

## Estudio SERS de nanopartículas de Ag-SiO<sub>2</sub> sintetizadas mediante fotodeposición y agitación

SERS study of Ag-SiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by photodeposition and stirring

Yazmin López-Guevara<sup>1</sup>, Julián Hernández-Torres<sup>1</sup>,  
Adriana Báez-Rodríguez<sup>1</sup>, Luis Zamora-Peredo<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centro de Investigación en Micro y Nanotecnología, Universidad Veracruzana. Av. Adolfo Ruiz Cortinez 455, Col. Costa Verde, 94294. Boca del Río, Veracruz. México.  
e-mail: luiszamora@uv.mx

### RESUMEN

En este trabajo se presenta un estudio comparativo del decorado de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> (NPs SiO<sub>2</sub>) con NPs Ag mediante dos métodos diferentes: fotodeposición y agitación. NPs SiO<sub>2</sub> fueron sintetizadas por el método de Stöber. En el proceso de fotodeposición de Ag se evaluaron tres tiempos de exposición (30, 60 y 90 min) a un láser con emisión en 532 nm y manteniendo la concentración del nitrato de plata (AgNO<sub>3</sub>) constante en 2.5 mM. En el método de agitación se estudiaron muestras sintetizadas con tres concentraciones de AgNO<sub>3</sub> (5, 8 y 10 mM), además se estudió el efecto de utilizar hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>OH) como catalizador. Mediante espectroscopía UV-Vis se observaron bandas de absorción centradas entre 430 y 435 nm para los tres grupos de muestras (fotodeposición, agitación y agitación+catalizador), la intensidad de la banda de absorción fue mayor cuando se utilizó el catalizador evidenciando mayor concentración de NPs Ag. Mediante espectroscopía Raman se estudió el comportamiento del modo asociado al enlace Ag-O, se observó que las NPs SiO<sub>2</sub> decoradas por fotodeposición presentaron mayor intensidad, evidenciando mejor distribución superficial que favorece los efectos plasmónicos. La evaluación final de NPs Ag-SiO<sub>2</sub> se realizó con mediciones de espectroscopia Raman mejorada por la superficie (SERS del inglés: *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*), utilizando una solución de rodamina 6G (R6G) y considerando la intensidad del modo en 1365 cm<sup>-1</sup> como parámetro de comparación, se observó que en muestras sintetizadas por fotodeposición la intensidad SERS creció conforme el tiempo de exposición aumentó y que presentan mayor intensidad que las nanopartículas decoradas por agitación, aun cuando la concentración del AgNO<sub>3</sub> sea 4 veces menor. Con este estudio se demuestra que mediante la fotodeposición se obtienen NPs Ag con mejor distribución superficial, en tiempos cortos y con el uso de menos reactivos. Además, se identifica a la espectroscopía Raman (convencional y SERS) como una herramienta más barata, rápida y no destructiva, para estudiar sistemas coloidales de NPs Ag.

**Palabras clave:** Fotodeposición, Agitación, SERS, Ag-SiO<sub>2</sub>.

### ABSTRACT

This work presents a comparative study of Ag-decorated SiO<sub>2</sub> nanoparticles by photodeposition and stirring methods. SiO<sub>2</sub> NPs were synthesized by the Stöber method. In the photodeposition method, the silver nitrate concentration was set at 2.5 mM, at 532 nm wavelength radiation laser was used and three different exposure times (30, 60 and 90 minutes) were evaluated. In the stirring method, samples synthesized with three different concentrations of silver nitrate (5, 8 and 10 mM) were studied, furthermore, the effect of ammonium hydroxide as a catalyst was also studied. By UV-Vis spectroscopy absorption bands centered between 430 and 435 nm were observed for all samples (photodeposition, stirring and stirring+catalyst), the highest bands were observed in sample where the catalyst was used as evidence of superior concentration of Ag NPs. By Raman spectroscopy the peak associated to Ag-O bond was studied, we found that the SiO<sub>2</sub> NPs decorated by photodeposition exhibited the highest intensity as evidence of better Ag NPs surface distribution that improve plasmonic effects. The final evaluation of the Ag-SiO<sub>2</sub> NPs was carried out by surface enhanced Raman

spectroscopy (SERS) measurements, using a solution of rhodamine 6G and using the intensity of mode at  $1365\text{ cm}^{-1}$  as standard, it is found that the SERS intensity of samples synthesized by photodeposition increases as the exposure time increases and that it is much higher than the intensity observed in the nanoparticles decorated by stirring, even when the  $\text{AgNO}_3$  concentration is 4 times lower. With this study is demonstrated that by means of photodeposition is possible to obtain Ag NPs with better surface distribution, in short times and with the use of fewer reagents. Furthermore, Raman spectroscopy (conventional and SERS) is confirmed as cheaper, fast and non-destructive tool for evaluation of colloidal systems whit Ag NPs.

