



Revista Colombiana de Química
ISSN: 0120-2804
ISSN: 2357-3791
rcolquim_fcbog@unal.edu.co
Universidad Nacional de Colombia
Colombia

Adsorción de un complejo de hierro sobre nanocristales de dióxido de titanio utilizando un residuo piridina

Pizarro San Francisco, Sebastián Guillermo; Astudillo Julio, Priscila Andrea; Delgadillo Acevedo, Alvaro

Adsorción de un complejo de hierro sobre nanocristales de dióxido de titanio utilizando un residuo piridina

Revista Colombiana de Química, vol. 48, núm. 1, 2019

Universidad Nacional de Colombia, Colombia

Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=309058491009>

Adsorción de un complejo de hierro sobre nanocristales de dióxido de titanio utilizando un residuo piridina

Adsorption of an iron complex on nanocrystals of titanium dioxide using a pyridine residue

Adsorção de um complexo de ferro em nanocristais de dióxido de titânio usando um resíduo de piridina

Sebastián Guillermo Pizarro San Francisco
Instituto de Investigación Multidisciplinario en Ciencias y
Tecnologías, Chile
sgpizarro@userena.cl

Redalyc: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=309058491009>

Priscila Andrea Astudillo Julio
Universidad de La Serena, Chile

Alvaro Delgadillo Acevedo
Universidad de La Serena, Chile
adelgadillo@userena.cl

Recepción: 03 Julio 2018
Aprobación: 24 Octubre 2018

RESUMEN:

Debido a que los fenómenos de adsorción de tinturas sobre óxidos metálicos son de gran importancia en la búsqueda de sistemas de conversión de energía solar, en este trabajo se presenta el comportamiento espectroscópico y electroquímico del complejo $[\text{Fe}(\text{pytpy}_2)](\text{PF}_6)_2$ (donde pytpy es 4'-(piridin-4-il)-2,2':6',2''-terpiridina) en solución fluida y anclado sobre una película delgada de nanocristales de dióxido de titanio. La constante de formación del aducto se estimó utilizando el modelo isotérmico de Langmuir y se encontró un valor de $1,03 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ para dicho complejo. El anclaje del complejo sobre la superficie del óxido metálico semiconductor se debe a la interacción del residuo de piridina con los sitios ácidos de Lewis presentes en la superficie del TiO_2 . Se observó que las propiedades espectroscópicas y electroquímicas del complejo no se ven modificadas por la adsorción.

PALABRAS CLAVE: terpiridina de hierro, isoterma de Langmuir, constante de formación aducto.

ABSTRACT:

Because the phenomena of adsorption of tinctures on metal oxides are of great importance in the search for solar energy conversion systems, this paper presents the spectroscopic and electrochemical behavior of the complex $[\text{Fe}(\text{pytpy}_2)](\text{PF}_6)_2$ (where pytpy is 4'-(4-pyridyl)-2,2':6',2''-terpyridine) in a fluid solution and anchored on a thin film of nanocrystals of titanium dioxide. The adduct formation constant was estimated using the Langmuir isothermal model, with a value of $1.03 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ for the complex. The anchoring of the complex on the surface of the semiconductor metal oxide is due to the interaction of the pyridine residue with the Lewis acid sites presented on the TiO_2 surface. Results indicated that the spectroscopic and electrochemical properties of the complex are not modified by the adsorption.

KEYWORDS: iron terpyridine, Langmuir isotherm, adduct formation constant.

RESUMO:

Os fenômenos de adsorção de tinturas em óxidos metálicos são de grande importância na busca por sistemas de conversão de energia solar, motivo pelo qual neste trabalho o comportamento espectroscópico e eletroquímico do complexo $[\text{Fe}(\text{pytpy}_2)](\text{PF}_6)_2$ (onde pytpy é 4'-(piridin-4-il)-2,2':6',2''-terpiridina) em uma solução fluida e ancorada em um filme fino de nanocristais de dióxido de titânio. A constante de formação de aduto foi estimada pelo modelo isotérmico de Langmuir, com valor de $1.03 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ para

NOTAS DE AUTOR

sgpizarro@userena.cl

o referido complejo. A ancoragem do complexo na superfície do óxido de metal semiconductor é devida à interação do resíduo de piridina com os sítios de ácido de Lewis presentes na superfície do TiO_2 , observando que as propriedades espectroscópicas e eletroquímicas do complexo não são modificadas pela adsorção.

PALAVRAS-CHAVE: ferro terpiridina, isoterma de Langmuir, constante de formação de aduto.

INTRODUCCIÓN

El dióxido de titanio (TiO_2) es uno de los materiales semiconductores más utilizados durante las últimas dos décadas debido a sus diversas aplicaciones, tanto como material óptico y dieléctrico en tecnología de transistores [1, 2], actividad antimicrobiana [3], celdas solares [3-5] y sensores de gas [7], así como fotocatalizador en procesos de oxidación avanzada [8].

El TiO_2 presenta comúnmente tres fases polimórficas: anatasa, rutilo y brookita. Estas fases presentan un bandgap de 3,2 eV, 3,02 eV y 2,96 eV respectivamente [8, 9]. El polimorfo anatasa es el más empleado en aplicaciones de conversión de energía [11].

Muchas de las aplicaciones que utilizan este semiconductor se generan por la producción de sistemas supramoleculares adsorbiendo moléculas sobre la superficie. Por ejemplo, Grätzel *et al.* [12] desarrollaron sistemas para la conversión de energía solar en energía eléctrica adsorbiendo complejos polipiridínicos de rutenio sobre nanocristales de dióxido de titanio. Estos dispositivos son conocidos como celdas solares fotoelectroquímicas regenerativas sensibilizadas por colorantes o DSSC, por sus siglas en inglés.

