

Avances de la electrónica orgánica en sensores

José Antonio **Ávila Niño**

El desarrollo de nuevos materiales para su uso en nuestra vida cotidiana ha marcado la pauta en el avance de nuevas tecnologías, las cuales han tenido un impacto significativo al mejorar la calidad de vida de nuestras sociedades. Asimismo, el progreso tecnológico, la productividad y el crecimiento económico de nuestra especie han estado estrechamente ligados al descubrimiento e implementación de nuevos materiales. La fabricación en el laboratorio de macromoléculas, compuestas por cadenas de unidades químicas repetitivas llamadas monómeros, denominadas polímeros sintéticos (para diferenciarlos de los polímeros naturales, tales como el caucho o la celulosa) ha representado un avance en múltiples áreas de investigación, lo que ha permitido su aplicación en diversas tecnologías.

Los polímeros son materiales que han modificado radicalmente nuestra vida; su síntesis en laboratorios viene desde el siglo XIX, cuando Charles Goodyear modificó el caucho, que es un polímero natural, para obtener uno sintético. Al calentar el caucho en presencia de azufre obtuvo el llamado caucho vulcanizado, que hasta el día de hoy se usa en los neumáticos de los automóviles. El primer material termoplástico patentado fue el celuloide, que es un polímero obtenido de la nitrocelulosa mezclada con alcanfor, patentado en 1870. Este material fue descubierto años antes por John Wesley Hyatt, quien buscaba reemplazar el marfil para fabricar bolas de billar.

No fue hasta 1903 cuando se creó el primer polímero verdaderamente sintético, es decir, uno que no dependía

de un producto natural modificado. Este fue la resina fenólica o baquelita, llamada así en honor a su inventor, el químico belga Leo Baekeland. Desde entonces, muchos polímeros se han sintetizado y han pasado a formar parte fundamental de nuestra vida cotidiana, por ejemplo, el tereftalato de polietileno (PET), el cloruro de polivinilo (PVC), el poliestireno, el nailon, entre muchos otros. Estos polímeros son conocidos por su flexibilidad, término que se refiere a la capacidad de doblarse sin romperse, adaptándose a diferentes condiciones.

Por esta razón se les conoce comúnmente como plásticos. Actualmente, los polímeros se emplean para fabricar bolsas y botellas, y para aislar cables conductores de electricidad, ya que son materiales eléctricamente aislantes. En la década de 1970, los estadounidenses Alan Heeger y Alan MacDiarmid, junto con el japonés Hideki Shirakawa, descubrieron que ciertos polímeros podían adquirir conductividad eléctrica tras ser modificados.

En particular, encontraron que un polímero, el poliacetileno, podía conducir electricidad mediante ciertas modificaciones, aunque inicialmente su conductividad era muy baja en comparación con la de los polímeros actuales. La modificación que permite este cambio es la oxidación (remoción de electrones) del poliacetileno al ser “dopado” con fluoruro de arsénico o con iones halógenos. Esto provoca que las cadenas del poliacetileno queden cargadas positivamente, y estas cargas generan una corriente eléctrica cuando se polarizan con una fuente externa. A pesar de que este material pudo conducir una cantidad de electrones que hoy parece pequeña, este descubrimiento representó un nuevo horizonte para el uso de los polímeros sintéticos. Además, abrió una línea de investigación que hoy se conoce como electrónica orgánica, ya que los polímeros están compuestos principalmente por carbono, es decir, forman parte de la materia orgánica (Chiang *et al.*, 1977).

Hideki Shirakawa, Alan Heeger y Alan MacDiarmid fueron galardonados con el Premio Nobel de Química en 2000

[...] por su revolucionario descubrimiento de que los plásticos pueden ser eléctricamente conductivos tras ciertas modificaciones [...]” (NobelPrize.org, 2024).

Estos científicos demostraron que los polímeros, para poder ser conductores, deben presentar en su estructura una disposición alternada de enlaces dobles y simples entre átomos de carbono, conocida como conjugación π , lo que permite el flujo de cargas eléctricas a través de las cadenas del polímero.

