



**ESPE**  
**UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS**  
**INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA**

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA VIDA Y DE LA  
AGRICULTURA

CARRERA DE INGENIERÍA EN BIOTECNOLOGÍA

TRABAJO DE TITULACIÓN, PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO  
DE INGENIERO EN BIOTECNOLOGÍA

“CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS FINAS DE  
MUESTRAS HÍBRIDAS OBTENIDAS MEDIANTE LA SÍNTESIS DE  
NANOPARTÍCULAS DE PLATA”

AUTOR

BOLAÑOS NARANJO, DAVID ANTONIO

DIRECTOR: ANGULO PAREDES, YOLANDA DEL ROCÍO, Ph.D.

SANGOLQUÍ

2019



# ESPE

**UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS**  
**INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA**

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA VIDA Y DE LA AGRICULTURA

CARRERA DE INGENIERÍA EN BIOTECNOLOGÍA

## CERTIFICACIÓN

Certifico que el trabajo de titulación, ***“CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS FINAS DE MUESTRAS HÍBRIDAS OBTENIDAS MEDIANTE LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA”*** fue realizado por el señor ***Bolaños Naranjo David Antonio*** el mismo que ha sido revisado en su totalidad y analizado por la herramienta de verificación de similitud de contenido, por lo tanto cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de Fuerzas Armadas ESPE, razón por la cual me permito acreditar y autorizar para que lo sustente públicamente.

Sangolquí, 28 de Enero de 2019

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Yolanda Angulo', is written over a horizontal dashed line.

Yolanda Angulo, Ph.D.

DIRECTOR



# ESPE

**UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS**  
**INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA**

**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA VIDA Y DE LA AGRICULTURA**

**CARRERA DE INGENIERÍA EN BIOTECNOLOGÍA**

### **AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD**

Yo, **BOLAÑOS NARANJO DAVID ANTONIO**, declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo de titulación: ***“CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS FINAS DE MUESTRAS HÍBRIDAS OBTENIDAS MEDIANTE LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA”*** es de mi autoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas

Consecuentemente el contenido de la investigación mencionada es veraz.

Sangolquí, 28 de Enero de 2019

Una firma manuscrita en tinta azul, que parece ser la del autor, David Antonio Bolaños Naranjo.

-----  
BOLAÑOS NARANJO DAVID ANTONIO

C.I. 172151597-9



# ESPE

**UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS**

**INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA**

**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y LA MECÁNICA**

**CARRERA DE INGENIERÍA EN BIOTECNOLOGÍA**

## AUTORIZACIÓN

Yo, **BOLAÑOS NARANJO DAVID ANTONIO**, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de titulación **“CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS FINAS DE MUESTRAS HÍBRIDAS OBTENIDAS MEDIANTE LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA”** en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi responsabilidad.

Sangolquí, 28 de Enero de 2019

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Bolaños', written over a horizontal dashed line.

**BOLAÑOS NARANJO DAVID ANTONIO**

C.I. 172151597-9

## **DEDICATORIA**

Dedico este título de Ingeniero a mi madre, que con su amor supo guiarme para ser la persona que soy y que gracias a su apoyo incondicional fue posible este logro académico. A mi padre por las enseñanzas impartidas. A mis hermanos, quienes son parte de este proceso de mejoramiento continuo.

David Antonio Bolaños Naranjo.

## AGRADECIMIENTO

A mis padres, Ruth y Manuel, por su amor incondicional, apoyo y lecciones, los cuales han sido los cimientos para construir mi carácter y alcanzar los objetivos propuestos.

A mis hermanos, Juan, Mateo y Raquel, por su aliento para culminar la carrera, por las experiencias compartidas, retos superados, que ahora nos permiten soñar en grande y trabajar como equipo.

A mi novia, Liz, por los días juntos, por el amor que compartimos, porque me motiva a ser mejor cada día, y ser parte de este logro alcanzado.

A los integrantes del Centro de Nanociencia y Nanotecnología, Yolanda Angulo, Ph.D; Dr. Alexis Debut, Dra. Blanca Naranjo, por sus aportes al desarrollo y culminación del trabajo de titulación, y en el fortaleciendo mis conocimientos.

A la Ing. Geovana Arroyo y la Ing. Alison Madrid, quienes me enseñaron las bases para elaborar esta investigación.

A Marco Cremona, Ph.D, y Rian Aderne, Ph.D por abrirme las puertas en los laboratorios del departamento de física de la Pontificia Universidad Católica do Río de Janeiro (PUC-RIO) para culminar el proyecto.

A los profesores de la carrera, que impartieron sus conocimientos y experiencias.

A mis amigos, por hacer que la universidad no sea solo una experiencia académica, sino una experiencia de vida.

David Antonio Bolaños Naranjo.

## ÍNDICE DE CONTENIDO

CERTIFICACIÓN .....	i
AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD .....	ii
AUTORIZACIÓN.....	iii
DEDICATORIA.....	iv
AGRADECIMIENTO.....	v
ÍNDICE DE CONTENIDO.....	vi
ÍNDICE DE TABLAS .....	x
ÍNDICE DE FIGURAS .....	x
ABREVIATURAS.....	xiii
RESUMEN.....	xiv
ABSTRACT .....	xv
CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN .....	1
1.1. Formulación del Problema.....	1
1.2. Justificación del Problema.....	2
1.3. Objetivos de la investigación.....	4
1.3.1. Objetivo general.....	4
1.3.2. Objetivos específicos.....	4
CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO .....	5
2.1. Nanopartículas de plata.....	5

2.1.1.	Síntesis de Nanopartículas de plata. ....	5
2.2.	Película fina. ....	8
2.2.1.	Spin coating. ....	9
2.3.	Caracterización de nanomateriales. ....	11
2.3.1.	Espectroscopia ultravioleta visible (UV-VIS). ....	11
2.3.2.	Espectrofotometría de Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FTIR). ....	12
2.3.3.	Dispersión dinámica de la luz (DLS). ....	13
2.3.4.	Densimetría. ....	13
2.3.5.	Microscopía electrónica de transmisión (TEM). ....	14
2.3.6.	Perfilometría. ....	15
2.3.7.	Microscopio de fuerza atómica (AFM). ....	15
CAPÍTULO III MATERIALES Y MÉTODOS. ....		17
3.1.	Síntesis de nanopartículas de plata. ....	17
3.1.1.	Materiales. ....	17
3.1.2.	Metodología. ....	17
3.1.2.1.	Concentración de nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ). ....	19
3.1.2.2.	Concentración de extracto. ....	19
3.1.2.3.	Mejoramiento de la estabilidad. ....	19
3.2.	Caracterización de Nanopartículas de plata. ....	20
3.3.	Crecimiento de película fina de nanopartículas de plata. ....	21

3.3.1.	Muestras utilizadas.....	21
3.3.2.	Técnica seleccionada.....	21
3.3.3.	Procedimiento.....	21
3.4.	Caracterización de la película fina.....	23
CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....		24
4.1.	Síntesis, caracterización UV-VIS y densidad de las nanopartículas de plata.....	24
4.1.1.	Obtención del extracto de geranio ( <i>Pelargonium domesticum</i> ).....	24
4.1.2.	Concentración de nitrato de plata.....	25
4.1.3.	Concentración de extracto.....	27
4.1.4.	Mejoramiento de la estabilidad.....	31
4.1.5.	Caracterización por espectrofotometría de Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FTIR). .....	37
4.1.6.	Determinación de tamaño.....	43
4.1.7.	Comparación de NPs liofilizadas y NPs conservadas en solución.....	47
4.2.	Crecimiento y caracterización de películas finas de AgNPs.....	56
4.2.1.	Perfilometría.....	59
4.2.2.	Microscopía de Fuerza Atómica.....	61
4.2.2.1.	Rugosidad.....	61
4.2.2.2.	Conductividad.....	64
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES y RECOMENDACIONES.....		67
5.1.	Conclusiones.....	67

5.2. Recomendaciones. ....	68
Bibliografía.....	69

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. <i>Densidad de las soluciones coloidales de AgNPs sintetizadas con diferentes concentraciones de extracto natural.</i> .....	28
Tabla 2. <i>Densidad de las soluciones después del cambio de pH.</i> .....	33
Tabla 3. <i>Densidad de las NPs con diferentes concentraciones de PEDOT:PSS</i> .....	37
Tabla 4. <i>Bandas de absorción de los niveles de vibraciones de las moléculas de Pelargonium domesticum, y de las AgNPs con y sin PEDOT:PSS.</i> .....	39
Tabla 5. <i>Espesor promedio de las pelúclas finas obtenidas.</i> .....	60

## ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1.</i> Mecanismo de formación de AgNPs.....	6
<i>Figura 2.</i> Flor de geranio ( <i>Pelargonium domesticum</i> ).....	7
<i>Figura 3.</i> PEDOT:PSS. ....	8
<i>Figura 4.</i> Etapas de la técnica spin coating.....	10
<i>Figura 5.</i> Gráficas de los factores que afectan al proceso de spin coating. ....	11
<i>Figura 6.</i> Espectro de absorción de AgNPs de diferentes tamaños. ....	12
<i>Figura 7.</i> Espectro IR de orto-xileno. ....	12
<i>Figura 8.</i> Dispersión de luz dinámica de NPs de diferentes tamaños.....	13
<i>Figura 9.</i> Técnica de tubo de oscilación. ....	14
<i>Figura 10.</i> Esquema de un microscopio electrónico de transmisión (TEM). ....	14

<i>Figura 11.</i> Esquema de perfilometría. ....	15
<i>Figura 12.</i> Esquema de un Microscopio de Fuerza Atómica.....	16
<i>Figura 13.</i> Extracto en polvo obtenido. ....	18
<i>Figura 14.</i> Solución del extracto después de sonicar y filtrar.....	18
<i>Figura 15.</i> Spin coater Headway Reserch Inc. EC-101D. ....	22
<i>Figura 16.</i> Espectro UV-VIS del extracto de geranio ( <i>Pelargonium domesticum</i> ). ....	24
<i>Figura 17.</i> Espectro UV-VIS de AgNPs sintetizadas con diferentes concentraciones de AgNO <sub>3</sub> , con sus respectivas curvas de estabilidad.....	26
<i>Figura 18.</i> Espectro UV-VIS de las AgNPs con diferentes concentraciones de extracto. ....	27
<i>Figura 19.</i> Espectros de absorción de las soluciones con 5mM de AgNO <sub>3</sub> y diferentes concentraciones de <i>Pelargonium domesticum</i> , y sus curvas de estabilidad.....	31
<i>Figura 20.</i> Espectros de absorción de las AgNPs con diferentes ph: a) pH8, b) pH5, c) pH12 y tiempo.....	32
<i>Figura 21.</i> Espectros de absorción de las AgNPs con pH 12 y su cruva de estabilidad.....	33
<i>Figura 22.</i> Espectros de absorción de las AgNPs con diferentes concentraciones de PEDOT: PSS y sus curvas de estabilidad en el tiempo.....	36
<i>Figura 23.</i> Espectros FTIR de <i>Pelargonium domesticum</i> , AgNPs con y sin PEDOT:PSS. ....	38
<i>Figura 24.</i> Transformaciones moleculares en función del pH para la cianidina. ....	41
<i>Figura 25.</i> Cambios estructurales de la molécula de cianidina cuando se sintetiza AgNPs....	42
<i>Figura 26.</i> Distribución de tamaños obtenida por DLS de muestras con diferentes concentraciones de PEDOT: PSS.....	45

<i>Figura 27.</i> Tamaño de AgNPs en función de la concentración de PEDOT:PSS, mediante las técnicas de DLS y TEM. ....	46
<i>Figura 28.</i> Espectro UV-VIS de AgNPs con diferentes concentraciones de PEDOT: PSS de las muestras en solución y liofilizadas. ....	49
<i>Figura 29.</i> Micrografías de TEM de las AgNPs con diferentes concentraciones de PEDOT: PSS mantenidas en solución y liofilizadas. ....	52
<i>Figura 30.</i> Histogramas de los diámetros de AgNPs con diferentes concentraciones de PEDOT: PSS en solución y liofilizadas. ....	55
<i>Figura 31.</i> Tamaño de AgNPs en función de la concentración de PEDOT:PSS de las muestras en solución y liofilizadas. ....	55
<i>Figura 32.</i> Imágenes de las películas finas obtenidas de las muestras con diferentes concentraciones de PEDOT:PSS y del extracto de <i>Pelargonium domesticum</i> . ....	58
<i>Figura 33.</i> Espectro de UV-VIS de películas finas de las muestras de AgNPs y del extracto de <i>Pelargonium domesticum</i> . ....	59
<i>Figura 34.</i> Espesor promedio de la película fina en función de la concentración de PEDOT: PSS. ....	61
<i>Figura 35.</i> Micrografías de AFM de 3 $\mu$ m x 3 $\mu$ m de las películas finas de las AgNPs con diferentes concentraciones de PEDOT: PSS y del extracto de <i>Pelargonium domesticum</i> . ....	63
<i>Figura 36.</i> Rugosidad de la película fina en función de la concentración de PEDOT: PSS. ....	63
<i>Figura 37.</i> Curvas de Potencial en función del tiempo obtenidas en el AFM. ....	65
<i>Figura 38.</i> Campo eléctrico en función de la concentración de PEDOT: PSS. ....	66

**ABREVIATURAS.**

**AFM.** Microscopía de fuerza atómica.

**AgNPs** Nanopartículas de plata.

**DLS.** Dispersión de luz dinámica.

**FTIR.** Espectroscopía de infrarrojo por transformadas de Fourier.

**nm.** Nanómetros.

**mg.** Miligramos.

**mL.** Mililitros.

**N.** Normalidad.

**nN.** Nanonewtons.

**NPs.** Nanopartículas.

**PEDOT:PSS.** Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato)

**pH.** Potencial de hidrógeno.

**TEM.** Microscopio electrónico de transmisión.

**UV-Vis.** Espectrofotometría UV-visible.

**V.** voltios.

## RESUMEN

En el presente estudio se desarrolló el crecimiento y caracterización de películas finas de muestras híbridas obtenidas mediante la síntesis de nanopartículas de plata (AgNPs). Se sintetizaron AgNPs utilizando síntesis verde con una densidad mayor a la registrada en literaturas. Se utilizó extracto de *Pelargonium domesticum* con concentración de 150mg/mL como agente reductor. Se analizó diferentes concentraciones de estabilizante, para mejorar la estabilidad de las AgNPs. Las muestras híbridas presentaron una banda de absorción alrededor de los 403 nm, la cual es característica de las AgNPs. Se realizó estudios de FTIR para comparar los diferentes enlaces químicos presentes en el extracto, y en las muestras de AgNPs sin y con PEDOT:PSS, estos estudios mostraron que el agente estabilizante no interfirió en los procesos físico-químicos de la síntesis de las AgNPs. La morfología de las AgNPs fue esférica, con diámetros promedio de  $37.8\pm 1.84$  nm determinado por DLS y  $11.44\pm 1.84$  nm determinado por TEM. Las películas finas de las muestras híbridas con diferente concentración de PEDOT:PSS registraron espesores mayores que aquellas observadas en las muestras sin estabilizante y sus valores estuvieron entre  $19.4\pm 8.99$  y  $48.2\pm 11.57$  nm, sobre sustrato de óxido de silicio, con una rugosidad entre  $16.11\pm 7.82$  y  $26\pm 8.97$  nm. Se demostró que todas las muestras en película fina generan un campo eléctrico, siendo la de mayor valor aquella con 0.2 % de PEDOT:PSS. Estos estudios han mostrado que con este proceso de síntesis se puede desarrollar películas finas que podrían ser aplicadas en dispositivos electrónicos híbridos (celdas solares).

### Palabras clave

- **NANOPARTICULAS DE PLATA**
- **PELÍCULA FINA**
- **SPIN COATING**

## ABSTRACT

In the present study the growth and characterization of fine films of hybrid samples obtained by the synthesis of silver nanoparticles (AgNPs) was developed. AgNPs were synthesized using green synthesis with a higher density than that registered in literatures. *Pelargonium domesticum* extract was used as a silver salt reducer with a concentration of 150 mg/mL. Different concentrations of stabilizer were analyzed to improve the stability of the AgNPs. The hybrid samples showed an absorption band around 403 nm, which is characteristic of AgNPs. FTIR studies were carried out to compare the different chemical bonds present in the extract, and in the samples of AgNPs without and with PEDOT:PSS, these studies showed that the stabilizing agent did not interfere in the physical-chemical processes of the synthesis of the AgNPs. The morphology of the AgNPs was spherical, with average diameters of  $37.8\pm 1.84$  nm determined by DLS and  $11.44\pm 1.84$  nm determined by TEM. The thin films of the samples hybridized with different concentration of PEDOT:PSS registered higher thicknesses than those observed in the samples without stabilizer and their values were between  $19.4\pm 8.99$  and  $48.2\pm 11.57$  nm, on silicon oxide substrate, with a roughness between  $16.11\pm 7.82$  and  $26\pm 8.97$  nm. This results shown that all samples in thin film generate an electric field, being the highest value the one with 0.2 % PEDOT:PSS. These studies have shown that with this green synthesis process can be developed thin films for the manufactured of hybrid devices (solar cells).

### Key words

- SILVER NANOPARTICLES
- THIN LAYER
- SPIN COATING

## CAPÍTULO I

### INTRODUCCIÓN

#### *1.1. Formulación del Problema.*

Las celdas solares fotovoltaicas permiten generar electricidad a partir de la energía del sol, aprovechando el efecto fotoeléctrico. Los paneles están hechos de planchas de silicio relativamente gruesas y que resultan costosas. Para reducir estos costos y mejorar la eficiencia se busca reemplazar los paneles por una grilla de nanopartículas metálicas (dcyt, 2012) o la utilización de pigmentos naturales (Calero, 2016; Calogero et al., 2012; Pfeiffer et al., 2000). En los últimos tiempos, se ha buscado desarrollar nuevas celdas basadas en plásticos y nanotecnologías, permitiendo la reducción de la exigencia de pureza y aumentando la versatilidad de materiales y características novedosas para integrar las celdas solares en diferentes ámbitos (Bisquert, 2009).

Se han construido celdas solares basadas en compuestos orgánicos, utilizando polímeros semiconductores en forma de monocapa o bicapa. (Chamorro & Urrego, 2012; Pfeiffer et al., 2000). Recientemente, se han desarrollado celdas solares sensibilizadas por pigmentos naturales, las que se consideran como tecnologías de tercera generación. Esta tecnología fotovoltaica se ha considerado prometedora por su bajo costo, desarrollo seguro, amigable con el ambiente y eficiente en la conversión eléctrica (Calogero, et al., 2012; Goyal & Sivanappan, 2017).

Algunos de los materiales híbridos desarrollados para celdas solares tienen en su estructura nanopartículas, ya que potencian las propiedades ópticas y eléctricas de los materiales (Baño, 2017; Calero, 2016). Las nanopartículas de plata en celdas solares han demostrado tener un gran impacto, incrementando en un 12 % la generación eléctrica, ya que permiten la absorción

de la luz que normalmente se pierde. Con este descubrimiento se podría incrementar la eficiencia de celdas solares realizadas a partir de polímeros o materiales semiconductores y reducir costos (Piacente, 2009). Para esto se debe realizar un recubrimiento de los materiales con películas finas de compuestos o polímeros que contengan nanopartículas en su estructura (Chen, et al., 2012; Koduru, Marino, Janardhanan, & Scaramuzza, 2016; Peñaloza & Ponce, 2015; Wei & Eilers, 2009).

Para la obtención de nanopartículas se utilizan agentes estabilizantes que evitan su agregación y permiten la modificación de sus características. Dentro de estos agentes, están el PVP (polivinil-pirrolina), PVA (polivinil alcohol), PMA (propidio monoazida), entre otros (Barrera, Guerrero, Debut, & Santa-Cruz, 2018; Monge, 2009; Zhang, Liu, Shen, & Gurunathan, 2016). Debido al impacto ambiental negativo de estos agentes, en la actualidad se busca implementar la síntesis verde, donde se utilizan agentes estabilizantes alternativos que sean amigables con el medio ambiente (Cardeño & Londoño, 2014).

Las plantas sintetizan una gran variedad de moléculas orgánicas que no actúan en procesos esenciales como la fotosíntesis, respiración, asimilación de nutrientes, transporte, síntesis de proteínas, carbohidratos o lípidos. Estos compuestos son conocidos como metabolitos secundarios y se clasifican en terpenos, fenoles, glicósidos y alcaloides (Ávalos & Pérez, 2009). Por la presencia de estas sustancias, se ha realizado la biosíntesis de nanopartículas de plata a partir de pétalos de flores y extractos de plantas (Kumar, Smita, Cumbal, & Debut, 2014; Kumar, Angulo, Smita, Cumbal, & Debut, 2015; Madrid, 2017).

### ***1.2. Justificación del Problema.***

Para la fabricación de paneles solares fotovoltaicos amigables con el medio ambiente, se necesita películas con espesores de orden nanométrico y este crecimiento depende

fuertemente del tipo de material y la técnica de deposición de películas finas. Si las muestras son estructuras cristalinas o amorfas como los oligómeros, con una temperatura vítrea (TGA- Thermogravimetric analysis) superior a los 300°C, las técnicas que se utilizan para el crecimiento de las películas por lo general son de evaporación térmica, como las técnicas de evaporación física (PVD- physical vapor deposition), por evaporación química (CVD- chemical vapor deposition) o por evaporación mediante campos eléctricos (Sputtering), entre otras (Albella, 2003; Nieto, Fernández, Durán, & Moure, 1994; Peñaloza & Ponce, 2015). Si las muestras son estructuras amorfas como polímeros o muestras híbridas con nanoestructuras, su TGA es inferior a los 300°C, y las técnicas utilizadas son de spinning mecánico como spin-coating, dip-coating, entre otras (Sahu, Parija, & Panigrahi, 2009) (Barman & Sinha, 2018).

Las nanopartículas de plata se han utilizado para incrementar las propiedades fotoactivas y de conducción eléctrica de los pigmentos naturales, convirtiéndolas en buenos candidatos para la fabricación de celdas solares (Cruz, 2016). El material utilizado en este trabajo proviene de la síntesis verde de nanopartículas de plata usando el extracto metanólico de geranio (*Pelargonium domesticum*). En estudios previos se ha registrado que este tipo de materiales híbridos registran un TGA entre 116 y 213°C (Kumar, Angulo, Smita, Cumbal, & Debut, 2015), pero con una buena absorción UV-Vis y una buena conducción eléctrica (Cruz, 2016; Madrid, 2017).

Sin embargo, se requiere mejorar el proceso de síntesis registrado (Cruz, 2016; Kumar, Smita, Cumbal, & Debut, 2014; Madrid, 2017), ya que al tener un TGA inferior a los 300°C se requieren utilizar las técnicas de spinning, donde ese necesario de una solución acuosa cuya densidad sea superior a la del agua para obtener un buen crecimiento de la película fina, por

lo tanto, hay que reestructurar los protocolos de síntesis verde para ajustar a la nueva necesidad sin eliminar las características ópticas y eléctricas que ya fueron registradas.