Para lograr la adsorción, los complejos deben estar funcionalizados con cierto tipo de grupos funcionales específicos como ácidos carboxílicos y sus derivados [13], aunque también se han empleado ácidos fosfónicos [14] y silanos [15].

Nos interesa en este trabajo la adsorción de complejos de la primera serie de transición, ya que estos son menos costosos que sus similares de la segunda y tercera serie. Adicionalmente, hay un interés en los complejos que puedan ser utilizados como espaciadores entre la superficie del dióxido de titanio y un segundo centro metálico, construyendo de esta manera dispositivos que potencialmente puedan ser utilizados en almacenamiento de información, conversión de energía o fotocatalisis.

El complejo $[\text{Fe}(\text{pytpy})_2](\text{PF}_6)_2$ (Figura 1) presenta anillos piridínicos no coordinados que pueden cumplir dos funciones: servir de grupo ancla para generar la adsorción sobre el TiO_2 , de forma semejante a lo reportado por Ooyama [16], y generar un sitio de coordinación disponible que permita la potencial coordinación de un segundo centro metálico.

En este trabajo se describe la adsorción del complejo $[\text{Fe}(\text{pytpy})_2](\text{PF}_6)_2$ sobre películas delgadas de nanocristales de dióxido de titanio, así como su caracterización espectroscópica y electroquímica sobre la superficie del semiconductor. Se discute la implicancia del tipo de adsorción y propiedades electroquímicas para su posible aplicación en procesos de conversión de energía solar

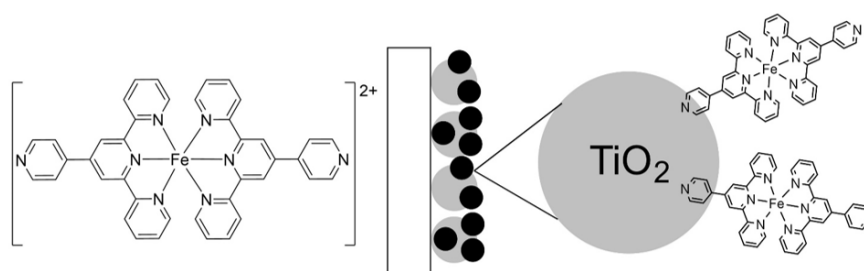


Figura 1. Estructura de $[\text{Fe}(\text{pytpy})_2](\text{PF}_6)_2$ y esquematización de la adsorción del complejo anclado sobre el TiO_2 .

MATERIALES Y MÉTODOS

Reactivos

Se utilizaron los siguientes reactivos: isopropóxido de titanio (IV) (Sigma-Aldrich, 97%, USA), sulfato de hierro (II) y amonio (Sigma-Aldrich, 98%, USA), hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (Sigma-Aldrich, 99%, USA), 4-formilpiridina (Sigma-Aldrich, 97%, USA), 2-acetilpiridina (Sigma-Aldrich, 99%, USA). Los disolventes dimetilformamida y acetonitrilo fueron de grado HPLC y se utilizaron sin purificación adicional.

El ligando pytpy y complejo $[\text{Fe}(\text{pytpy})_2](\text{PF}_6)_2$ fueron preparados siguiendo los procedimientos descritos en la literatura [17,18]. Las películas delgadas de nanocristales de dióxido de titanio mesoporoso fueron preparadas por técnicas sol-gel [19]. Las mediciones de espectroscopía UV-Vis fueron registradas a temperatura ambiente en un espectrofotómetro V-530 (Jasco, Canadá). Las medidas electroquímicas se llevaron a cabo utilizando un potencióstato PG 580 (Princeton Applied Research, USA) con la configuración clásica de tres electrodos consistentes en un electrodo de disco plano de Pt, un alambre de electrodo auxiliar de Pt y un electrodo de referencia de Ag/AgCl. La medición de la fotocorriente se realizó ensamblando un sistema de tipo sándwich en el siguiente orden: un vidrio FTO (25 x 10 x 2 mm) que contiene una película de TiO_2 con el complejo anclado, una solución electrolítica I^-/I^{3-} y un segundo vidrio FTO que posee en la superficie una película de platino (contraelectrodo). La energía de radiación incidente se registró empleando un fotodetector Optical Power Meter modelo 1815-C, acoplado a un detector Low Power Detector modelo 818-SL. Las corrientes de corto circuito y voltaje de circuito abierto se registraron con un multímetro digital.

Preparación de película semiconductora de dióxido de titanio (TiO_2)

En balón de tres bocas, 50 mL de isopropóxido de titanio (IV), $\text{Ti}(\text{i-OPr})_4$, fueron adicionados gota a gota a una solución de 300 mL de agua desionizada y 2,1 mL de ácido nítrico al 70% con agitación vigorosa y constante. La mezcla fue calentada aproximadamente a 90 °C durante 8 h. Posteriormente, se ajustó la cantidad de agua hasta obtener una concentración de 150-170 gramos por litro. Los electrodos fueron preparados por deposición de aproximadamente 100 μL de esta mezcla sobre vidrios conductores cortados a dimensiones 30 x 11 mm para ser insertados diagonalmente dentro de la cubeta de cuarzo de 10 x 10 mm. La mezcla fue depositada en el área deseada, produciendo una película de TiO_2 . Los vidrios fueron sinterizados a 450 °C por 30 min.