Para aumentar la conductividad eléctrica de los polímeros semiconductores es necesario realizar un dopaje, ya sea por medios químicos o electroquímicos. En general, en un sólido, el dopaje consiste en procesos de oxidación (extracción de electrones de la banda de valencia) o reducción (adición de electrones a la banda de conducción), lo que produce materiales con dopaje tipo p (con cargas positivas) y dopaje tipo n (con cargas negativas), respectivamente. Estos procesos se logran mediante la interacción con agentes oxidantes o reductores. Esto significa que al polímero se le puede cargar eléctricamente, permitiendo su dopaje con cargas negativas (electrones) o positivas (huecos) a través de las cadenas del polímero, lo que genera una corriente eléctrica. Sin embargo, lo que ocurre en los polímeros orgánicos es algo diferente a lo que sucede en los inorgánicos, que tienen bandas de valencia y conducción bien definidas.

En los polímeros, los átomos vecinos forman bandas de energía continuas debido al traslape de sus orbitales moleculares. Los orbitales ocupados (con cargas eléctricas) se encuentran en un nivel energético menor, y los desocupados, en uno mayor, separados por una banda energética prohibida. La conducción eléctrica de los polímeros depende del llenado de estos orbitales.

El proceso de dopaje antes explicado provoca la creación de cuasipartículas llamadas polarones, que son esencialmente cargas eléctricas acompañadas de un campo de polarización que genera una distorsión estructural en los orbitales moleculares del polímero orgánico. Estas deformaciones estructurales pueden moverse a lo largo de las

cadenas del polímero y actuar como portadores de carga, completándose así el proceso de conducción eléctrica.

Por otra parte, debido a que los materiales orgánicos presentan un cierto grado de desorden, el proceso de transporte de carga también puede realizarse mediante tunelamiento electrónico o mediante el salto electrónico entre diferentes cadenas poliméricas. A pesar de tener una movilidad electrónica mil veces menor (por ahora) que la de la electrónica convencional principalmente basada en el semiconductor inorgánico silicio, se ha podido encontrar una gran variedad de aplicaciones para la electrónica orgánica.

Los polímeros conductores muestran, por el momento, movilidades eléctricas comparables a las del silicio amorfo. Para tener una idea, el silicio amorfo, que tiene una menor cristalinidad (lo que reduce su conductividad eléctrica) en comparación con el silicio policristalino, y por lo tanto es más barato, se utiliza en paneles fotovoltaicos, pantallas de diodos emisores de luz orgánicos (OLEDs), dispositivos de radiofrecuencia, entre otras aplicaciones.

APLICACIONES

La fabricación de dispositivos electrónicos orgánicos sigue en desarrollo, a pesar de que aún no pueden competir con los materiales inorgánicos utilizados para fabricar dispositivos electrónicos que operan a altas frecuencias, como los microprocesadores. Esto se debe a que la estructura amorfa de los polímeros no permite alcanzar una alta conductividad eléctrica comparada con la de los materiales inorgánicos, que tienen una naturaleza cristalina, entendiéndose esto último como el grado de orden estructural de un sólido. Así, mientras que el polímero amorfo no tiene un principio ordenador en sus cadenas, también existen polímeros semicristalinos en los que algunas de sus cadenas presentan una cierta regularidad estructural a pesar de que nunca llegan a considerarse completamente cristalinas.

Sin embargo, el nicho de estos polímeros conductores es diferente, y las ventajas con respecto a los inorgánicos son tales que, ahora mismo, hay

muchos investigadores e industrias desarrollando estos materiales para la fabricación de dispositivos. En comparación con la electrónica convencional, las ventajas de los dispositivos que usan la electrónica orgánica son su flexibilidad (se pueden doblar), su ligereza, su costo de producción más bajo, su biocompatibilidad, el hecho de que se pueden modificar químicamente de una manera relativamente fácil, y una ventaja principal: muchos de ellos se pueden depositar mediante técnicas de impresión.

Así, han sido utilizados ya en distintas aplicaciones, tales como condensadores, transistores u OLEDs. Por otro lado, las desventajas de la electrónica orgánica actual son su baja conductividad y la degradación ambiental que producen los materiales, aunque últimamente se estén haciendo muchos esfuerzos para mejorar estas características.