**Keywords:** Photodeposition, Stirring, SERS, Ag-SiO<sub>2</sub>.

## INTRODUCCIÓN

El decorado de NPs SiO<sub>2</sub> con NPs Ag ha sido propuesto con la finalidad de aprovechar los efectos plasmónicos de la plata [1] y las excelentes propiedades que ofrecen las nanopartículas de sílice (área superficial, estabilidad química, transparencia óptica, biocompatibilidad, entre otras) [2], lo que ha impulsado diferentes estudios enfocados a desarrollar aplicaciones relacionadas con energía solar [3], propiedades antibacteriales [4, 5], degradación de contaminantes [1, 6, 7], fotodetectores [8] y diagnóstico de enfermedades [9], entre otras. Dos métodos frecuentemente utilizados para fijar las nanopartículas de plata sobre la sílice son el de fotodeposición [10, 11] y el de agitación [12, 13]. El método de fotodeposición se basa en hacer incidir luz ultravioleta a una solución que contiene NPs SiO<sub>2</sub> y un precursor como el nitrato de plata, la radiación UV genera vacancias de oxígeno en la superficie de NPs SiO<sub>2</sub> [14, 15] y éstas transfieren electrones al precursor, lo que genera la fotoreducción de iones de Ag<sup>+</sup> en Ag metálica y origina el crecimiento de NPs Ag sobre el dióxido de silicio. En el método de agitación, las nanopartículas de dióxido de silicio absorben moléculas de agua y generan que en su superficie se localicen grupos OH lo que favorece la autorreducción de los iones de plata Ag<sup>+</sup> [12, 16-19]. El uso de un catalizador base, como el hidróxido de amonio, se ha propuesto en algunos reportes para la síntesis de NPs Ag-SiO<sub>2</sub> mediante agitación ya que genera un ambiente alcalino capaz de acelerar la desprotonación de los hidroxilos [12]. A pesar de que existen muchos estudios sobre las NPs Ag-SiO<sub>2</sub>, la ruta de fabricación de estos sistemas generalmente suele ser complicada, utilizando una gran variedad de reactivos y métodos que involucran una gran infraestructura [2, 3, 20, 21]. En este trabajo se utilizan NPs SiO<sub>2</sub> fabricadas por el método de Stöber decoradas con Ag NPs por dos métodos diferentes, fotodeposición y agitación, con el objetivo de hacer una comparación sistemática mediante técnicas espectroscópicas mucho más baratas como: absorción, espectroscopía Raman y mediciones SERS, para determinar el impacto que tiene el tiempo de fotodeposición, la concentración del nitrato de plata y el uso del hidróxido de amonio como catalizador en la fabricación de un sustrato SERS enfocado a la detección de rodamina 6G.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1 Materiales

Los materiales utilizados en este trabajo fueron: Ortosilicato de tetraetilo (TEOS 99% – Sigma-Aldrich), hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>OH 27% – Omnicem), etanol absoluto (99.5% – Golden Bell), nitrato de plata (AgNO<sub>3</sub> 99% – Sigma-Aldrich) y Rodamina 6G (95% – Sigma-Aldrich).

### 2.2 Síntesis de nanopartículas de SiO<sub>2</sub>

NPs SiO<sub>2</sub> fueron sintetizadas mediante el método de Stöber [13, 22, 23]. En un matraz de Erlenmeyer se vertieron 50 mL de etanol absoluto y 3.3 mL de hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>OH). Por goteo se agregaron 4 mL de TEOS y bajo agitación constante a 600 rpm por 24 horas. Posteriormente, el producto obtenido de la reacción del solvente, el catalizador y el precursor fue lavado 5 veces (utilizando etanol absoluto) y centrifugado a 6000 rpm. El producto que se obtuvo (precipitado) fue llevado a la mufla a una temperatura de 100 °C por 3 horas para su respectivo secado.

### 2.3 Síntesis de nanopartículas de Ag-SiO<sub>2</sub>

En este trabajo tres grupos de nanopartículas de Ag-SiO<sub>2</sub> fueron sintetizados: fotodeposición, agitación y agitación con catalizador, como se ilustra en la tabla 1. Para el grupo de fotodeposición, se diluyeron 1.1 M de NPs SiO<sub>2</sub> en 10 mL de agua desionizada y 10 mL de etanol absoluto. A esta solución se le agregó 0.0025 M de nitrato de plata (AgNO<sub>3</sub>) bajo agitación constante a 500 rpm. La solución se expuso a radiación UV en tiempos de 30, 60 y 90 minutos (muestras etiquetadas como M5-30, M5-60 y M5-90, respectivamente) en

agitación a 500 rpm. Posteriormente, 5 etapas de lavado con agua desionizada y centrifugado a 6000 rpm se llevaron a cabo. Finalmente, el producto final fue secado a 100 °C por 3 horas. Por otra parte, el proceso que se siguió para los grupos de agitación fue el siguiente: Se diluyeron 1.1 M de NPs SiO<sub>2</sub> en 30 mL de agua desionizada. A esta solución se le agregó AgNO<sub>3</sub> en cantidades de 5, 8 y 10 mM (muestras D1, D2 y D3, respectivamente) bajo agitación constante a 500 rpm por 6 horas, posteriormente se realizó un proceso de 5 etapas de lavado y centrifugado a 6000 rpm, finalmente las muestras fueron secadas en una mufla a 100 °C por 3 horas. Para el grupo de agitación con catalizador el procedimiento fue similar al grupo anterior solo que a la solución se le agregó 0.5 mL de NH<sub>4</sub>OH, utilizando cantidades de 5, 8 y 10 mM de AgNO<sub>3</sub> (muestras D4, D5 y D6, respectivamente).

## 2.4 Caracterización

El tamaño y la morfología de las NPs SiO<sub>2</sub>, antes y después de la deposición de Ag, fueron estudiadas mediante un microscopio de barrido electrónico (SEM, del inglés: *Scanning Electron Microscopy*) marca JEOL modelo JSM-7600F. El polvo de las nanopartículas se colocó en cinta de carbono para poder fijarlo en el portamuestras, las imágenes SEM fueron obtenidas con un voltaje de 5kV y una distancia de trabajo de 6 mm. La absorción óptica de las muestras se realizó mediante un espectrofotómetro UV-Vis, marca Thermo Scientific modelo GENESYS 50, en un rango espectral de 300 a 600 nm, con intervalos de 1 nm a velocidad lenta, en una celda de cuarzo. Las mediciones Raman de las NPs SiO<sub>2</sub>, antes y después de la deposición de Ag y para la detección de rodamina, se realizaron con un microscopio confocal, marca Thermo Scientific modelo DXR, equipado con un láser de emisión en 532 nm. En la primera etapa se utilizó un objetivo de 10x, una potencia de 5 mW, y un tiempo de colección de 5 s, mientras que en la segunda los valores fueron de 10x, 10 mW y 100 s, respectivamente.

**Tabla 1.** Concentración de AgNO<sub>3</sub> y NH<sub>4</sub>OH de las muestras sintetizadas y caracterizadas en este trabajo.