Tratamiento de películas delgadas de TiO_2

Las partículas de TiO_2 se depositaron en vidrios portaobjetos de microscopio (50 x 12,5 x 1 mm) de manera que pudieran ser introducidas en forma diagonal en una cubeta de cuarzo que contenía acetonitrilo como solvente. Antes de realizar la adsorción de los compuestos de interés, el TiO_2 fue tratado colocando las películas en una disolución acuosa a pH 11 durante 1 h y, posteriormente, fue lavado utilizando acetonitrilo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización

En la Figura 2a se presenta el espectro de resonancia magnética nuclear de protones para el ligando pytpy registrado en CDCl_3 . En él se observa un triplete a 7,36 ppm asignado para el hidrógeno 5, a 7,78 ppm un doblete asignado al hidrógeno 2, a 7,88 ppm un triplete asignado al hidrógeno 6, a 8,66, 8,72, 8,76 ppm dobletes asignados a los hidrógenos 7, 1 y 4 respectivamente y, finalmente, a 8,75 ppm un singulete asignado al hidrógeno 3. Todas las señales integran el equivalente a 2 protones.

En la Figura 2b se presentan los espectros IR para el ligando pytpy y el complejo $[\text{Fe}(\text{pytpy})_2](\text{PF}_6)_2$. En ellos se observan a 1590 y 1560 cm^{-1} las sen#ales caracteri#sticas de las tensiones $\text{C}=\text{N}$ y $\text{C}=\text{C}$, a 3060 cm^{-1} la sen#al correspondiente a la tensio#n del hidro#geno enlazado a un carbono sp^2 , $\text{C}=\text{C}-\text{H}$, y a 837 cm^{-1} la sen#al caracteri#stica del anión PF_6^- . En la Figura 2c se presenta el espectro de resonancia magnética nuclear de protones para el complejo $[\text{Fe}(\text{pytpy})_2](\text{PF}_6)_2$ y su espectro de correlación COSY (Figura 2d). En el espectro se observa un triplete a 6,44 ppm, un doblete a 6,53 ppm, un triplete a 7,27 ppm, un doblete a 8,11 ppm y un singulete a 8,76 ppm asignados a los protones 5, 4, 6, 7 y 3 respectivamente, correspondientes al residuo terpiridina. A 8,36 y 7,70 ppm se observan dos grupos de dobletes a asignados a los hidrógenos 1 y 2 presentes en el residuo piridina. Debido a la simetría que presenta el complejo sintetizado todas las señales integran un equivalente de cuatro protones.

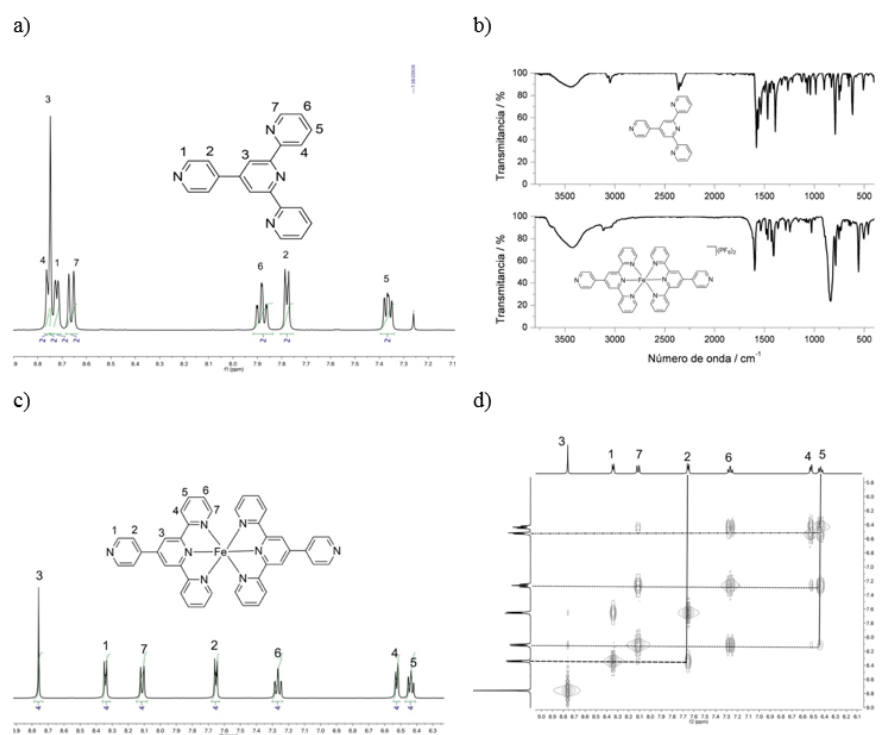


Figura 2. a) Espectro ^1H -RMN de pytpy registrado en CDCl_3 ; b) Espectro infrarrojo de pytpy y $[\text{Fe}(\text{pytpy})_2](\text{PF}_6)_2$; c) Espectro ^1H -RMN y d) COSY $[\text{Fe}(\text{pytpy})_2](\text{PF}_6)_2$ ambos registrados CD_3CN .

Espectroscopía UV-Vis solución fluida

En la Figura 3 se presenta el espectro de absorción del complejo polipiridínico homoléptico $[\text{Fe}(\text{pytpy})_2](\text{PF}_6)_2$ registrado en solución fluida de acetonitrilo. En el espectro se observa la presencia de diversas bandas de absorción intensas en la región UV a 273, 283 y 325 nm respectivamente, asignadas principalmente a transiciones centradas en el ligando del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. En la región del visible se aprecia una banda de intensidad media con un $\lambda_{\text{máx}}$ de 570 nm y un coeficiente de absorción (ϵ) de $2,5 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ asignada a una transferencia de carga metal ligando (TCML). Estas transiciones ocurren cuando un electrón es transferido desde un orbital d centrado en el metal a un orbital desocupado π^* centrado en el ligando [20].