Por lo tanto, se requiere sintetizar nanopartículas de plata mediante el extracto de geranio (*Pelargonium domesticum*). Con una densidad superior a la del agua para que exista una buena adherencia en el sustrato, y lograr crecer y caracterizar las películas finas del material híbrido, estudio importante para su aplicación en la fabricación de celdas solares.

### ***1.3. Objetivos de la investigación.***

#### ***1.3.1. Objetivo general.***

Crear y caracterizar películas finas de muestras híbridas obtenidas mediante la síntesis de nanopartículas de plata.

#### ***1.3.2. Objetivos específicos.***

- Sintetizar nanopartículas de plata a partir de extracto de geranio (*Pelargonium domesticum*) con densidad superior a la del agua.
- Caracterizar espectroscópica y morfológicamente las nanopartículas de plata obtenidas.
- Crear películas finas de nanopartículas de plata mediante la técnica de spin-coating.
- Caracterizar la película fina óptica y morfológicamente.

## CAPÍTULO II

### MARCO TEÓRICO

#### *2.1. Nanopartículas de plata.*

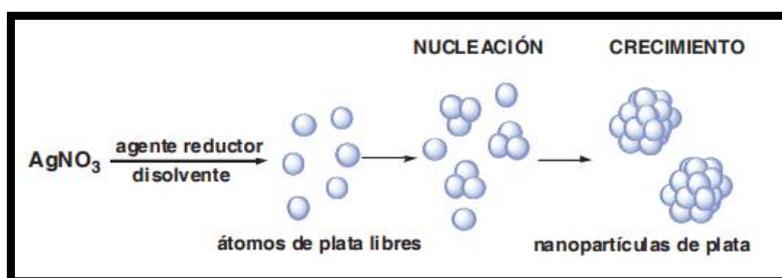
La nanotecnología se ha desarrollado rápidamente para obtener nanoproductos y nanopartículas con propiedades fisicoquímicas novedosas, relacionadas con su tamaño, las cuales son muy diferentes a la materia de escala mayor (Tran, Nguyen, & Le, 2013). Las nanopartículas de plata (AgNPs) han ganado gran interés, y han tenido gran desarrollo en sus aplicaciones debido a sus propiedades, como buena conductividad, estabilidad química, actividad catalítica y antibacteriana (Ávalos, Haza, Mateo, & Morales, 2013; Zhang, Liu, Shen, & Gurunathan, 2016)

Las nanopartículas de plata se han implementado en varios campos, incluyendo medicina (Barrera, Guerrero, Debut, & Santa-Cruz, 2018; Fernández, 2017), industria alimenticia (Castro-Restrepo, 2017; Frutos & Casasolas, 2015; Villamizar & Monroy, 2015), industria textil (Fages, 2013), desarrollo de nuevos materiales (Bastos, 2015) y en electrónica (Ávalos, Haza, Mateo, & Morales, 2013; Kislov, 2015; Piacente, 2009).

##### *2.1.1. Síntesis de Nanopartículas de plata.*

El mecanismo por el cual se forman las nanopartículas a partir de la reducción de iones de plata se divide en dos etapas la nucleación y el crecimiento (Figura 1). Para que se genere la síntesis en disolución es necesario de tres componentes: un precursor metálico, un agente reductor y un agente estabilizante. Uno de los precursores metálicos más utilizados es el nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ). Algunos de los agentes reductores comunes son el citrato, borihidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ), ácido ascórbico, azúcares y acetaldehído. Dentro de los

agentes estabilizantes existen algunos polímeros como el PVP (polivinil-pirrolina), PVA (Polivinil alcohol) y PMA (propidio monoazida) (Monge, 2009).



**Figura 1.** Mecanismo de formación de AgNPs.

Fuente: (Monge, 2009).

Debido al impacto ambiental de los compuestos utilizados en la síntesis, se ha implementado el uso de agentes reductores y estabilizantes alternativos que sean amigables con el medio ambiente, desarrollando con esto un nuevo proceso químico que se conoce como síntesis verde. La síntesis de AgNPs utilizando extractos de plantas, ha emergido como una buena alternativa. Esta biosíntesis tiene beneficios como efectividad en el costo, alto rendimiento y amigables con el ambiente (Cardeño & Londoño, 2014; Kumar, Smita, Cumbal, & Debut, 2014; Kumar, Angulo, Smita, Cumbal, & Debut, 2015; Madrid, 2017; Tippayawat, Phromviyo, Boueroy, & Chompoosor, 2016).

Las plantas y sus partes se utilizan como agentes reductores debido a la presencia de los metabolitos secundarios, los cuales son moléculas orgánicas sintetizadas por las plantas que no actúan en procesos esenciales como la fotosíntesis, respiración, asimilación de nutrientes, entre otras. Los metabolitos secundarios, cumplen una variedad de funciones de protección del organismo que lo produce y se les considera un medio para la comunicación entre especies, y han sido aprovechados por el hombre en diferentes áreas, como nanotecnología (Ávalos & Pérez, 2009; Verde, García, & Rivas, 2016).

El extracto de los pétalos de geranio (*Pelargonium domesticum*) (Figura 2), se ha utilizado como agente reductor para la biosíntesis de nanopartículas de plata debido a su composición química, ya que dentro de sus metabolitos secundarios están presentes antocianinas responsables de la coloración, como: pelargonidina, malvidina, cianidina y peonidina (Madrid, 2017).



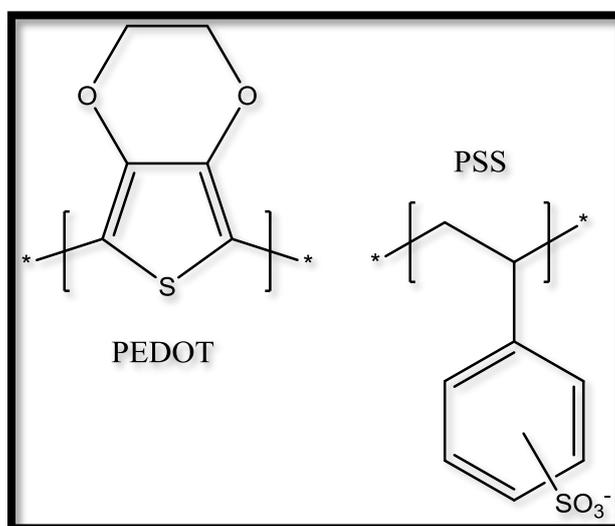
**Figura 2.** Flor de geranio (*Pelargonium domesticum*).

Fuente: (Madrid, 2017)

En algunos casos, la síntesis verde presenta una rápida agregación e inestabilidad de las nanopartículas, como desventaja. Por lo que es necesario agregar un agente estabilizante y así mejorar esta característica. Se ha reportado que el uso de polímeros como el PVA en concentraciones de hasta 1 %, incrementa significativamente la estabilidad de las AgNPs obtenidas con el uso de extractos naturales (Ardani, y otros, 2017).

Para aplicación electrónicas de las AgNPs sintetizadas por síntesis verde, no se podía utilizar el PVA ya que este polímero es mal conductor de electricidad (FAO, 2004). Por lo tanto, un compuesto que se podría utilizar como estabilizante es el Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato) (PEDOT: PSS) (Figura 3), un polímero conductivo y transparente obtenido de la mezcla de 2 ionómeros. Debido a su combinación única de

propiedades como conductividad, transparencia, ductilidad y procesamiento fácil, es el material referencial para la elaboración de películas finas electrónicas (Ossila, 2018; Sigma-Aldrich, 2016; Suzhou Yacoo Science, 2018).



*Figura 3.* PEDOT:PSS.

## 2.2. Película fina.

Los materiales masivos tienen propiedades características que suelen referirse a la unidad de volumen. Las partículas reducidas o las películas extremadamente delgadas y discontinuas, muestran desviaciones en el comportamiento cuando se comparan con el material masivo (Albella, 2003). Este cambio de propiedades, ha generado un interés en el desarrollo de tecnologías para la obtención de películas finas y sus aplicaciones en diferentes campos (Nieto, Fernández, Durán, & Moure, 1994).

Una película, para ser considerada fina, debe tener un espesor uniforme de hasta 1  $\mu\text{m}$ , ser químicamente estable, y presentar adherencia al sustrato. El principal objetivo es optimizar una o varias propiedades del sustrato recubierto (Cruz, 2016).

Existen muchas técnicas para obtener películas finas de nanopartículas, dentro de las que tenemos sol-gel, pirolisis por pulverización, pulverización catódica, deposición química,

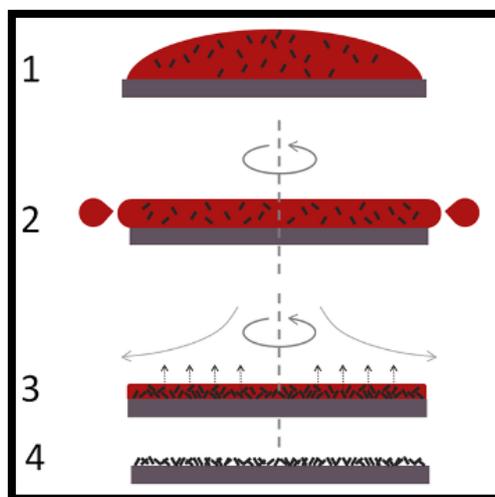
spinning mecánico, entre otras (Peñaloza & Ponce, 2015). La selección de cada una de ellas dependerá del tipo de material y su temperatura vítrea (TGA-Thermogravimetric analysis). Si esta supera los 300°C se utilizan técnicas de evaporación física, química, por campos eléctricos, entre otras; mientras que si es inferior a los 300°C se utilizan técnicas de spinning mecánico como el spin coating (Albella, 2003).

### **2.2.1. Spin coating.**

El spin coating es una de las técnicas más comunes para depositar películas finas en substratos y se aplica en una gran variedad de industrias y sectores de tecnología. La principal ventaja de la técnica es que se puede producir películas uniformes con un grosor que va desde los nanómetros hasta pocos micrómetros, de materiales orgánicos fotosensibles de manera rápida, fácil y con bajo costo. Además, la ausencia de variables de proceso acopladas, permite cambiar fácilmente el espesor de la película modificando la velocidad del spin o la viscosidad de la muestra. La película tiende a volverse más uniforme a medida que se disminuye el espesor (Ossila, 2018). La principal desventaja es el desperdicio de material, ya que para el recubrimiento solo se utiliza del 2 al 5 % de material dispensado, mientras que el resto se elimina. Por lo tanto, este factor debe ser considerado en los costos de producción. También existe una restricción de usar la técnica para recubrir con películas finas a substratos grandes por la dificultad de hacerlos girar a grandes velocidades (Sahu, Parija, & Panigrahi, 2009).

El spin coating consta de 4 etapas (Figura 4). En la primera etapa se dispersa un exceso de líquido sobre el substrato, conocida como deposición. La segunda etapa es la de centrifugación, en la cual el líquido fluye hacia el exterior rápidamente debido a la fuerza centrífuga. La tercera etapa es la de descentrifugación, en la que se detiene la centrifugación y el exceso de líquido sale del substrato en forma de gotas. La cuarta y última etapa es la

evaporación, donde la película se adelgaza para obtener el espesor final (Nieto, Fernández, Durán, & Moure, 1994).



**Figura 4.** Etapas de la técnica spin coating.

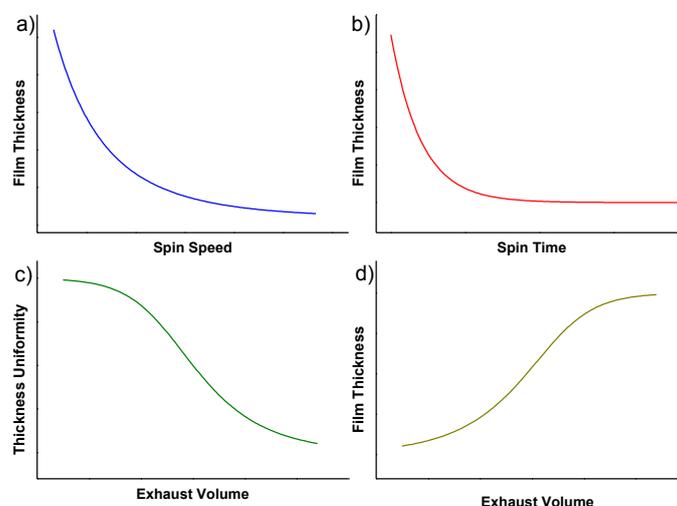
Fuente: (Ossila, 2018)

Los principales factores que afectan al spin coating son la velocidad de spin, tiempo de spin, aceleración y volumen de escape (Gonzales, 2009).

La velocidad con la que se realiza el giro es uno de los factores más importantes, ya que dependiendo de ella varía la fuerza centrífuga aplicada al material con el que se quiere obtener la película fina, por lo tanto, afecta al espesor final de la película. Al igual el tiempo de spin afecta al espesor. Al aumentar la velocidad (Figura 5a) y el tiempo de spin (Figura 5b), el espesor de la película fina disminuye. (Ossila, 2018).

El volumen de escape es una característica del fluido, esta depende de la volatilidad de los solventes que se utilizan y del ambiente que rodea al proceso. Este factor influye en el espesor de la película desde la etapa de deposición ya que a partir de ese momento el solvente empieza a evaporarse. Por lo tanto, cuando esta evaporación es más rápida la uniformidad

será mayor (Figura 5c), y el espesor menor (Figura 5d) (Nieto, Fernández, Durán, & Moure, 1994).

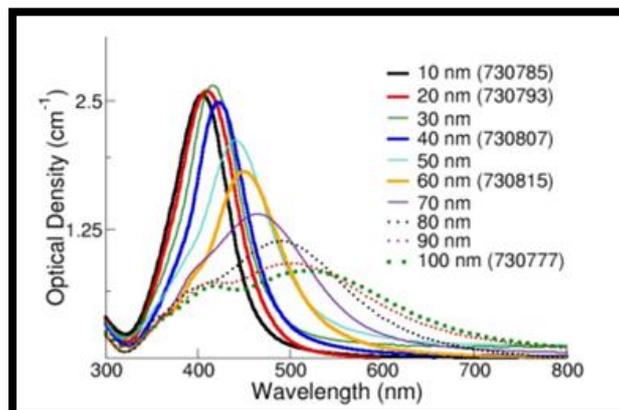


**Figura 5.** Gráficas de los factores que afectan al proceso de spin coating.

### **2.3. Caracterización de nanomateriales.**

#### **2.3.1. Espectroscopia ultravioleta visible (UV-VIS).**

Esta técnica se basa en el análisis de la absorción o transmisión de radiación electromagnética definida por la Ley de Beer Lambert, la cual, depende linealmente de la concentración de la muestra en función de la longitud de onda, que va desde el rango ultravioleta al visible (UC3M, 2015). Esta técnica se utiliza para controlar la síntesis de las nanopartículas de plata y su estabilidad (Tran, Nguyen, & Le, 2013). Las AgNPs presentan propiedades ópticas características que dependiendo de la forma poseen diferente rango de absorción; así por ejemplo, las AgNPs esféricas generan un pico de absorción entre los 400 y 450 nm (Figura 6) (Sánchez M. , 2017).

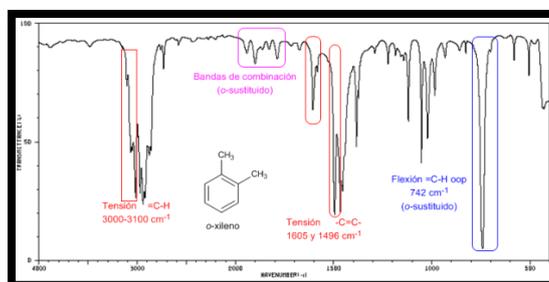


**Figura 6.** Espectro de absorción de AgNPs de diferentes tamaños.

Fuente: (Oldenburg, 2015)

### 2.3.2. Espectrofotometría de Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FTIR).

La técnica de espectrofotometría de Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FTIR) es usada para obtener espectros de longitud de onda en el infrarrojo de absorción o emisión de la muestra. Su principio es el análisis de los niveles de vibración de las moléculas que conforman la muestra. Con esta técnica se estudia e identifica los niveles de vibración de las diferentes muestras, para determinar así los enlaces químicos presentes (Figura 7) (Madrid, 2017).

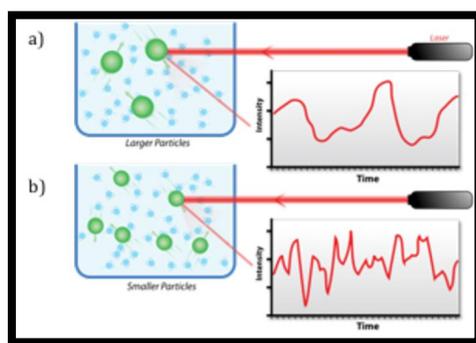


**Figura 7.** Espectro IR de orto-xileno.

Fuente: (Fernández, 2015)

### 2.3.3. *Dispersión dinámica de la luz (DLS).*

La dispersión de luz dinámica es una técnica que hace referencia a la dispersión cuasi elástica de los fotones y es utilizada para determinar el tamaño y distribución de las nanopartículas, determinando el diámetro hidrodinámico (Figura 8) en solución y provee información del estado de agregación (Malvern Panalytical, 2018).



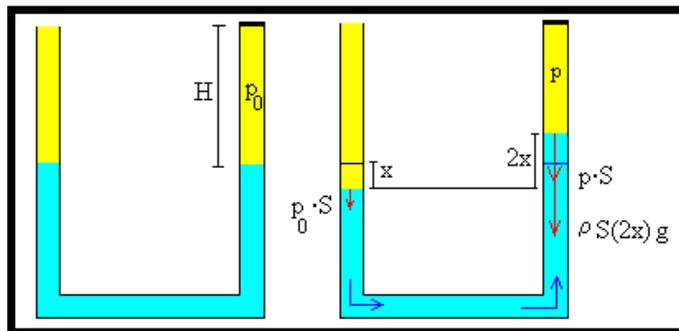
**Figura 8.** Dispersión de luz dinámica de NPs de diferentes tamaños.

Fuente: (Malvern Panalytical, 2018).

### 2.3.4. *Densimetría.*

La densimetría reúne a todos los métodos que se pueden utilizar para determinar la densidad de una muestra. Se utilizan diferentes equipos dependiendo del tipo de muestra. Algunos de los más conocidos son el densímetro, picnómetro y balanza hidrostática (FFyB, 2018).

El densímetro sirve para la determinación de la densidad de líquidos, sin la necesidad de medir la masa y el volumen de la muestra (JoseM, 2018). Los densímetros digitales utilizan la técnica de tubo de oscilación, donde se aplica una fuerza conocida para determinar la longitud desplazada y su densidad (Figura 9), un proceso rápido, donde se mide la densidad automáticamente y se requiere una pequeña cantidad de muestra (METTLER TOLEDO, 2018).

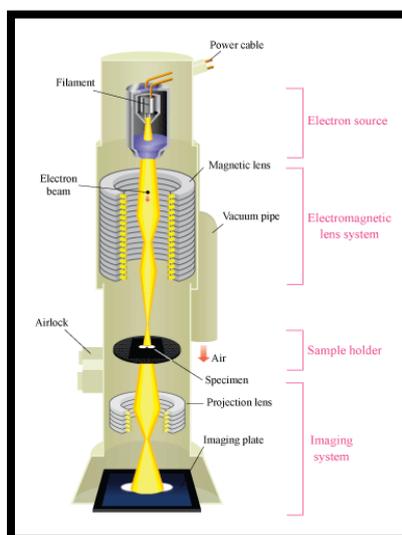


**Figura 9.** Técnica de tubo de oscilación.

Fuente: (Franco, 2010)

### 2.3.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

El microscopio electrónico de transmisión, se basa en la interacción que puede tener un haz de electrones en la muestra (reflexión, absorción o transmisión), generando con esto una imagen aumentada de la muestra (Figura 10). Debido a que la longitud de onda de los electrones es mucho más pequeña que la de la luz, la resolución del TEM es mejor que el microscopio de luz, y permite apreciar detalles estructurales e incluso átomos individuales en algunos casos (Leadley, 2010). En el estudio de nanopartículas permite un análisis de tamaño y morfología debido a la alta resolución de las imágenes (Williams, 2015).

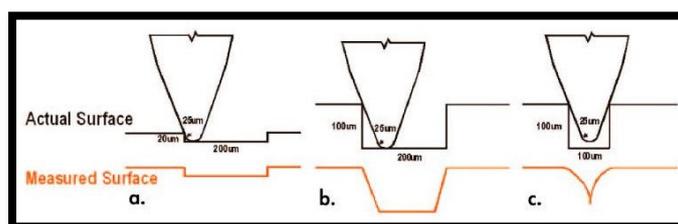


**Figura 10.** Esquema de un microscopio electrónico de transmisión (TEM).

Fuente: (Leadley, 2010)

### 2.3.6. Perfilometría.

Esta técnica se basa en métodos mecánicos, donde se aplica una fuerza transversal constante sobre una muestra sólida, utilizando una punta de contacto y almacenando el desplazamiento vertical del recorrido de la punta. Permite medir el espesor de estructuras y películas finas desde rangos de los nanómetros hasta micras, dependiendo del tamaño de diámetro de la punta de contacto (Figura 11) (Sánchez O. , 2018).



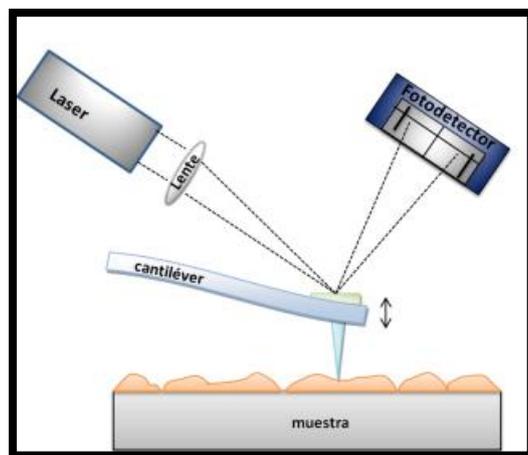
**Figura 11.** Esquema de perfilometría.

Fuente: (Sánchez O. , 2018).

### 2.3.7. Microscopio de fuerza atómica (AFM).

El microscopio de fuerza atómica (AFM) aplica el mismo principio que un perfilómetro por la aplicación de una fuerza sobre la muestra, pero se diferencia en que el contacto de la punta se da por una fuerza eléctrica o magnética y no mecánica (Figura 12), por lo que se mide el balance de fuerzas entre los átomos superficiales que están en la muestra y la punta (Sosa, Sierra, Parra, & Salcedo, 2006). Además, se pueden caracterizar muestras tanto sólidas como líquidas. Debido al uso de fuerza electromagnética los ensayos que se pueden realizar con esta técnica son diversos, como el análisis de morfología, conductividad eléctrica y magnética, valores de fuerza mediante módulo de Young de los enlaces moleculares de la muestra, análisis de oxidación o reducción, entre otros (Reynoso & Temístocles, 2010).

Dependiendo del análisis existen modos de caracterización, el primer modo se denomina de contacto donde se alcanza una resolución atómica o molecular, el segundo se denomina de contacto intermitente (tapping), en el cual se reduce la interacción de la punta con la muestra (Vázquez, 2018).



**Figura 12.** Esquema de un Microscopio de Fuerza Atómica.

Fuente: (Vázquez, 2018).