Muestra	FOTODEPOSICIÓN			AGITACIÓN			AGITACIÓN + CATALIZADOR		
	M5-30	M5-60	M5-90	D1	D2	D3	D4	D5	D6
AgNO <sub>3</sub> (mM)	2.5	2.5	2.5	5	8	10	5	8	10
NH <sub>4</sub> OH (mL)	--	--	--	--	--	--	0.5	0.5	0.5

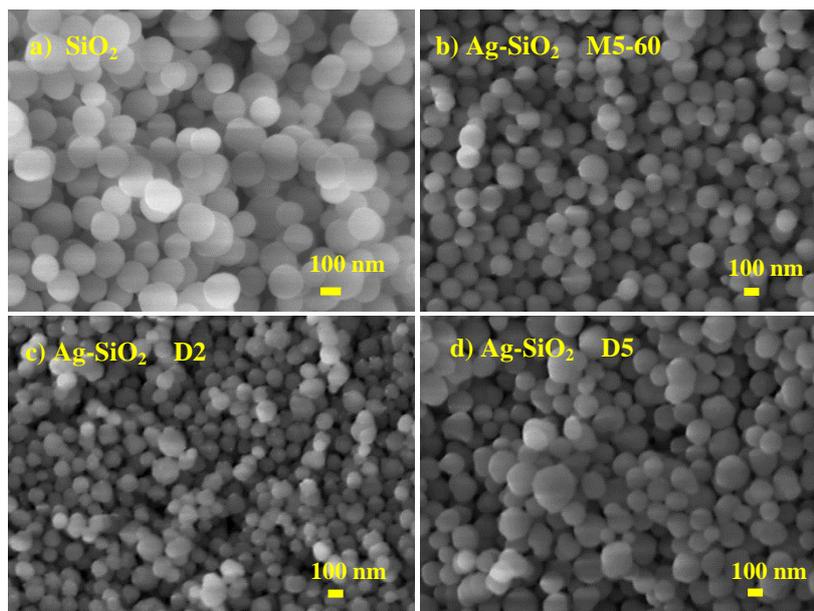
## 2.5 Preparación SERS

Para las mediciones SERS, se utilizó una solución con 1.5 mg de NPs Ag-SiO<sub>2</sub> y 1 mL de rodamina 6G a una concentración de 1x10<sup>-5</sup> M. La solución se dejó reposar por 30 minutos en la oscuridad antes de las mediciones SERS.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Microscopia electrónica de barrido

La morfología de las NPs SiO<sub>2</sub>, antes y después del decorado de Ag, fue explorada mediante microscopia electrónica de barrido. En la figura 1a se muestra la imagen SEM correspondiente a las NPs SiO<sub>2</sub> a 50000X, el tamaño promedio de estas nanopartículas fue de 150 nm (considerando 50 nanopartículas,  $\sigma=16.02$ ), congruente a lo reportado por otros autores que utilizaron condiciones similares [13, 24]. En la figura 1b se muestra la imagen SEM a 40000X de nanopartículas decoradas mediante fotodeposición por 60 min. (M5-60), mientras que las figuras 1c y 1d corresponden a las muestras sintetizadas mediante agitación, D2 y D5, respectivamente. En todos los casos, la identificación de las nanopartículas de plata en la superficie de la nanosílice no es clara y es difícil de determinar las dimensiones de las nanopartículas metálicas, sin embargo, de acuerdo con la literatura el tamaño promedio esperado bajo estas condiciones de síntesis es de 10 nm [2, 25].

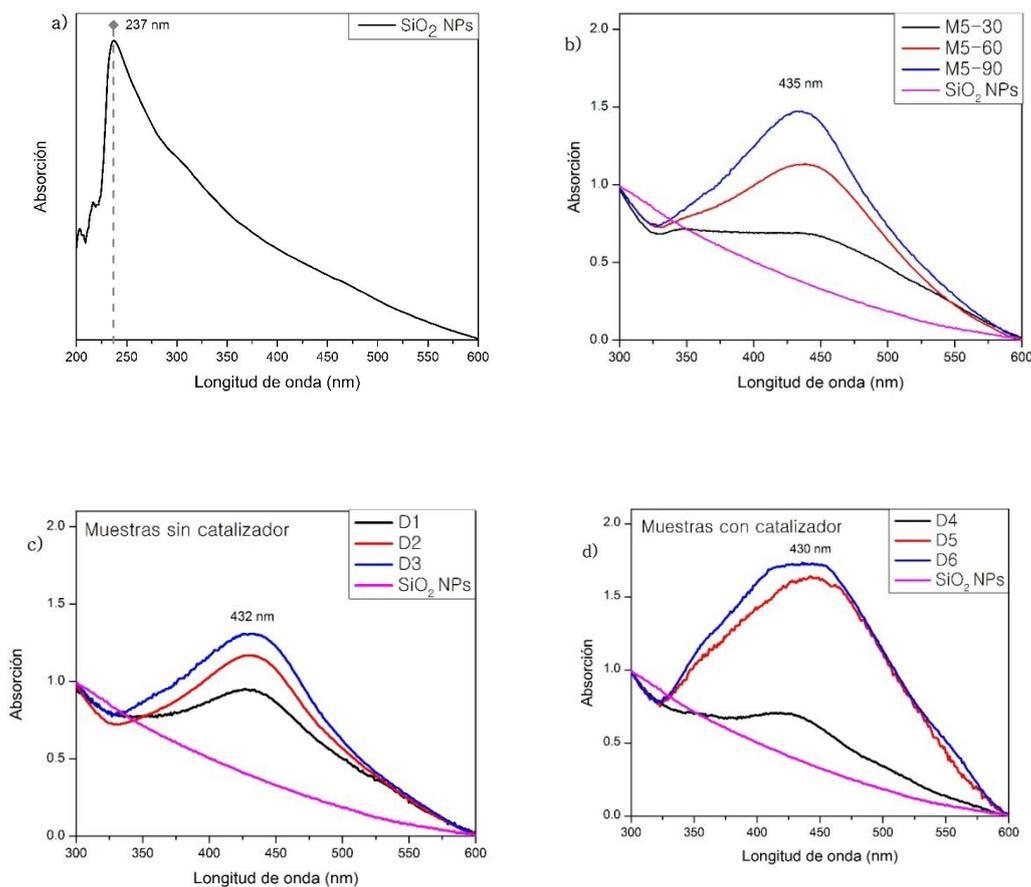


**Figura 1.** Imágenes SEM: NPs SiO<sub>2</sub> antes (a) y después de ser decoradas con NPs Ag por fotodeposición (b) y agitación (c) y (d).