La presencia del grupo piridil en la posición 4' de la terpiridina provoca un desplazamiento en la posición de la banda TCML hacia el rojo, si se compara, por ejemplo, con el complejo $[\text{Fe}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$ el que presenta la banda TCML a 549 nm [21]. Este fenómeno también fue observado por Constable *et al.* [22] para complejos polipiridínicos de Ru(II), en los cuales siempre ocurre un desplazamiento de la banda de TCML hacia el rojo, independiente si el sustituyente en la posición 4' de la tpy es donador o aceptor de electrones.

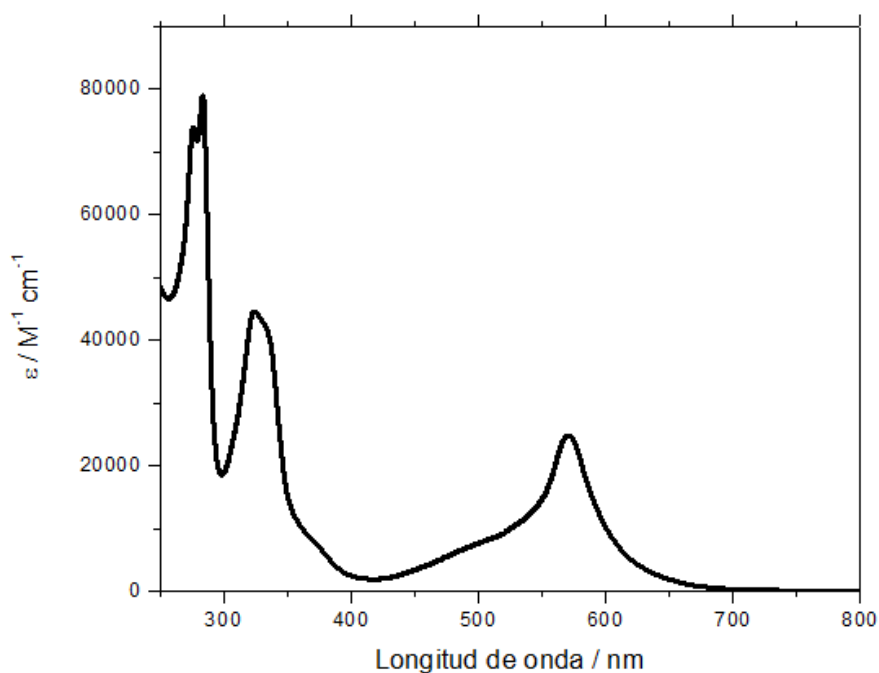


Figura 3. Espectro de absorción UV-Vis del complejo $[\text{Fe}(\text{pytpy})_2](\text{PF}_6)_2$ registrado en acetonitrilo.

Espectroscopía UV-Vis adsorbido sobre TiO2

La inmersión de películas delgadas de nanocristales de dióxido de titanio mesoporoso en soluciones micromolares del complejo estudiado genera la adsorción de dicho complejo en la superficie del óxido. Este fenómeno se puede estudiar por espectroscopia electrónica en modo transmisión alcanzando niveles similares de señal/ruido a los obtenidos en solución. En la Figura 4 se muestra la superposición de los espectros obtenidos, luego de sumergir una película de dióxido de titanio en una solución del complejo. Cada espectro fue registrado luego de un periodo de 10 min de inmersión. Los espectros obtenidos en solución fluida y adsorbido sobre dióxido de titanio son muy semejantes. No se observó un mayor aumento de absorbancia tras 24 h.

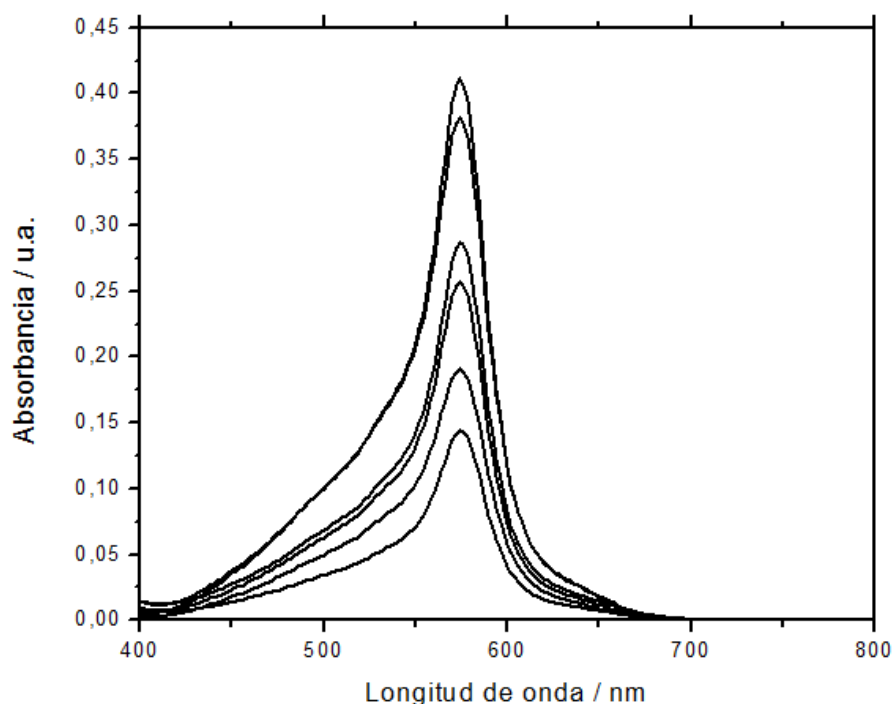


Figura 4. Superposición de espectros de absorción UV-Vis del complejo $[\text{Fe}(\text{pytpy})_2](\text{PF}_6)_2$ anclado sobre la superficie del TiO_2 registrado en modo transmisión registrados en intervalos de 10 min de inmersión cada vez.