## CAPÍTULO III

### MATERIALES Y MÉTODOS

#### ***3.1. Síntesis de nanopartículas de plata.***

##### ***3.1.1. Materiales.***

Los pétalos de geranio (*Pelargonium domesticum*) fueron proporcionados por la Dra. Blanca Naranjo del departamento de Ciencias de la Vida. Recolectados en la ciudad de Riobamba-Ecuador. El precursor metálico (nitrato de plata), el estabilizante (Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli (estireno sulfonato)) y los solventes utilizados en este proyecto fueron obtenidos de Sigma Aldrich-EEUU.

##### ***3.1.2. Metodología.***

Los pétalos de *Pelargonium domesticum* fueron secados a temperatura ambiente, cubriéndolos de la luz solar y posteriormente se colocaron en un molino hasta obtener un polvo fino.

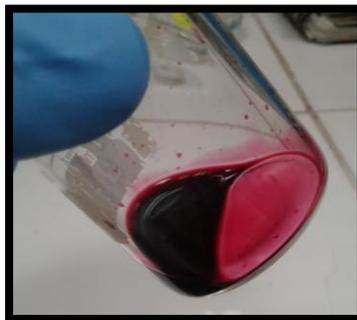
Para la obtención del extracto se colocó 11g de pétalos pulverizados en un Erlenmeyer de vidrio de 250 mL junto con 100 mL de metanol acidificado en una proporción 8:2 de Metanol: Ácido clorhídrico [1N], bajo oscuridad y cubierto con parafilm.

Posteriormente se filtró y se vertió en un balón, para eliminar el solvente de extracción en un rotavapor marca Buchi R-210. Se concentró el extracto con las condiciones de 40°C y presión de 25 mbarr hasta que se elimine toda la parte líquida. El extracto se lo conservó en un desecador protegido de la luz del ambiente (Figura 13).



**Figura 13.** Extracto en polvo obtenido.

Para utilizar el extracto de *Pelargonium domesticum* como agente reductor de la sal de plata, se preparó 3 mL de solución del extracto, se sonicó por 3 minutos con intervalos de 30 s en un sonicador de marca Vibra Cell de Sonics, utilizando hielo para evitar el calentamiento y degradación de la solución. Se filtró la solución con un filtro de jeringa estéril de 0.22 $\mu$ m (Figura 14).



**Figura 14.** Solución del extracto después de sonicar y filtrar.

Se optimizó la síntesis descrita por Madrid, (2017) para conseguir un pigmento nanoestructurado con densidad superior a la del agua, y poder crecer películas finas.

Para el crecimiento de películas finas buscaba tener tamaños de nanopartículas de plata (AgNPs) en el orden de los 5 nm hasta 20 nm, fue primordial controlar la concentración, tanto de la sal de plata como la del agente reductor y de los posibles estabilizantes.

Para el estudio del tamaño de las nanopartículas (NPs) se realizaron varios ensayos, en los cuales primero se varió la concentración de sal de plata, después la del reductor y por último la del agente estabilizante, comparando los procesos mediante su estabilidad en el tiempo.

### **3.1.2.1. Concentración de nitrato de plata ( $AgNO_3$ ).**

Se colocaron 3 mL de nitrato de plata ( $AgNO_3$ ) en concentraciones de 1 mM, 5 mM y 10 mM tubos de ensayo. Se tomó 1.5 mL de la solución del extracto de geranio (*Pelargonium domesticum*) con una concentración de 80 mg/mL y se ajustó a un pH de 11 con hidróxido de sodio [1N]. Se añadieron 0.3 mL de esta solución en cada tubo que tenía nitrato de plata y se agitó. Se realizaron mediciones con el espectrofotómetro UV-VIS en intervalos de tiempo para observar la formación de las AgNPs. Con este proceso se determinó la concentración ideal de  $AgNO_3$ .

### **3.1.2.2. Concentración de extracto.**

Con la concentración de  $AgNO_3$  establecida en el ensayo anterior se realizó nuevamente la síntesis de AgNPs. Se trabajó con soluciones de 80 mg/mL, 100 mg/mL, 150 mg/mL, 175 mg/mL y 200 mg/mL del extracto *Pelargonium domesticum*. Se midió la densidad de la solución para discriminar las muestras con densidades menores a lo establecido.

### **3.1.2.3. Mejoramiento de la estabilidad.**

Entre los procesos de aumento de estabilidad de las AgNPs se realizaron los siguientes estudios:

- a) Se varió los valores de pH de la solución de AgNPs que originalmente posee un pH= 8. Los valores estudiados fueron pH 5, 8 y 12. Para el aumento de pH se utilizó hidróxido de sodio a [1N] y para la disminución ácido clorhídrico [1N].

- b) Se utilizó un agente estabilizante para obtener mayor tiempo de estabilidad, se trabajó con concentraciones de PEDOT: PSS de: 0.2 %, 0.5 %, 1.0 %, 1.5 % y 2.0 % (v/v).
- c) Para conservación de la muestra, se analizó el proceso de liofilización y se comparó estas muestras en estado sólido con la estabilidad en el tiempo de la solución.

### ***3.2. Caracterización de Nanopartículas de plata.***

Para la caracterización de la formación de AgNPs y su estabilidad, tanto de las muestras en estado sólido, como en estado líquido, se utilizó un espectrofotómetro UV-VIS SPECORD S600 de marca Analytikjena, con integración de 100 y acumulación de 10. Las muestras en polvo fueron previamente resuspendidas en agua destilada antes de realizar la lectura.

Para la selección de la muestra con mayor probabilidad de obtener un buen crecimiento de película fina, se analizó la densidad de las soluciones utilizando un densímetro digital Densito 30PX de Mettler Toledo.

Para la determinación del tamaño de las NPs, se utilizó un analizador de distribución de tamaño de partículas por dispersión de luz dinámica (DLS) LB-550 de marca Horiba y se compararon con los datos de tamaño recolectados con el programa ImageJ, de las micrografías obtenidas con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) Spirit Twin de marca Tecnai, con voltaje de 80 kV, en mesh 300 de carbono y formvar. Las micrografías obtenidas con TEM no solo permiten verificar el tamaño de las NPs, sino también su forma y distribución en función de los parámetros de variación que se fueron desarrollando para la obtención de una muestra estable y con características adecuadas para el crecimiento de películas finas.

Para el estudio de la transferencia de energía entre el pigmento natural (*Pelargonium domesticum*), la sal nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) y el agente estabilizante (PEDOT: PSS) se utilizó un FTIR Spectrum Two de marca Perkin Elmer con una integración de 16. Para esto se colocó la muestra en un sustrato de óxido de silicio ya que este material es transparente en la región infrarroja de onda media (Espinoza, 2017), y se secó a temperatura ambiente.

### ***3.3. Crecimiento de película fina de nanopartículas de plata.***

#### ***3.3.1. Muestras utilizadas.***

Para el crecimiento de películas se utilizaron sustratos de vidrio y de óxido de silicio, con las siguientes muestras:

- Solución del extracto de pétalos de geranio (*Pelargonium domesticum*).
- Solución coloidal de AgNPs.
- Solución coloidal de AgNPs con estabilizante (PEDOT:PSS).

#### ***3.3.2. Técnica seleccionada.***

Debido a que en estudios previos se ha registrado que materiales híbridos, similares a los de este estudio, registran un TGA entre 116 y 213°C (Kumar, Angulo, Smita, Cumbal, & Debut, 2015), se utilizó la técnica de spinning mecánico, spin coating.

#### ***3.3.3. Procedimiento.***

Para el crecimiento de película fina se utilizó un Spin Coater EC-101D de marca Headway Reserch Inc. (Figura 15).



**Figura 15.** Spin coater Headway Reserch Inc. EC-101D.

Las películas fueron depositadas en los substratos de vidrio y de óxido de silicio. Previo a la deposición, los substratos pasaron por un proceso de limpieza siguiendo el protocolo:

- 10 min en agua y jabón
- 10 min en agua destilada caliente
- 10 min en acetona
- 10 min en isopropanol
- 10 min en agua destilada

En cada proceso, los substratos se mantuvieron sumergidos en solución y con agitación horizontal. Los substratos fueron secados con nitrógeno y colocados en una cámara de ozono y UV, en un equipo marca PSD Pro Series de Nanoscan, por 5min.

Una vez limpios los substratos se procedieron a crecer las películas finas, utilizando dos procesos de centrifugación. El primero con 700 rpm durante 40 s y el segundo 1200 rpm por 10s. Posteriormente se dejó reposar la película por 30 s y se secó a temperatura ambiente.

### ***3.4. Caracterización de la película fina.***

Para medir el espesor de la película fina se utilizó un perfilómetro Dektak XT de marca Bruker con una fuerza de 1mg. Para ello se realizó cortes transversales a la película fina y se midió el espesor en los sustratos de vidrio y óxido de silicio.

Para analizar la morfología y su potencial eléctrico de la película fina se utilizó un microscopio de fuerza atómica (AFM) Dimension icon with ScanAsyst de marca Bruker. La morfología fue analizada con el modo de ScanAsist (Contacto-Tapping) con una fuerza de 3-4nN. Se observó morfología en 3D y su rugosidad en micrografías de  $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ . El potencial eléctrico fue estudiado mediante el modo EFM con potencial de 0V, obteniendo la micrografía superficial de la conductividad eléctrica, así como las curvas del potencial eléctrico en el tiempo.

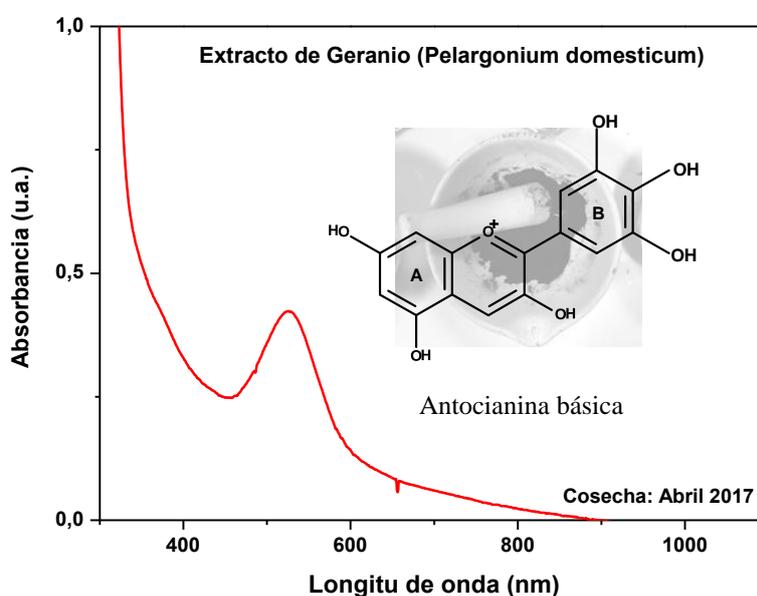
## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1. Síntesis, caracterización UV-VIS y densidad de las nanopartículas de plata.

##### 4.1.1. Obtención del extracto de geranio (*Pelargonium domesticum*)

En la Figura 16 se observa el espectro de absorción del extracto de los pétalos de geranio (*Pelargonium domesticum*) con pH 1.5, cosechado en el mes abril de 2017. Dentro del espectro de absorción se tiene la estructura química básica de una antocianina y una imagen del polvo del extracto.

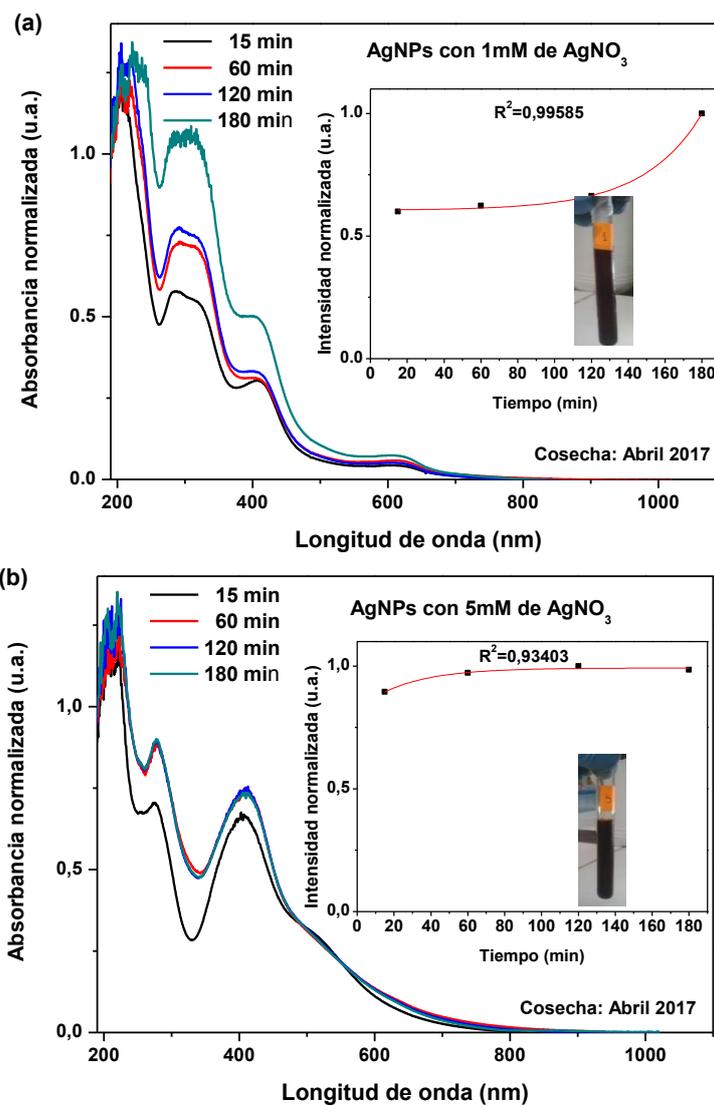


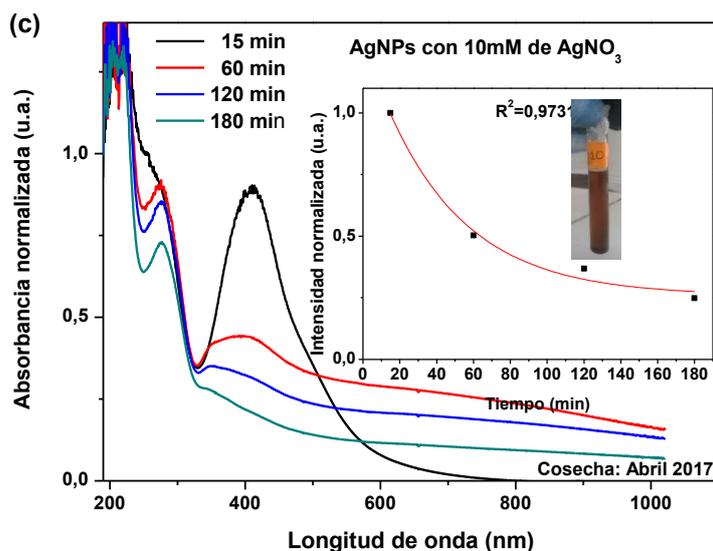
**Figura 16.** Espectro UV-VIS del extracto de geranio (*Pelargonium domesticum*).

Se observa que el espectro obtenido del extracto de *Pelargonium domesticum* a pH 1.5, cosechado en el mes de abril (Figura 16) es similar a lo obtenido en los procesos de extracción registrados en la literatura (Madrid, 2017). Lo que equivale que existe una reproducción de los procesos de extracción.

#### 4.1.2. Concentración de nitrato de plata.

Los espectros de absorción en función del tiempo de las AgNPs con 80mg/mL de extracto de *Pelargonium domesticum* y diferentes concentraciones de  $\text{AgNO}_3$  se observan en las Figura 17a) 1mM de  $\text{AgNO}_3$ , 17b) 5mM de  $\text{AgNO}_3$  y 17c) 10mM. En el interior de cada Figura se tiene su curva de estabilidad y su imagen en solución.



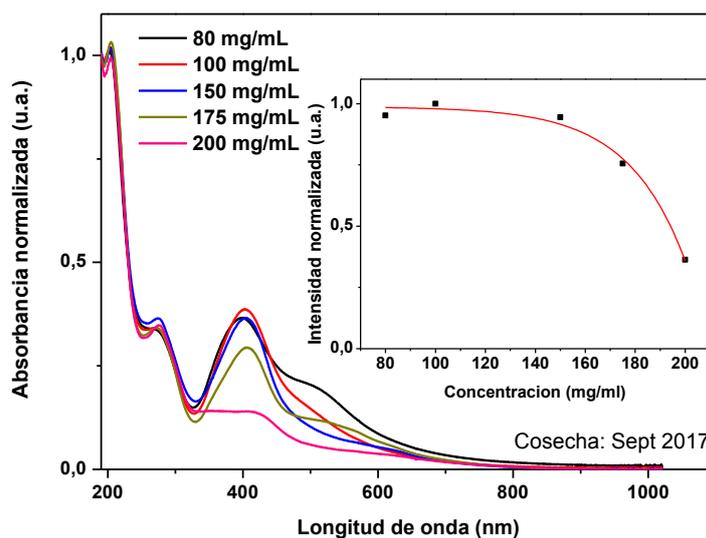


**Figura 17.** Espectro UV-VIS de AgNPs sintetizadas con diferentes concentraciones de AgNO<sub>3</sub>, con sus respectivas curvas de estabilidad.

Para la muestra con 1mM de AgNO<sub>3</sub> (Figura 17a) se observa una leve formación de las AgNPs en la banda de los 400 nm a los 15 min en comparación a las otras concentraciones, siendo la de mayor absorbancia la solución con 10 mM de AgNO<sub>3</sub> (Figura 17c). Las curvas de estabilidad muestran que la solución con 5 mM de AgNO<sub>3</sub> (Figura 17b) posee una mayor estabilidad con una tendencia exponencial ( $R^2 = 0.93406$ ). Comparando con el ancho de banda con la muestra de 5 mM de AgNO<sub>3</sub> y las muestras registradas en la literatura (Oldenburg, 2015; Sánchez O., 2018), se podría decir que el rango de tamaño de las NPs obtenidas en este estudio están alrededor de 5 y 15 nm. Por la concentración del agente reductor utilizada para este primer ensayo, se observan soluciones muy diluidas que imposibilitan el crecimiento de películas finas. Por lo que se procedió a incrementar el agente reductor para aumentar la densidad de la solución. Para ello se mantuvo fija la sal en 5mM de AgNO<sub>3</sub>.

#### 4.1.3. Concentración de extracto.

En la Figura 18 se muestra los espectros de absorción de las muestras con 5 mM de  $\text{AgNO}_3$  y diferentes concentraciones del agente reductor *Pelargonium domesticum*. En el interior de la Figura se tiene la curva de la intensidad relativa de absorción en función de la concentración del agente reductor.



**Figura 18.** Espectro UV-VIS de las AgNPs con diferentes concentraciones de extracto.

Se puede observar una formación de nanopartículas de plata en todos los ensayos, ya que presentan una banda de absorción alrededor de los 403 nm, aproximadamente. A medida que se aumenta la concentración, se observa un decaimiento exponencial tipo 1 ( $R^2=0,95055$ ). Esto implica que, para concentraciones mayores de reductor la cantidad de  $\text{AgNO}_3$  no es suficiente, generando posiblemente tamaños de NPs considerablemente pequeñas en la que el equipo de caracterización no consigue detectar (Kumar, Angulo, Smita, Cumbal, & Debut, 2015).

Para discriminar la muestra de los diferentes ensayos obtenidos en la Figura 18, se procedió a realizar estudios de densidad volumétrica.

En la Tabla 1 se muestra los valores de densidad de las soluciones coloidales de AgNPs con diferentes concentraciones de *Pelargonium domesticum*.

**Tabla 1.**

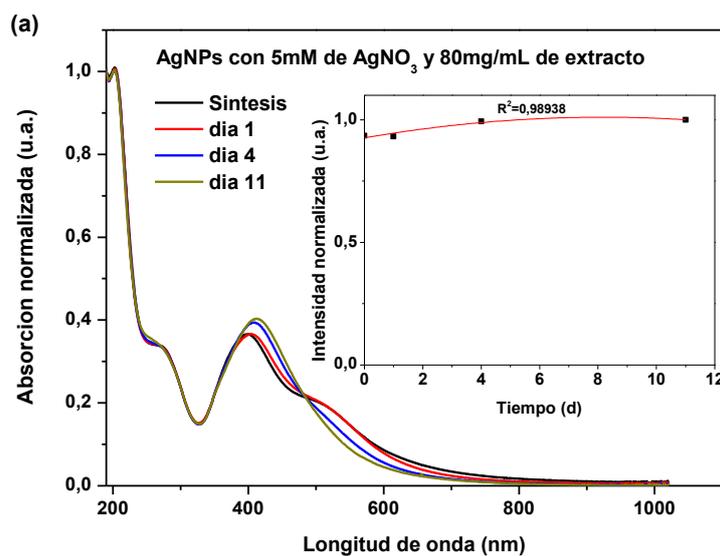
*Densidad de las soluciones coloidales de AgNPs sintetizadas con diferentes concentraciones de extracto natural.*

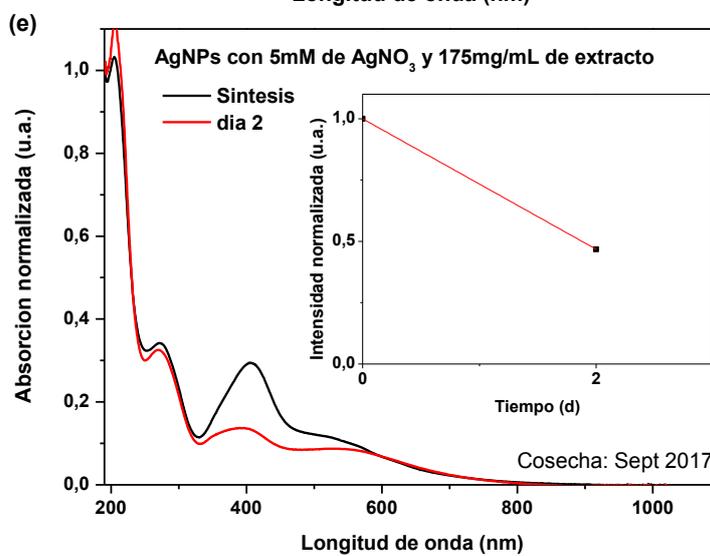
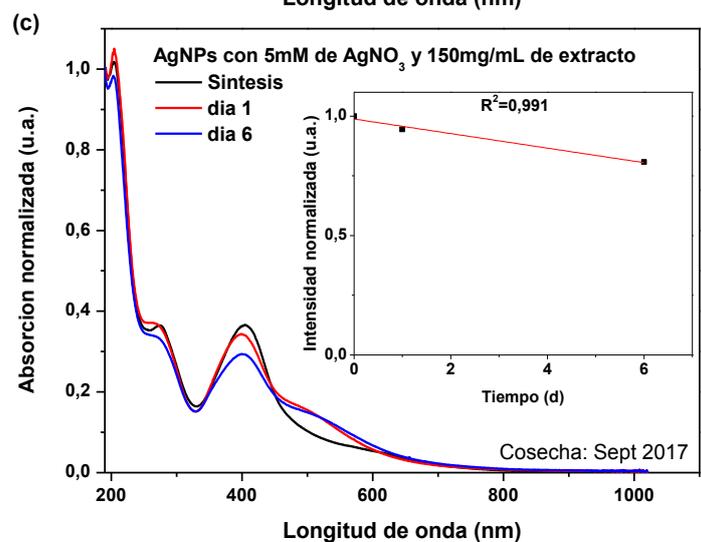
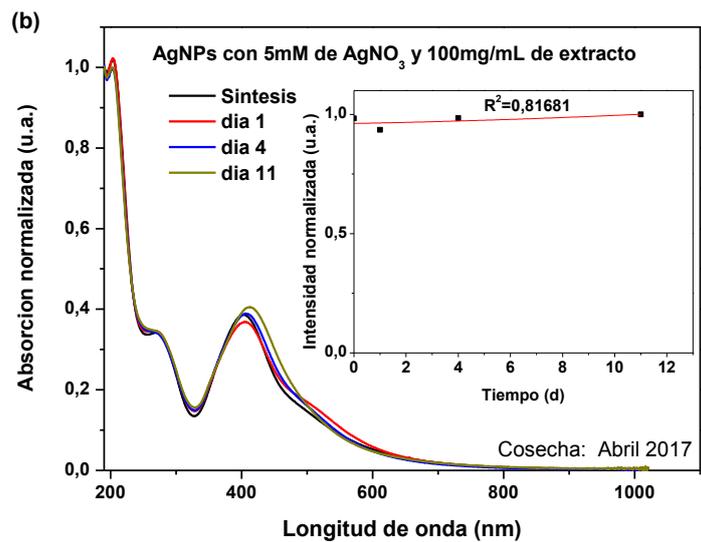
Concentración Extracto	Densidad
[mg/mL]	[mg/mL]
80	1,0025
100	1,0027
150	1,0034
175	1,0037
200	1,0040
PEDOT:PSS	1,0036