### 3.2 Espectroscopía UV-Vis

En la figura 2a se muestra el espectro de absorción óptica de las NPs SiO<sub>2</sub> antes de ser decoradas con Ag, donde se observa claramente una banda en 237 nm característico del dióxido de silicio nanoestructurado [26] y ha sido relacionado con la deficiencia de oxígeno en la red amorfa de la sílice [27, 28]. En la figura 2b se muestra la absorción óptica de las NPs Ag-SiO<sub>2</sub> después de 30, 60 y 90 minutos de fotodeposición, donde se observa una banda de absorción en 435 nm originado por la resonancia de los plasmones superficiales de las NPs Ag [21, 29-31]. Se observa que la altura de la banda se incrementa conforme el tiempo de fotodeposición aumenta, lo que se explica fácilmente ya que se ha depositado mayor concentración de NPs Ag y eso genera mayor absorción óptica de acuerdo con la ley de Lambert-Beer. También se observa que a mayor tiempo el ancho de la banda se reduce, lo que sugiere un tamaño más homogéneo de las nanopartículas metálicas [32].

En la figura 2c se muestra la absorción óptica de las muestras sintetizadas mediante agitación sin catalizador, donde se observa una banda de absorción en 432 nm cuya altura se hace mayor cuando la concentración de AgNO<sub>3</sub> varía de 5, 8 y 10 mM (D1, D2 y D3, respectivamente), sugiriendo mayor concentración de NPs Ag en la superficie de la nanosílice conforme se incrementa la concentración del nitrato de plata, aunque es ligeramente menor a lo observado en muestras obtenidas por fotodeposición. Por otra parte, la figura 2d muestra los espectros de absorción óptica del grupo de muestras sintetizadas mediante agitación con NH<sub>4</sub>OH como catalizador, donde también se observa que a medida que se incrementa la concentración de AgNO<sub>3</sub> la intensidad de la banda de absorción también aumenta, incluso más que lo observado en las muestras obtenidas por fotodeposición. Además, es evidente que el uso del NH<sub>4</sub>OH como catalizador genera mayor dispersión en los tamaños de las NPs Ag o incluso aglomeración de nanopartículas, ya que se observan bandas de absorción más intensas y ensanchadas [33-37].

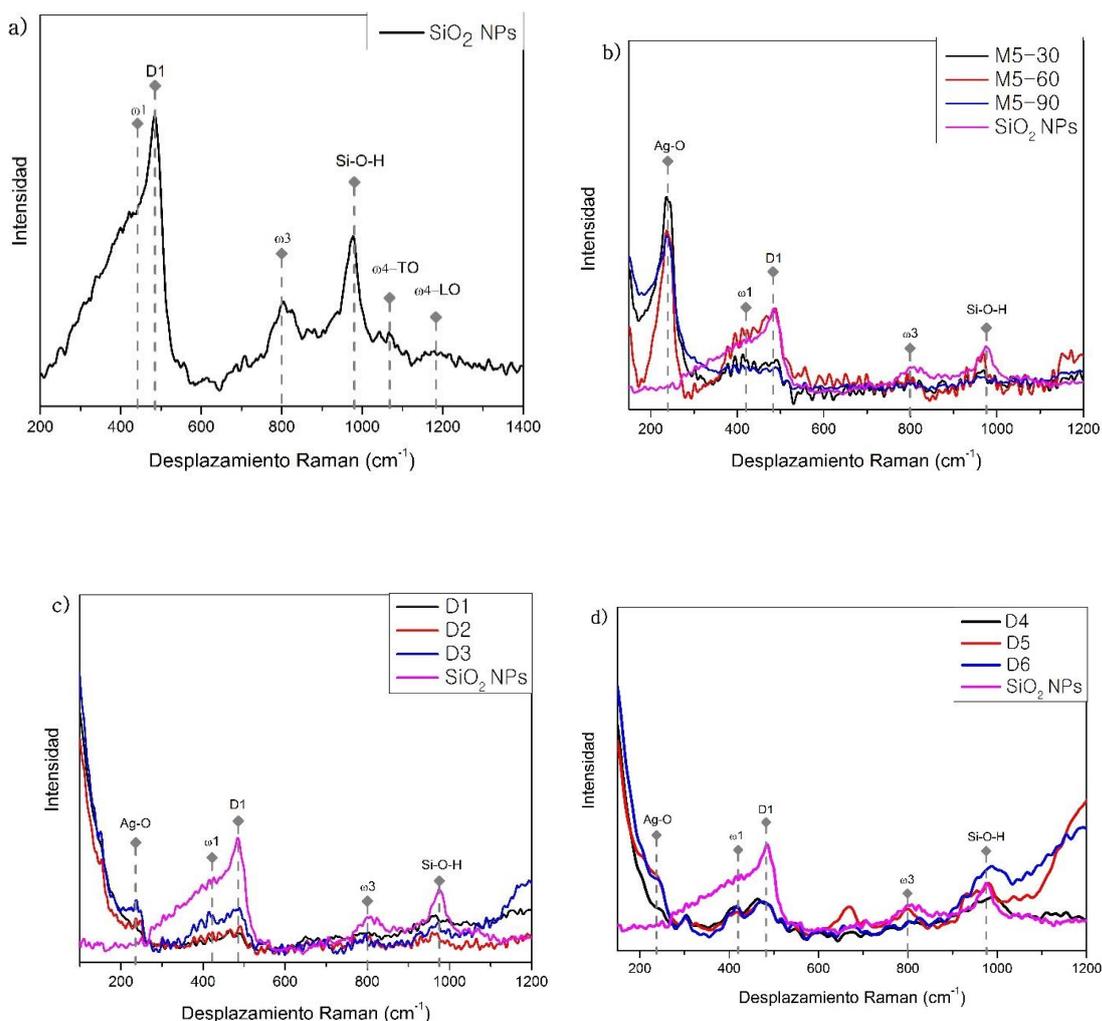


**Figura 2.** Espectros de absorción óptica de NPs SiO<sub>2</sub> antes (a) y después ser decoradas con NPs Ag mediante fotodeposición (b) y agitación (c y d).