EL COPOLÍMERO PEDOT:PSS

Una de las principales aplicaciones de los polímeros conductores es su uso como sensores. Un copolímero está compuesto de dos o más monómeros diferentes. El poli(3,4-etilendioxitiofeno), mejor conocido como PEDOT, es un polímero de la familia de los politiofenos, y tiene una conductividad eléctrica con valores muy cercanos a los de algunos metales, como el cobre. Sin embargo, este polímero es muy inestable y es difícil de solubilizar.

Para solucionar esto, se le agrega otro polímero llamado poli (estireno sulfonato) o PSS, el cual es un oxidante (le quita electrones al polímero PEDOT) y, por tanto, lo carga positivamente; estas cargas eléctricas son las responsables de la conductividad eléctrica del copolímero PEDOT:PSS.

Debido a que es fácil de procesar, es ópticamente transparente, altamente soluble en agua, y biocompatible, este polímero semiconductor es considerado hasta ahora uno de los principales materiales para la fabricación de dispositivos electrónicos orgánicos como capacitores, transistores, celdas solares orgánicas, pantallas táctiles, sensores, entre otros (Crispin *et al.*, 2006).

SENSORES BIOLÓGICOS QUE USAN POLÍMEROS CONDUCTORES

Una de las propiedades de los polímeros conductores es que, a través de sus cadenas, también transportan iones, que son átomos o moléculas cargadas eléctricamente, por lo que se les considera materiales de conductividad mixta (conducen iones y electrones). Esta propiedad particular de los polímeros los ha hecho ideales para llevar a cabo la transducción entre señales iónicas y señales eléctricas, entendiéndose por transducción el proceso de convertir un tipo de energía en otra (Owens y Malliaras, 2010).

La propiedad de conductividad mixta hace que el polímero pueda cambiar su conductividad eléctrica cuando entra en contacto con distintas especies o analitos, debido a reacciones de oxidación y reducción en el copolímero, y por ello estos polímeros son considerados sensores electroquímicos, ya que el copolímero en cuestión es sensible a la presencia de un determinado analito, por lo general en estado líquido, cuya presencia puede detectarse por el nivel de cambio en las propiedades eléctricas del copolímero. Ello ha llevado al uso del copolímero PEDOT:PSS, pero también de otros polímeros, como sensores iónicos y enzimáticos para la detección de metabolitos (biomoléculas producto del metabolismo humano) tales como urea, creatinina, glucosa, entre otros. La detección de niveles inadecuados de estos metabolitos en líquidos corporales como la sangre, el sudor, la orina o la saliva, podría facilitar el diagnóstico temprano de ciertas enfermedades y reducir el costo de los tratamientos (Marks *et al.*, 2022).

Dentro de los sensores electroquímicos, los más utilizados son aquellos que requieren receptores específicos como enzimas o anticuerpos, dependiendo de la sustancia que se desee detectar (Bernards *et al.*, 2008). Un ejemplo destacado son los sensores de glucosa, donde la enzima glucosa oxidasa oxida la glucosa. Durante esta reacción electroquímica, el polímero utilizado en el sensor altera su conductividad eléctrica, pudiendo así monitorear el nivel de glucosa en la muestra (Khan *et al.*, 2020).

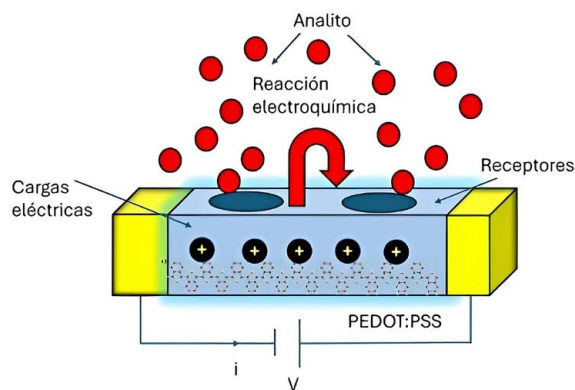


Figura 1. Esquema del principio sensor del copolímero PEDOT:PSS mediante una reacción electroquímica entre el receptor (que puede estar inmovilizado en el polímero, en otro electrodo o en solución junto al analito) y el analito. Una fuente de voltaje (V) genera una corriente (i) a través del copolímero, la cual se ve modificada por efecto de la reacción electroquímica.

