; Brønsted Nielsen, 2014). Los homopolímeros son aquellos que se conforman a partir de una sola unidad monomérica, mientras que los copolímeros se componen por dos o más unidades monoméricas (Pethrick, 2011). El tamaño de la cadena polimérica dependerá de su grado de polimerización, el cual indica el total de monómeros que la conforman y el peso molecular del polímero (Gnanou, 2008; Brønsted Nielsen, 2014; Pethrick, 2011; Petty, 2007).

Los polímeros pueden presentar diferentes conformaciones estructurales: lineal, ramificada y entrecruzada tal como se muestra en la Figura 1. Los polímeros lineales consisten en largas cadenas de monómeros enlazados, lo cual provee de cierto grado de rigidez. Por su lado, los polímeros ramificados poseen cadenas secundarias enlazadas a la cadena principal, este efecto es ocasionado por la presencia de impurezas o de varios grupos funcionales reactivos en los monómeros. Finalmente, un polímero entrecruzado es aquel en el cual dos o más cadenas se encuentran unidas por cadenas secundarias, formando un sistema de red (Petty, 2007).

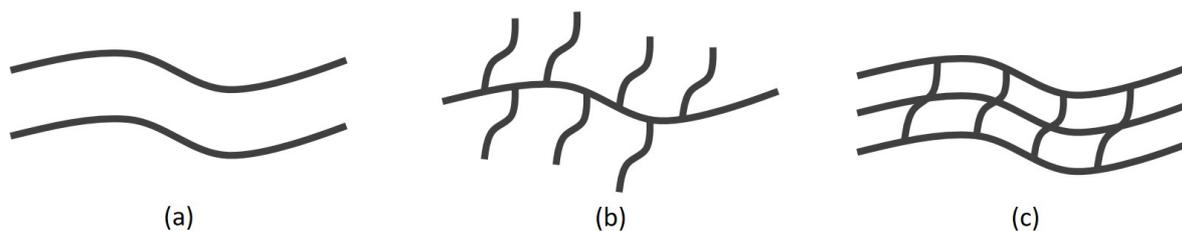


FIGURA 1. Esquema de las diferentes conformaciones estructurales que se pueden presentar en un polímero: (a) lineal, (b) ramificada, (c) entrecruzada.

Los métodos estándares de síntesis de polímeros consisten en procesos de polimerización en cadena y de polimerización por pasos. El método más importante de la polimerización en cadena es el mediado por radicales libres, el cual consta de tres pasos: iniciación, propagación y terminación. En la Figura 2 se puede observar la síntesis del poli(etilacrilato), a modo de ejemplo (Sperling, 2007).

En la Figura 2 se puede observar que la síntesis del poli(etilacrilato) se encuentra mediada por el peróxido de benzoilo, el cual se descompone a altas temperaturas generando dos radicales libres. Estos reaccionan con un monómero de acrilato de etilo en la etapa de iniciación y forman una nueva especie radicalaria. Esta especie continúa reaccionando con más monómeros de acrilato de etilo, elongando la cadena del polímero (etapa de propagación). En la etapa de terminación, dos especies radicalarias reaccionan entre sí para dar fin al proceso (Sperling, 2007).

Por otro lado, el método más importante para la polimerización por pasos es la reacción de condensación que generan poliésteres y subproductos de bajo peso molecular como el agua (Pethrick, 2011; Sperling, 2007). Para que se pueda llevar a cabo una polimerización por condensación es necesario que los monómeros posean al menos dos grupos funcionales reactivos. En la Figura 3 se muestra la condensación entre el ácido adípico y el etilenglicol que conduce a la formación de un éster, el cual continúa elongando su cadena al poseer aún grupos funcionales disponibles para reaccionar. Luego de muchas condensaciones sucesivas, se obtiene una molécula de poli(etilenedadipato) (Pethrick, 2011).

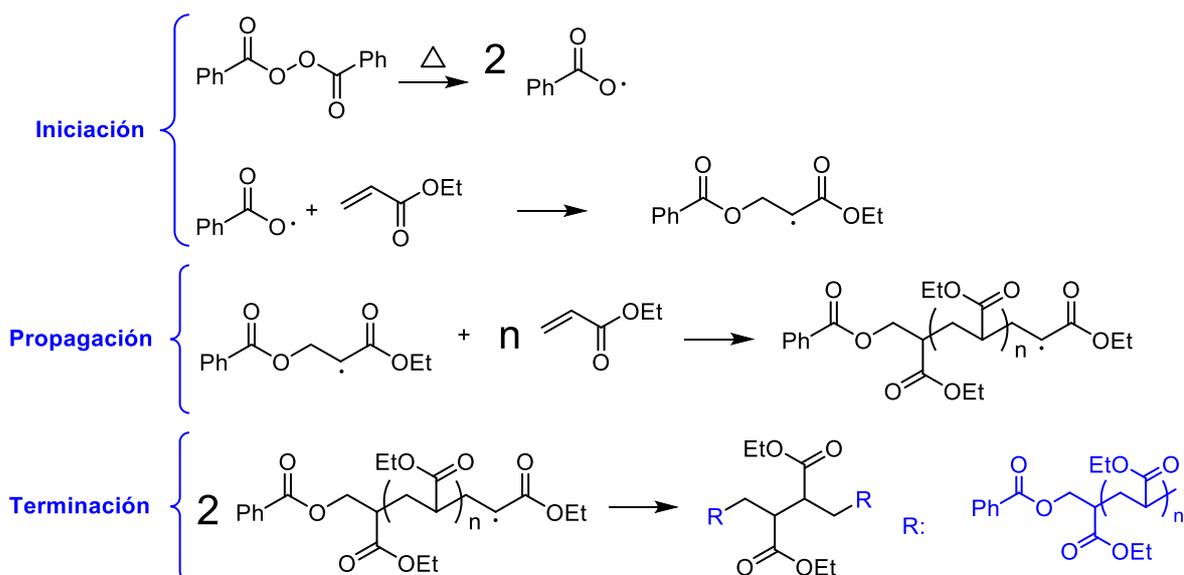


FIGURA 2. Polimerización por radicales libres del poli(etilacrilato).

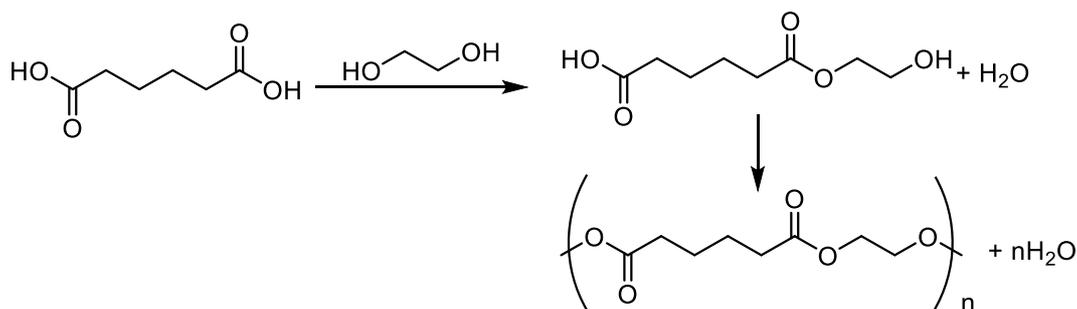


FIGURA 3. Polimerización por condensación de poli(etilénadipato).

II. POLIMEROS CONDUCTORES

Los polímeros conductores son polímeros insaturados que poseen cadenas conjugadas con electrones de tipo π que se encuentran deslocalizados (Awuzie, 2017). Estos polímeros presentan propiedades semiconductoras con energías de banda de aproximadamente 1,5 eV (Petty, 2007). Es necesario recalcar que la magnitud de esta energía de banda se encuentra directamente relacionada con la longitud de la cadena polimérica (Petty, 2007). De esta forma, si se tuviese un arreglo infinito de electrones π conjugados, el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) y el orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO) del polímero se traslaparían, generando un comportamiento metálico (Shirakawa, 2001).

La conductividad eléctrica de un polímero conductor se puede incrementar principalmente por dos formas: la primera es la de someterlo a un proceso de oxidación química o electroquímica con el fin de doparlo con agentes donadores (tipo n) o aceptores (tipo p) de electrones (McNaught, 197; Snook, 2011) y la segunda es la de realizar variaciones estructurales mediante la incorporación de heteroátomos o grupos funcionales en la estructura base de la cadena polimérica (Petty, 2007).

En general, los polímeros conductores presentan una alta conductividad eléctrica, buenas propiedades magnéticas, altas propiedades ópticas, propiedades mecánicas eficientes, propiedades de absorción de microondas efectivas y son ligeros (Awuzie, 2017). Todas estas propiedades sumadas al hecho de que muchos de estos compuestos han sido desarrollados de tal forma que puedan ser procesados fácilmente en disolución y utilizados como capas finas han facilitado su uso en la fabricación de celdas

fotovoltaicas, diodos emisores de luz, conductores y superconductores, electrodos, cables moleculares, sensores, baterías recargables, transistores plásticos, entre otros [3], [7], [10]-[13]. (Brønsted Nielsen, 2014; Awuzie, 2017; Snook, 2011; Vilbrandt, 2016; Holliday, 2017; Shukla, 2017)

Principales polímeros conductores

En la Figura 4 se observan las estructuras del poliacetileno (PA), del politiofeno (PTf), de la polianilina (PANI) y del polipirrol (PPy). Estos son los polímeros conductores más simples y de mayor uso. A partir de estos se han ido sintetizando otros derivados más complejos.

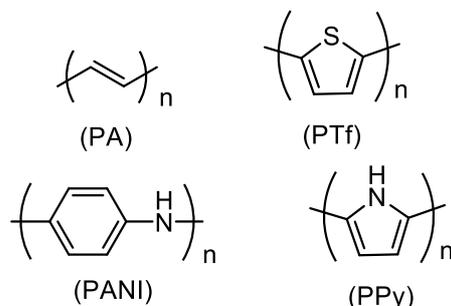


FIGURA 4. Estructuras químicas de los principales polímeros conductores.