### 3.3 Espectroscopia Raman

La figura 3a muestra el espectro Raman de las NPs SiO<sub>2</sub> antes del depósito de plata, donde se observan cinco picos característicos asociados a los modos de vibración de la nanosílice [38, 39]:  $\omega_1$  en 440 cm<sup>-1</sup>, D1 en 490 cm<sup>-1</sup>,  $\omega_3$  en 800 cm<sup>-1</sup>,  $\omega_3$ -TO en 1060 cm<sup>-1</sup>, y  $\omega_3$ -LO en 1180 cm<sup>-1</sup>. Otro pico localizado en 980 cm<sup>-1</sup> es atribuido al enlace de estiramiento Si-(OH), este pico muestra evidencia de una alta concentración de grupos silanol que se formaron durante la síntesis de Stöber [40].

En la figura 3b se muestran los espectros Raman de las NPs Ag-SiO<sub>2</sub> sintetizadas mediante fotodeposición y se comparan con el espectro de la muestra sin NPs Ag. Todas las muestras con NPs Ag presentan un pico en 234 cm<sup>-1</sup> que es asociado a uno de los modos de vibración del enlace Ag-O [41-43] y, aunque la relación de la intensidad con el tiempo de fotodeposición no es clara, es la principal evidencia de la presencia de Ag en las nanopartículas de sílice. La figura 3c muestran los espectros Raman del grupo de muestras sintetizadas mediante agitación, sin catalizador, con concentraciones de 5, 8 y 10 mM de AgNO<sub>3</sub> (D1, D2 y D3, respectivamente). En este grupo el modo asociado a la plata es mucho menos evidente comparado con el observado en las muestras obtenidas por fotodeposición, sin embargo, se puede observar claramente que es más intenso en muestras con mayor concentración. Una situación similar se encontró en muestras sintetizadas por agitación y con NH<sub>4</sub>OH, como se muestra en la figura 3d. Considerando que la intensidad de la señal en 234 cm<sup>-1</sup> es un parámetro indicativo de la cantidad de enlaces Ag-O, se puede inferir que las muestras obtenidas por fotodeposición tienen mayor cantidad de NPs Ag que están en contacto con la superficie de las NPs SiO<sub>2</sub> (mejor distribución superficial) que las muestras sintetizadas por agitación+catalizador, aun cuando éstas últimas tengan mayor concentración de nanopartículas (observado por espectroscopía UV-Vis), lo que sugiere que contengan aglomeraciones de NPs Ag.



**Figura 3.** Espectros Raman de NPs SiO<sub>2</sub>, antes (a) y después de ser decoradas con NPs Ag mediante fotodeposición (b) y agitación (c y d).

### 3.4 Detección de rodamina 6G por SERS

Finalmente, se estudió la deposición de las NPs Ag sobre la superficie de las NPs SiO<sub>2</sub> mediante mediciones SERS, en donde se utilizó R6G con una concentración de  $1 \times 10^{-5}$  M como una molécula de referencia. Estas mediciones son muy útiles ya que se espera que la intensidad Raman de la rodamina se incremente mientras la superficie de NPs SiO<sub>2</sub> se va recubriendo de NPs Ag y cuando las partículas metálicas se aglomeran entonces se pierden su capacidad de amplificación y se registra una disminución de su intensidad Raman, como se ha reportado en sustratos SERS similares [44]. La figura 4a muestra los espectros SERS de las NPs SiO<sub>2</sub> decoradas por fotodeposición con 30, 60 y 90 minutos de radiación láser, donde se puede observar claramente que todos los espectros presentan picos en 613, 773, 1189, 1315, 1361, 1512, 1570 y 1650 cm<sup>-1</sup> los cuales son característicos de R6G [45, 46]. Utilizando la intensidad del pico en 1365 cm<sup>-1</sup> como referencia, similar a otros reportes [47], se puede observar claramente que la intensidad de dicho modo crece al incrementarse el tiempo de irradiación. En la figura 4b se muestran los espectros SERS del grupo sintetizado mediante agitación (D1, D2 y D3), donde se observan las señales asociadas a la R6G. Es fácil observar que este grupo presenta intensidades SERS menos intensas que el grupo anterior y que la muestra con mayor intensidad del modo 1365 cm<sup>-1</sup> corresponden a la muestra con concentración intermedia (D2) de AgNO<sub>3</sub>, mientras que las muestras D1 y D3 presentaron menor intensidad. Intensidades similares se encontraron en las muestras con catalizador D4, D5 y D6, como se muestra en la figura 4c, donde se observa que la muestra D5 que contiene 8 mM de AgNO<sub>3</sub> fue la que presentó mayor intensidad.