Constante de formación del aducto

El recubrimiento de superficie, Γ ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$), fue determinado espectroscópicamente, según la Ec. (1), asumiendo que el coeficiente de absorción, ϵ ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), será el mismo tanto en disolución fluida como sobre la superficie del dióxido de titanio [23].

$$A = \epsilon \times \Gamma \times 1000 \quad (1)$$

Donde A es la absorbancia de la película sensibilizada de dióxido de titanio medida en modo transmisión y ϵ ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) es el coeficiente de absorción registrado en disolución.

La adsorción del complejo de hierro, $[\text{Fe}(\text{pytpy})_2](\text{PF}_6)_2$, se monitoreó espectroscópicamente registrando el cambio de absorbancia en la película del TiO_2 y registrando también la absorbancia del complejo en solución después de sumergir la película durante toda la noche en soluciones de concentraciones conocidas del complejo de hierro. Todo el registro de absorción se realizó en la longitud de onda de la transferencia de carga metal ligando (TCML) del complejo $[\text{Fe}(\text{pytpy})_2](\text{PF}_6)_2$.

El equilibrio de adsorción del complejo sobre la superficie del TiO_2 puede ser descrito mediante el modelo de isoterma de adsorción de Langmuir, del cual se obtiene la constante de formación del aducto superficial (K_{ad}) utilizando la Ec. (2) [24].

$$\frac{[\text{Fe}^{II}]_{eq}}{\Gamma} = \frac{1}{K_{ad}\Gamma_0} + \frac{[\text{Fe}^{II}]_{eq}}{\Gamma_0} \quad (2)$$

Donde $[\text{Fe}^{\text{II}}]_{\text{eq}}$ es la concentración del complejo polipiridínico de hierro en equilibrio, Γ_0 es el recubrimiento de saturación en la superficie y Γ es el recubrimiento de superficie en equilibrio a una concentración molar definida. La Figura 5 muestra el gráfico entre $[\text{Fe}^{\text{II}}]_{\text{eq}}/\Gamma$ frente a $[\text{Fe}^{\text{II}}]_{\text{eq}}$ desde donde, mediante el ajuste lineal, se obtuvo el recubrimiento de saturación en la superficie a partir del recíproco de la pendiente (Γ_0). Se encontró un valor de $2,2 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ y la constante de formación del aducto K_{ad} con un valor de $1,03 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ a partir del recíproco del intercepto. Tanto los valores de Γ_0 y K_{ad} son comparables y concordantes en magnitud a complejos polipiridínicos típicos de Ru^{II} anclados a superficies de óxidos metálicos semiconductores mediante grupos anclas carboxílicos, por el ejemplo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{deeb})](\text{PF}_6)_2$ [25].

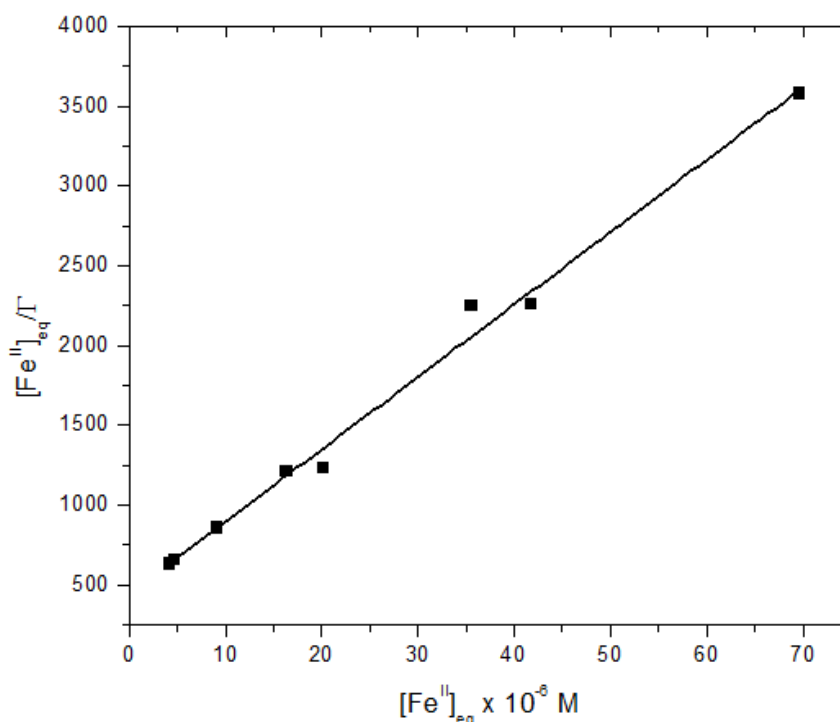


Figura 5. Ajuste lineal del modelo de isoterma de adsorción de Langmuir,
 $[\text{Fe}^{\text{II}}]_{\text{eq}}/\Gamma = m[\text{Fe}^{\text{II}}]_{\text{eq}} + c$, $m = 4,54 \times 10^7$, $c = 441,1$, $R^2 = 0,9905$.