Poliacetileno. El poliacetileno (PA) es el polímero conductor más simple. Este es preparado a partir del acetileno y se puede presentar en dos formas isoméricas posibles, el *trans*-poliacetileno y el *cis*-poliacetileno (Figura 5). La formación de un isómero sobre el otro va a verse favorecida dependiendo de la temperatura a la cual se lleve a cabo la polimerización (Petty, 2007; Shirakawa, 2011). Se ha reportado que la longitud de los enlaces en el isómero *trans* es de 1,36 Å para los enlaces dobles y 1,44 Å para los enlaces simples y que para el isómero *cis* esta longitud es de 1,37 Å (Yannoni, 1983). Por su lado, la conductividad y energía de banda del PA rico en enlaces *trans* son 4.4×10^{-5} S/cm y 0,56 eV, respectivamente; mientras que para el PA rico en enlaces *cis* son $1,7 \times 10^{-9}$ S/cm y 0,93 eV, respectivamente (Shirakawa, 1978).

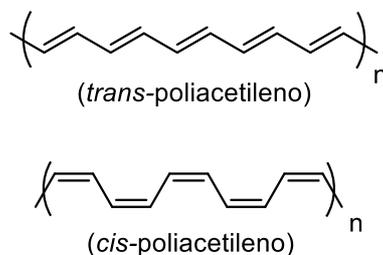


FIGURA 5. Estructuras base del *trans*-poliacetileno y del *cis*-poliacetileno

La primera síntesis de PA fue reportada en 1958 por G. Natta y colaboradores, quien ganó el Premio Nobel de Química en 1963, junto a K. Ziegler, por sus descubrimientos en el campo de la química y tecnología de grandes polímeros (Shirakawa, 2001; Natta, 1965). Sin embargo, el PA no tuvo mucho interés en la comunidad científica ya que luego de la síntesis se obtenía un polvo insoluble e infundible y por lo tanto poco aprovechable. En 1974 el grupo de S. Ikeda, reportó la síntesis de una película de PA utilizando un catalizador de tipo Ziegler (Figura 6). Esta película se convirtió en el primer plástico con propiedades conductoras (Ito, 1978).

En 1977 los grupos de A. Heeger y A. MacDiarmid, reportaron que al dopar las películas de PA con cantidades específicas de iones cloruro, bromuro, yoduro y pentafluoruro de arsénico, se generaba un incremento en la conductividad eléctrica del polímero (Shirakawa, 1977; C. K. Chiang, 1977). Estos estudios determinaron que la conductividad eléctrica de un polímero se puede llegar a variar de forma continua y

sistemática. En el Cuadro I se muestran la conductividad eléctrica del *trans*-poliacetileno, en presencia de varios agentes dopantes (MacDiarmid & Heeger, 1980).

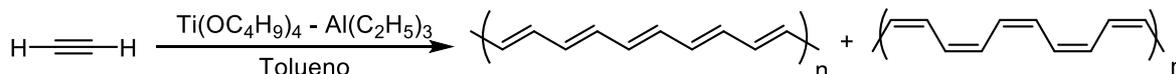


FIGURA 6. Síntesis de películas de PA a partir de acetileno reportada por Ito, T.; Shirakawa H. e Ikeda, S.

CUADRO I. Conductividad eléctrica de películas de *trans*-poliacetileno dopadas (MacDiarmid & Heeger, 1980).

Polímero	Conductividad (S/cm)
<i>trans</i> -(CH) _x	4,4x10 ⁻⁵
<i>trans</i> -[CHCl _{0,02}] _x	1x10 ⁻⁴
<i>trans</i> -[CHBr _{0,23}] _x	4x10 ⁻¹
<i>trans</i> -[CHI _{0,20}] _x	1,6x10 ²
<i>trans</i> -[CH(AsF ₅) _{0,10}] _x	4,0x10 ²

Además de los agentes dopantes que se muestran en el Cuadro I, el PA puede ser dopado de forma reversible por agentes de tipo *n* o *p*, para su uso en el ánodo o cátodo de sistemas de baterías recargables (MacInnes, 1981; Nigrey, 1981). Así mismo, se han preparado derivados solubles de este polímero, aplicados a celdas fotovoltaicas (Song, 2014; Nam, 2017).

Poli(*p*-fenileno) y poli(*p*-fenilenvinileno). El poli(*p*-fenileno) (PPP) y el poli(*p*-fenilenvinileno) (PPV) son otros dos polímeros conductores comunes que no presentan heteroátomos en su estructura base (Figura 7). Estos se han aprovechado en la fabricación de diodos orgánicos emisores de luz. El PPP posee una energía de banda de 2,7 eV y fue el primer caso reportado de un polímero de tipo no acetilénico que presentó propiedades conductoras luego de ser dopado. El PPV es una sustancia diamagnética, capaz de presentar electroluminiscencia, con una conductividad eléctrica muy baja y una energía de banda de 2,2 eV (Awuzie, 2017; Vilbrandt, 2016; Grem, 1992; Burroughes, 1990).

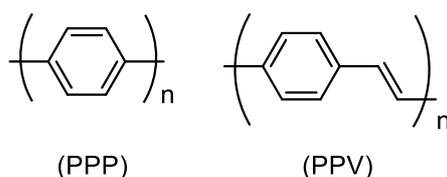


FIGURA 7. Estructuras base del poli(*p*-fenileno) y poli(*p*-fenilenvinileno).

Politiofeno. El politiofeno (PTf) es un polímero conductor compuesto por unidades de tiofeno, enlazadas entre sí a través de los carbonos α y acomodadas en forma de zig-zag (Figura 8) (Petty, 2007; Yamamoto, 1980). Esta conformación está estabilizada por la presencia del heteroátomo y le confiere al polímero una estructura base de enlaces de carbono conjugados, semejantes a la del PA (Roncali, 1992).

Los primeros estudios sobre el PTf como agente conductor, fueron desarrollados en 1980 por los grupos de T. Yamamoto y J. Lin. En ambos casos se determinó una conductividad eléctrica, en el orden de 10-10 S/cm - 10-11 S/cm, la cual aumenta de forma drástica luego del dopaje con yodo o a través de un tratamiento térmico (Yamamoto, 1980; Roncali, 1992). Por otro lado, se ha determinado que su energía de banda es de 2,1 eV (Lin, 1980).

emeraldina tienen energías de banda de 2,3 y 1,5 eV respectivamente (Petty, 2007; Ćirić-Marjanović, 2013; Kwon, 2000).

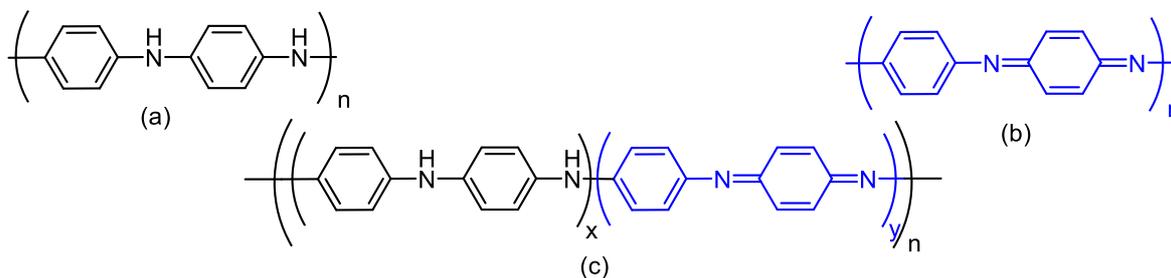


FIGURA 11. Estructuras base de las tres estructuras de la PANI: leucoemeraldina (a), pernigranilina (b) y emeraldina (c).

La conductividad de la PANI está ligada al pH del medio y se ha determinado que esta puede variar desde 10^{-10} hasta 1 S/cm (Cao, 1992). Los trabajos pioneros de MacDiarmid reportaron variaciones en la conductividad de la emeraldina al adicionar HCl al medio de trabajo; siendo atribuida esta variación a la formación de especies protonadas (Figura 12) (Salaneck, 1985; Macdiarmid, 1987; J. -C. Chiang, 1986). Estos resultados llevaron a un nuevo concepto de dopaje, en el cual no se da un cambio en el total de electrones presentes en la cadena principal del polímero, como si sucede en el caso de los dopantes de tipo n y p (Macdiarmid, 2001).

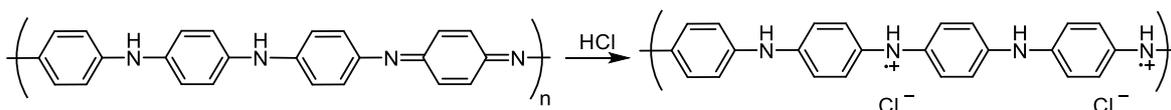


FIGURA 12. Formación del hidrocloreuro de emeraldina.

Posteriormente, el grupo de A. Heeger determinó que la conductividad de la PANI no solo se veía afectada por la formación de sus sales hidratadas, si no también por la presencia de contraiones específicos. En este estudio se utilizó una serie de ácidos protónicos funcionalizados, que fueran compatibles con solventes orgánicos poco polares, facilitando así la solubilidad y aprovechamiento de la PANI. Se determinó que los films sintetizados con ácido dodecilsulfónico y ácido alcanfor sulfónico mostraban conductividades eléctricas mayores a 100 S/cm (Cao, 1992).

La síntesis de la PANI se puede llevar a cabo por métodos químicos, electroquímicos, enzimáticos, fotónicos, entre otros (Bhadra, 2009). La síntesis propuesta por el grupo de A. MacDiarmid se lleva a cabo mediante la oxidación química de la anilina en presencia de peroxidisulfato de amonio y ácido clorhídrico (Figura 13) (Macdiarmid, 1987).

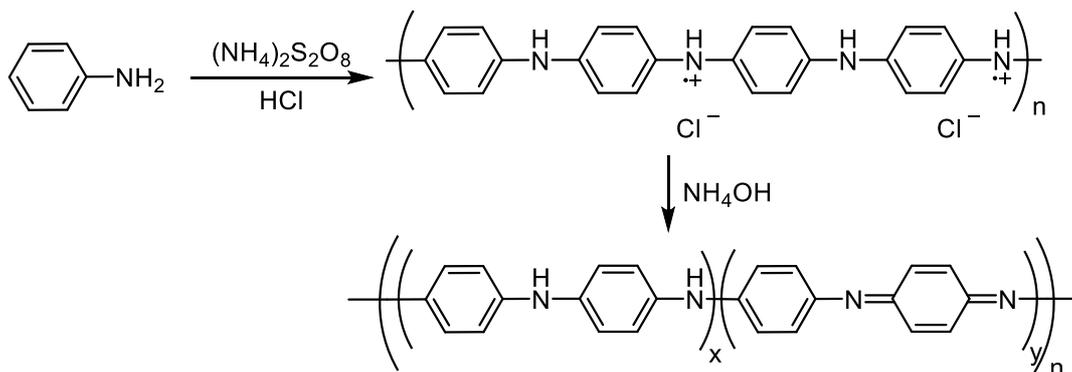


FIGURA 13. Síntesis de la polianilina propuesta por MacDiarmid (Macdiarmid, 1987).