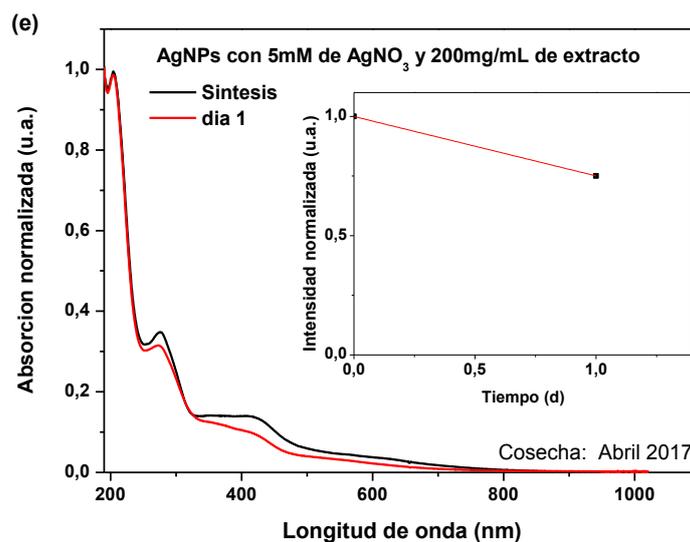
Partiendo de estos resultados, se observa que las concentraciones adecuadas para un buen crecimiento de película fina serían las muestras con 175 mg/mL y 200 mg/mL de *Pelargonium domesticum*, ya que superan la densidad del polímero orgánico PEDOT:PSS, valor utilizado como referencia, debido a que este polímero es usado comúnmente para el crecimiento de películas finas (Ossila, 2018; Suzhou Yacoo Science, 2018).

Como no se puede llegar a establecer que muestra es la adecuada para obtener una buena película fina con características deseadas para la fabricación de celdas solares, mediante los análisis obtenidos con los espectros de absorción y densidad cuando se está variando la concentración de *Pelargonium domesticum*; se procedió a estudiar la estabilidad de cada muestra en el tiempo.

En las Figura 19 se muestra las curvas de absorción de las soluciones con 5mM de  $\text{AgNO}_3$  y diferentes concentraciones de *Pelargonium domesticum* 19a) 80 mg/mL, 19b) 100 mg/mL, 19c) 150 mg/mL, 19d) 175 mg/mL y 19e) 200 mg/mL. En el interior de cada figura se muestra su respectiva curva de estabilidad.







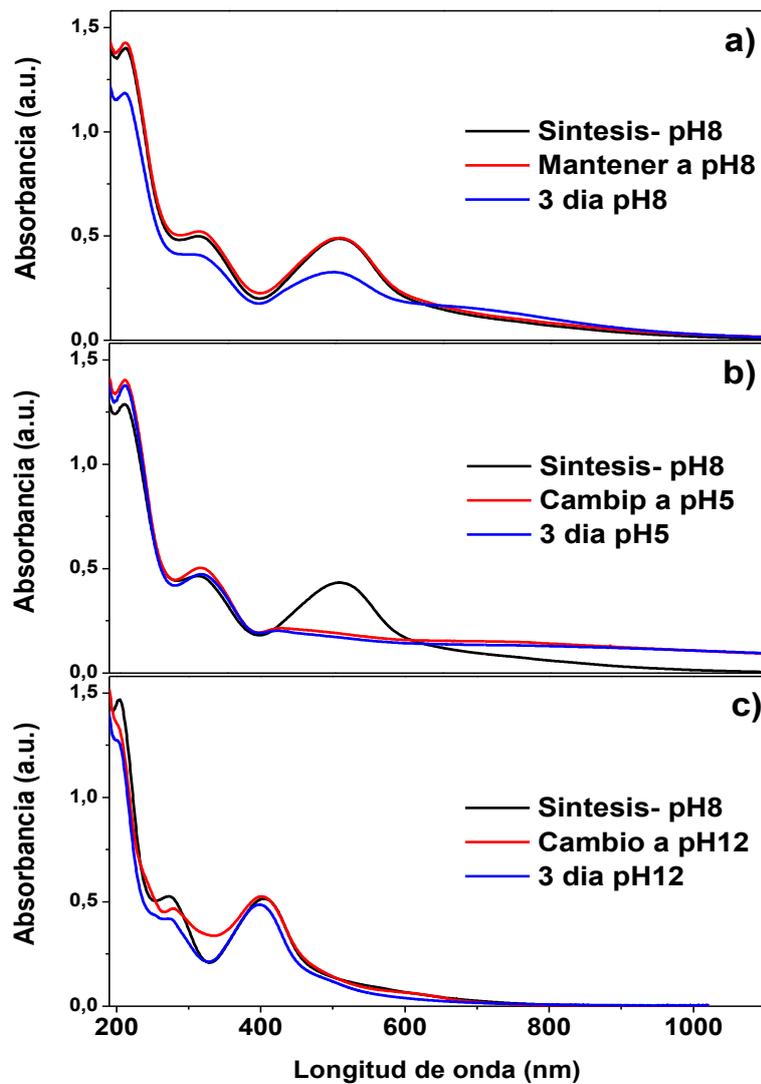
**Figura 19.** Espectros de absorción de las soluciones con 5mM de  $\text{AgNO}_3$  y diferentes concentraciones de *Pelargonium domesticum*, y sus curvas de estabilidad.

Estos resultados muestran que las soluciones con mayor concentración de *Pelargonium domesticum* no son las adecuadas ya que registran una baja estabilidad en el tiempo. La solución con 5 mM de  $\text{AgNO}_3$  y concentración de 150 mg/mL de *Pelargonium domesticum* presentó una densidad buena, cuyo valor es 1,0034 mg/mL (Tabla 1), la cual es aproximadamente la adecuada para el crecimiento de películas, pero su estabilidad no es la adecuada. Para incrementar la estabilidad en el tiempo de esta muestra se procedió a variar el pH de la solución como indican en la literatura (Kumar, Angulo, Smita, Cumbal, & Debut, 2015; Velgosova, Čižmarová, Málek, & Kavuličova, 2017).

#### 4.1.4. Mejoramiento de la estabilidad.

Se determinó que el pH original de la muestra sintetizada con nitrato de plata de 5mM y 150mg/mL de *Pelargonium domesticum* es de 8.

En la Figura 20 se observa los espectros de absorción de la muestra a pH 8 (Figura 20a), pH 5 (Figura 20b) y pH 12 (Figura 20c).



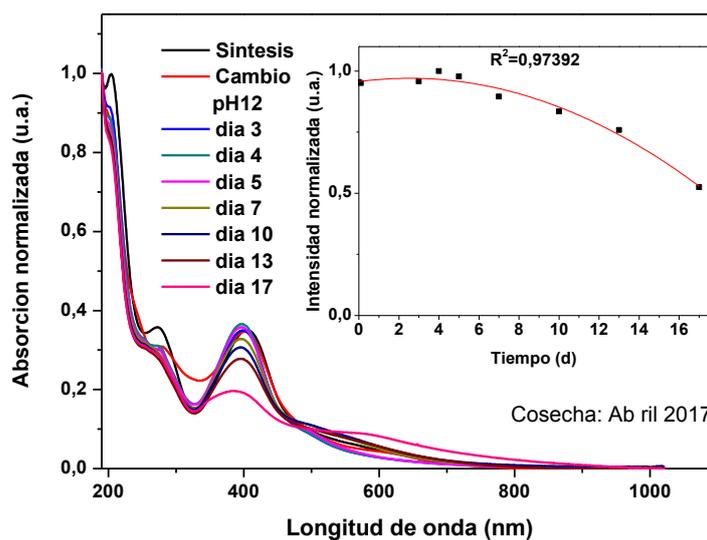
**Figura 20.** Espectros de absorción de las AgNPs con diferentes ph: a) pH8, b) pH5, c) pH12 y tiempo.

Los resultados muestran que la solución con mayor pH mantiene su absorción hasta el tercer día en que se analizaron todas las muestras, su densidad es de 1.0048 mg/mL (Tabla 2), por lo que al variar el pH no disminuyó este valor.

**Tabla 2.***Densidad de las soluciones después del cambio de pH.*

pH	Densidad [mg/mL]
12	1,0048
8	1,0034
5	1,0037

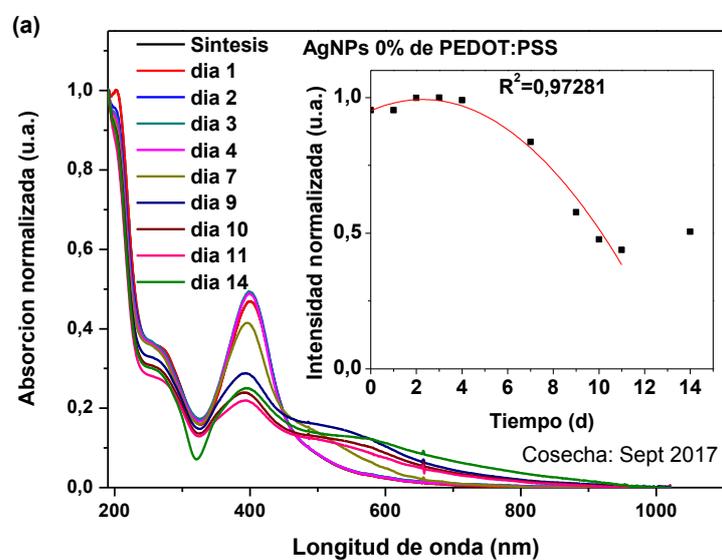
Como en el estudio anterior fue realizado para tres días de estabilidad de la solución, se procedió a analizar la muestra para un número mayor de días como se observa en la Figura 21.

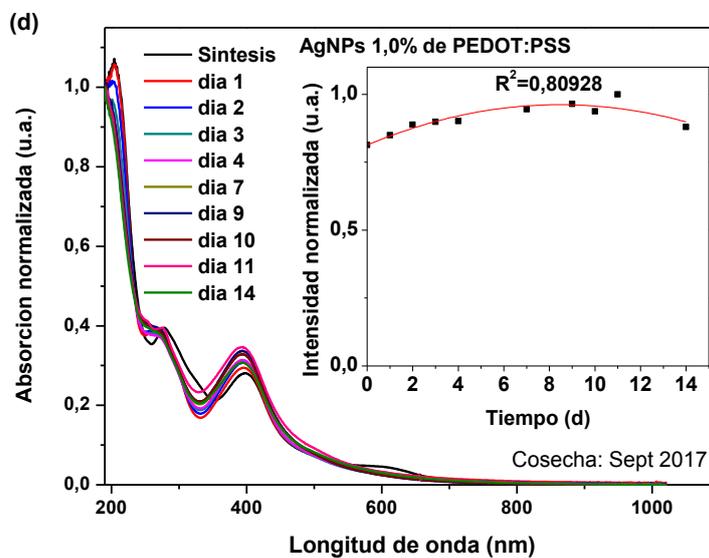
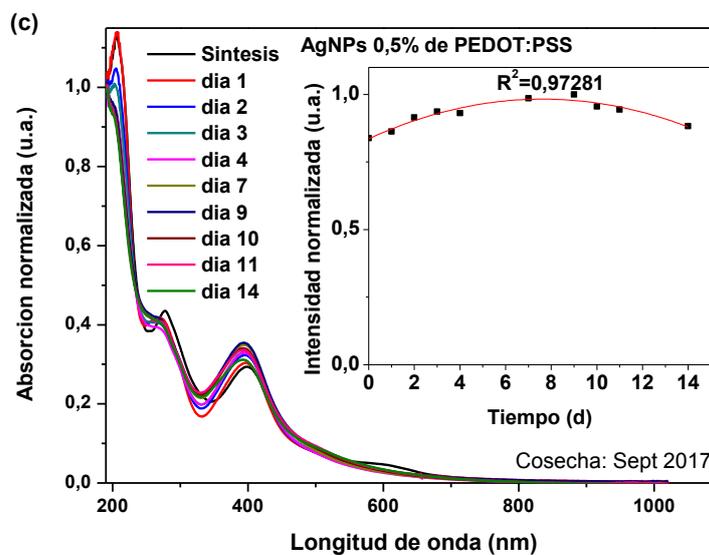
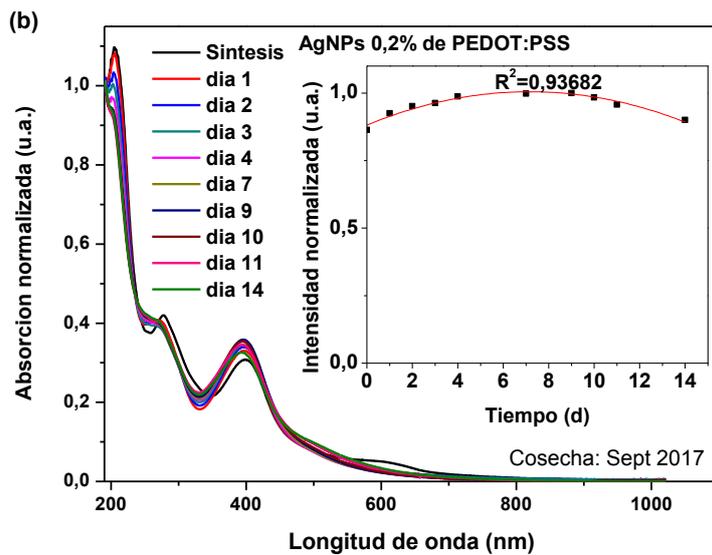
**Figura 21.** Espectros de absorción de las AgNPs con pH 12 y su curva de estabilidad.

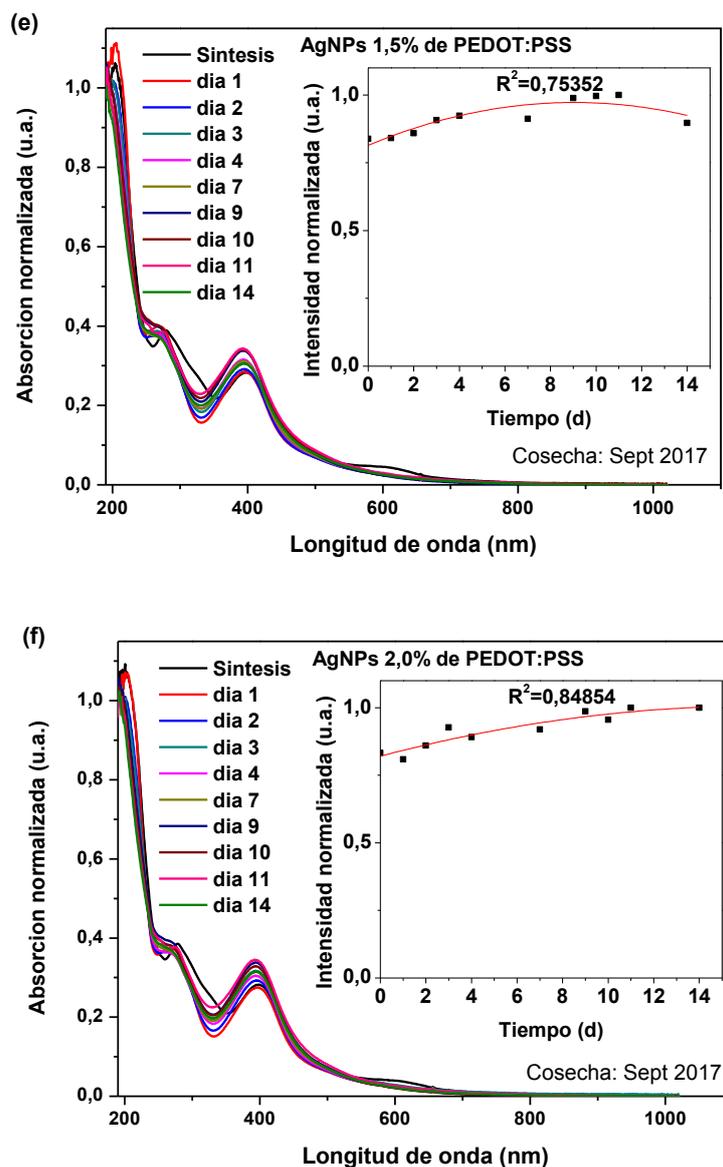
Los resultados muestran que para el séptimo día las AgNPs con pH 12, comienzan a aglomerarse y a decaer su espectro de absorción con una tendencia polinomial de segundo orden ( $R^2=0.97392$ ).

Para incrementar la estabilidad sin generar aglomeraciones entre las NPs y mantener la densidad de la solución, se procedió a utilizar un agente estabilizante polimérico (PEDOT:PSS) con diferentes concentraciones.

Los espectros de absorción de las soluciones con pH 12 y diferentes concentraciones de PEDOT:PSS se muestran en las Figura 22a) 0 %, 22b) 0.2 %, 22c) 0.5 %, 22d) 1.0 %, 22e) 1.5 % y 22f) 2.0 %. Dentro de cada Figura se encuentran sus curvas de estabilidad con su respectivo  $R^2$  (curvas de decaimiento polinomial de segundo orden).







**Figura 22.** Espectros de absorción de las AgNPs con diferentes concentraciones de PEDOT: PSS y sus curvas de estabilidad en el tiempo.

Los resultados muestran que al incrementar el PEDOT:PSS la estabilidad de la solución mejora. En el caso de la solución con 2.0 % (Figura 22f), se observa que todavía se encuentra en un proceso de incremento de la intensidad de absorción de las AgNPs en los 14 días de estudio. La densidad de estas muestras fue registrada en la Tabla 3. Se observa que al

incrementar el PEDOT:PSS en la solución como agente estabilizante, no se ve afectada en su densidad, al contrario se ve incrementada, dando mayores posibilidades de obtener una buen crecimiento de películas finas.

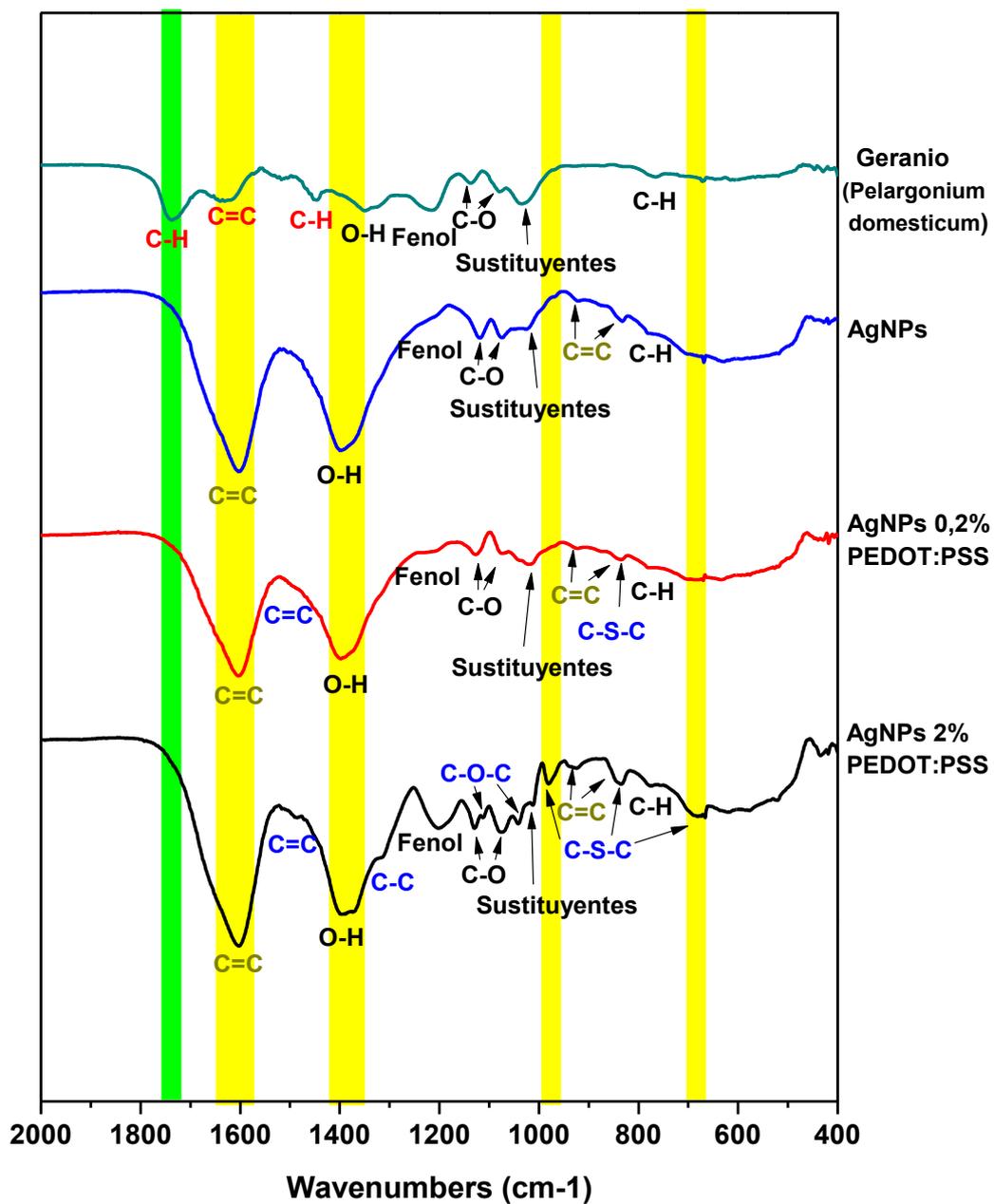
**Tabla 3.**

*Densidad de las NPs con diferentes concentraciones de PEDOT:PSS*

<b>PEDOT:PSS</b>	<b>Densidad</b>
<b>[%]</b>	<b>[mg/mL]</b>
0,0	1,0048
0,2	1,0048
0,5	1,0049
1,0	1,0050
1,5	1,0050
2,0	1,0051

#### **4.1.5. Caracterización por espectrofotometría de Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FTIR).**

Se realizó análisis del FTIR del extracto de *Pelargonium domesticum*, y de soluciones de AgNPs sin y con PEDOT:PSS (0.2 % y 2.0 %) ver Figura 23. Las bandas de absorción de niveles vibracionales de las moléculas obtenidos de cada muestra se describen en la Tabla 4.