Electroquímica

Con el propósito de comprobar si existe alguna influencia en las propiedades electroquímicas del complejo adsorbido sobre TiO_2 , se realizaron experimentos de voltametría cíclica. En la Figura 6 se presenta una superposición de los voltamogramas cíclicos del complejo $[\text{Fe}(\text{pytpy})_2](\text{PF}_6)_2$ en solución fluida (línea continua) y anclado sobre la superficie del TiO_2 (línea discontinua). Se puede observar que, en solución fluida, el complejo presenta una onda reversible con un potencial de onda media, $E_{1/2}$, de $+1,09 \text{ V}$ frente a Ag/AgCl , atribuido al proceso de transferencia de un electrón del par $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$. Este potencial es similar a complejos con estructura equivalente reportados en la literatura [26].

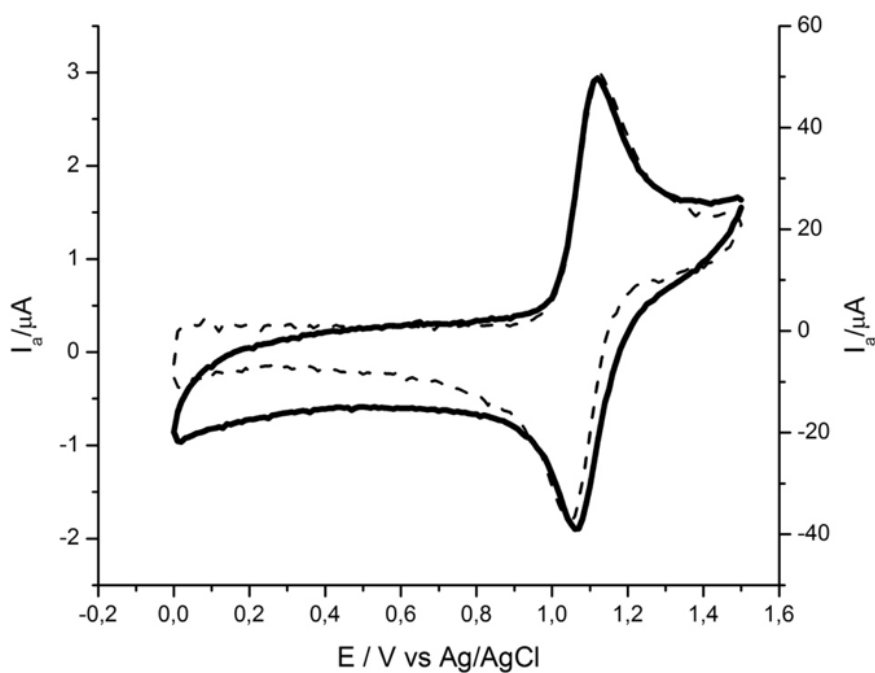


Figura 6. Voltamograma cíclico del complejo $[\text{Fe}(\text{pytpy})_2](\text{PF}_6)_2$ en solución (línea continua) y adsorbido sobre nanocristales de TiO_2 (línea discontinua) registrado en solución de acetonitrilo 0.1 M LiClO_4 , utilizando carbono vítreo como electrodo de trabajo, Ag/AgCl como electrodo de referencia y Pt como electrodo auxiliar.

También se observó que el potencial de onda media permanece constante a diferentes velocidades de escaneo (variaciones desde 10 a $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$), presentando una dependencia lineal entre la altura de corriente y la raíz cuadrada de la velocidad de escaneo (Figura 7), lo que indica que el proceso está controlado por difusión en la interfase molécula-electrodo [27].

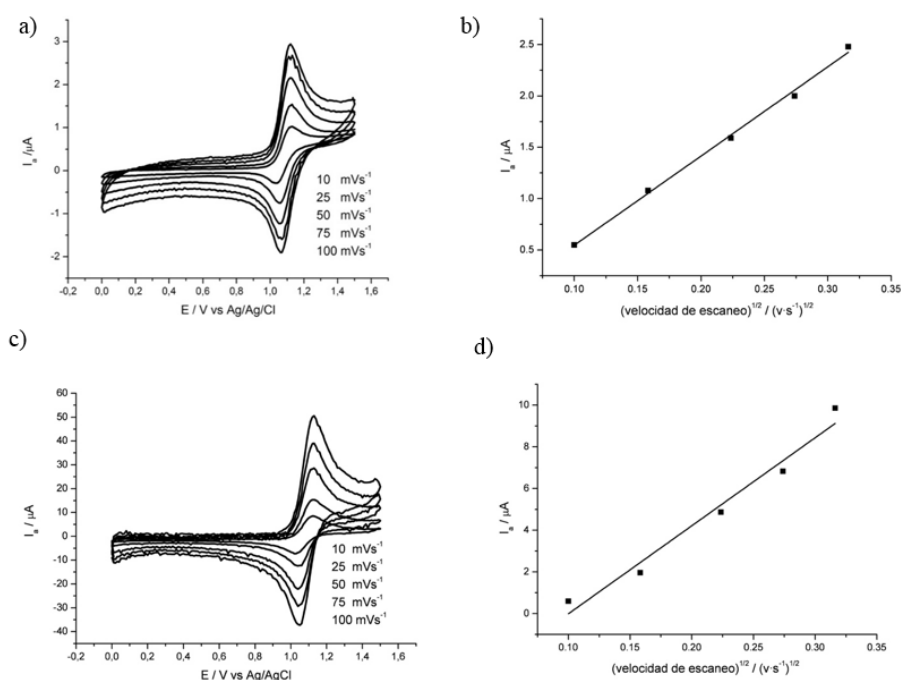


Figura 7. Voltamograma cíclico del complejo $[\text{Fe}(\text{pytpy})_2](\text{PF}_6)_2$ a distintas velocidades de escaneo: a) solución CH_3CN ; c) adsorbido sobre TiO_2 . Altura del pico de corriente frente a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido: b) solución CH_3CN ; d) adsorbido sobre TiO_2 .