La polianilina ha recibido mucho interés dada su facilidad de síntesis y a la estabilidad de sus distintos estados de oxidación, lo cual permite variar su conductividad eléctrica de forma controlada. Este polímero se ha utilizado en la producción de electrodos flexibles, fibras conductoras, pantallas electromagnéticas, dispositivos de almacenamiento, supercapacitores y baterías recargables y solares, entre otros (Boeva, 2014).

Polipirrol. El polipirrol (PPy) está conformado por unidades monoméricas de pirrol que se encuentran unidas entre sí a través de los carbonos α , en una conformación de zig-zag, al igual que sucede con el PTF (Figura 14) (Petty, 2007). En 1968 el grupo de Dall'Olio realizó la primera síntesis electroquímica de este polímero y a partir de esto se empezaron a realizar diferentes investigaciones sobre sus propiedades conductoras (Macdiarmid, 1997).

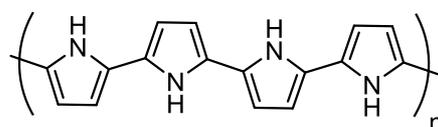


FIGURA 14. Estructura base del polipirrol.

En 1979 el grupo de G. B. Street reportó una síntesis electroquímica del PPy basada en los estudios de Dall'Olio y con la se prepararon láminas de PPy que presentaron conductividades eléctricas de 10 a 100 S/cm y que demostraron ser estables en condiciones ambientales (Keiji Kanazawa, 1980). Por otro lado, este mismo grupo en 1985 determinó que la energía de banda del PPy es de 3,2 eV (Brédas, 1984, 1985). La polimerización electroquímica del pirrol se lleva a cabo en una celda galvánica, con un electrodo de platino para la deposición del PPy y otro de oro como electrodo contador. En este sistema se pone a reaccionar el pirrol en presencia de tetrafluoroborato de tetraetilamonio (Et_4NBF_4) como electrolito, en acetonitrilo y a una densidad de corriente de 1 mA/cm² (Kanazawa, 1980). En la Figura 15 se muestra el mecanismo de polimerización que se lleva a cabo dentro de la celda.

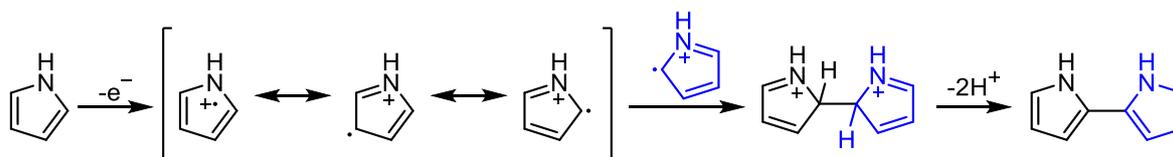


FIGURA 15. Mecanismo de polimerización electroquímica del pirrol (Sabouraud, 2000).

Este polímero ha demostrado ser flexible y dúctil, además de presentar buenas propiedades eléctricas y una gran capacidad REDOX. Por lo cual, ha mostrado potencial en aplicaciones biomédicas y la producción de electrodos supercapacitores y de sensores, entre otros (Shukla, 2017; Kausar, 2016; Y. Huang, 2016).

El descubrimiento de polímeros con propiedades semiconductoras, y los estudios realizados sobre agentes dopantes llevaron a una nueva concepción de las aplicaciones de estas macromoléculas, las cuales, hasta la década de los 70s, habían sido consideradas únicamente como aislantes. Posterior a esto, se empezó a desarrollar una nueva línea de investigación centrada en la producción de polímeros con propiedades conductoras o semiconductoras para su uso inicial en baterías, transistores, capacitores, supercapacitores, celdas solares orgánicas y dispositivos electrónicos más complejos.

III. CELDAS SOLARES ORGANICAS (OCSs)

Introducción a las celdas fotovoltaicas

El descubrimiento y aprovechamiento de la electricidad facilitó el desarrollo y avance de la población mundial. Recientemente el consumo de este tipo de energía ha aumentado exponencialmente con el desarrollo de nuevas tecnologías. En Julio del 2017 se reportó que la producción mundial de electricidad para el primer semestre de este año fue de 5 171,7 TWh (Kubecek, 2017). En la Figura 16, se muestra la distribución de la producción de electricidad según su fuente de energía.

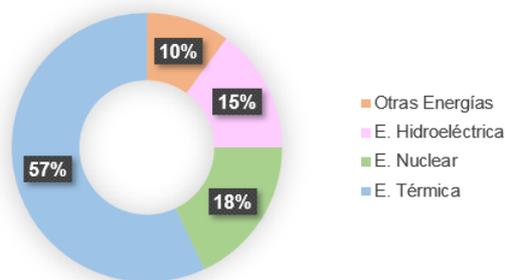


FIGURA 16. Distribución de la producción eléctrica mundial. Período de enero a junio de 2017 (Kubecek, 2017).

El componente “otras” de la Figura 16, incluye la energía geotérmica, la energía eólica y la fotovoltaica, entre otras menos comunes. En esta figura se puede observar que existe una fuerte dependencia hacia las fuentes de energía no renovables, como lo es la térmica, la cual, además, genera altas cantidades de emisiones de carbono a la atmósfera. Es por esto que se ha realizado investigaciones en diferentes áreas con el fin de disminuir el consumo de combustibles fósiles, dando énfasis a fuentes de energía renovables, como lo es la hidroeléctrica, eólica y solar, con el fin de obtener un sistema sostenible (Breyer, 2017).

La energía solar se refiere a la energía proveniente del sol que puede ser aprovechable por el ser humano. Se ha estimado que la luz solar que incide en la tierra durante una hora puede ser suficiente para suplir la demanda energética mundial de un año (Pandey, 2017). Existen dos tecnologías para aprovechar la energía solar en la generación eléctrica. Estas son: las celdas fotovoltaicas, que utilizan dispositivos semiconductores tipo diodos, para la generación eléctrica y los concentradores de energía térmica de baja y alta temperatura, que concentran la energía térmica en un punto, para calentar un gas o fluido generando trabajo, a través de un ciclo termodinámico, el cual es convertido en electricidad (Breyer, 2017; Pandey, 2017; Losada, 2009).

Las celdas fotovoltaicas se han convertido en la tecnología para producción de electricidad con un crecimiento más rápido, en el 2011 la capacidad global instalada de celdas fotovoltaicas era de 70 GW y se estima que esta ha incrementado, aproximadamente en un 58 % cada año (Burke, 2013). Los avances en materia de investigación se han concentrado en mejorar la eficiencia de producción eléctrica, en reducir los costos de fabricación, y en la generación de nuevos dispositivos más ligeros, flexibles, que permitan un mejor aprovechamiento del espacio físico y sean de fácil manufactura (Vogelbaum, 2017).

La primera generación de sistemas fotovoltaicos se refiere a celdas compuestas por silicio cristalino (en capa sencilla o múltiple), que poseen una eficiencia de 26,7 y 21,9 % respectivamente. La segunda generación incluye celdas de silicio amorfo, silicio dopado, telurio de cadmio, selenuro de cobre, indio y galio, y arsenuro de galio, que poseen eficiencias entre 10 % y 29 %. Finalmente, la tercera generación de celdas incluye el uso de perovskitas, tintes naturales, tintes sintéticos y moléculas orgánicas sintéticas como agentes semiconductores. Estas últimas se encuentran en etapas de investigación y han llegado a presentar eficiencias entre 9 % y 20 % (Sampaio, 2017; Green, 2017).

Esta sección se enfoca en los últimos avances realizados sobre las celdas solares orgánicas, en las cuales se aprovechan polímeros conductores para la generación de energía eléctrica. Estas forman parte de la tercera generación de celdas fotovoltaicas y han recibido mucho interés dado que la mayoría de sus componentes son abundantes, ligeros y pueden ser depositados de forma sencilla. Además, los dispositivos fabricados pueden ser semitransparentes, flexibles y estirables (Burke, 2013).

Funcionamiento y conformación de las Celdas Solares Orgánicas

Una celda solar orgánica está constituida por una especie aceptora y otra donadora de cargas. El funcionamiento de este tipo de celdas esta basado en la formación de un excitón de Frenkel al incidir la luz

solar, es decir, en la formación de una especie con cargas negativas y positivas. La diferencia de energía entre el LUMO de la especie donadora y el HOMO de la especie aceptora provee la fuerza necesaria para romper el excitón de Frenkel y que las cargas positivas y negativas sean recolectadas en el ánodo y cátodo de la celda, respectivamente (G. Li, R. Zhu & Y. Yang, 2012). La eficiencia de la celda va a depender de la corriente de corto circuito, del voltaje de circuito abierto, del factor de llenado y de la potencia máxima. La corriente de corto circuito se ve afectada por la eficiencia de absorción de los fotones de luz, por la formación del excitón, por las pérdidas por recombinación de cargas y por el movimiento de las cargas hacia los electrodos. Por su lado, el voltaje de corto circuito es una medida del potencial electroquímico de la celda y está directamente relacionado con la diferencia de energía entre el HOMO del donador y el LUMO del aceptor. Así mismo, el factor de llenado es una medida de la eficiencia de la celda para movilizar las cargas fuera del dispositivo. Mientras que la potencia máxima se refiere a la potencia de la luz incidente (G. Li, R. Zhu & Y. Yang, 2012).

Las celdas solares orgánicas (OSCs) pueden ser de bicapa, o de unión heterogénea de bulto (*bulk-heterojunction*). Donde, las segundas son las que han mostrado las mejores eficiencias. Una OSCs de bicapa, Figura 17a, se encuentra compuesta por una capa aceptora de electrones y otra donadora de electrones. Esta configuración, aunque es la forma más sencilla de fabricar, presenta la desventaja de poseer una pequeña área superficial entre el aceptor y donador de electrones por lo que requieren de un portador de cargas de larga vida para asegurar que las cargas positivas y negativas lleguen a sus respectivos electrodos. Una OSCs de unión heterogénea de bulto, Figura 17b, está diseñada con el objetivo de eliminar estos efectos. El aceptor y donador de cargas se encuentran mezclados en una sola capa (Vogelbaum, 2017; G. Li, R. Zhu & Y. Yang, 2012).