**Figura 23.** Espectros FTIR de *Pelargonium domesticum*, AgNPs con y sin PEDOT:PSS.

**Tabla 4.**

*Bandas de absorción de los niveles de vibraciones de las moléculas de Pelargonium domesticum, y de las AgNPs con y sin PEDOT:PSS.*

<b>Bandas obtenidas</b>					
<b>Extracto</b>	<b>AgNPs</b>	<b>AgNPs con PEDOT:PSS</b>		<b>Referencia</b>	<b>Enlace molecular</b>
		<b>0.2 %</b>	<b>2.0 %</b>		
1735				2000-1650 (Merck, 2018)	<b>C-H</b> Compuesto aromático
1633				1650-1600 (Merck, 2018)	<b>C=C</b> Estiramiento
	1602	1605	1605	1620-1610 (Merck, 2018)	<b>C=C</b> Cetona- $\alpha,\beta$ insaturada
		1514	1513	1515 (Zhao, Jamal, Zhang, Wang, & Abdiryim, 2014)	<b>C=C</b> Estiramiento asimétrico (PEDOT:PSS)
1447				1480-1460 (Madrid, 2017).	<b>C-H</b> Anillo aromático
1348	1392	1400	1398	1390-1310 (Merck, 2018)	<b>O-H</b> Fenol
			1310	1315 (Zhao, Jamal, Zhang, Wang, & Abdiryim, 2014)	<b>C-C</b> Estiramiento entre anillos (PEDOT:PSS aparece por su mayor concentración )
1215	1212	1208	1199	1250-1150 (Madrid, 2017).	<b>Fenol</b>
1139	1119	1128	1128	1205-1124 (Merck, 2018)	<b>C-O</b>
			1113	1138 (Zhao, Jamal, Zhang, Wang, & Abdiryim, 2014)	Vibración de flexión <b>C-O-C</b> en grupo etilendioxi (PEDOT: PSS aparece por su mayor concentración)
1081	1073	1073	1076	1085-1050 (Merck, 2018)	<b>C-O</b>
			1044	1048 (Zhao, Jamal, Zhang, Wang, & Abdiryim, 2014)	Vibración de flexión <b>C-O-C</b> en grupo etilendioxi (PEDOT: PSS aparece por su mayor concentración)

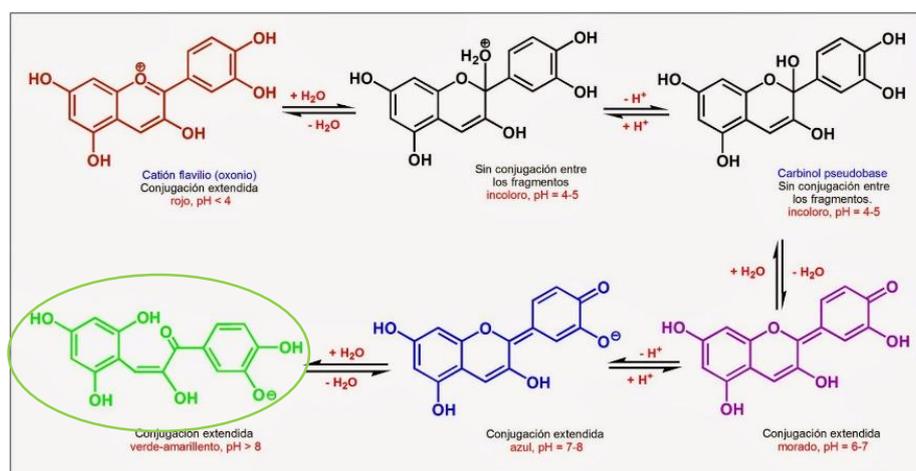
1032	1022	1016	1016	1070-1000 (Madrid, 2017).	<b>Sustituyentes en 1:2 y 1:3</b>
			977	972 (Zhao, Jamal, Zhang, Wang, & Abdiryim, 2014)	Vibraciones de estiramiento del anillo de tiofeno de unión <b>C-S-C</b> (PEDOT:PSS aparece por su mayor concentración)
	921	921	924	915-905 (Merck, 2018)	<b>C=C</b> Alqueno monosustituido
				915 (Zhao, Jamal, Zhang, Wang, & Abdiryim, 2014)	Vibraciones de estiramiento del anillo de tiofeno de unión <b>C-S-C</b> (PEDOT:PSS)
	831	836	834	840-790 (Merck, 2018)	<b>C=C</b> Alqueno trisustituido
				832 (Zhao, Jamal, Zhang, Wang, & Abdiryim, 2014)	Vibraciones de estiramiento del anillo de tiofeno de unión <b>C-S-C</b> (PEDOT:PSS)
769	779	782	772	780 ± 20 (Merck, 2018)	<b>C-H</b>
			680	674 (Zhao, Jamal, Zhang, Wang, & Abdiryim, 2014)	Vibraciones de estiramiento del anillo de tiofeno de unión <b>C-S-C</b> (PEDOT:PSS aparece por su mayor concentración)

Los resultados muestran que las bandas características obtenidas de C-H, sustituyentes, C-O, fenol y OH son comunes para las 4 muestras estudiadas, lo que indica la presencia de antocianos como pelargonidina, malvidina, cianidina y peonidica (Madrid, 2017).

Cada una de las bandas particulares en un número de onda puede moverse dependiendo de otros factores químicos y de matriz, así como en la forma en la que se introduce la energía incidente, debido a esto el espectro debe analizarse como un sistema completo (RTI , 2015).

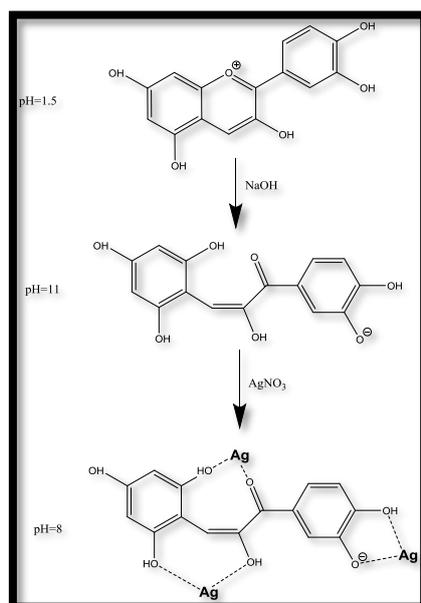
La presencia de metales como la plata junto con las antocianinas genera nuevos enlaces químicos, por lo que existen modificaciones en las bandas características entre los 964 y 3184  $\text{cm}^{-1}$  (Kishimoto, Da-Silva, Mortari, Platcheck, & Cielo, 2013). Estas diferencias se observan en las muestras de AgNPs con y sin PEDOT: PSS, donde aparecen nuevas bandas en 830 y 920  $\text{cm}^{-1}$ . Además, existe un incremento en la intensidad de la banda presente a los 1600 $\text{cm}^{-1}$ .

En la Figura 24 se puede ver las transformaciones que se dan en la molécula de cianidina cuando se varia el pH, lo que implica que al realizar el FTIR a diferentes pH, pueden existir diferencias en las bandas resultantes debido a que la molécula no tiene la misma estructura (RTI , 2015).



**Figura 24.** Transformaciones moleculares en función del pH para la cianidina.

Fuente: (Espino, 2014).



**Figura 25.** Cambios estructurales de la molécula de cianidina cuando se sintetiza AgNPs.

Por lo tanto, las diferencias observadas se pueden deber a que el extracto de *Pelargonium domesticum* caracterizado tenía un pH de alrededor de 1.5, mientras que en la síntesis de AgNPs se trabajó a pH 11 y para mejorar la estabilidad se incrementó hasta 12 (Figura 25).

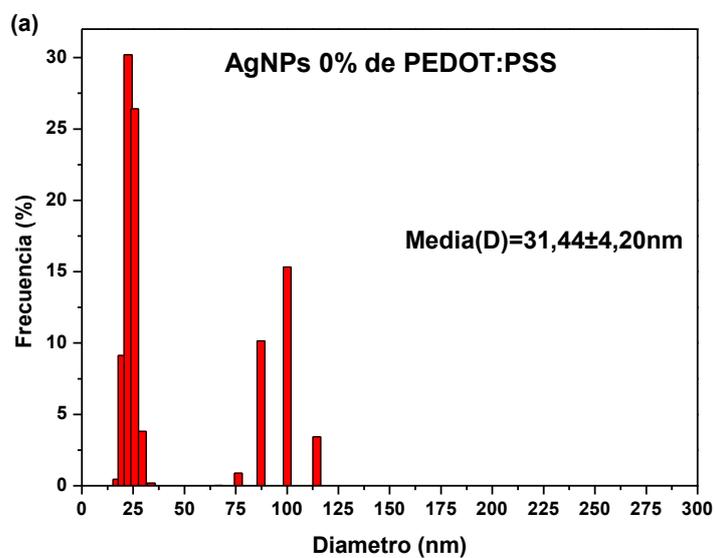
El PEDOT:PSS tienen bandas características de estiramiento asimétrico C=C en  $1515\text{cm}^{-1}$ , estiramiento entre anillos C-C en  $1315\text{ cm}^{-1}$ , vibraciones de flexión C-O-C en el grupo etilendioxi a los  $1187,1138,1083$  y  $1048\text{ cm}^{-1}$ , y vibraciones de estiramiento del anillo de tiofeno de unión C-S-C a los  $972, 915, 832$  y  $674\text{ cm}^{-1}$  (Zhao, Jamal, Zhang, Wang, & Abdiryim, 2014).

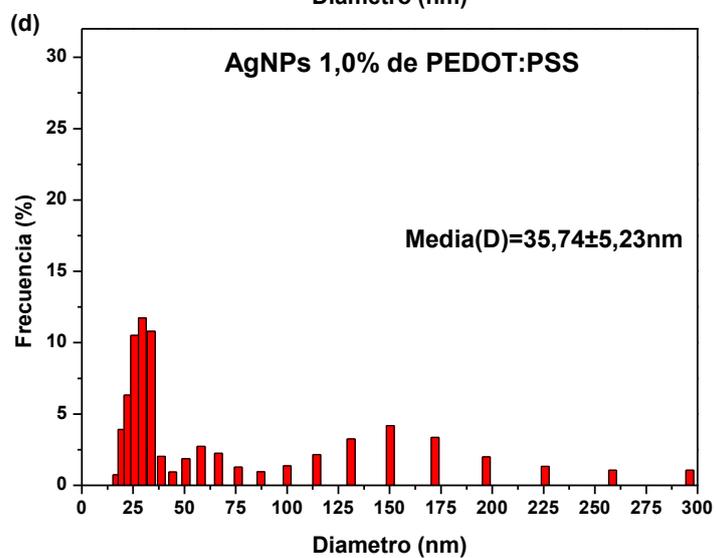
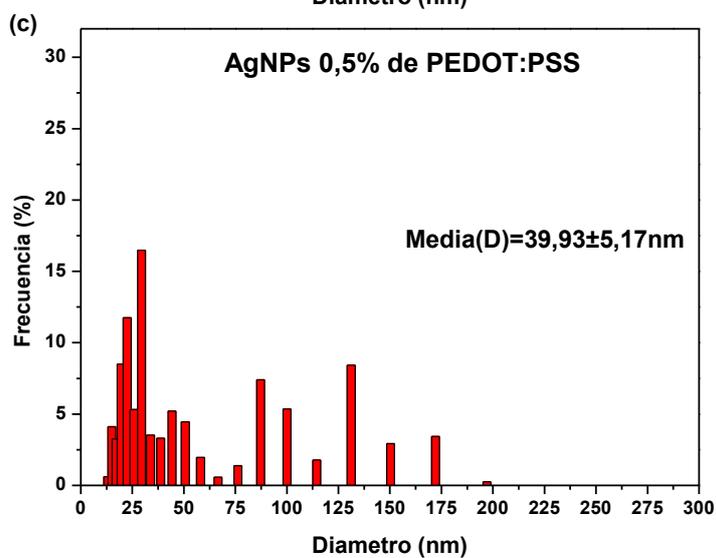
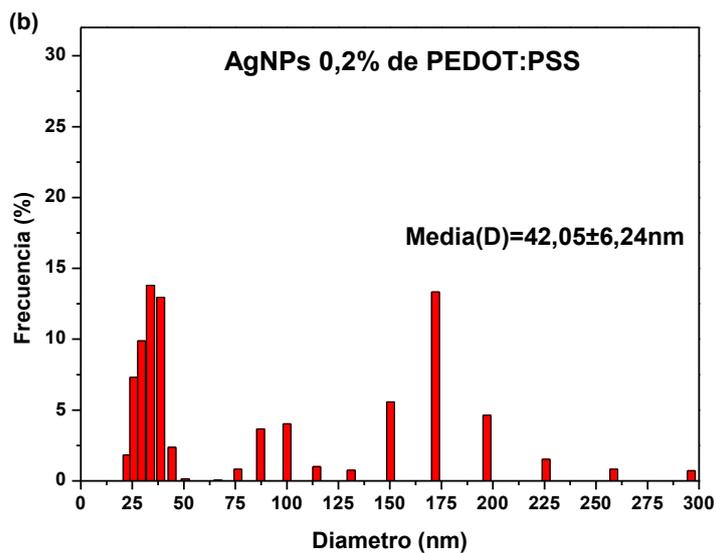
En las muestras con PEDOT: PSS se observaron cambios en el espectro en comparación con la muestra de AgNPs sin el polímero (Figura 23). Se puede ver que el apareamiento de bandas características del PEDOT: PSS en la concentración de 0.2 %, mientras que estos se vuelven más notorios al aumentar la concentración a 2.0 %. Sin embargo, no se observa la formación de nuevos enlaces; las bandas de PEDOT: PSS se superponen, por lo que se puede

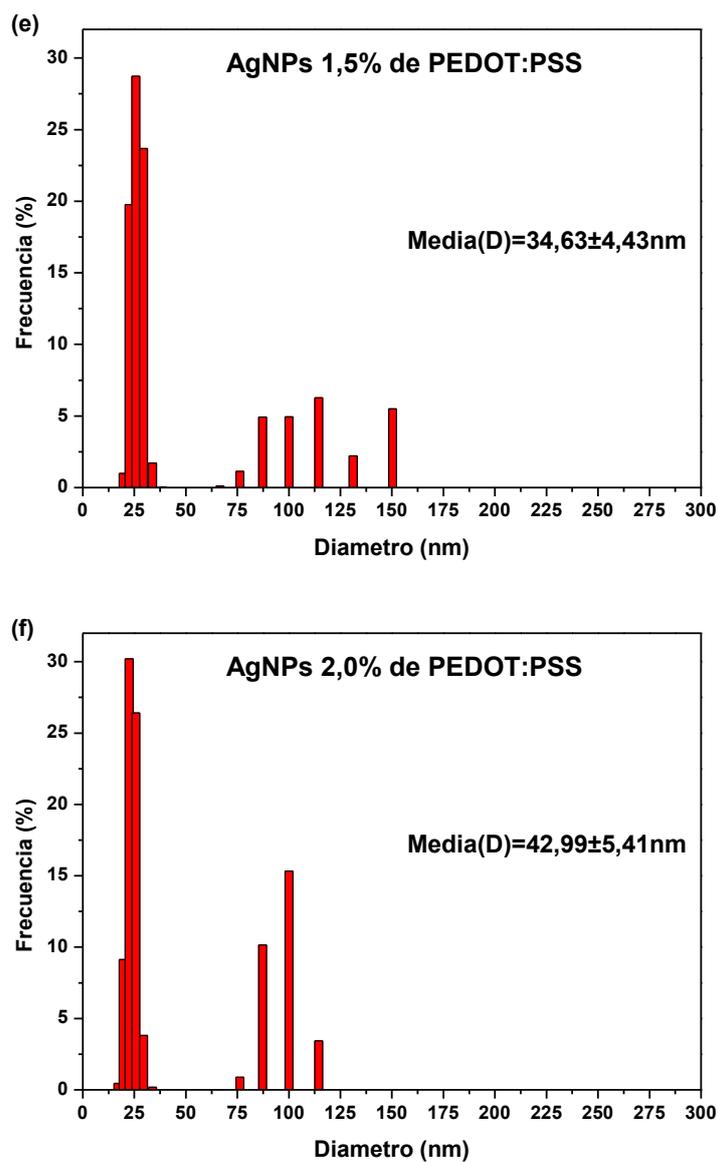
decir que el polímero no reacciona con las AgNPs, solamente las recubre y favorece la estabilidad.

#### 4.1.6. Determinación de tamaño.

La distribución de tamaños obtenida por la técnica DLS de las soluciones con diferentes concentraciones de PEDOT:PSS se muestran en la Figura 26a) 0 %, 23b) 0.2 %, 23c) 0.5 %, 23d) 1.0 %, 23e) 1.5 % y 23f) 2.0 %. Dentro de cada figura se muestra el tamaño promedio.



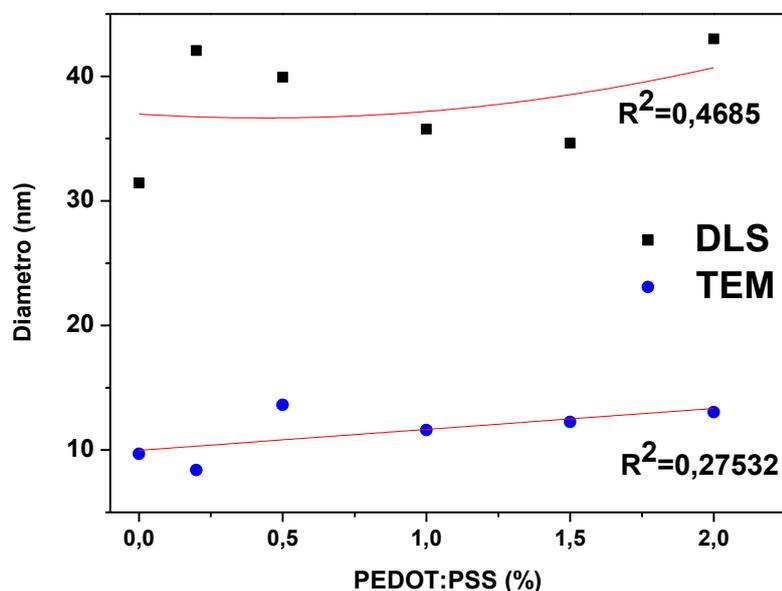




**Figura 26.** Distribución de tamaños obtenida por DLS de muestras con diferentes concentraciones de PEDOT:PSS.

Los resultados muestran que en todas las concentraciones de PEDOT:PSS, las AgNPs con diámetro entre 20 y 25 nm tienen la mayor frecuencia, sin embargo también aparecen partículas mayores a los 100 nm.

El tamaño de las AgNPs también se determinó por medio de TEM y se comparó con los resultados del DLS. En la Figura 27 se muestran las líneas de tendencia con su respectivo  $R^2$  de las dos técnicas, relacionando el diámetro de las NPs con la concentración de PEDOT:PSS.



**Figura 27.** Tamaño de AgNPs en función de la concentración de PEDOT:PSS, mediante las técnicas de DLS y TEM.

Con estos resultados se observa que en las dos técnicas el tamaño de AgNPs incrementa cuando se coloca el agente estabilizante. Esto se debe a que el polímero recubre a las NPs evitando su interacción, incrementando con ello su tamaño total de y la distancia entre ellas (Ardani, y otros, 2017).

Además, se observa que las dimensiones de las AgNPs obtenidas mediante la técnica del TEM son de un tamaño promedio casi 3 veces menor a los tamaños obtenidos por DLS. Esta diferencia entre técnicas se ha reportado en la literatura (Kumar, Smita, Cumbal, & Debut, 2014; Madrid, 2017; Barrera, Guerrero, Debut, & Santa-Cruz, 2018), efecto que se puede dar por la polidiversidad de las NPs, y que no se puede observar claramente en imágenes TEM

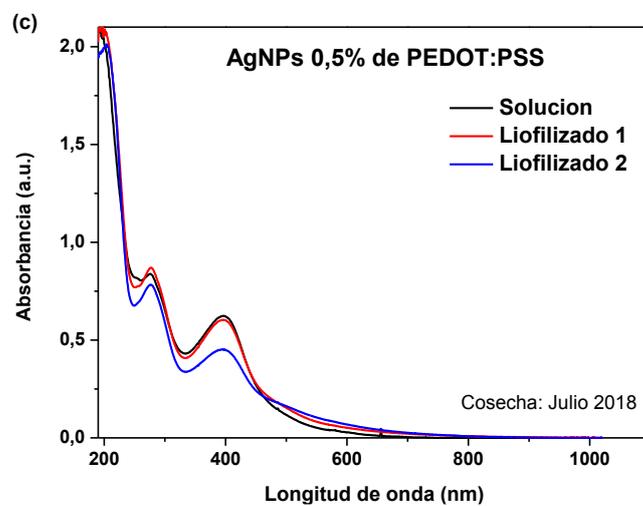
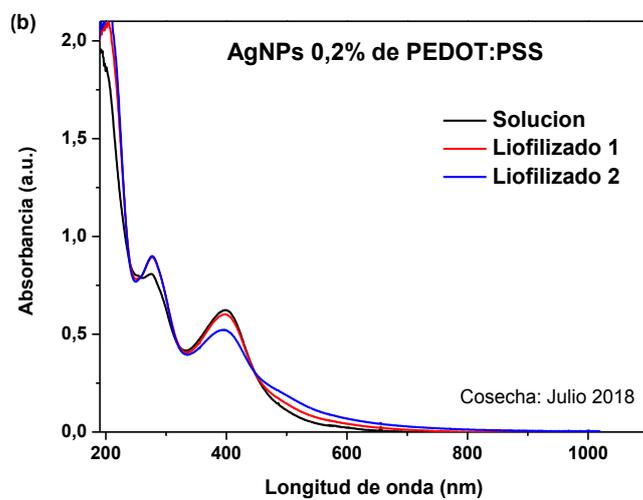
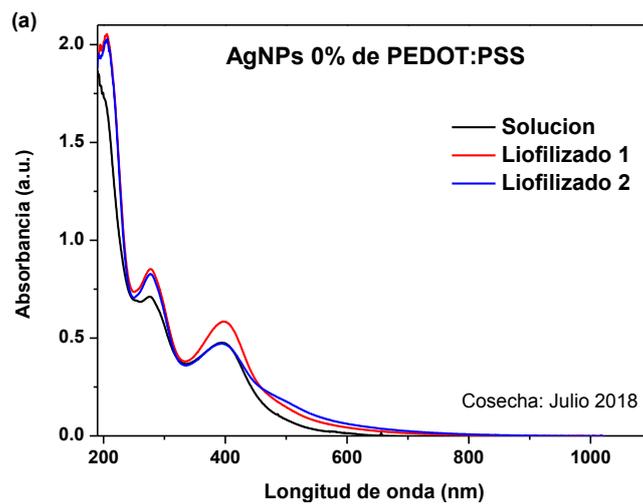
porque la preparación de la muestra requiere una cantidad limitada de solución coloidal y puede que esta no sea representativa. Además, en la técnica DLS la luz se dispersa en varias direcciones porque las NPs no están estáticas y sus posiciones relativas varían constantemente, haciendo que la medición de tamaño se altere (Pimentel & Martín-Martínez, 2014; Kumar, Angulo, Smita, Cumbal, & Debut, 2015).