Otro caso relevante son los sensores diseñados para detectar biomarcadores como el ácido úrico, cuyo monitoreo en el suero sanguíneo es crucial, ya que niveles elevados pueden provocar problemas renales y la formación de cálculos (Galliani *et al.*, 2020).

La Figura 1 presenta el esquema principal de un sensor electroquímico que utiliza una película del polímero PEDOT:PSS. Los analitos (círculos rojos) entran en contacto con el polímero a través de los receptores. Los receptores reaccionan electroquímicamente con el analito a través de reacciones de oxidación y reducción.

Este proceso genera un cambio en la estructura electrónica del polímero, modificando su capacidad de conducción eléctrica, que se manifiesta en el polímero como la concentración de cargas positivas o huecos que conforman la conductividad del polímero, siendo el cambio de esta última el indicador de la presencia de determinadas reacciones electroquímicas del analito.

CONCLUSIONES

El bajo costo y la rapidez en la fabricación de dispositivos electrónicos basados en materiales orgánicos apuntan, en un futuro cercano, al desarrollo de sistemas mucho más económicos que los actuales y con mayor flexibilidad.



© Honorio Cruz. Profundidad 4. Cerámica de alta temperatura, 127 x 237 cm.

Aunque la brecha en conductividad eléctrica respecto a la electrónica basada en silicio sigue siendo amplia, la electrónica orgánica se considera una tecnología en proceso de maduración. Además, la naturaleza mixta de los polímeros que combinan conductividad iónica y eléctrica, permite transformar magnitudes químicas y biológicas en señales eléctricas medibles. Por ello, estos materiales tienen un futuro prometedor como biosensores. Sin embargo, aún falta un esfuerzo para optimizar las condiciones de conductividad eléctrica de los polímeros orgánicos, así como para mejorar el tiempo de vida de estos materiales, evitando su degradación.

REFERENCIAS

- Bernards DA, Macaya DJ, Nikolou M, DeFranco JA, Takamatsu S and Malliaras GG (2008). Enzymatic sensing with organic electrochemical transistors. *Journal of Materials Chemistry* 18:116-120.
- Chiang CK, Fincher Jr CR, Park YW, Heeger AJ, Shirakawa H, Louis EJ, Gao SC and MacDiarmid AG (1977). Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Physical Review Letters* 39:1098.
- Crispin X, Jakobsson FLE, Crispin A Grim PCM, Andersson P, Volodin AV, van Haesendock C, van der Auweraer M, Salaneck WR and

Berggren M (2006). The origin of the high conductivity of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)-poly (styrenesulfonate) (PEDOT-PSS) plastic electrodes. *Chemistry of Materials* 18:4354-4360.

Galliani M, Diacci C, Berto M, Sensi M, Beni V, Berggren M, Borsari M, Simon DT, Biscarini F and Bortolotti CA (2020). Flexible printed organic electrochemical transistors for the detection of uric acid in artificial wound exudate. *Advanced Materials Interfaces* 7:2001218.

Khan S, Ali S, Khan A, Wang B and Bermak A (2020). Printing sensors on biocompatible substrates for selective detection of glucose. *IEEE Sensors Journal* 21:4167-4175.

Marks A, Griggs S, Gasparini N and Moser M (2022). Organic electrochemical transistors: an emerging technology for biosensing. *Advanced Materials Interfaces* 9:2102039.

NobelPrize.org (2024). The Nobel Prize in Chemistry 2000. *Nobel Prize Outreach AB* 2024. www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2000/summary/.

Owens RM and Malliaras GG (2010). Organic electronics at the interface with biology. *MRS Bulletin* 35:449-456.

José Antonio Ávila Niño
CONAHCYT-CIATEQ AC
Centro de Tecnología Avanzada
Unidad Jalisco
jose.avila@ciateq.mx

© **Honorio Cruz**. *Los guardianes de la mar III*. Cerámica de alta temperatura, 116 x 152 cm.