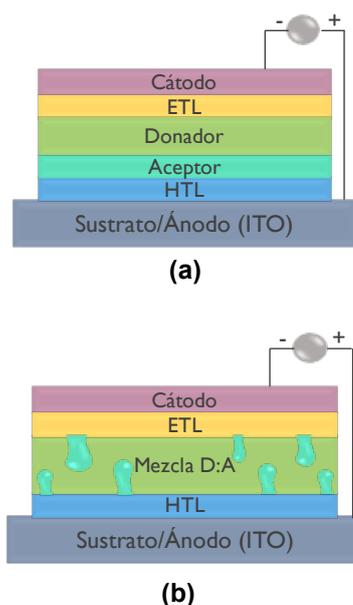


FIGURA 17. Estructura de una celda solar orgánica de bicapas (a) y de una celda de unión heterogénea de bulto (b).

El sustrato utilizado en las OSCs es el óxido de indio y estaño (ITO por sus siglas en inglés), este es un material transparente y conductor, con una función de trabajo de 4,7 eV y que actúa como el ánodo de la celda. La capa extractora de carga positiva (*Hole Transport Layer*, HTL) se compone por una mezcla de poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estirensulfonato) (PEDOT-PSS) con una función de trabajo de 5,0 eV (Figura 18). La capa extractora de cargas negativas (*Electron Transport Layer*, ETL) previene del paso de cargas positivas hacia el cátodo, en general se tienden a utilizar óxidos metálicos como el óxido de titanio. Por su parte, el cátodo está constituido por metales de baja función de trabajo como lo son el Al, Ca, o LiF/Al (G. Li, R. Zhu & Y. Yang, 2012; Dang, 2011).

Las especies donadoras (tipo *p*) y las especiesceptoras (tipo *n*) de cargas de mayor uso en las OSCs son polímeros o compuestos orgánicos conductores. El poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) y el 1-(3-metoxicarbonil)propil-1-fenil[6,6]C₆₁ (PC₆₁BM) han sido el donador y aceptor de cargas más estudiados y utilizados en la preparación de OSCs. Estos han sido utilizados principalmente como mezclas en celdas de unión heterogénea de bulto. Con esta configuración, se han reportado eficiencias de celda que van desde 1,9 % hasta 6,5 % (Dang, 2011).

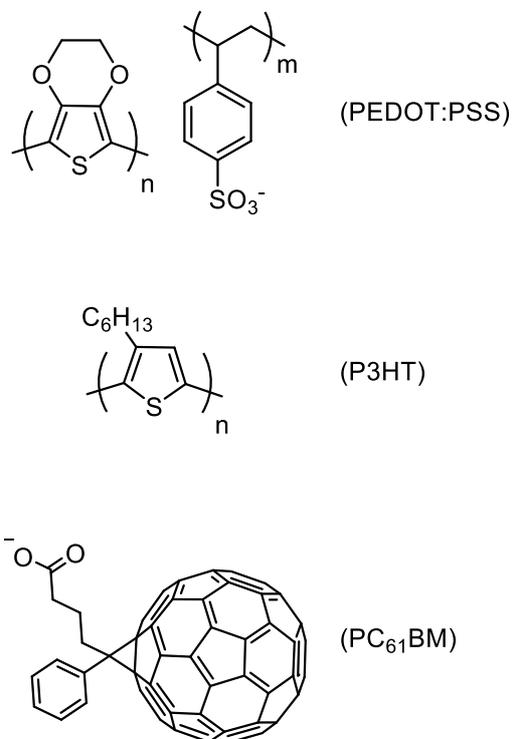


FIGURA 18. Estructuras del poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estirenosulfonato) (PEDOT-PSS), poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) y del 1-(3-metoxicarbonil)propil-1-fenil[6,6]C₆₁ (PC₆₁BM).

Polímeros conductores de tipo *n* y *p* en las OSCs

Los polímeros conductores tienen una gran aplicación en la fabricación de OSCs. Estos son utilizados principalmente como aceptores o donadores de electrones, como capa extractora de cargas positivas (HTLs) o como sustratos. En la sección anterior se mencionó que el P3HT es el donador de electrones más utilizado, mientras que el PEDOT:PSS se utiliza como un HTL, que no solo atrae las cargas positivas sino que bloquea el paso de cargas negativas (Dang, 2011). Por su lado el poli(etilenterftalato) (PET) se ha estudiado como un posible sustrato, en sustitución del ITO (Burke, 2013).

Polímeros aceptores de electrones

Los derivados del fullereno que más han sido utilizados como aceptores de electrones en la fabricación de OSCs son el PC₆₁BM y el PTB7:PC₇₁BM. El uso de estos dos aceptores ha permitido la obtención de eficiencias de celda de hasta un 10 % (Vogelbaum, 2017; Betancur, 2013). Sin embargo, son caros y tienen la tendencia a difundir a través del polímero donador y a agregarse, afectando la morfología y estabilidad del dispositivo (Holliday, 2017; Vogelbaum, 2017). Otra desventaja de estas moléculas, es que absorben energía en una sección limitada de la región visible e IR del espectro electromagnético, un hecho que limita la eficiencia de la celda.

Con el fin de solucionar estos aspectos, en los últimos años se han realizado estudios donde se ha buscado sustituir el uso de derivados del fullereno, por polímeros de tipo *n* o por pequeñas moléculas conjugadas deficientes de electrones. Los grupos de polímeros conductores aceptores o de tipo *n* más estudiados son los cianatos de poli(fenilvinileno) y los polímeros basados en benzotiadiazol, la perilendiimida y la naftalendiimida. Todos estos polímeros muestran una buena movilidad de electrones y absorben en la región visible del espectro electromagnético (Vogelbaum, 2017; Facchetti, 2013). En el Cuadro II se muestran las configuraciones de celdas en las que se utilizan polímeros de estas familias y que

POLÍMEROS CONDUCTORES: APLICACIONES EN CELDAS FOTOVOLTAICAS Y DISPOSITIVOS ELECTRÓNICOS

han llevado a las mayores eficiencias. En la Figura 19 se pueden observar las estructuras de estos polímeros (Kietzke, 2005; Mori, 2011; S. Li, 2015; kim, 2015).

CUADRO II. Configuraciones de celda con polímeros de tipo *p* y *n* como donadores y aceptores de electrones, que presentan las mayores eficiencias (Kietzke, 2005; Mori, 2011; S. Li, 2015; kim, 2015).

Grupo	Donador	Aceptor	Tipo de celda	EC (%)
Cianatos de poli(fenilenvinileno)	M3EH-PPV	MEH-CN-PPV	Bicapa	1,7
Benzotiadiazoles	P3HT	PF12TBT	Unión Heterogénea	2,0
Perilendiimidias	PBDT-TS1	PPDIODT	Unión Heterogénea	6,5
Naftalendiimidias	PBDTTPD	P(NDI2HD-T)	Unión Heterogénea	6,6

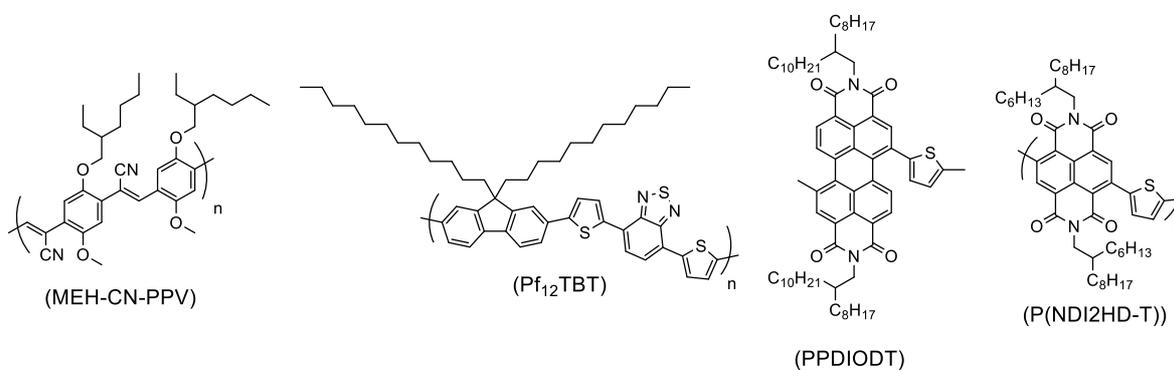


FIGURA 19. Estructuras de los polímeros conductores de tipo *n* (aceptores) que han presentado las mejores eficiencias de celda.

Polímeros donadores de electrones

Los principales polímeros de tipo *p* utilizados en OSCs son derivados del politiofeno como el P3HT. Este tipo de derivados pueden adquirir una conformación quinoide en la cual todos los átomos presentan un buen carácter sp^2 y generan una conformación planar. Esta conformación se ve favorecida por la baja repulsión estérica que se genera entre los átomos de hidrógeno de los anillos de tiofeno acoplados en la posición α al átomo de azufre (Figura 20). Estos efectos disminuyen la energía de banda del polímero y permiten que el mismo presente una buena movilidad de carga (Holliday, 2017).

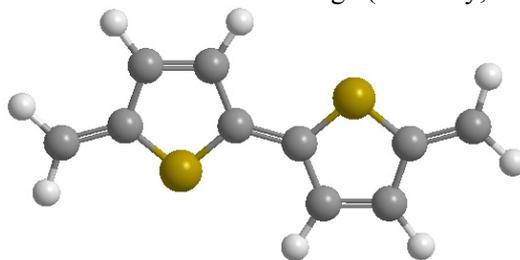


FIGURA 20. Estructura 3D del politiofeno en su conformación quinoide.

Otro tipo de donadores de electrones que se han desarrollado recientemente son los polímeros basados en unidades de benzo[1,2-b:4,5-b']ditiopheno (BDT) (Figura 21). Estos compuestos presentan una alta estabilidad y una estructura planar la cual es portadora de un sistema de electrones tipo π altamente deslocalizado. Además, las posiciones 4- y 8-, presentes en el anillo del benceno son reactivas y pueden ser fácilmente sustituidas con grupos funcionales específicos que actúen como cadenas secundarias y favorezcan

el movimiento de cargas. En algunos casos se tiende a utilizar el tieno[3,4-b]tiofeno (TT) como comonomero para favorecer la conformación quinoide del BDT (Figura 21) (Holliday, 2017; Vogelbaum, 2017).