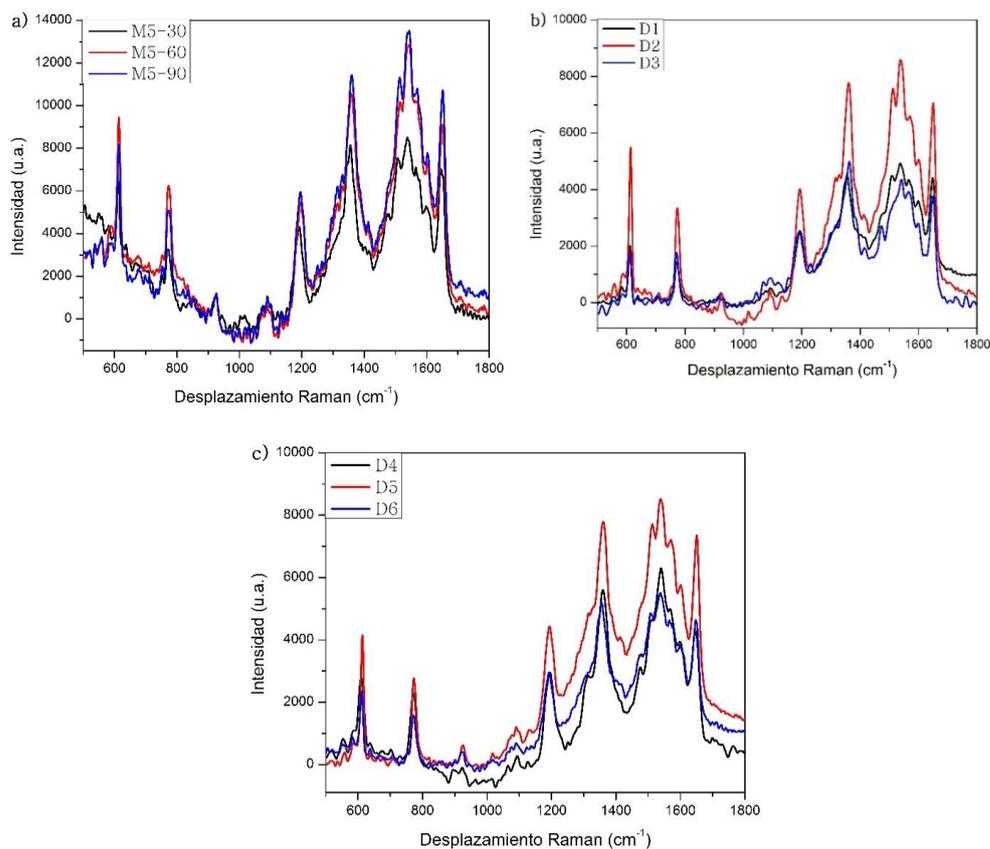


Figura 4. Espectro SERS de NPs Ag-SiO<sub>2</sub> obtenidas por fotodeposición (a) y agitación (b y c).

La figura 5 muestra el comportamiento de la intensidad del modo 1365 cm<sup>-1</sup> que arrojaron ambos métodos de síntesis: fotodeposición y agitación. Se observa que el método de agitación, las mejores intensidades las obtuvieron las muestras D2 y D5, esto sugiere que para esa concentración de AgNO<sub>3</sub> [48] se logró la mejor concentración de NPs Ag y cuando se aumenta la concentración los efectos de aglomeración disminuyen la cantidad de zonas efectivas (hot spots) de amplificación de la señal Raman. En el caso del método de fotodeposición se observa que, a pesar de tener una concentración mucho más baja de AgNO<sub>3</sub> (2.5 mM) que el método de agitación, se lograron intensidades SERS mucho mayores, debido a una mejor distribución de las NPs Ag sobre la superficie de NPs SiO<sub>2</sub>.

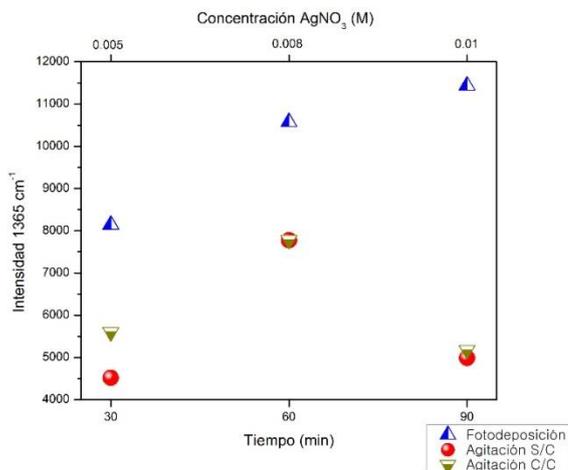


Figura 5. Intensidad SERS de NPs Ag-SiO<sub>2</sub> obtenidas por fotodeposición (vs tiempo) y agitación (vs concentración de AgNO<sub>3</sub>).

#### 4. CONCLUSIONES

En este trabajo, NPs SiO<sub>2</sub> con tamaños promedios de 150 nm ( $\sigma=16.02$ ) fueron sintetizadas con éxito mediante el método de Stöber y se decoraron con NPs Ag mediante dos métodos alternativos fotodeposición y agitación. Se demostró que la fotodeposición es una metodología con mayor eficiencia para la fotoreducción y distribución superficial de NPs Ag, que necesita menos cantidad de precursores y que su proceso puede ser realizado en tiempos menores. Además, se identificaron señales características de las NPs Ag-SiO<sub>2</sub> mediante las técnicas de espectroscopía de absorción y espectroscopía Raman que son suficientes para evaluar la funcionalidad de los sustratos SERS basados en NPs Ag-SiO<sub>2</sub>. Por otro lado, el uso de la espectroscopía Raman (convencional y SERS) demostró ser sumamente útil para la identificación aglomerados de NPs Ag sobre la superficie de NPs SiO<sub>2</sub>, lo que amplía el panorama para otros métodos de síntesis y disminuye la necesidad de otras técnicas de caracterización más costosas.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue realizado gracias al financiamiento de una beca de maestría otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y del Centro de Investigación en Micro y Nanotecnología de la Universidad Veracruzana (MICRONA-UV).