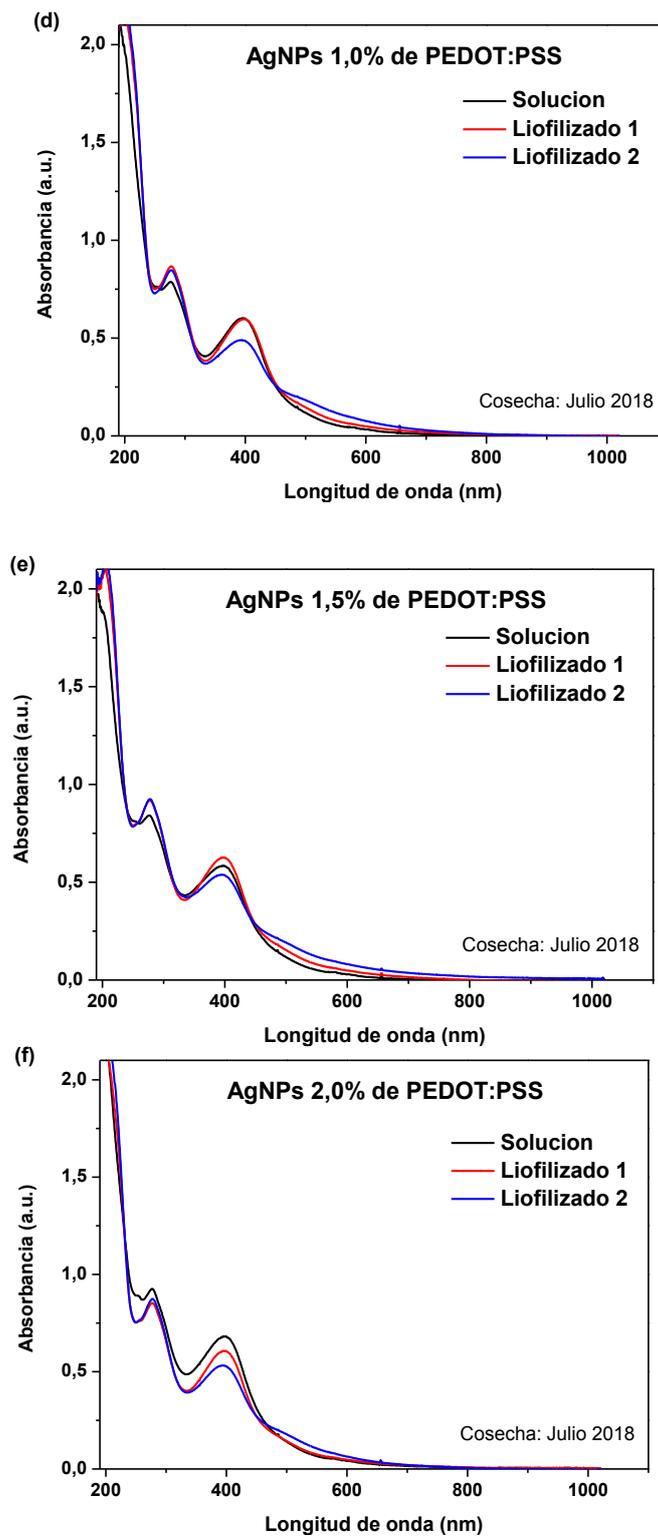
Tomando en cuenta los resultados se puede ver que la concentración de 2.0 % de PEDOT:PSS es la mejor, ya que permite que las AgNPs sean más estables. Además, se observa que en la distribución de tamaños determinada por DLS se obtiene más NPs menores a 100 nm. Sin embargo, el tamaño promedio determinado por DLS aumento en cerca de 10 nm al tamaño de la muestra sin PEDOT:PSS, mientras que por TEM se observó que esta diferencia era de 4 nm.

Para facilitar el transporte y conservación de las muestras se procedió a liofilizar las muestras y se estudió su estabilidad comparándolas con las muestras en solución

#### ***4.1.7. Comparación de NPs liofilizadas y NPs conservadas en solución.***

Los espectros de absorción UV-VIS de las muestras en solución y liofilizadas con diferentes concentraciones de PEDOT:PSS se muestran en la Figura 28a) 0 %, 28b) 0.2 %, 28c) 0.5 %, 28d) 1.0 %, 28e) 1.5 %, 28f) 2.0 %. El liofilizado 1 corresponde a la muestra que se resuspendió inmediatamente al terminar la liofilización, mientras que el liofilizado 2 corresponde a la muestra que se resuspendió 7 días después de que fue liofilizada.

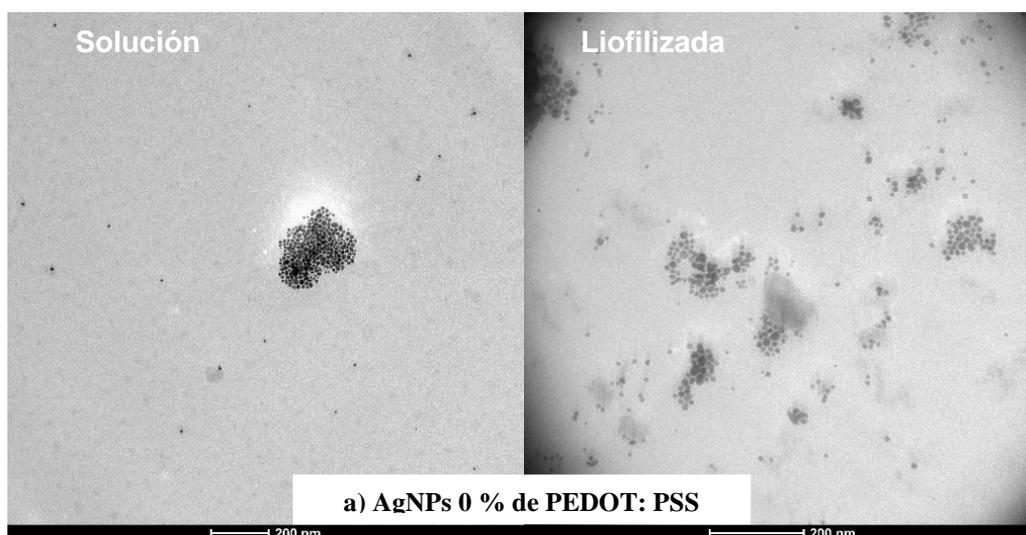


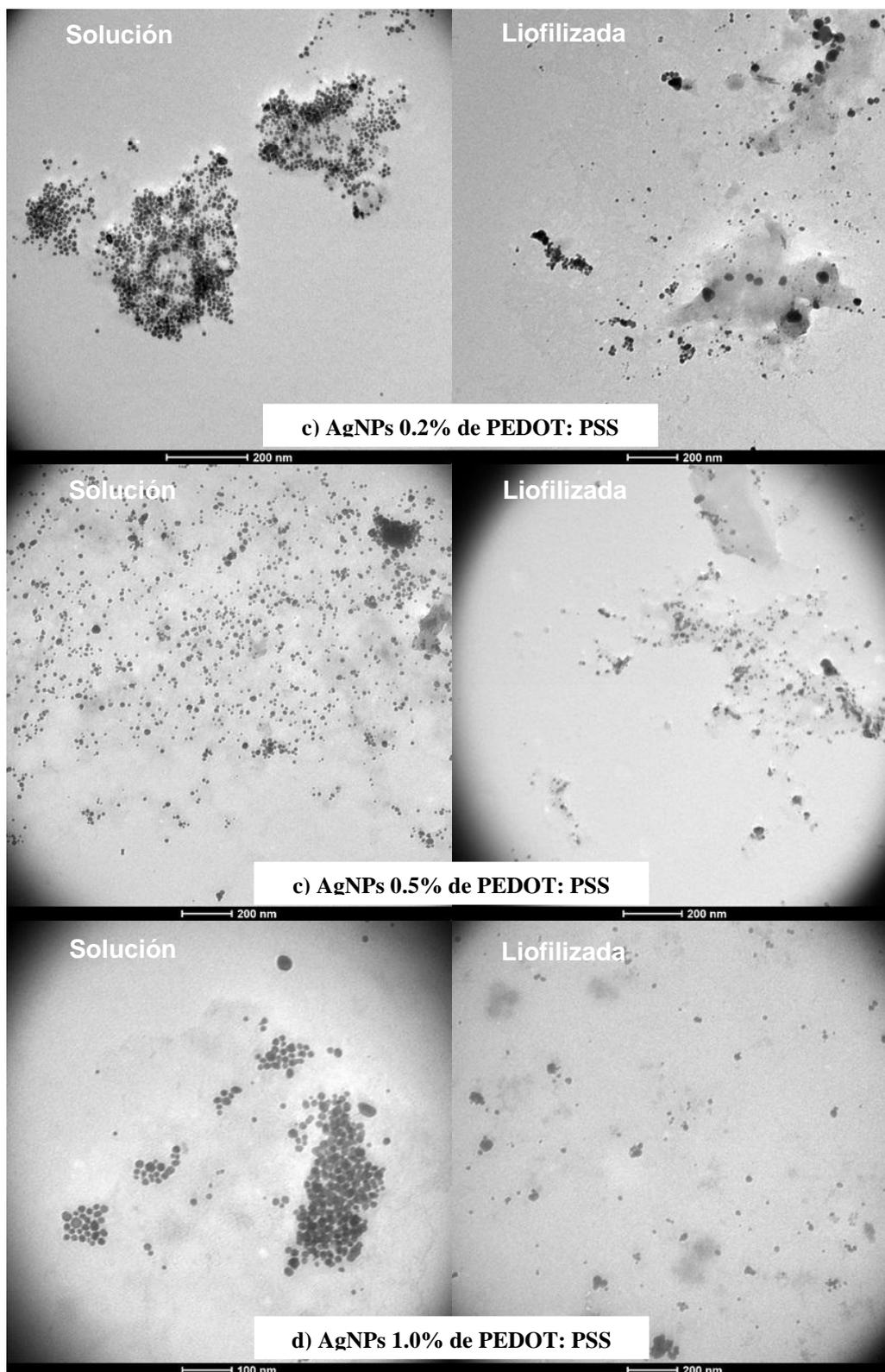


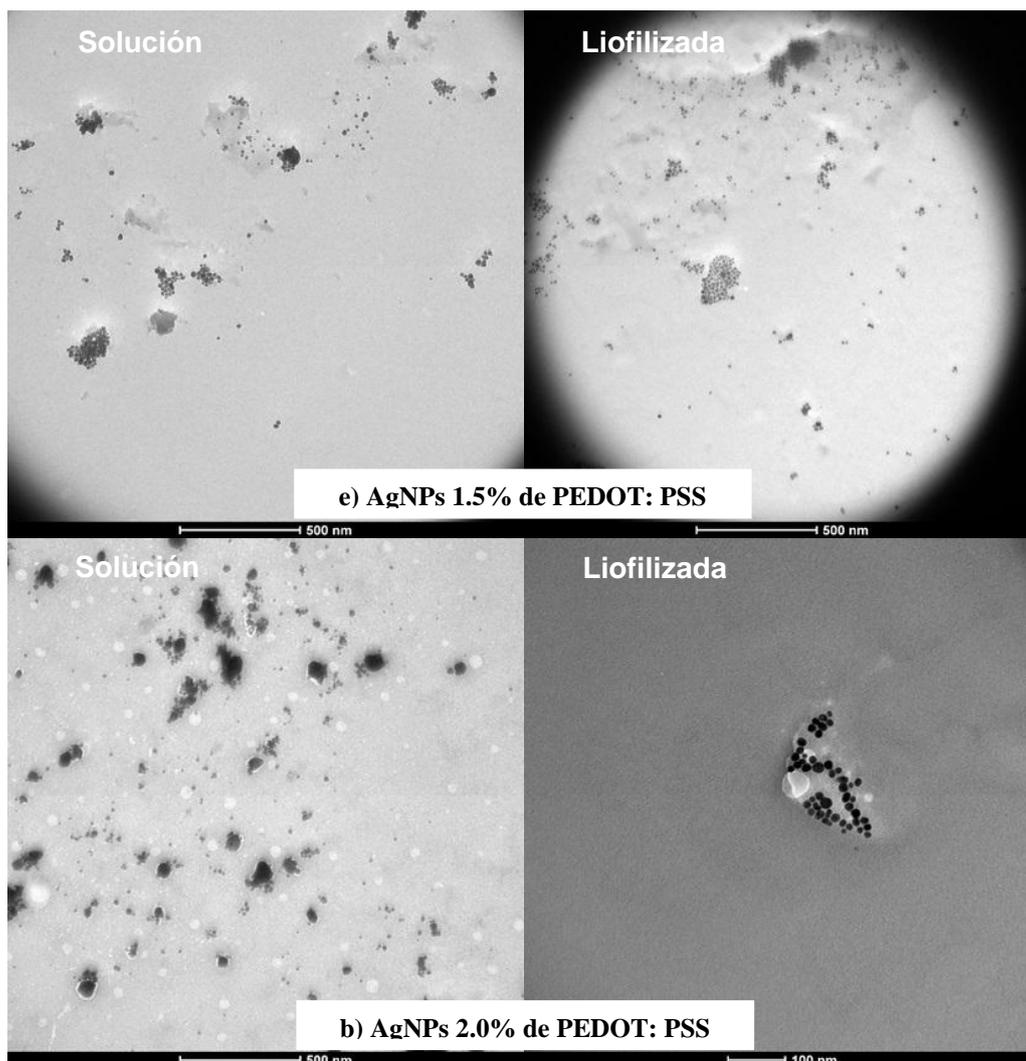
**Figura 28.** Espectro UV-VIS de AgNPs con diferentes concentraciones de PEDOT: PSS de las muestras en solución y liofilizadas.

Con estos resultados se pudo ver que al resuspender la muestra inmediatamente después de ser liofilizada se obtiene un espectro de absorción con mayor intensidad que la muestra en solución cuando las AgNPs no tienen PEDOT:PSS, mientras que para las muestras que tenían el polímero, la intensidad del pico es similar a la muestra mantenida en solución. Además, existe diferencias en el espectro en la longitud de onda de 500 nm, este cambio fue más notorio en las muestras que fueron resuspendidas 7 días después de la liofilización, donde también se observó una disminución de la intensidad del pico de absorción característico de las AgNPs, en las muestras con PEDOT: PSS. Estos cambios de espectro se pueden dar por un cambio en la forma o tamaño de las NPs, por lo que se determinó el tamaño y morfología usando micrografías obtenidas en el TEM.

Las imágenes TEM obtenidas de las muestras en solución y liofilizadas con diferentes concentraciones de PEDOT: PSS se muestran en la Figura 29a) 0 %, 29b) 0.2 %, 29c) 0.5 %, 29d) 1.0 %, 29e) 1.5 %, 29f) 2.0 %.





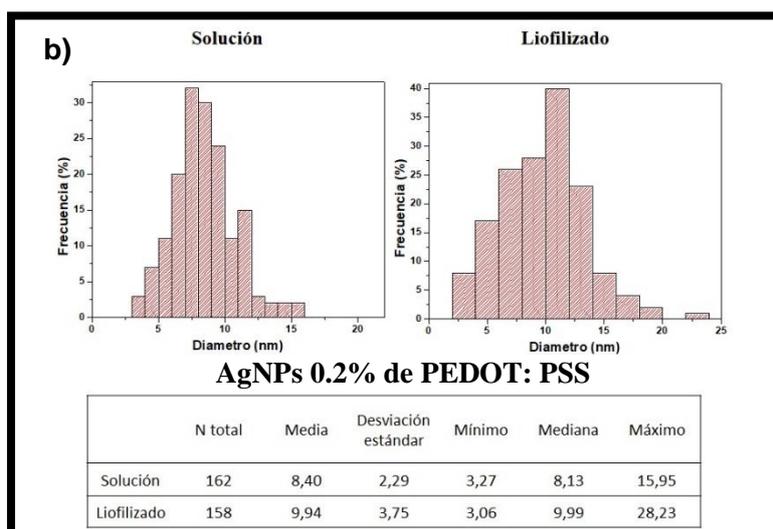
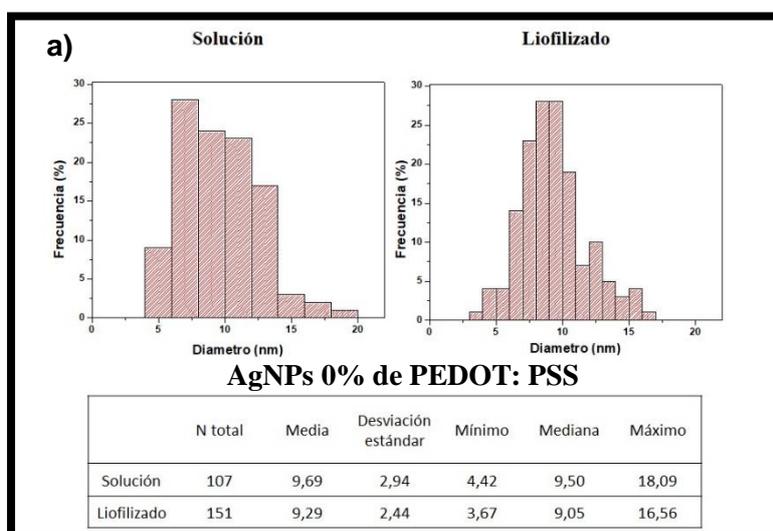


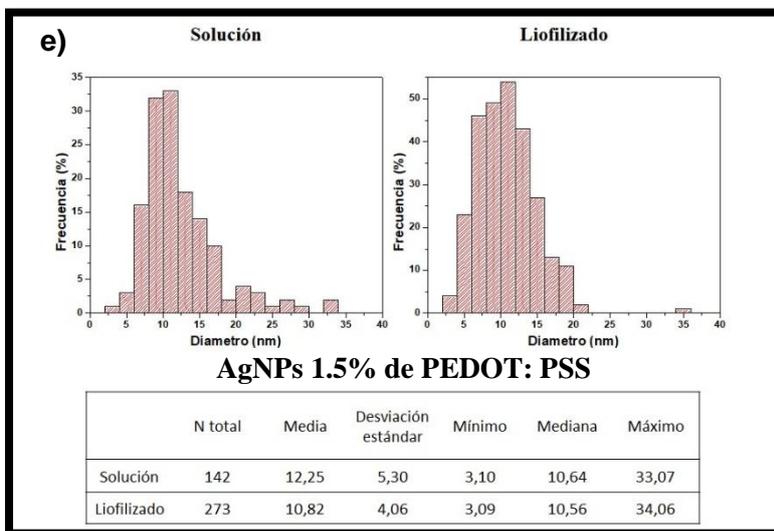
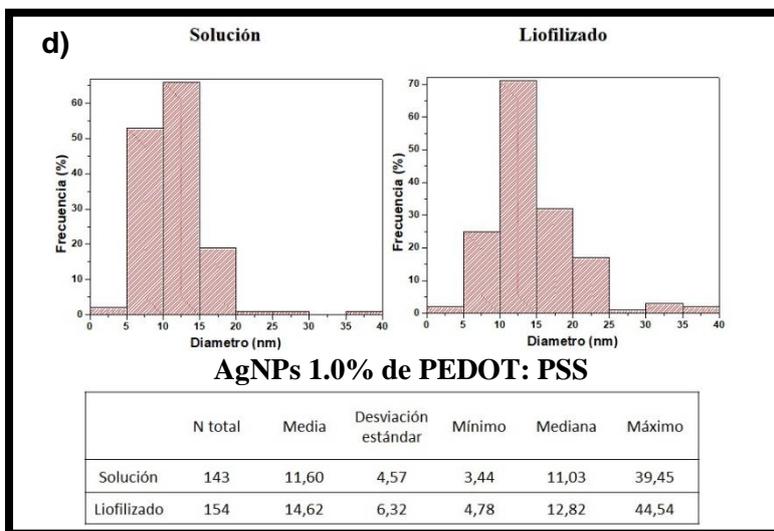
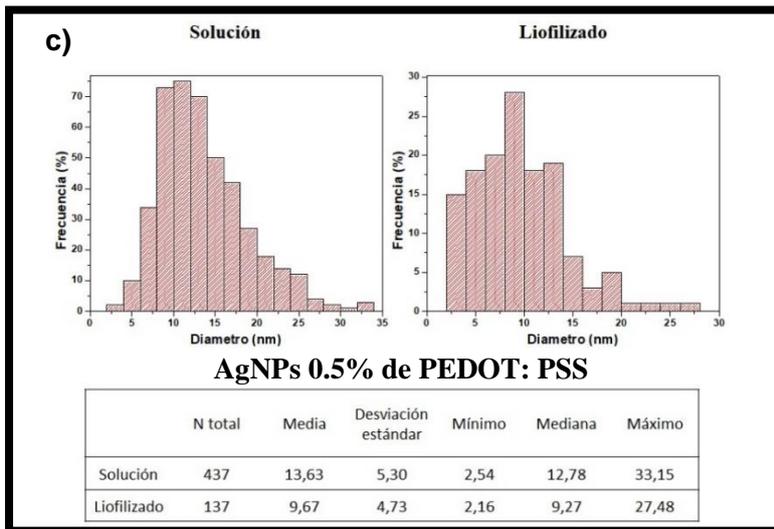
**Figura 29.** Micrografías de TEM de las AgNPs con diferentes concentraciones de PEDOT: PSS mantenidas en solución y liofilizadas.

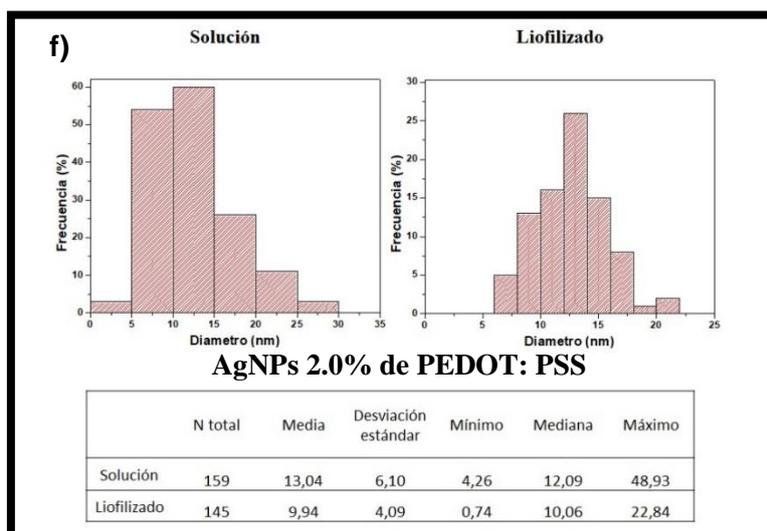
Con las imágenes TEM se pudo observar que las AgNPs con y sin PEDOT:PSS presentan una forma esférica. Se puede ver aglomerados en todas las concentraciones del polímero, pero también existen NPs dispersas. Además, se apreció una disminución de la cantidad de AgNPs en las muestras liofilizadas y algunas NPs de mayor tamaño.