Las OSCs fabricadas con polímeros de este tipo han alcanzado eficiencias de celda entre 7,6 % y 10,9 % (Son, 2013; J. Huang, 2016). En el Cuadro III se observan las configuraciones de celda que han llevado a las eficiencias más altas y en la Figura 22 se presentan las estructuras de los polímeros donadores utilizados.

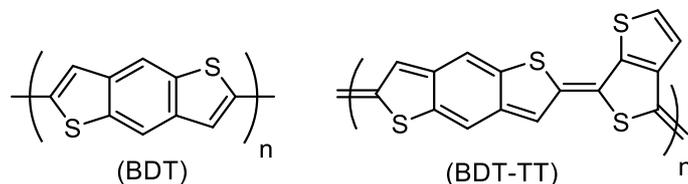


FIGURA 21. Unidades de benzo[1,2-b:4,5-b']ditiófeno y benzo[1,2-b:4,5-b']ditiófeno- tieno[3,4-b]tiofeno.

Cuadro III. Configuraciones de celda de OSCs que utilizan polímeros basados en unidades de BDT-TT que han alcanzado las mayores eficiencias de celda (J. Huang, 2016; J. Liu, 2015; Huo, 2015; C. Liu, 2015; Ouyang, 2015).

Donador	Aceptor	Tipo de celda	EC (%)
PDBT-T1	PC ₇₁ BM	Unión Heterogénea	9,7
PTB7	PC ₇₁ BM	Unión Heterogénea	10,0
PBDT-TS1	PC ₇₁ BM	Unión Heterogénea	10,3
PTB7-DT	PC ₇₁ BM	Unión Heterogénea.	10,1-10,7

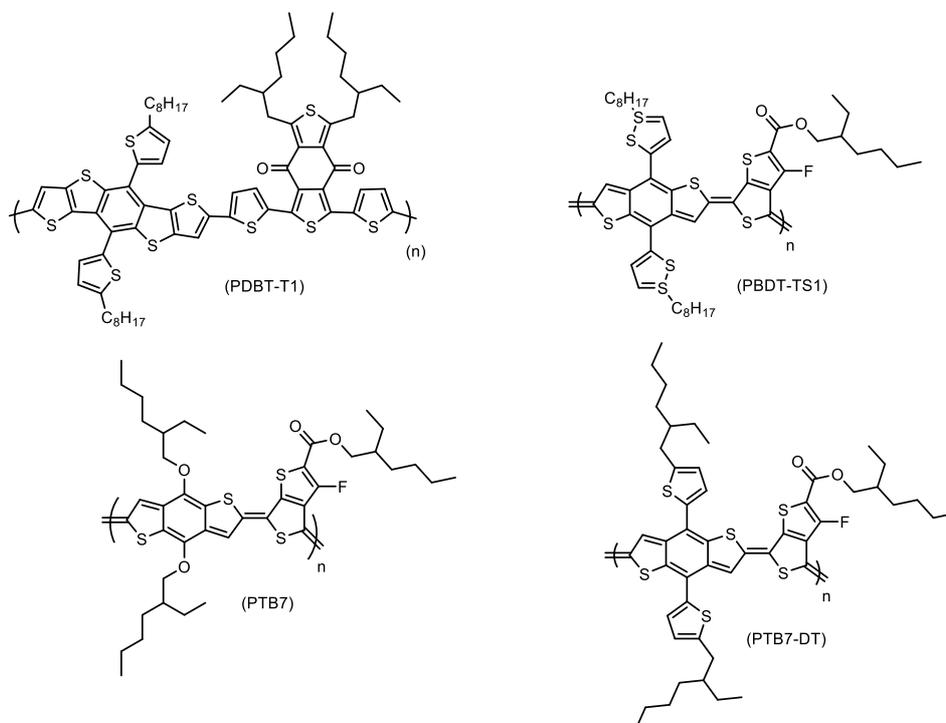


FIGURA 22. Estructuras de los polímeros conductores de tipo *p* (donadores) que han presentado las mejores eficiencias de celda

Se estima que una OSCs puede llegar a ser comercialmente viable si su eficiencia de celda se encuentra entre 10 % y 15 % (Vogelbaum, 2017). Como se mostró en esta sección se han realizado esfuerzos provechosos para obtener estos resultados. Sin embargo, apenas se está empezando a llegar al límite inferior, por lo cual aún falta un poco más de desarrollo en investigación para obtener celdas más eficientes y de menor costo de fabricación. El uso de derivados de BDT y BDT-TT han abierto una nueva concepción en el área, ya que pueden ser considerados como aceptores-donadores de electrones, al poseer unas secciones ricas y otras pobres en electrones, presentando así, energías de banda menores y, por lo tanto, mayores eficiencias de celda (Holliday, 2017).

IV. DISPOSITIVOS ELECTRÓNICOS ORGÁNICOS

Introducción a los dispositivos electrónicos

Un dispositivo electrónico se refiere a un conjunto de componentes que controlan el flujo de la corriente eléctrica para propósitos específicos, como lo es el almacenamiento de información, la emisión de luz o el transporte de electricidad (Latest Research and News: Electronic Devices, Nature.org, 2017). Los dispositivos electrónicos tradicionales están fabricados a base de Si, GaAs y ZnS, entre otros. Sin embargo, la tendencia reciente de miniaturizar a los sistemas electrónicos junto con la búsqueda de nuevas tecnologías flexibles y fáciles de fabricar, han llevado a la necesidad de diseñar dispositivos basados en otros materiales como los polímeros conductores (Brønsted Nielsen, 2014; Petty, 2007).

En 1980 MacDiarmid determinó que el poliacetileno podía ser utilizado como el cátodo en baterías de Li recargables utilizando un sistema reversible de dopaje, dando pie a estudios sobre las posibles aplicaciones de los polímeros conductores (Nigrey, 1981; Song, 2014). En 1990 se demostró que el PPV (Figura 7) podía ser utilizado en diodos emisores de luz (LEDs) ya que presenta una luminiscencia fuerte y es posible depositarlo en películas de alta calidad y estabilidad. Este, se reconoce como el primer dispositivo electrónico orgánico fabricado (Dou, 2015).

Los polímeros conductores han demostrado ser macromoléculas sumamente versátiles, dada la posibilidad de funcionalizar la cadena principal del polímero o bien doparlo, con el fin de mejorar su solubilidad, estabilidad, conductividad o disminuir su energía de banda, entre otros (Kausar, 2016). Esto explica los reportes de sus usos en la construcción de LEDs, cables moleculares, capacitores, supercapacitores, transistores, electrodos y sensores (Snook, 2011; Shukla, 2017; Kausar, 2016; Y. Huang, 2016; Vosgueritchian, 2013).

En la actualidad, los estudios se enfocan en el desarrollo de nuevos materiales con alto rendimiento electrónico que puedan ser depositados sobre grandes áreas, utilizando técnicas que sean de bajo costo y amigables con el ambiente (De Mello, 2015). De esta forma, se ha dado importancia a la síntesis de polímeros conductores funcionalizados, a tecnologías de impresión para el fácil ensamblaje de los dispositivos y a la mejora de la eficiencia de los mismos, con el objetivo que estos lleguen a ser comercialmente viables en los próximos años (Orgiu, 2014).

Diodos Orgánicos Emisores de Luz (OLEDs)

Un Diodo Orgánico Emisor de Luz (OLED) es un dispositivo electrónico que contiene una capa fina de un material orgánico con propiedades electroluminiscentes. Este material puede ser un polímero conductor o un conjunto de pequeñas moléculas orgánicas emisoras de luz azul, verde, roja o blanca (Dhyani, 2016). Los OLEDs son los únicos dispositivos electrónicos que se han logrado llevar a etapas de comercialización. Actualmente compañías como Apple Inc. y Sony Corporation están empezando a utilizarlos en las pantallas de sus productos, y otras como OLEDWorks LLC. ofrecen sistemas de iluminación a base de estos (De Mello, 2015).

Un OLED posee una configuración semejante a una OSCs. La conformación más sencilla consta de un sustrato transparente el cual soporta al ánodo (lo integra), siendo el ITO el material que más se ha utilizado, sin embargo, también se ha reportado el uso de capas delgadas de metales, o redes de nanocables metálicos (Lee, 2017). Sobre el ánodo se coloca una capa de inyección de carga positiva (*Hole Injection Layer, HIL*), la capa de emisión donde se ubica el polímero o la mezcla de polímeros conductores encargados de la emisión de luz y el cátodo del dispositivo. Este último está constituido por un metal de baja función de onda como lo es el Ca o Al, o bien el mismo material utilizado en el ánodo (Figura 23) (Vilbrandt, 2016; Chen, 2016; Liang, 2013; Zhan, 2017).

El funcionamiento de un OLED consiste en la inyección de cargas positivas y negativas hacia la capa de emisión, donde se recombinan para formar excitones los cuales, al volver a su estado basal, emiten luz. Se ha demostrado que el utilizar mezclas de moléculas mejora la eficiencia del dispositivo haciendo más fácil la recombinación de cargas en la capa de emisión para formar los excitones (Polikarpov, 2007). Para obtener un buen rendimiento del diodo la capa de emisión del dispositivo debe generar un color de alta pureza, determinada por la energía de banda del polímero y la morfología de la capa, además debe poseer una buena correlación con las afinidades electrónicas y potenciales de ionización de las demás capas del dispositivo, una alta eficiencia, estabilidad térmica y ser fácil de procesar (Pey, 2007).

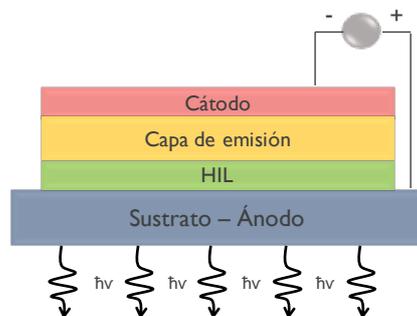


FIGURA 23. Esquema de configuración general de un OLED.

Los polímeros conductores utilizados en OLEDs son de tipo *n* o aceptores de electrones y presentan electroluminiscencia en la región visible e infrarrojo cercano. Estos pertenecen a los grupos de derivados del PPV, PPP, PTy, quinolinas y oxadiazoles (Figura 24). De todos estos, el MEH-PPV presenta una emisión de color rojizo naranja, el PPE amarilla, el P3cHT verde y la PPQ azul (Pey, 2007).