#### 6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] LI, C.Y., GAO, J., YI, J., *et al.*, “Plasmon-Enhanced Ultrasensitive Surface Analysis Using Ag Nanoantenna”, *Analytical Chemistry*, v. 90, n. 3, pp. 2018-2022, Dic. 2017.
- [2] NAIN, R., DOBHAL, S., BIDALIYA, P., *et al.*, “Ag decorated silica nanostructures for surface plasmon enhanced photocatalysis”, *RSC Advances*, v. 8, n. 36, pp. 20287–20294, May. 2018.
- [3] HUANG, J., HAN, X., ZHAO, X., *et al.*, “Facile preparation of core-shell Ag@SiO<sub>2</sub> nanoparticles and their application in spectrally splitting PV/T systems”, *Energy*, v. 215, n. 2, pp. 119111, Ene. 2021.
- [4] DENG, Y., SONG, G.L., ZHENG, D., *et al.*, “Fabrication and synergistic antibacterial and antifouling effect of an organic/inorganic hybrid coating embedded with nanocomposite Ag@TA-SiO<sub>2</sub> particles”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 613, pp. 126085, Dic. 2020.
- [5] GONTIJO, L.A.P., RAPHAEL, E., FERRARI, D.P.S., *et al.*, “pH effect on the synthesis of different size silver nanoparticles evaluated by DLS and their size-dependent antimicrobial activity”, *Matéria*, v. 25, n. 4, Dic. 2020.
- [6] CHISHTI, A.N., NI, L., GUO, F., *et al.*, “Magnetite-Silica core-shell nanocomposites decorated with silver nanoparticles for enhanced catalytic reduction of 4-nitrophenol and degradation of methylene blue dye in the water”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, n. 2, pp. 104948, Ene. 2021.
- [7] WU, Z.G., JIA, Y.R., WANG, J., *et al.*, “Core-shell SiO<sub>2</sub>/Ag composite spheres: Synthesis, characterization and photocatalytic properties,” *Materials Science Poland*, v. 34, n. 4, pp. 806–810, Oct. 2016.
- [8] HUANG, Y., YU, Q., WANG, J., *et al.*, “Plasmon-Enhanced Self-Powered UV Photodetectors Assembled by Incorporating Ag@SiO<sub>2</sub> Core-Shell Nanoparticles into TiO<sub>2</sub> Nanocube Photoanodes”, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 6, n. 1, pp. 438–446, Ene. 2018.
- [9] ZHANG, Q., LIU, J., DONG, Y., *et al.*, “Gold Nanoparticle-Decorated Ag@SiO<sub>2</sub> Nanocomposite-Based Plasmonic Affinity Sandwich Assay of Circulating MicroRNAs in Human Serum”, *ACS Applied Nano Materials*, v. 2, n. 6, pp. 3960-3970, Jun. 2019.
- [10] UMA, K., ARJUN, N., PAN, G.T., *et al.*, “The photodeposition of surface plasmon Ag metal on SiO<sub>2</sub>@ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites sphere for enhancement of the photo-Fenton behavior”, *Applied Surface Science*, v. 425, pp. 377–383, Jun. 2017.
- [11] MA, J., GUO, X., GE, H., *et al.*, “Seed-mediated photodeposition route to Ag-decorated SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> microspheres with ideal core-shell structure and enhanced photocatalytic activity”, *Applied Surface Science*, v. 434, pp. 1007–1014, May. 2018.
- [12] KIM, Y.H., LEE, D.K., CHA, H.G., *et al.*, “Synthesis and characterization of antibacterial Ag-SiO<sub>2</sub> nanocomposite”, *Journal Physical Chemistry C*, v. 111, n. 9, pp. 3629–3635, Feb. 2007.
- [13] TZOUNIS, L., CONTRERAS-CACERES, R., SCHELLKOPF, L., *et al.*, “Controlled growth of Ag nanoparticles decorated onto the surface of SiO<sub>2</sub> spheres: A nanohybrid system with combined SERS and catalytic properties”, *RSC Advances*, v. 4, n. 34, pp. 17846-17855, Feb. 2014.

- [14] CUKO, A., BROMLEY, S.T.M., CALATAYUD S.T., “Oxygen Vacancies in Oxide Nanoclusters: When Silica Is More Reducible Than Titania”, *Frontiers in Chemistry*, v. 7, n. 37, pp. 1–9, Feb. 2019.
- [15] GAO, D.Z., STRAND, J., MUNDE, M.S., *et al.*, “Mechanisms of Oxygen Vacancy Aggregation in SiO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub>”, *Frontiers in Physics*, v. 7, n. 43, pp. 1–10, Mar. 2019.
- [16] SABIA, R., UKRAINCZYK, L., “Surface chemistry of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses as determined by titration of soot particles”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 277, pp. 1–9, Abr. 2000.
- [17] HE, D., KACOPIEROS, M., IKEDA-OHNO, A., *et al.*, “Optimizing the Design and Synthesis of Supported Silver Nanoparticles for Low Cost Water Disinfection”, *Environmental Science & Technology*, v. 48, n. 20, pp. 12320–12326, Sept. 2014.
- [18] KIM, Y.H., KIM, C.W., CHA, H.G., *et al.*, “Bulklike Thermal Behavior of Antibacterial Ag-SiO<sub>2</sub> Nanocomposites”, *Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, pp. 5105–5110, Ene. 2009.
- [19] KIM, Y.H., LEE, D.K., KIM, C.W., *et al.*, “Preparation and Antibiotic Property of Ag-SiO<sub>2</sub> Nanoparticle”, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, v. 464, n. 1, pp. 83/[665]-91/[673], Feb. 2007.
- [20] ANJU, K. S., GAYATHRI, R., SUBHA, P. P., *et al.*, “Optimally distributed Ag over SiO<sub>2</sub> nanoparticles as colloidal SERS substrate”, *Microchemical Journal*, v. 147, pp. 349-355, Mar. 2019.
- [21] MARTÍNEZ-PORCEL, J.E., RIVAS-AIELLO, M.B., ARCE, V.B., *et al.*, “Effect of hybrid SiO<sub>2</sub>@Ag nanoparticles with raspberry-like morphology on the excited states of the photosensitizers Rose Bengal and riboflavin”, *New Journal of Chemistry*, v. 43, pp. 9123–9133, May. 2019.
- [22] STÖBER, W., FINK, A., BOHN, E., “Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range”, *Journal Colloid Interface Science*, v. 26, n. 1, pp. 62–69, Ene. 1968.
- [23] ZANONI, E.T., CARDOSO, W.A., BAESSO, A.S., *et al.*, “Evaluation of antimicrobial activity and adsorption of silica nanoparticles doped with CuO”, *Matéria*, v. 24, n. 1, May. 2019.
- [24] WANG, K., WANG, Y., WANG, C., *et al.*, “Facile synthesis of high-performance SiO<sub>2</sub>@Au core-shell nanoparticles with high SERS activity”, *RSC Advances*, v. 8, pp. 30825–30831, Ago. 2018.
- [25] BLINOV, A.V., BLINOVA, A.A., KRAVTSOV, A.A., *et al.*, “Synthesis of multicomponent systems based on silicon dioxide and noble metal nanoparticles”, In: *Second International Conference on Material Science, Smart Structures and Applications: ICMSS-2019.*, v. 2881, pp. 040012-1-040012–9, Rusia, Dic. 2019.
- [26] BALAKRISHNAN, V., WAB, H.A.A., RAZAK, K.A., *et al.*, “In Vitro Evaluation of Cytotoxicity of Colloidal Amorphous Silica Nanoparticles Designed for Drug Delivery on Human Cell Lines”, *Journal of Nanomaterials*, v. 2013, pp. 1–8, Sep. 2013.
- [27] TOHMON, R., MIZUNO, H., OHKI, Y., *et al.*, “Correlation of the 5.0- and 7.6-eV absorption bands in SiO<sub>2</sub> with oxygen vacancy”, *Physical Review B*, v. 39, n. 2, pp. 1337–1345, Ene. 1989.
- [28] VARMA, R.S., KOTHARI, D.C., SANTRA, S., *et al.*, “Ag nano-composite glasses synthesized by swift heavy ion irradiation”, *Advanced Materials Letters*, v. 6, n. 4, pp. 348–353, Dic. 2015.
- [29] LI, C., MEI, J., LI, S., *et al.*, “One-pot synthesis of Ag@SiO<sub>2</sub>@Ag sandwich nanostructures”, *Nanotechnology*, v. 21, n. 24, pp. 245602-6, 2010.
- [30] KIM, Y.H., LEE, D.K., Kang, Y. S., “Synthesis and characterization of Ag and Ag–SiO<sub>2</sub> nanoparticles”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 258, pp. 273–276, May. 2005.
- [31] GELLINI, C., MUNIZ-MIRANDA, F., PEDONE, A., *et al.*, “SERS active Ag–SiO<sub>2</sub> nanoparticles obtained by laser ablation of silver in colloidal silica”, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, v. 9, pp. 2396–2404, Sep. 2018.
- [32] SONG, K.C., LEE, S.M., PARKM T.S., *et al.*, “Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method”, *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 26, n. 1, pp. 153–155, Ene. 2009.
- [33] GRANBOHM, H., LARISMAA, J., ALI, S., *et al.*, “Control of the Size of Silver Nanoparticles and Release of Silver in Heat Treated SiO<sub>2</sub>-Ag Composite Powders”, *Materials*, v. 11, n. 80, pp. 1–17, Ene. 2018.
- [34] MANIVANNAN, K., CHENG, C.C., ANBAZHAGAN, R., *et al.*, “Fabrication of silver seeds and nanoparticle on core-shell Ag@SiO<sub>2</sub> nanohybrids for combined photothermal therapy and bioimaging”, *Journal of Colloid And Interface Science*, v. 537, pp. 604–614, Mar. 2019.
- [35] POL, V.G., SRIVASTAVA, D.N., PALCHIK, V., *et al.*, “Sonochemical Deposition of Silver Nanoparticles on Silica Spheres”, *Langmuir*, v. 18, n. 8, pp. 3352–3357, Ene. 2002.
- [36] BADI’AH, H.I., SEEDEH, F., SUPRIYANTO, G., *et al.*, “Synthesis of silver nanoparticles and the de-