El tamaño promedio de las NPs, utilizando las micrografías del TEM, fueron analizados. Los histogramas de distribución de tamaño se muestran en la Figura 30a) 0 %, 30b) 0.2 %, 30c) 0.5 %, 30d) 1.0 %, 30e) 1.5 %, 30f) 2.0 %. En cada Figura se muestra el número de NPs

analizadas, el promedio, desviación estándar, valores máximos, mínimos y la mediana de las muestras en solución y liofilizadas.

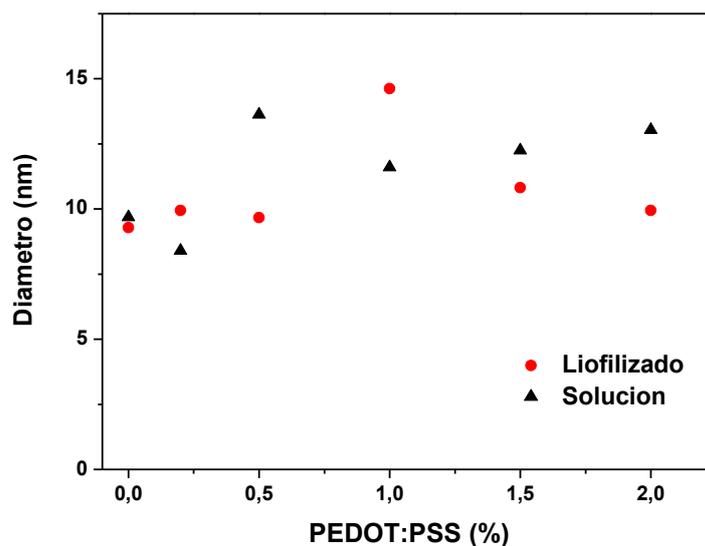






**Figura 30.** Histogramas de los diámetros de AgNPs con diferentes concentraciones de PEDOT: PSS en solución y liofilizadas.

En la Figura 31 se muestra las curvas de diámetro de las AgNPs en solución y liofilizadas en función de la concentración de PEDOT: PSS, estudio obtenido mediante el análisis de las imágenes TEM.



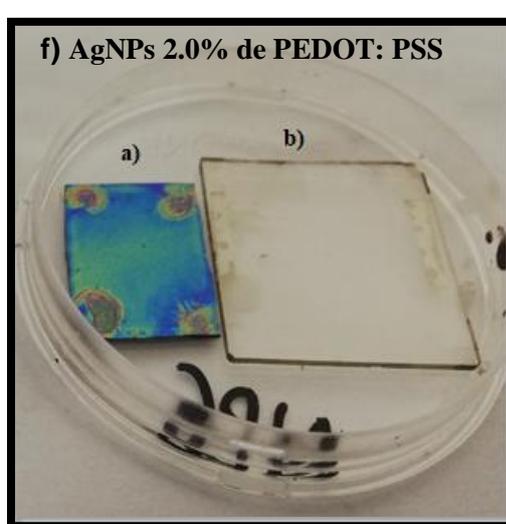
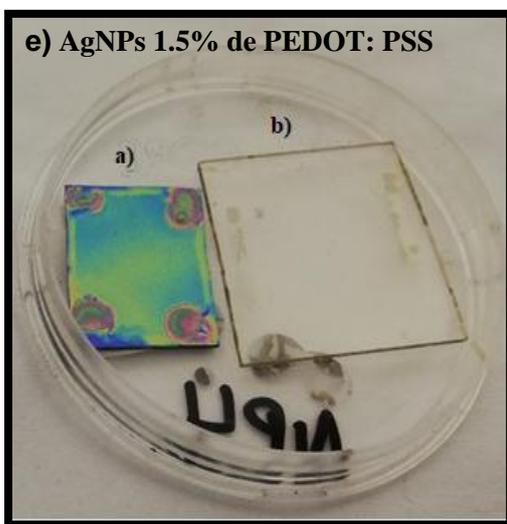
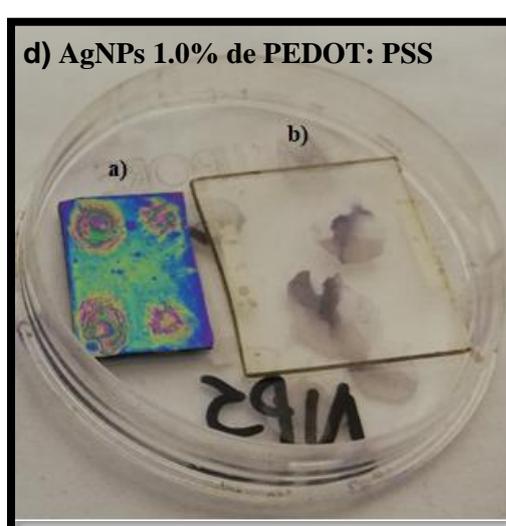
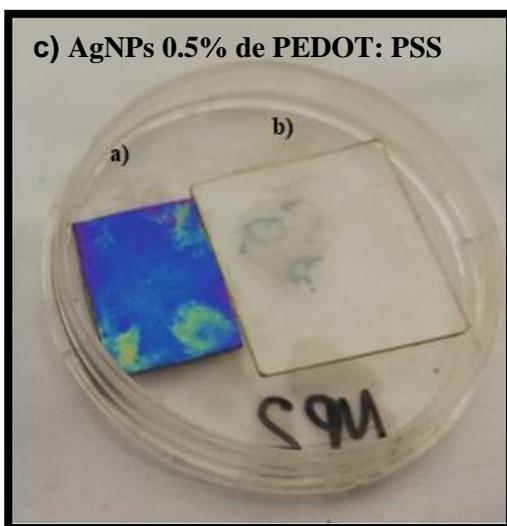
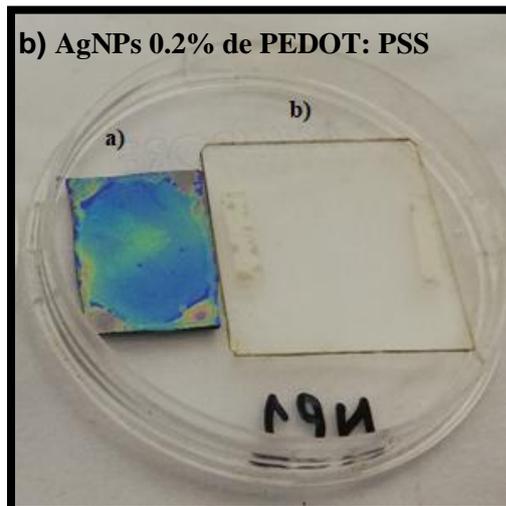
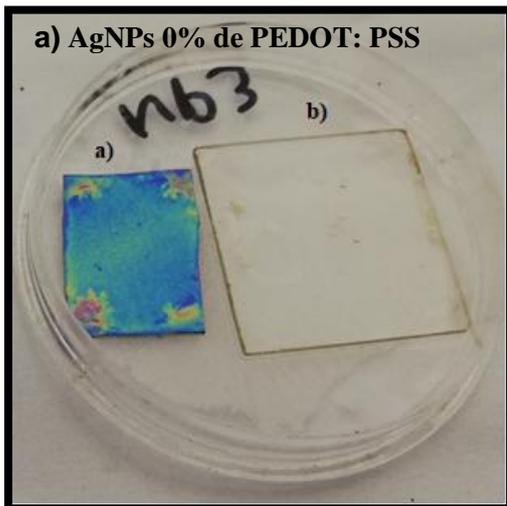
**Figura 31.** Tamaño de AgNPs en función de la concentración de PEDOT:PSS de las muestras en solución y liofilizadas.

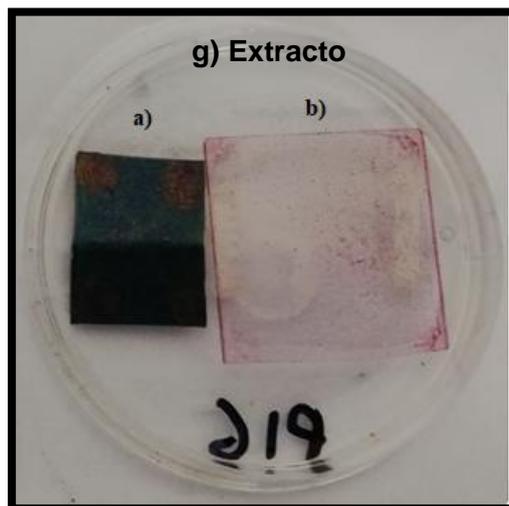
Con los resultados se observa que las muestras de solución y liofilizada con 0 % de PEDOT:PSS mantienen el mismo valor de diámetro. En cambio, cuando se incrementa el valor de PEDOT:PSS se observa una diferencia del tamaño promedio entre las AgNPs. Esto se puede deber a que las muestras que fueron liofilizadas y después resuspendidas no están bien disueltas (Zhang, Liu, Shen, & Gurunathan, 2016). Por lo tanto, es necesario romper aglomerados y romper enlaces que pudieron formarse durante el proceso de liofilización, para esto se pueden utilizar ultrasonido para homogenizar la muestra (Hielscher, 2016; Hielscher – Tecnología de Ultrasonidos, 2018)

Debido a que el tamaño promedio de AgNPs de las muestras está entre el rango de los 8 y 16 nm, todas las muestras se pueden utilizar para el crecimiento de películas finas, ya sea que estén en solución o liofilizadas (Kislov, 2015), ya que los dos protocolos demostraron resultados iguales aproximadamente.

#### ***4.2.Crecimiento y caracterización de películas finas de AgNPs.***

Las películas finas crecidas sobre substratos de óxido de silicio y vidrio con las muestras de AgNPs a diferentes concentraciones de PEDOT: PSS y del extracto, se muestran en la Figura 32a) 0 %, 32b) 0.2 %, 32c) 0.5 %, 32d) 1.0 %, 32e) 1.5 %, 32f) 2.0 % y 32g) extracto de *Pelargonium domesticum*.

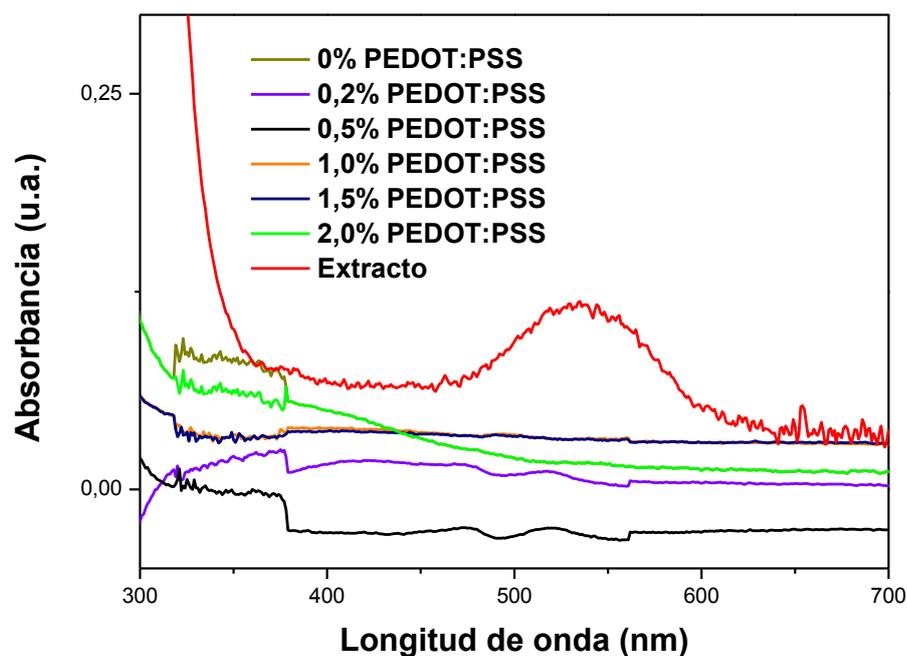




**Figura 32.** Imágenes de las películas finas obtenidas de las muestras con diferentes concentraciones de PEDOT:PSS y del extracto de *Pelargonium domesticum*.

Se pudo ver que se formaron películas finas en el sustrato de vidrio, ya que este se vuelve opaco, en el sustrato de óxido de silicio existe un mejor contraste que permite ver la uniformidad de la película. Se observa que con las muestras de AgNPs y PEDOT: PSS en concentraciones de 1.0 % y 2.0 % se obtienen películas finas uniformes en la parte central del sustrato, mientras que en las demás muestras se observan partículas y diferentes colores, esto es un indicativo de películas con diferente espesor. Sin embargo, al igual que todas las otras muestras, en las esquinas existen manchas por el exceso de material.

En la Figura 33. se observa el espectro de absorción de las diferentes películas finas de las muestras híbridas de AgNPs, y del extracto.



**Figura 33.** Espectro de UV-VIS de películas finas de las muestras de AgNPs y del extracto de *Pelargonium domesticum*.

La banda característica de las AgNPs no se aprecia en el espectro de absorción, esto se debe a que el espesor de las películas finas se encuentra en escala nanométrica, por lo que el efecto plasmónico de las NPs no es observado con esta técnica. Mientras que en la película fina del pigmento natural si se observa la banda de absorción de las antocianinas, manteniendo igual ancho y longitud de onda que la observada en la solución del extracto (Figura 16).

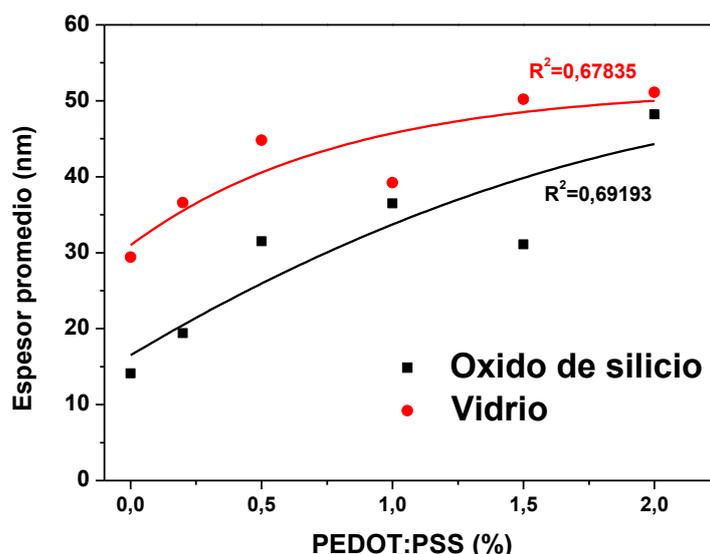
#### 4.2.1. Perfilometría.

Los espesores promedio de las películas finas de las diferentes muestras de extracto y AgNPs, en substratos de óxido de silicio y vidrio, se muestran en la en la Tabla 5.

**Tabla 5.***Espesor promedio de las películas finas obtenidas.*

<b>PEDOT:PSS [%]</b>	<b>Espesor [nm]</b>	
	<b>Óxido de silicio</b>	<b>Vidrio</b>
<b>0</b>	14.10±2.75	29.40±4.72
<b>0,2</b>	19.40±8.99	36.60±18.82
<b>0,5</b>	31.50±15.11	44.80±8.01
<b>1,0</b>	36.50±10.34	39.20±8.10
<b>1,5</b>	31.10±6.35	50.20±9.88
<b>2,0</b>	48.20±11.57	51.10±8.13
<b>Extracto de geranio (<i>Pelargonium domesticum</i>)</b>	120.40±21.12	158.30±108.21

Con el espesor de las películas, se realizaron las curvas de tendencia del espesor en función de la concentración de PEDOT: PSS que se muestran en la Figura 34. Junto a cada curva se muestra su respectivo  $R^2$ .



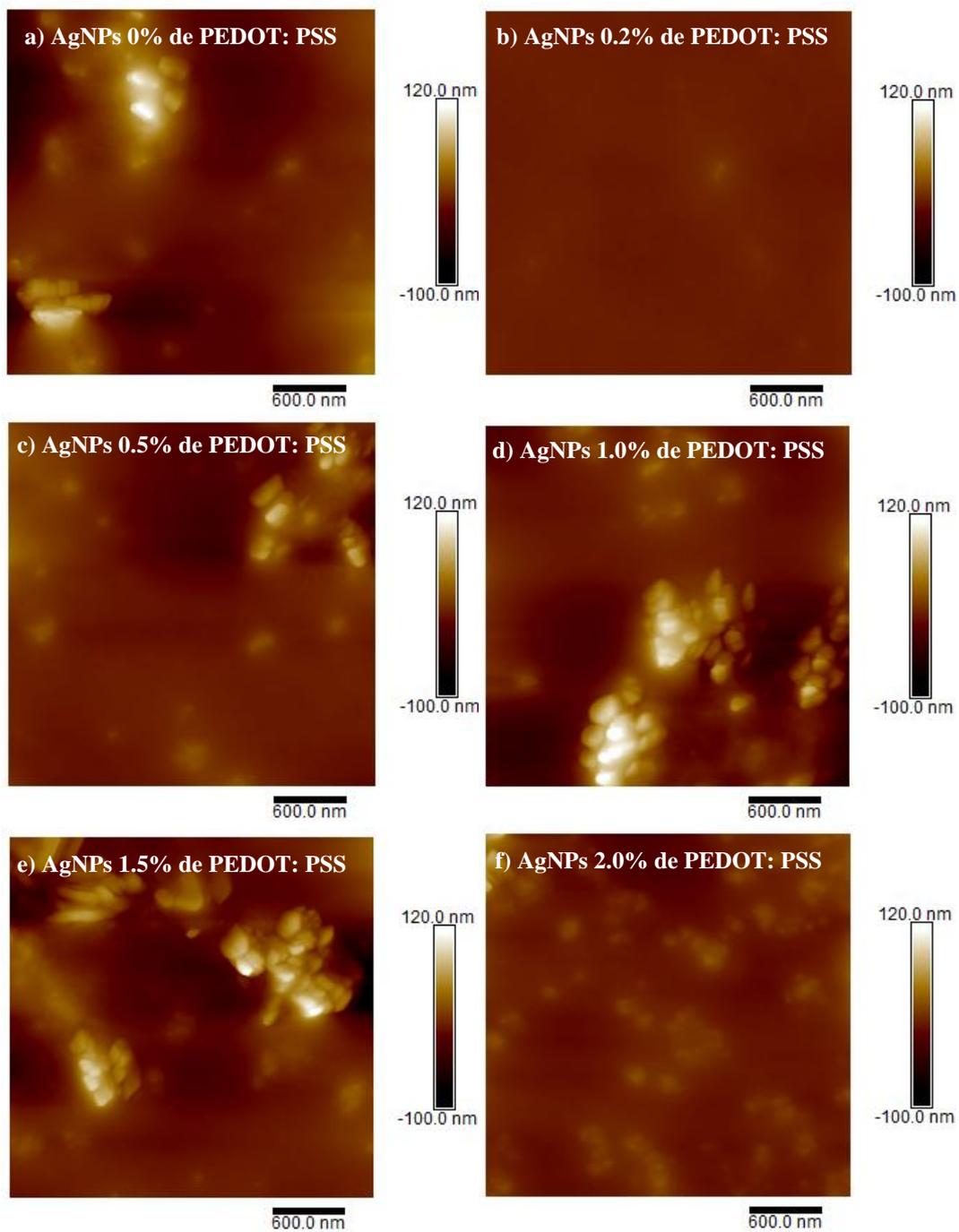
**Figura 34.** Espesor promedio de la película fina en función de la concentración de PEDOT: PSS.

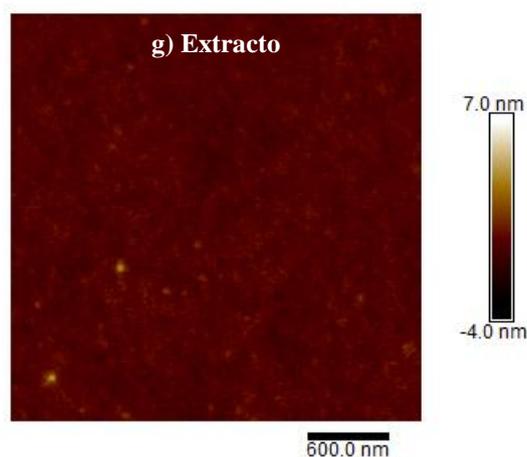
Estos resultados nos permiten determinar que en sustrato de vidrio (tendencia exponencial) se obtienen mayores espesores que en sustratos de óxido de silicio (tendencia polinomial de segundo grado). Además, se puede ver que con una mayor concentración de PEDOT: PSS se obtienen películas de mayor espesor.

#### **4.2.2. Microscopía de Fuerza Atómica.**

##### **4.2.2.1. Rugosidad.**

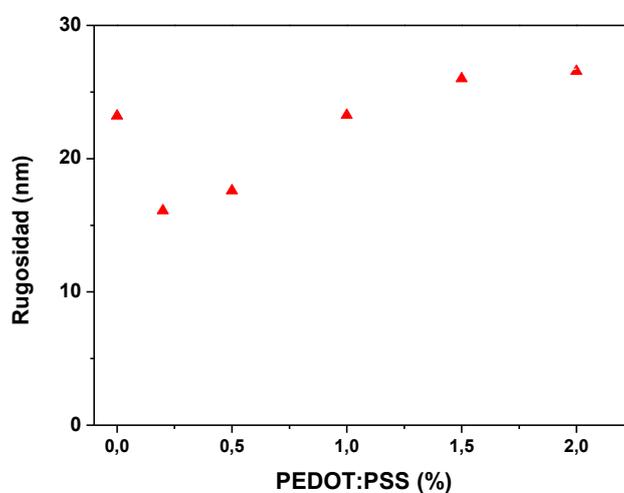
Las micrografías obtenidas por AFM de las películas finas depositadas sobre sustrato de óxido de silicio, de las muestras de AgNPs con diferentes concentraciones de PEDOT: PSS y del extracto, se muestran en la Figura 35a) 0 %, 35b) 0.2 %, 35c) 0.5 %, 35d) 1.0 %, 35e) 1.5 %, 35f) 2.0 % y 35g) extracto de *Pelargonium domesticum*.





**Figura 35.** Micrografías de AFM de  $3\mu\text{m}\times 3\mu\text{m}$  de las películas finas de las AgNPs con diferentes concentraciones de PEDOT: PSS y del extracto de *Pelargonium domesticum*.

Las rugosidades de las películas con muestra de AgNPs con PEDOT: PSS 0 %, 0.2 %, 0.5 %, 1.0 %, 1.5 %, 2.0 % y extracto de geranio (*Pelargonium domesticum*), fueron  $23.21\pm 6.13$  nm,  $16.11\pm 7.82$  nm,  $17.60\pm 4.29$  nm,  $23.26\pm 2.96$  nm,  $26.00\pm 6.91$  nm,  $26.57\pm 8.97$  nm y  $1.64\pm 1.07$  nm, respectivamente.