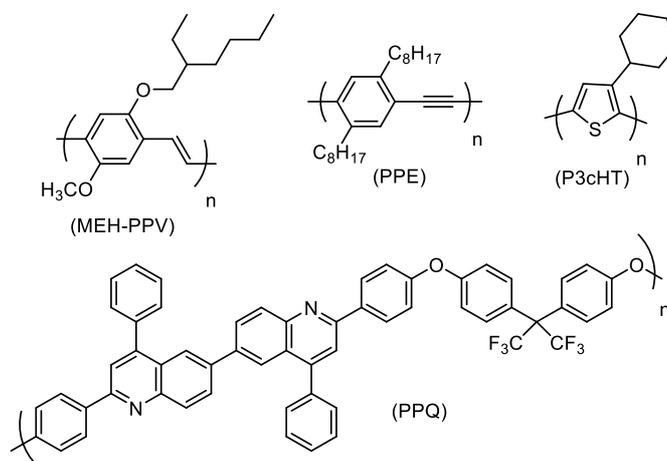


FIGURA 24. Estructuras de polímeros conductores de tipo *n* que presentan electroluminiscencia.

Las investigaciones más recientes se enfocan, principalmente, en el estudio de la configuración del dispositivo con el fin de obtener dispositivos eficientes, flexibles, transparentes y en el uso de materiales que permitan una salida de luz nítida. De esta forma, el enfoque no se centra en el estudio de polímeros *per se*, si no en el comportamiento de los demás materiales del dispositivo (Lee, 2017; Zhan, 2017). Sin embargo, todavía se siguen reportando avances recientes respecto a síntesis de nuevos polímeros conductores con propiedades electroluminiscentes, tal es el caso del OC₄₈C₄₈PPV que presenta una emisión de luz azul-verdosa (Figura 25) (Vilbrandt, 2016). Así mismo, se sigue desarrollando investigación en la síntesis de polímeros conductores que emitan luz blanca, principalmente para su uso en sistemas de iluminación (Syue, 2017).

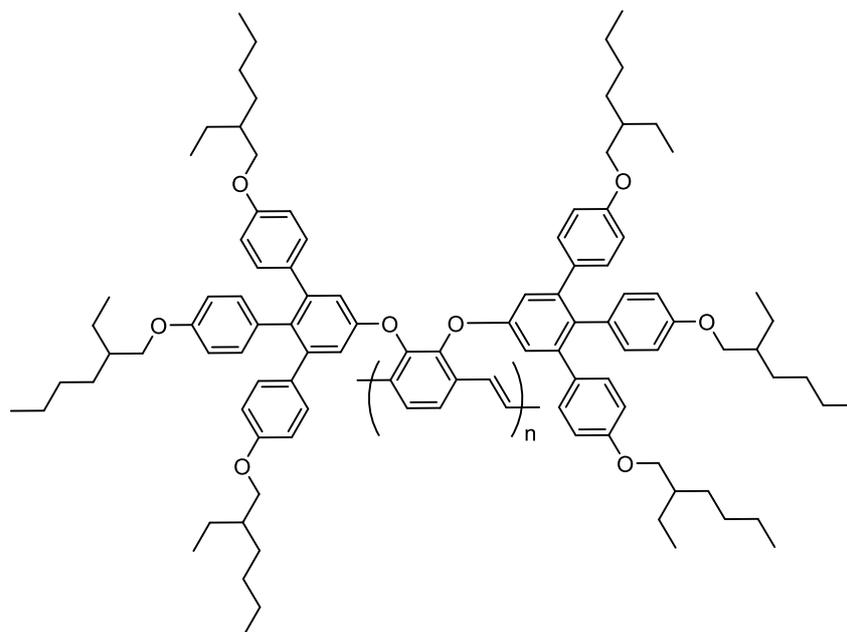


FIGURA 25. Estructura del OC₄₈C₄₈PPV.

Cables Moleculares

Los cables moleculares son componentes de los dispositivos electrónicos compuestos por moléculas discretas que conectan dos especies activas. Los cables deben estar compuestos de moléculas completamente conjugadas, que posean una longitud controlable, definida, una conformación estructural precisa y que tengan la capacidad de anclarse a las especies activas terminales, ya sean electrodos o donadores y aceptores de electrones (Brønsted Nielsen, 2014; Ortiz, 2008).

El proceso de excitación por el cual se da el movimiento de las cargas es semejante al que se tiene en una OSCs. Al aplicar una diferencia de potencial se genera un excitón de Frenkel e inmediatamente el aceptor y donador de electrones generan su rompimiento y el movimiento de las cargas hacia los extremos del cable. En la Figura 26 se puede observar un diagrama del proceso de transferencia de carga (Ortiz, 2008).

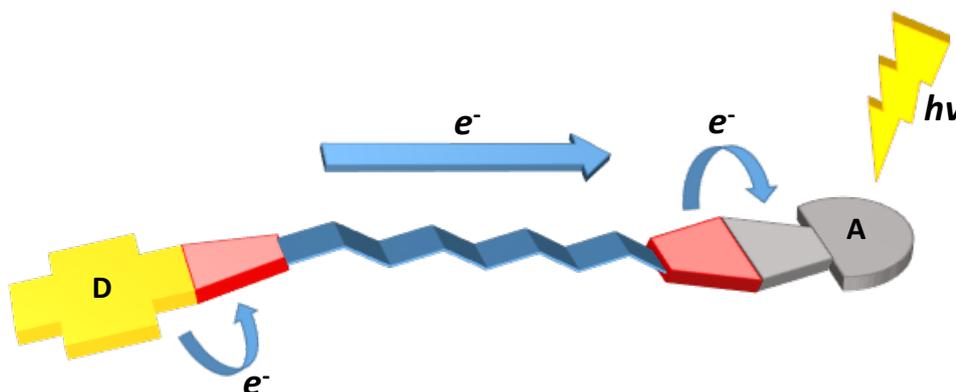


FIGURA 26. Proceso de transferencia de carga en un cable molecular (Ortiz, 2008).

En los cables moleculares, dada la necesidad de controlar el largo de la cadena, no se utilizan polímeros conductores, más bien se busca el uso de oligómeros, que son intermediarios en la síntesis de polímeros. De esta forma, su aplicación se da en el puente que conecta al aceptor de electrones con el donador de electrones. La eficiencia del puente se va a ver regida por el grado de deslocalización de los electrones, su rigidez aparente y su estructura tubular. En la Figura 27 se pueden observar los oligómeros conductores más utilizados en el área (Gilbert, 2015).

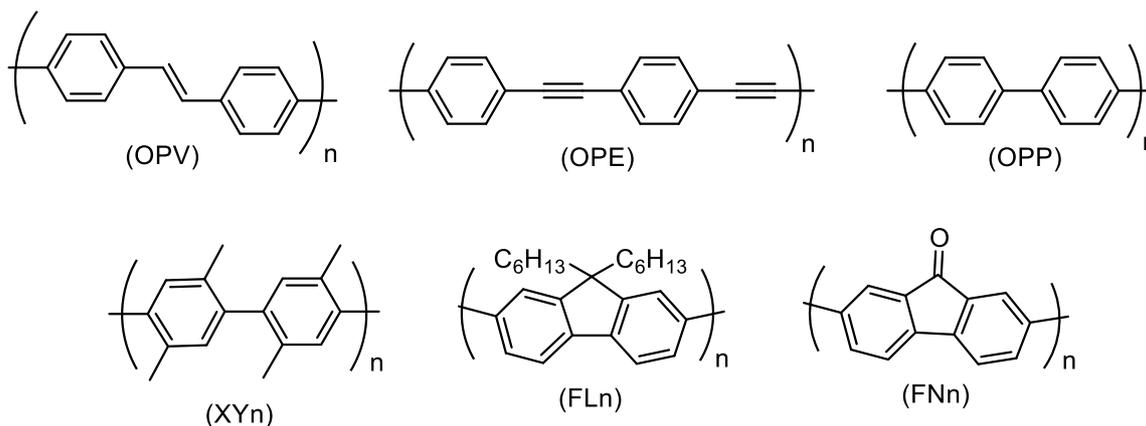


FIGURA 27. Oligómeros comunes utilizados en la fabricación de cables moleculares.

La importancia del estudio de cables moleculares radica en la necesidad de generar nuevas tecnologías que permitan reducir la escala en la cual se trabaja actualmente, con el fin de continuar progresando en el área de la electrónica. Ya que, en los próximos años, las necesidades en el almacenamiento de la información llevarán a los dispositivos, como lo son los transistores, a escalas menores de las que el Si puede trabajar de forma eficiente. Los cables moleculares entrarían a fungir como bloques de construcción o componentes de estos dispositivos. De esta forma, las investigaciones se centran en el diseño de las unidades de anclaje para los cables, arreglos de compuestos moleculares recubiertos con nanopartículas metálicas, inducción fotoquímica y térmica del transporte de electrones, y estudios de moléculas y polímeros que permitan la conducción adecuada de cargas (Guldi, 2015).

V. CONCLUSIONES

En este artículo de revisión o review, hemos comenzado con una breve introducción a los polímeros para luego hacer un recorrido histórico (actualizado hasta el primer semestre del 2017) sobre el descubrimiento de los polímeros conductores y sus aplicaciones. Nos hemos dado a la tarea de enlistar a los principales polímeros conductores y hemos introducido su aplicación en celdas solares orgánicas, diodos orgánicos emisores de luz y cables moleculares. El lector debe recordar que el área que estudia a los polímeros conductores es completamente interdisciplinaria, dado que el estudio de este tipo de compuestos cae en la interfase entre la química y la física. La unión y el esfuerzo de los diferentes profesionales en ambos campos y en campos relacionados, son los que han logrado el avance científico y tecnológico en lo que se refiere a los también conocidos “metales sintéticos”.