En un trabajo previo se observó un comportamiento similar en experimentos de voltametría cíclica al utilizar como electrodo de trabajo un vidrio conductor sensibilizado de nanocrisales de dióxido de titanio [28] con un potencial similar al observado en solución fluida.

Implicaciones para aplicaciones en conversión de energía

El potencial electroquímico del estado excitado singulete del complejo polipiridínico de hierro se estimó a partir del espectro de absorción y del potencial de onda media del par $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ tomando los valores medidos sobre TiO_2 . El valor encontrado fue $-0,94 \text{ V}$, cercano al filo de la banda de conducción del TiO_2 , por lo que la inyección de electrones a esta banda es posible. Sin embargo, no se observaron fotocorrientes al utilizar el complejo como tintura en una celda solar fotoelectroquímica regenerativa.

La ausencia de fotocorrientes puede ser explicada por varios factores como la desactivación rápida del estado excitado debido a la población de los estados d-d del metal o por la incapacidad de regeneración del complejo oxidado por el electrolito utilizado (I_2/I^- en acetonitrilo).

Por otro lado, los sitios de coordinación libres pueden ser empleados en otros procesos alternativos de generación de energía, como la adsorción de complejos bimetalicos de hierro y cobalto, semejantes a los reportados por Ji [29] para la generación de hidrógeno a partir de una fuente ácida, en donde el óxido metálico actúe como una fuente fotoquímica de electrones.

Dado que los dos átomos de N dadores que pueden participar en la adsorción sobre TiO_2 y en la coordinación a un segundo centro metálico se encuentran en el mismo eje, este complejo es adecuado para formar complejos polinucleares que presenten un *footprint* pequeño, lo que sería útil para maximizar la absorción de luz [30].

CONCLUSIONES

El complejo $[\text{Fe}(\text{pytpy})_2](\text{PF}_6)_2$ se adsorbe eficientemente sobre películas delgadas de nanocristales de TiO_2 . Se observaron recubrimientos de superficie semejantes a los logrados con terpiridinas sustituidas con grupos éster carboxílicos. Las propiedades espectroscópicas y electroquímicas del complejo que presenta en solución fluida no se ven alteradas sustancialmente por la adsorción. La adsorción por medio de este tipo de grupos funcionales es un antecedente de importancia para ampliar el tipo de compuestos de coordinación que pueden utilizarse como tinturas para celdas solares fotoelectroquímicas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al proyecto DIULS PI 17161 y Plan de Mejoramiento Institucional en Eficiencia Energética y Sustentabilidad Ambiental ULS-1401.

REFERENCIAS

- [1] H. Tang, H. Berger, P. E. Schmid & F. Levy, "Optical properties of anatase (TiO_2)" Pergamon Solid State Commun., vol. 92, no. 3, pp. 267-271, 1994. DOI: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(94\)90889-3](https://doi.org/10.1016/0038-1098(94)90889-3).
- [2] Z. Wang, U. Helmersson & P. O. Käll, "Optical properties of anatase TiO_2 thin films prepared by aqueous sol-gel process at low temperature" Thin Solid Films, vol. 405, no. 1-2, pp. 50-54, 2002. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01767-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01767-9).
- [3] B. Jalvo, M. Faraldos, A. Bahamonde & R. Rosal, "Antimicrobial and antibiofilm efficacy of self-cleaning surfaces functionalized by TiO_2 photocatalytic nanoparticles against Staphylococcus aureus and Pseudomonas putida" J. Hazard. Mater., vol. 340, pp. 160-170, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.07.005>.
- [4] L. Chu, Z. Qin, J. Yang & X. Li, "Anatase TiO_2 nanoparticles with exposed facets for efficient dye-sensitized solar cells" Sci. Rep., vol. 5, p. 12143, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep12143>.
- [5] M. C. Kao, H. Z. Chen & S. L. Young, "Dye-sensitized solar cells with TiO_2 nanocrystalline films prepared by conventional and rapid thermal annealing processes" Thin Solid Films, vol. 519, no. 10, pp. 3268-3271, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.12.032>.
- [6] W. Guo, L. Wu, Z. Chen, G. Boschloo, A. Hagfeldt & T. Ma, "Highly efficient dye-sensitized solar cells based on nitrogen-doped titania with excellent stability" J. Photochem. Photobiol. A Chem., vol. 219, no. 2-3, pp. 180-187, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2011.01.004>.
- [7] O. Alev, E. Şennik, N. Kiliç & Z. Z. Öztürk, "Gas sensor application of hydrothermally growth TiO_2 nanorods" Procedia Eng., vol. 120, pp. 1162-1165, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.08.747>.
- [8] A. J. Haider, R. H. Al-Anbari, G. R. Kadhim & C. T. Salame, "Exploring potential environmental applications of TiO_2 nanoparticles" Energy Procedia, vol. 119, pp. 332-345, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.07.117>.
- [9] T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sutter & M. Batzill, "Why is anatase a better photocatalyst than rutile?: Model studies on epitaxial TiO_2 films" Sci. Rep., vol. 4, p. 4043, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep04043>.
- [10] A. Di Paola, M. Bellardita & L. Palmisano, "Brookite, the least known TiO_2 photocatalyst", Catalysts, vol. 3, no. 1. 2013. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal3010036>.
- [11] S. M. Gupta & M. Tripathi, "A review of TiO_2 nanoparticles" Chinese Sci. Bull., vol. 56, no. 16, pp. 1639-1657, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11434-011-4476-1>.
- [12] B. Oregan & M. Gratzel, "A low-cost, high-efficiency solar-cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films" Nature, vol. 353, no. 6346, pp. 737-740, 1991. DOI: <https://doi.org/10.1038/353737a0>.