velopment in analysis method”, *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, v. 217, pp. 012005 1-8, 2019.

[37] HTWE, Y.Z.N., CHOW, W.S., SUDA, Y., *et al.*, “Effect of Silver Nitrate Concentration on the Production of Silver Nanoparticles by Green Method”, *Materials Today: Proceedings*, v. 17, pp. 568–573, Ago. 2019.

[38] LI, C., ZHENG, W., ZHU, Q., *et al.*, “Microstructure variation in fused silica irradiated by different fluence of UV laser pulses with positron annihilation lifetime and Raman scattering spectroscopy”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 384, pp. 23–29, Ago. 2016.

[39] ALESSI, A., AGNELLO, S., BUSCARINO, G., *et al.*, “Structural properties of core and surface of silica nanoparticles investigated by Raman spectroscopy”, *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 44, pp. 810–816, Mar. 2013.

[40] SPALLINO, L., VACCARO, L., SCIORTINO, L., *et al.*, “Visible-ultraviolet vibronic emission of silica nanoparticles”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 16, pp. 22028–22034, Ago. 2014.

[41] ZHAO, Y., XIE, Y., HUI, Y.Y., *et al.*, “Highly impermeable and transparent graphene as an ultra-thin protection barrier for Ag thin films”, *Journal of Materials Chemistry C*, v. 1, pp. 4956–4961, Jul. 2013.

[42] KORA, A.J., JAYARAMAN, A., “Green Fabrication of Silver Nanoparticles by Gum Tragacanth (*Astragalus gummifer*): A Dual Functional Reductant and Stabilizer”, *Journal of Nanomaterials*, v. 2012, pp. 1-8, Jun. 2012.

[43] JOSHI, N., JAIN, N., PATHAK, A., *et al.*, “Biosynthesis of silver nanoparticles using *Carissa carandas* berries and its potential antibacterial activities”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 86, n. 3, pp. 682-689, May. 2018.

[44] SATHEESHKUMAR, E., YANG, J., “Photochemical decoration of silver nanoparticles on ZnO nanowires as a three-dimensional substrate for surface-enhanced Raman scattering measurement”, *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 45, n.6, pp. 407-413, Abr. 2014.

[45] HILDEBRANDT, P., STOCKBURGER, M., “Surface-Enhanced Resonance Raman Spectroscopy of Rhodamine 6G Adsorbed on Colloidal Silver”, *The Journal of Physical Chemistry*, v. 88, pp. 5935–5944, May. 1984.

[46] FERNAND, D., PARDANAUD, C., BERGÉ-LEFRANC, D., *et al.*, “Adsorption of Rhodamine 6G on SiO<sub>2</sub> and Ag@SiO<sub>2</sub> Porous Solids: Coupling Thermodynamics and Raman Spectroscopy,” *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, p. 15308-15314, Jun. 2014.

[47] SAINI, G.S.S., KAUR, S., TRIPATHI, S.K., *et al.*, “Spectroscopic studies of rhodamine 6G dispersed in polymethylcyanoacrylate,” *Spectrochimica Acta Part A*, v. 61, n. 4, pp. 653–658, Mar. 2005.

[48] MARKINA, N.E., MARKIN, A.V., ZAKHAREVICH, A.M., *et al.*, “Multifunctional silver nanoparticle-doped silica for solid-phase extraction and surface-enhanced Raman scattering detection”, *Journal of Nanoparticle Research*, v. 18, n. 12, pp. 1-9, Nov. 2016.

## ORCID

Yazmin López Guevara <https://orcid.org/0000-0001-9241-2501>

Luis Zamora Peredo <https://orcid.org/0000-0002-8101-4708>

Julián Hernández Torres <https://orcid.org/0000-0002-3517-1323>

Adriana Báez Rodríguez <https://orcid.org/0000-0002-8004-8965>