VI. REFERENCIAS

- Awuzie, C. I. (2017). Conducting Polymers. In *Materials Today: Proceedings*. 4, 5721–5726. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.06.036>
- Betancur, R., Romero-Gomez, P., Martínez-Otero, A., Elias, X., Maymó, M., & Martorell, J. (2013). Transparent polymer solar cells employing a layered light-trapping architecture. *Nature Photonics*, 7(12), 995–1000. DOI:10.1038/nphoton.2013.276
- Bhadra, S., Khastgir, D., Singha, N. K., & Lee, J. H. (2009). Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Progress in Polymer Science*, 34(8), 783–810. DOI:10.1016/j.progpolymsci.2009.04.003
- Boeva, Z. A., Sergeev, V. G. (2014). Polyaniline: Synthesis, properties, and application. *Polymer Science Series C*, 56 (1), 144–153. <https://doi.org/10.1134/s1811238214010032>
- Brédas, J. L. (1985). Relationship between band gap and bond length alternation in organic conjugated polymers. *The Journal of Chemical Physics*, 82(8), 3808–3811. DOI:10.1063/1.448868

- Brédas, J. L., Scott, J. C., Yakushi, K., & Street, G. B. (1984). Polarons and bipolarons in polypyrrole: Evolution of the band structure and optical spectrum upon doping. *Physical Review B*, *30*(2), 1023–1025. DOI:10.1103/physrevb.30.1023
- Breyer, C., Bogdanov, D., Gulagi, A., Aghahosseini, A., Barbosa, L. S. N. S., Koskinen, O., Barasa, M., Caldera, U., Afanasyeva, S., Child, M. (2017). On the role of solar photovoltaics in global energy transition scenarios. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, *25*(8), 727–745. DOI:10.1002/pip.2885
- Brønsted Nielsen, M. (2014). *Organic Synthesis and Molecular Engineering*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc.
- Burke, D. J., & Lipomi, D. J. (2013). Green chemistry for organic solar cells. *Energy & Environmental Science*, *6*(7), 2053–2066. DOI:10.1039/c3ee41096j
- Burkhart, B. (2012). Solar cells based on semi-random P3HT analogues containing dithienopyrrole: influence of incorporating a strong donor. *Journal of Photonics for Energy*, *2*(1), 0210021-02100214. DOI:10.1117/1.jpe.2.021002
- Burkhart, B., Khlyabich, P. P., Cakir Canak, T., Lajoie, T. W., Thompson, B. C. (2011). “Semi-Random” Multichromophoric rr-P3HT Analogues for Solar Photon Harvesting. *Macromolecules*, *44* (6), 1242–1246. DOI:10.1021/ma102747e
- Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Marks, R. N., Mackay, K., Friend, R. H., Burns, P. L., Holmes, A. B. (1990). Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, *347*(6293), 539–541. <https://doi.org/10.1038/347539a0>
- Cao, Y., Smith, P., & Heeger, A. J. (1992). Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers. *Synthetic Metals*, *48*(1), 91–97. DOI:10.1016/0379-6779(92)90053-1
- Chan, H. (1998). Synthesis, characterization and applications of thiophene-based functional polymers. *Progress in Polymer Science*, *23*(7), 1167–1231. DOI:10.1016/s0079-6700(97)00032-4
- Chanda, M. (2006). *Introduction to Polymer Science and Chemistry: A Problem Solving Approach*. Boca Raton, FLA: CRC Press - Taylor & Francis Group.
- Chen, D., Liang, J., & Pei, Q. (2016). Flexible and stretchable electrodes for next generation polymer electronics: a review. *Science China Chemistry*, *59*(6), 659–671. DOI:10.1007/s11426-015-5520-9
- Chiang, C. K., Fincher, C. R., Park, Y. W., Heeger, A. J., Shirakawa, H., Louis, E. J., Gau, S. C., MacDiarmid, A. G. (1977) Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Physical Review Letters*, *39*(17), 1098–1101. DOI:10.1103/PhysRevLett.39.1098
- Chiang, J.-C., & MacDiarmid, A. G. (1986). “Polyaniline”: Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime. *Synthetic Metals*, *13*(1-3), 193–205. DOI:10.1016/0379-6779(86)90070-6
- Ćirić-Marjanović, G. (2013). Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications. *Synthetic Metals*, *177*, 1–47. DOI:10.1016/j.synthmet.2013.06.004
- Dang, M. T., Hirsch, L., & Wantz, G. (2011). P3HT:PCBM, Best Seller in Polymer Photovoltaic Research. *Advanced Materials*, *23*(31), 3597–3602. DOI:10.1002/adma.201100792
- De Mello, J., Anthony, J., & Lee, S. (2015). Organic Electronics: Recent Developments. *ChemPhysChem*, *16*(6), 1099–1100. DOI:10.1002/cphc.201500229
- Dhyani, G., Bisht, N. (2016) A review paper on: Study of organic light emitting diode. *International Research Journal of Engineering Technology*, *3* (6), 2395–56.
- Dou, L., Liu, Y., Hong, Z., Li, G., & Yang, Y. (2015). Low-Bandgap Near-IR Conjugated Polymers/Molecules for Organic Electronics. *Chemical Reviews*, *115*(23), 12633–12665. DOI:10.1021/acs.chemrev.5b00165
- Facchetti, A. (2013). Polymer donor–polymer acceptor (all-polymer) solar cells. *Materials Today*, *16*(4), 123–132. DOI:10.1016/j.mattod.2013.04.005
- Gilbert, M., & Albinsson, B. (2015). Photoinduced charge and energy transfer in molecular wires. *Chemical Society Reviews*, *44*(4), 845–862. DOI:10.1039/c4cs00221k
- Gnanou, Y., Fontanille, M. (2008). *Organic and Physical Chemistry of Polymers*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Ltd.
- Green, M. A., Hishikawa, Y., Warta, W., Dunlop, E. D., Levi, D. H., Hohl-Ebinger, J., & Ho-Baillie, A. W. H. (2017). Solar cell efficiency tables (version 50). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, *25*(7), 668–676. DOI:10.1002/pip.2909

- Grem, G., Leditzky, G., Ullrich, B., Leising, G. (1992). Realization of a blue-light-emitting device using poly(p-phenylene). *Advanced Materials*, 4(1), 36–37. DOI:10.1002/adma.19920040107
- Groenendaal, L., Jonas, F., Freitag, D., Pielartzik, H., & Reynolds, J. R. (2000). Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future. *Advanced Materials*, 12(7), 481–494. DOI:10.1002/(sici)1521-4095(200004)12:7<481::aid-adma481>3.0.co;2-c
- Guldi, D. M., Nishihara, H., & Venkataraman, L. (2015). Molecular wires. *Chemical Society Reviews*, 44(4), 842–844. DOI:10.1039/c5cs90010g
- Holliday, S., Li, Y., & Luscombe, C. K. (2017). Recent advances in high performance donor-acceptor polymers for organic photovoltaics. *Progress in Polymer Science*, 70, 34–51. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.03.003>
- Huang, J., Carpenter, J. H., Li, C.-Z., Yu, J.-S., Ade, H., & Jen, A. K.-Y. (2015). Highly Efficient Organic Solar Cells with Improved Vertical Donor-Acceptor Compositional Gradient Via an Inverted Off-Center Spinning Method. *Advanced Materials*, 28(5), 967–974. DOI:10.1002/adma.201504014
- Huang, Y., Li, H., Wang, Z., Zhu, M., Pei, Z., Xue, Q., Huang, Y., Zhi, C. (2016). Nanostructured Polypyrrole as a flexible electrode material of supercapacitor. *Nano Energy*, 22, 422–438. DOI:10.1016/j.nanoen.2016.02.047
- Huo, L., Liu, T., Sun, X., Cai, Y., Heeger, A. J., & Sun, Y. (2015). Single-Junction Organic Solar Cells Based on a Novel Wide-Bandgap Polymer with Efficiency of 9.7%. *Advanced Materials*, 27(18), 2938–2944. DOI:10.1002/adma.201500647
- Ito, T., Shirakawa, H., & Ikeda, S. (1996). Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 12(1), 11–20. <https://doi.org/10.1002/pola.1996.854>
- Jaymand, M., Hatamzadeh, M., Omid, Y. (2005). Modification of polythiophene by the incorporation of processable polymeric chains: Recent progress in synthesis and applications. *Progress in Polymer Science*, 47, 26–69. DOI:10.1016/j.progpolymsci.2014.11.004
- Kausar, A. (2016) Review on Structure, Properties and Appliance of Essential Conjugated Polymers. *American Journal of Polymer Science & Engineering*, 4 (1), 91–102.
- Keiji Kanazawa, K., Diaz, A. F., Gill, W. D., Grant, P. M., Street, G. B., Piero Gardini, G., & Kwak, J. F. (1980). Polypyrrole: An electrochemically synthesized conducting organic polymer. *Synthetic Metals*, 1(3), 329–336. DOI:10.1016/0379-6779(80)90022-3
- Kietzke, T., Hörhold, H.-H., & Neher, D. (2005). Efficient Polymer Solar Cells Based on M3EH–PPV. *Chemistry of Materials*, 17(26), 6532–6537. DOI:10.1021/cm050148n
- Kim, T., Kim, J.-H., Kang, T. E., Lee, C., Kang, H., Shin, M., Wang, C., Ma, B., Jeong, U., Kim, T.-S. (2015). Flexible, highly efficient all-polymer solar cells. *Nature Communications*, 6(1), 1–7. DOI:10.1038/ncomms9547
- Kirchmeyer, S., & Reuter, K. (2005). Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Journal of Materials Chemistry*, 15(21), 2077–2088. DOI:10.1039/b417803n
- Kubecek, V., Mead, S. (2017, July 15th). Monthly Electricity Statistics. International Energy Agency. Retrieved from <https://www.iea.org/statistics/monthly/#electricity>
- Kwon, O., & McKee, M. L. (2000). Calculations of Band Gaps in Polyaniline from Theoretical Studies of Oligomers. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(8), 1686–1694. DOI: 10.1021/jp9910946
- Latest research and News: Electronic Devices. Nature.org, 2017. Descargada el 20 de septiembre, 2017. <https://www.nature.com/subjects/electronic-devices>
- Lee, S.-M., Kwon, J. H., Kwon, S., & Choi, K. C. (2017). A Review of Flexible OLEDs Toward Highly Durable Unusual Displays. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 64(5), 1922–1931. DOI:10.1109/ted.2017.2647964
- Li, G., Zhu, R., & Yang, Y. (2012). Polymer solar cells. *Nature Photonics*, 6(3), 153–161. DOI:10.1038/nphoton.2012.11
- Li, S., Zhang, H., Zhao, W., Ye, L., Yao, H., Yang, B., Zhang, S., Hou, J. (2015). Green-Solvent-Processed All-Polymer Solar Cells Containing a Perylene Diimide-Based Acceptor with an Efficiency over 6.5%. *Advanced Energy Materials*, 6(5), 1501991. DOI:10.1002/aenm.201501991
- Liang, J., Li, L., Niu, X., Yu, Z., & Pei, Q. (2013). Elastomeric polymer light-emitting devices and displays. *Nature Photonics*, 7(10), 817–824. DOI:10.1038/nphoton.2013.242
- Lin, J. W.-P., & Dudek, L. P. (1980). Synthesis and properties of poly(2,5-thienylene). *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 18(9), 2869–2873. DOI:10.1002/pol.1980.170180910