- [13] T. W. Hamann, R. Jensen, A. B. F. Martinson, H. Van Ryswyk & J. T. Hupp, "Advancing beyond current generation dye-sensitized solar cells" *Energ. Environ. Sci.*, vol. 1, no. 1, p. 66, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1039/b809672d>.
- [14] A. Baktash, B. Khoshnevisan, A. Sasani & K. Mirabbaszadeh, "Effects of carboxylic acid and phosphonic acid anchoring groups on the efficiency of dye sensitized solar cells: A computational study" *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 33, pp. 207-212, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.03.013>.
- [15] K. Szpakolski, K. Latham, C. Rix, R. A. Rani & K. Kalantar-Zadeh, "Silane: A new linker for chromophores in dye-sensitized solar cells" *Polyhedron*, vol. 52, pp. 719-732, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2012.07.078>.
- [16] Y. Ooyama et al., "Dye-sensitized solar cells based on donor- π -acceptor fluorescent dyes with a pyridine ring as an electron-withdrawing-injecting anchoring group" *Chem. A Eur. J.*, vol. 17, no. 52, pp. 14837-14843, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.201101923>.
- [17] B. Castro Agudelo, C. Ochoa P & C. A. Sierra, "Síntesis de terpiridinas 4-fenil sustituidas y su potencial uso en la determinación de mercurio" *Rev. Colomb. Química*, vol. 41, no. 2, pp. 167-178, 2013. DOI: <https://doi.org/10.15446/rev.colomb.quim>.
- [18] J. Pitarch López, W. Kraus, G. Reck, A. Thünemann & D. G. Kurth, "Synthesis, structure and reactivity of the homoleptic iron(II) complex of the novel 4'-(4-pyridyl-N-oxide)-2,2':6',2''-terpyridine ligand" *Inorganica Chim. Acta*, vol. 358, no. 12, pp. 3384-3390, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ica.2005.04.034>.
- [19] T. A. Heimer, S. T. D'Arcangelis, F. Farzad, J. M. Stipkala & G. J. Meyer, "An acetylacetonate-based semiconductor-sensitizer linkage," *Inorg. Chem.*, vol. 35, no. 18, pp. 5319-5324, 1996. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic960419j>.
- [20] K. Kalyanasundaram, "Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices" *Coord. Chem. Rev.*, vol. 177, no. 1, pp. 347-414, 1998. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(98\)00189-1](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)00189-1).
- [21] P. S. Braterman, J. I. Song & R. D. Peacock, "Electronic absorption spectra of the iron(II) complexes of 2,2'-bipyridine, 2,2'-bipyrimidine, 1,10-phenanthroline, and 2,2':6',2''-terpyridine and their reduction products" *Inorg. Chem.*, vol. 31, no. 4, pp. 555-559, 1992. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic00030a006>.
- [22] M. Maestri, N. Armaroli, V. Balzani, E. C. Constable & A. M. W. C. Thompson, "Complexes of the ruthenium(II)-2,2':6',2''-terpyridine family: effect of electron-accepting and electron-donating substituents on the photophysical and electrochemical properties," *Inorg. Chem.*, vol. 34, no. 10, pp. 2759-2767, 1995. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic00114a039>.
- [23] S. G. Pizarro, G. Cabrera, G. A. Saá & Á. Delgadillo, "Desactivación de la fotoluminiscencia de un complejo de rutenio anclado a nanocristales de dióxido de titanio empleando cobaloximas" *Inf. tecnológica*, vol. 25, no. 5, pp. 13-20, 2014. DOI: <https://doi.org/10.4067/S0718-07642014000500003>.
- [24] E. Galoppini, W. Guo, W. Zhang, P. G. Hoertz, P. Qu & G. J. Meyer, "Long-range electron transfer across molecule-nanocrystalline semiconductor interfaces using tripodal sensitizers" *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 26, pp. 7801-7811, Jul. 2002. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja025840n>.
- [25] B. V. Bergeron, A. Marton, G. Oskam & G. J. Meyer, "dye-sensitized SnO₂ electrodes with iodide and pseudohalide redox mediators" *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 2, pp. 937-943, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp0461347>.
- [26] P. C. Mondal & A. K. Manna, "Synthesis of heteroleptic terpyridyl complexes of Fe(II) and Ru(II): optical and electrochemical studies" *New J. Chem.*, vol. 40, no. 7, pp. 5775-5781, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5NJ03106K>.
- [27] A. J. Bard & R. F. Larry, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd Edition. New York: John Wiley & Sons, 2001.
- [28] M. Morozova, P. Kluson, J. Krysa, M. Vesely, P. Dzik & O. Solcova, "Electrochemical properties of TiO₂ electrode prepared by various methods" *Procedia Eng.*, vol. 42, pp. 573-580, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.07.450>.

- [29] Z. Ji, M. He, Z. Huang, U. Ozkan & Y. Wu, "Photostable p-type dye-sensitized photoelectrochemical cells for water reduction" *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 11, pp. 11696-11699, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja404525e>.
- [30] E. Galoppini, "Linkers for anchoring sensitizers to semiconductor nanoparticles" *Coord. Chem. Rev.*, vol. 248, no. 13-14, pp. 1283-1297, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.03.016>.