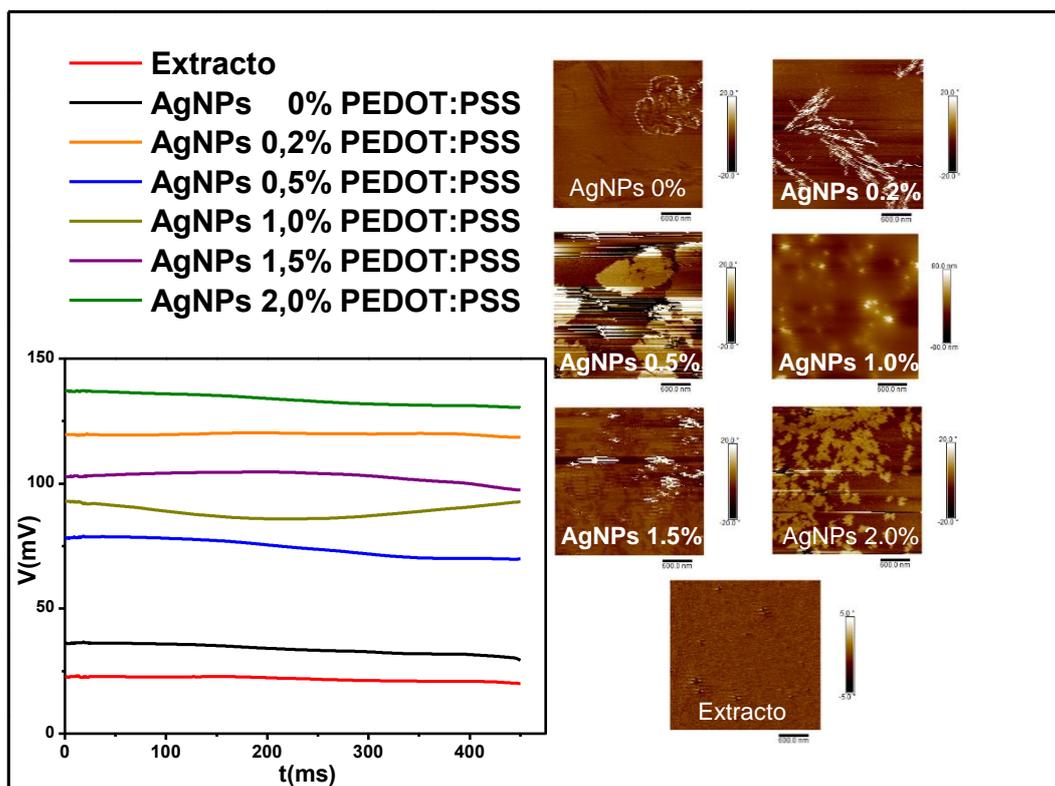
**Figura 36.** Rugosidad de la película fina en función de la concentración de PEDOT: PSS.

Se puede observar que las muestras de PEDOT:PSS en concentraciones de 0.2 % y 0.5 % son menores con respecto se disminuye la rugosidad, mientras que con 1.0 % del polímero la rugosidad es similar a la muestra de AgNPs sin PEDOT: PSS. Para concentraciones mayores, la rugosidad incrementa alrededor de 3 nm,

Se puede observar que las muestras de PEDOT:PSS con concentraciones de 0.2 % y 0.5 % son menores con respecto a la muestra sin polímero, pero a medida que se va aumentando la concentración, la rugosidad va incrementando exponencialmente, esto puede afectar significativamente la homogeneidad de la película fina y en su aplicación (dcyt, 2012). Por lo tanto, el uso de concentraciones menores al 1.0 % del polímero, permite mejorar la calidad de la película.

#### ***4.2.2.2. Conductividad.***

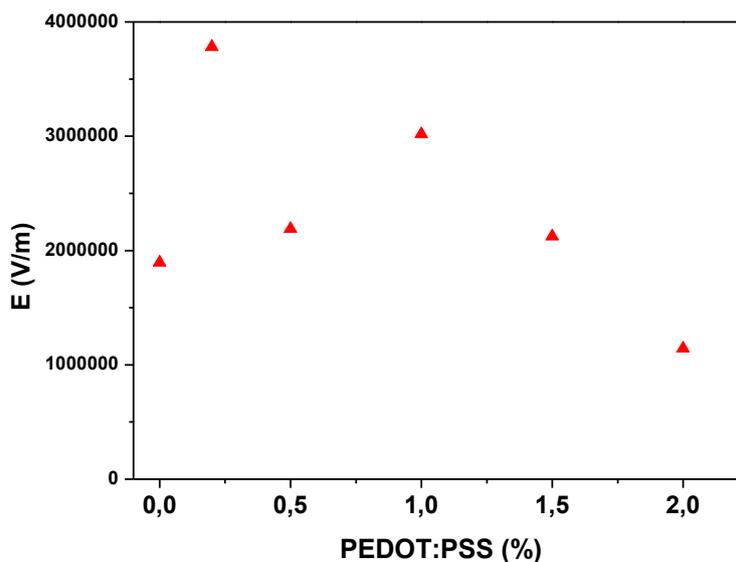
Utilizando el AFM se pudieron obtener las curvas de potencial eléctrico en función del tiempo de las AgNPs con y sin PEDOT:PSS, así como la del extracto (Figura 37). Dentro de la figura se pueden ver las micrografías de  $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$  correspondientes a cada muestra.



**Figura 37.** Curvas de Potencial en función del tiempo obtenidas en el AFM.

Se pudo determinar que todas las muestras son conductoras, donde el potencial eléctrico incrementa con la presencia de AgNPs, en relación a la película del extracto. Además, el uso de PEDOT: PSS incrementa aún más este valor.

Con los anteriores resultados se determinó el valor de campo eléctrico (V/m) de las muestras. En la Figura 38. se muestra la curva del campo eléctrico de las muestras en función de la concentración de PEDOT:PSS.



**Figura 38.** Campo eléctrico en función de la concentración de PEDOT: PSS.

Se puede observar que la muestra con mayor valor de campo eléctrico es aquella que tiene una concentración de 0.2 % de estabilizante (PEDOT:PSS) y que a medida que aumenta la concentración del polímero este disminuye, esto se debe probablemente a que las NPs se encuentran tan distanciadas entre sí, que el efecto del incremento de conductividad eléctrica de la película fina ya no es la eficiente. Por lo que al ver los resultados de absorción, densidad, morfología y conductividad. La muestra con 5mM de  $\text{AgNO}_3$ , una concentración de 150mg/mL de *Pelargonium domesticum* y un porcentaje de 0.2 % de PEDOT:PSS es la más viable para aplicar en la fabricación de celdas solares híbridas, ya que la presencia de campo eléctrico en las muestras indica su capacidad de generar una corriente eléctrica, si se coloca una carga. Esta característica es deseable para celdas solares, ya que se requiere de un campo eléctrico para separar y crear un flujo de los electrones generados por el efecto dieléctrico (Toothman & Aldous, 2000).

## CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

### *5.1. Conclusiones.*

- La extracción de *Pelargonium domesticum* como agente reductor y la síntesis de AgNPs utilizando protocolos obtenidos en la literatura (Madrid, 2017) se observó que son reproducibles independientemente del tiempo de cosecha del pigmento.
- Entre los parámetros que generó el desarrollo de este proyecto fue el incremento de la densidad para poder crecer películas finas y aplicar en la construcción de celdas solares. Al aumentar la concentración tanto de la sal de plata, del agente reductor y sus variaciones de pH se obtuvieron densidades altas pero su estabilidad en el tiempo se vio afectada, por lo que fue vital el uso de un agente estabilizante en este proceso de síntesis verde. La concentración del estabilizante debía ser tal que debía permitir incrementar el tiempo de vida de la solución sin disminuir significativamente su absorbancia y conducción eléctrica. Esto permite concluir que valores no mayores del 0.2 % del estabilizante conductor deben ser usados para la síntesis de NPs.
- El estudio de absorción de los niveles vibracionales de las diferentes moléculas que constituían la solución, muestra la reacción entre las NPs de plata y el agente reductor, así como la interacción del agente estabilizante. Este análisis nos muestra que, al mezclar la solución con el agente estabilizante, este no interfiere en la reacción química, por lo que su rol de incrementar la estabilidad de la muestra en el tiempo fue ejercida.
- Para el crecimiento de películas finas en escala nanométrica se requiere que las muestras con NPs tengan tamaños entre 5-10 nm. El uso del agente estabilizante

muestra que las NPs incrementan ligeramente su tamaño, llegando a valores de 4 nm cuando el porcentaje del estabilizante se va aumentando.

- El proceso de liofilización de las muestras no registró cambios significativos en forma y tamaño, indicando que se pueden utilizar este tipo de muestras en forma líquida o sólida, para el crecimiento de películas finas u otras aplicaciones.
- El proceso de síntesis verde que registra este proyecto en comparación a otros procesos de síntesis química se puede concluir que es viable, reproducible y amigable con el medio ambiente, no requiere de mucha energía para ser producida y tienen una buena estabilidad en el tiempo. Convirtiéndose en una solución apta para su aplicación en la fabricación de dispositivos híbridos (celdas solares).

### ***5.2.Recomendaciones.***

- Optimizar el crecimiento de películas finas para mejorar la uniformidad sobre todo el sustrato, así como para disminuir la rugosidad, cambiando las condiciones del equipo, así como el material y la forma del sustrato.
- Fabricar dispositivos a escala de laboratorio para comprobar si las películas finas pueden ser funcionales para su aplicación en celdas solares y analizar el costo-beneficio de estos dispositivos híbridos para determinar la factibilidad económica de uso de esta tecnología a nivel industrial.

## BIBLIOGRAFÍA

- Albella, J. (2003). Láminas delgadas y recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones. Madrid: CSIC.
- Ardani, Imawan, Handayani, Djuhana, Harmoko, & Fauzia. (2017). Enhancement of the stability of silver nanoparticles synthesized using aqueous extract of *Diospyros discolor* Willd. leaves using polyvinyl alcohol. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 188, 1-5.
- Ávalos, A., & Pérez, E. (2009). Metabolismo secundario de plantas. Obtenido de [http://eprints.ucm.es/9603/1/Metabolismo\\_secundario\\_de\\_plantas.pdf](http://eprints.ucm.es/9603/1/Metabolismo_secundario_de_plantas.pdf)
- Ávalos, A., Haza, A., Mateo, D., & Morales, P. (2013). Nanopartículas de plata: aplicaciones y riesgos tóxicos para la salud humana y el medio ambiente. *Revista Complutense de Ciencias Veterinarias*, 1-23.
- Barman, A., & Sinha, J. (2018). *Spin Dynamics and Damping in Ferromagnetic Thin Films and Nanostructures*. Cham: Springer.
- Barrera, N., Guerrero, L., Debut, A., & Santa-Cruz, P. (2018). Printable nanocomposites of polymers and silver nanoparticles for antibacterial devices produced by DoD technology. *PLoS ONE*, 1-18.
- Bastos, J. (15 de Junio de 2015). Modificación de materiales con nanopartículas de plata. Obtenido de <https://www.uab.cat/web/detalle-noticia/modificacion-de-materiales-con-nanoparticulas-de-plata-1345680342040.html?noticiaid=1345686089795>

- Bisquert, J. (2009). Células solares de plástico: la energía de colores. Obtenido de <http://www.interempresas.net/Energia/Articulos/36479-Celulas-solares-de-plastico-la-energia-de-colores.html>
- Cardeño, L., & Londoño, M. (2014). Síntesis verde de nanopartículas de plata mediante el uso del ajo (*Allium sativum*) . Soluciones de Postgrado EIA, 129-140.
- Castro-Restrepo, D. (2017). Nanotecnología en la agricultura. *Bionatura*, 48-53.
- Cruz, R. (2016). Calibración de técnicas de deposición de películas finas para la fabricación de celdas solares orgánicas nanoestructuradas. Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE. Matriz Sangolquí.
- dcyt. (2012). Nanotecnología para construir celdas solares. Obtenido de <http://www.dicyt.com/noticias/nanotecnologia-para-construir-celdas-solares>
- Espino, G. (2014). Antocianinas, los otros pigmentos del reino vegetal. Obtenido de <http://ubuscientia.blogspot.com/2014/01/antocianinas-los-otros-pigmentos-del.html>
- Espinoza, S. (2017). Síntesis y caracterización de películas delgadas de nitruro de aluminio hidrogenado (AlN:H). Lima: Pontificia Universidad Católica del Perú.
- Fages, E. (2013). Investigación de fibras de polipropileno aditivadas con nanopartículas de plata para la mejora de propiedades bioactivas en el sector textil. Universidad Politécnica de Valencia.
- FAO. (2004). Polyvinyl alcohol (PVA) . Obtenido de <http://www.fao.org/fileadmin/templates/agns/pdf/jecfa/cta/61/PVA.pdf>

- Fernández, G. (2015). Espectroscopía de infrarrojo. Obtenido de <https://www.quimicaorganica.org/espectroscopia-infrarroja/781-espectro-infrarrojo-de-benceno-y-aromaticos.html>
- Fernández, T. (2017). Estudio de las aplicaciones biomédicas de las nanopartículas de plata. Sevilla: Universidad de Sevilla.
- FFyB. (2018). Densimetría. Obtenido de <http://virtual.ffyb.uba.ar/mod/book/view.php?id=88102&chapterid=1910>
- Franco, Á. (2010). Oscilaciones de un líquido contenido en un tubo en forma de U. Obtenido de <http://www.sc.ehu.es/sbweb/fisica/fluidos/dinamica/tuboU/tuboU.htm>
- Freund, L., & Suresh, S. (2003). Thin Film Materials Stress, Defect Formation and Surface Evolution. United Kingdom: Cambridge.
- Frutos, A., & Casasolas, O. (2015). Nanopartículas de plata en envases de uso alimentario. Rev. salud ambient, 80-87.
- Gonzales, C. (2009). Fabricación de películas delgadas por Spin Coating. Lima: Universidad Nacional de Ingeniería.
- Gonzalez, Noguez, Beranek, & Barnard. (2014). Size, Shape, Stability, and Color of Plasmonic Silver Nanoparticles. J. Phys. Chem., 9128-9136.
- Hielscher – Tecnología de Ultrasonidos . (2018). Tratamiento ultrasónico de nanopartículas para la industria farmacéutica. Obtenido de <https://www.hielscher.com/es/ultrasonic-treatment-of-nanoparticles-for-pharmaceuticals.htm>
- Hielscher. (2016). Homogeneización y mezcla por ultrasonidos. Obtenido de [https://www.hielscher.com/es/homogenize\\_01.htm](https://www.hielscher.com/es/homogenize_01.htm)

JoseM. (2018). Densímetro. Obtenido de

<http://instrumentosdemedicion.org/densidad/densimetro/>

Kishimoto, Da-Silva, Mortari, Platcheck, & Cielo. (2013). Characterization of Resveratrol/Hydroxipropyl- $\beta$ Cyclodextrin inclusion complex for subsequent application in hyperglycemic rats. *Disciplinarum Scientia | Naturais e Tecnológicas*, 67-72.

Kislov, D. (2015). Effect of Plasmonic Silver Nanoparticles on the Photovoltaic Properties of Graetzel Solar Cells. *Physics Procedia*, 114-120.

Kumar, B., Angulo, Y., Smita, K., Cumbal, L., & Debut, A. (2015). Capuli cherry-mediated green synthesis of silver nanoparticles under white solar and blue LED light. *Particuology*, 123-128.

Kumar, B., Smita, K., Cumbal, L., & Debut, A. (2014). Synthesis of silver nanoparticles using Sacha inchi (*Plukenetia volubilis* L.) leaf extracts. *Saudi Journal of Biological Sciences*.

Leadley, D. (2010). Transmission Electron Microscopy (TEM). Obtenido de

<https://warwick.ac.uk/fac/sci/physics/current/postgraduate/regs/mpagswarwick/ex5/techniques/structural/tem/>

López, E. (2008). *Producción de Bebida Alcohólica de Alta Calidad*. Puebla: Universidad de las Américas Puebla.

Madrid, A. (2017). Síntesis y caracterización de nanopartículas de plata a partir de varios extractos pigmentados de dos plantas para su aplicación en celdas solares híbridas.

- Malvern Panalytical. (2018). Dispersión de luz dinámica (DLS). Obtenido de <https://www.malvernpanalytical.com/es/products/technology/light-scattering/dynamic-light-scattering>
- Merck. (2018). IR Spectrum Table by Frequency Range. Obtenido de <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biology/ir-spectrum-table.html>
- Mettler Toledo. (2018). Medición de la densidad. Obtenido de [https://www.mt.com/es/es/home/applications/Laboratory\\_weighing/density-measurement.html](https://www.mt.com/es/es/home/applications/Laboratory_weighing/density-measurement.html)
- Monge, M. (2009). Nanopartículas de plata: métodos de síntesis en disolución y propiedades bactericidas. *An. Quím.*, 33-41.
- Nieto, E., Fernández, J., Durán, P., & Moure, C. (1994). Películas delgadas: fabricación y aplicaciones. *Cerámica y vidrio*, 245-258.
- Oldenburg, S. (2015). Silver Nanoparticles: Properties and Applications. Obtenido de <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/nanomaterials/silver-nanoparticles.html>
- Ossila. (2018). PEDOT:PSS. Obtenido de <https://www.ossila.com/products/pedot-pss>
- Ossila. (2018). Spin Coating: A Guide to Theory and Techniques. Obtenido de <https://www.ossila.com/pages/spin-coating?fbclid=IwAR3x93foLnic6yy62v0vEYuBpw5eONf0FPAK4LKqAS4GKvBZBwGQ4n6l7Ng>

- Peñaloza, Y., & Ponce, L. (2015). Comparison on Morphological and Optical Properties of TiO<sub>2</sub> Thin Films Grown by Single-Pulse and Multi-Pulse Laser Ablation. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 17-23.
- Pérez, A., & Jiménez, E. (2011). Producción de metabolitos secundarios de plantas mediante el cultivo in vitro. *Biotecnología Vegetal*, 195-211.
- Piacente, P. (2009). Nanopartículas de plata, la nueva frontera de la energía solar. Obtenido de [https://www.tendencias21.net/Nanoparticulas-de-plata-la-nueva-frontera-de-la-energia-solar\\_a3738.html](https://www.tendencias21.net/Nanoparticulas-de-plata-la-nueva-frontera-de-la-energia-solar_a3738.html)
- Pimentel, & Martín-Martínez. (2014). Dispersión de luz dinámica en la determinación de tamaño de nanopartículas poliméricas. *Lat. Am. J. Phys. Educ*, 1-5.
- Recasens, L. (1990). El Pelargonium. Obtenido de [http://www.mapama.gob.es/ministerio/pags/Biblioteca/Revistas/pdf\\_Hort%2FHort\\_1990\\_61\\_5\\_39.pdf](http://www.mapama.gob.es/ministerio/pags/Biblioteca/Revistas/pdf_Hort%2FHort_1990_61_5_39.pdf)
- Reynoso, M., & Temístocles. (2010). Fabricación de transistores FET a base de una película delgada de óxido de Zinc. Universidad de Sonora.
- RTI . (2015). FTIR Analysis. Obtenido de <http://rtilab.com/techniques/ftir-analysis/>
- Sahu, N., Parija, B., & Panigrahi, S. (2009). Fundamental understanding and modeling of spin coating process : A review. *Indian J. Phys.*, 493-502.
- Sánchez, M. (2017). Nanopartículas de plata: preparación, caracterización y propiedades con aplicación en inocuidad de los alimentos. España: UNED.
- Sánchez, O. (2018). Caracterización mediante perfilometría. Obtenido de <http://www.icmm.csic.es/fis/espa/perfilometria.html>

- Sigma-Aldrich. (2016). Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate). Obtenido de [https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/483095?lang=en&region=EC&gclid=EAiaIQobChMI3eLKqYTL3wIVxkSGCh3uKAtXEAAAYAiAAEgLnLfD\\_BwE](https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/483095?lang=en&region=EC&gclid=EAiaIQobChMI3eLKqYTL3wIVxkSGCh3uKAtXEAAAYAiAAEgLnLfD_BwE)
- Sosa, W., Sierra, M., Parra, C., & Salcedo, L. (2006). Analisis de rugosidad por microscopia de fuerza atomica (afm) y software spip aplicado a superficies vitreas. *Revista Colombiana de Física*, 826-829.
- Suzhou Yacoo Science. (4 de Enero de 2018). Preparación Y Aplicación De Pedot: Pss (155090-83-8). Obtenido de [https://es.yacooscience.com/preparation-and-application-of-pedot-pss-155090-83-8\\_n63](https://es.yacooscience.com/preparation-and-application-of-pedot-pss-155090-83-8_n63)
- Taiz, L., & Zeiger, E. (2006). *Fisiología Vegetal*. Los Angeles: Universitat Jaume.
- Tipayawat, Phromviyo, Boueroy, & Chompoosor. (2016). Green synthesis of silver nanoparticles in aloe vera plant extract prepared by a hydrothermal method and their synergistic antibacterial activity. *PeerJ*.
- Toothman, J., & Aldous, S. (2000). How Solar Cells Work. Obtenido de <https://science.howstuffworks.com/environmental/energy/solar-cell3.htm>
- Trabanino, R. (1999). Manejo, plagas y enfermedades del geranio (*Pelargonium spp.*) en maceteros. Obtenido de [https://bdigital.zamorano.edu/bitstream/11036/2524/1/210891\\_0216.pdf](https://bdigital.zamorano.edu/bitstream/11036/2524/1/210891_0216.pdf)
- Tran, Q., Nguyen, V., & Le, A.-T. (2013). Silver nanoparticles: synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*.

- UC3M. (2015). Espectroscopia ultravioleta-visible . Obtenido de <http://ocw.uc3m.es/ingenieria-quimica/quimica-ii/practicas-1/PR-F-Anexos.pdf>
- Vázquez, L. (2018). AFM (Atomic Force Microscope). Obtenido de <http://www.icmm.csic.es/fis/espa/afm.html>
- Velgosova, Čižárová, Málek, & Kavuličova. (2017). Effect of storage conditions on long-term stability of Ag nanoparticles formed via green synthesis. *Int. J. Miner. Metall. Mater*, 1177.
- Verde, M., García, S., & Rivas, C. (2016). *Investigación en plantas de importancia médica*. Nuevo León: OmniaScience.
- Villamizar, R., & Monroy, L. (2015). Uso de Nanopartículas de plata en el control de microorganismos patógenos presentes en alimentos. *Ciencia y tecnología alimentaria*, 54-59.
- Williams, D. (2015). *Measuring & Characterizing Nanoparticle Size – TEM vs SEM*. Obtenido de <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=4118>
- Zhang, X., Liu, Z., Shen, W., & Gurunathan, S. (2016). Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Properties, Applications, and Therapeutic Approaches. *Int J Mol Sci*.
- Zhao, Q., Jamal, R., Zhang, L., Wang, M., & Abdiryim, T. (2014). The structure and properties of PEDOT synthesized by template-free solution method. *Nanoscale Research Letters*, 1-9.