- Liu, C., Yi, C., Wang, K., Yang, Y., Bhatta, R. S., Tsige, M., Xiao, S., Gong, X. (2015). Single-Junction Polymer Solar Cells with Over 10% Efficiency by a Novel Two-Dimensional Donor–Acceptor Conjugated Copolymer. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(8), 4928–4935. DOI:10.1021/am509047g
- Liu, J., Li, X., Zhang, S., Ren, X., Cheng, J., Zhu, L., Zhang, D., Huo, L., Hou, J., Choy, W. C. H. (2015). Synergic Effects of Randomly Aligned SWCNT Mesh and Self-Assembled Molecule Layer for High-Performance, Low-Bandgap, Polymer Solar Cells with Fast Charge Extraction. *Advanced Materials Interfaces*, 2(17), 1500324–1500332. DOI:10.1002/admi.201500324
- Losada San José, J. (2009). Análisis de un sistema de disco parabólico con motor Stirling, Proyecto de Fin de Carrera en Ingeniería Industrial, Escuela Politécnica Superior: Universidad Carlos III de Madrid, España.
- MacDiarmid, A. G. (1997). Polyaniline and polypyrrole: Where are we headed? *Synthetic Metals*, 84(1-3), 27–34. DOI:10.1016/s0379-6779(97)80658-3
- MacDiarmid, A. G. (2001). “Synthetic Metals”: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, 40(14), 2581–2590. DOI:10.1002/1521-3773(20010716)40:14<2581::aid-anie2581>3.0.co;2-2
- MacDiarmid, A. G., & Heeger, A. J. (1980). Organic metals and semiconductors: The chemistry of polyacetylene, (CH)_x, and its derivatives. *Synthetic Metals*. 1(2), 101–118. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(80\)90002-8](https://doi.org/10.1016/0379-6779(80)90002-8)
- Macdiarmid, A. G., Chiang, J. C., Richter, A. F., & Epstein, A. J. (1987). Polyaniline: a new concept in conducting polymers. *Synthetic Metals*, 18(1-3), 285–290. DOI:10.1016/0379-6779(87)90893-9
- MacInnes, D., Druy, M. A., Nigrey, P. J., Nairns, D. P., MacDiarmid, A. G., & Heeger, A. J. (1981). Organic batteries: Reversible n- and p-type electrochemical doping of polyacetylene, (CH)_x. *Journal of the Chemical Society - Series Chemical Communications*. 317–319. <https://doi.org/10.1039/C39810000317>
- McNaught, A. D., Wilkinson, A., & Chemistry, I. U. of P. and A. (1997). *Compendium of Chemical Terminology: IUPAC Recommendations*. Blackwell Science.
- Mori, D., Benten, H., Kosaka, J., Ohkita, H., Ito, S., & Miyake, K. (2011). Polymer/Polymer Blend Solar Cells with 2.0% Efficiency Developed by Thermal Purification of Nanoscale-Phase-Separated Morphology. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3(8), 2924–2927. DOI:10.1021/am200624s
- Nam, S., Seo, J., Song, M., Kim, H., Ree, M., Gal, Y. S., Bradley, D. D. C., Kim, Y. (2017). Polyacetylene-based polyelectrolyte as a universal interfacial layer for efficient inverted polymer solar cells. *Organic Electronics*, 48, 61–67. DOI:10.1016/j.orgel.2017.05.012
- Natta, G. (1965). From Stereospecific Polymerization to Asymmetric Autocatalytic Synthesis of Macromolecules. *Rubber Chemistry and Technology*. (38(1), 37–60. <https://doi.org/10.5254/1.3535636>
- Nigrey, P. J., MacInnes, D. J., Nairns, D. P., MacDiarmid, A. G. (1981). Lightweight Rechargeable Storage Batteries Using Polyacetylene, (CH)_x as the Cathode-Active Material. *Journal of The Electrochemical Society*, 128(8), 1651–1654. DOI:10.1149/1.2127704
- Orgiu, E., & Samorì, P. (2014). 25th Anniversary Article: Organic Electronics Marries Photochromism: Generation of Multifunctional Interfaces, Materials, and Devices. *Advanced Materials*, 26(12), 1827–1845. DOI:10.1002/adma.201304695
- Ortiz, A., Insuasty, B., Illescas, B. M., Martín, N. (2008) Transferencia electrónica y nanocables moleculares orgánicos. *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, 104 (4), 270–275.
- Ouyang, X., Peng, R., Ai, L., Zhang, X., & Ge, Z. (2015). Efficient polymer solar cells employing a non-conjugated small-molecule electrolyte. *Nature Photonics*, 9(8), 520–524. doi:10.1038/nphoton.2015.126
- Pandey, A. K., Rahim, N. A., Pant, P. C., Tyagi, V. V. (2017). Solar Photovoltaics (PV): A Sustainable Solution to Solve Energy Crisis. In *Green Technologies and Environmental Sustainability*; Singh, R., Kumar, S., eds. New York, USA: Springer International Publishing.
- Pethrick, R. A., Amornsakchai, T., North, A. M. (2011). *Introduction to Molecular Motion in Polymers*. Dunbeath, Scotland: Whittles Publishing.
- Petty, M. C. (2007). *Molecular Electronics: From Principles to Practice*. West Sussex, England: John Wiley & Sons Inc.
- Pey, Q. (2007). Light-Emitting Polymers. *Material Matters*, 2 (3), 26–28.
- Polikarpov, E., Thompson, M. E. (2007) Achieving High Efficiency in Organic Light-Emitting Devices. *Material Matters*, 2 (3), 21–23.

- Roncali, J. (1992). Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications. *Chemical Reviews*, 92(4), 711–738. DOI:10.1021/cr00012a009
- Sabouraud, G., Sadki, S., & Brodie, N. (2000). The mechanisms of pyrrole electropolymerization. *Chemical Society Reviews*, 29(5), 283–293. DOI:10.1039/a807124a
- Salaneck, W. R., Liedberg, B., Inganäs, O., Erlandson, R., Lundström, I., MacDiarmid, A. G., Halpern, M., Somasiri, N. L. D. (1985). Physical Characterization of Some Polyaniline, (øN)_x. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 121(1-4), 191–194. DOI:10.1080/00268948508074860
- Sampaio, P. G. V., & González, M. O. A. (2017). Photovoltaic solar energy: Conceptual framework. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 74, 590–601. DOI:10.1016/j.rser.2017.02.081
- Shirakawa, H. (2001). The discovery of polyacetylene film - The dawning of an era of conducting polymers. *Current Applied Physics*. 1(4–5), 281–286. [https://doi.org/10.1016/S1567-1739\(01\)00052-9](https://doi.org/10.1016/S1567-1739(01)00052-9)
- Shirakawa, H., Ito, T., & Ikeda, S. (1978). Electrical-Properties of Polyacetylene with Various Cis-Trans Compositions. *Makromolekulare Chemistry and Physics*. 179 (6), 1565–1573.
- Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K., & Heeger, A. J. (1977). Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 578-580. <https://doi.org/10.1039/C39770000578>
- Shukla, S. K., Kushwaha, C. S., & Singh, N. B. (2017). Recent developments in conducting polymer based composites for sensing devices. In *Materials Today: Proceedings*. 4(4), 5672-5681. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.06.029>
- Snook, G. A., Kao, P., & Best, A. S. (2011). Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *Journal of Power Sources*. 196(1), 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.084>
- Son, H. J., Lu, L., Chen, W., Xu, T., Zheng, T., Carsten, B., Strzalka, J., Darling, S. B., Chen, L. X., Yu, L. (2012). Synthesis and Photovoltaic Effect in Dithieno[2,3-d:2',3'-d']Benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-Based Conjugated Polymers. *Advanced Materials*, 25(6), 838–843. DOI:10.1002/adma.201204238
- Song, W., Han, H., Wu, J., & Xie, M. (2014). Ladder-like polyacetylene with excellent optoelectronic properties and regular architecture. *Chemical Communications*. 50 (85), 12899-12902. <https://doi.org/10.1039/c4cc05524a>
- Sperling, L. H. (2006). *Introduction to Physical Polymer Science*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc.
- Syue, H.-R., Hung, M.-K., Chang, Y.-T., Lin, G.-W., Lee, Y.-H., & Chen, S.-A. (2017). High Brightness Fluorescent White Polymer Light-Emitting Diodes by Promoted Hole Injection via Reduced Barrier by Interfacial Dipole Imparted from Chlorinated Indium Tin Oxide to the Hole Injection Layer PEDOT:PSS. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(4), 3824–3830. DOI:10.1021/acsami.6b09515
- Vilbrandt, N., Gassmann, A., Von Seggern, H., & Rehahn, M. (2016). Blue-Greenish Electroluminescent Poly(p-phenylenevinylene) Developed for Organic Light-Emitting Diode Applications. *Macromolecules*. 49(5), 1674–1680. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b01249>
- Vogelbaum, H. S., & Sauvé, G. (2017). Recently developed high-efficiency organic photoactive materials for printable photovoltaic cells: a mini review. *Synthetic Metals*, 223, 107–121. DOI:10.1016/j.synthmet.2016.12.011
- Vosgueritchian, M., Tok, J. B.-H., & Bao, Z. (2013). Light-emitting electronic skin. *Nature Photonics*, 7(10), 769–771. DOI:10.1038/nphoton.2013.251
- Yamamoto, T., Sanechika, K., Yamamoto, A. (1980). Preparation of thermostable and electric-conducting poly(2,5-thienylene). *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, 18(1), 9–12. DOI:10.1002/pol.1980.130180103
- Yannoni, C. S., & Clarke, T. C. (1983). Molecular geometry of cis- and trans-polyacetylene by nutation NMR spectroscopy. *Physical Review Letters*. 51(13), 1191–1193. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.51.1191>
- Zhan, C., Yu, G., Lu, Y., Wang, L., Wujcik, E., & Wei, S. (2017). Conductive polymer nanocomposites: a critical review of modern advanced devices. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(7), 1569–1585. DOI:10.1039/c6tc04269d