

TÍNH CHẤT QUANG ĐIỆN HÓA CỦA VẬT LIỆU VIOLOGEN TRONG MÔI TRƯỜNG ACID

Đến tòa soạn 23-11-2022

Bùi Đức Ái, Nguyễn Duy Điền, Võ Minh Hiếu, Nguyễn Huy Hoàng, Dương Thị Thảo, Nguyễn Thị Hồng Linh, Phùng Thị Yến Nhi, Phan Thanh Hải*, Huỳnh Thị Miên Trung*

Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Quy Nhơn, 170 An Dương Vương, Quy Nhơn

*Email: huynhthimientrung@qnu.edu.vn, phanthanhhai@qnu.edu.vn

SUMMARY

STUDY ON THE PHOTOELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF VIOLOGENS IN ACIDIC MEDIA

Viologens (V) are electroactive organic molecules bearing typical properties such as structural diversity, high electron transfer, and particularly the redox state dependent coloring. Therefore, study on the photoelectrochemical properties of viologens is necessary to enlarge their applications in the fields of electrochemical sensing and electrochromics. In this work, we present such research results on the electrochemical properties of viologen molecules including dibenzyl viologen (DBV), diphenyl viologen (DPV) và diethyl viologen (DEV) deposited on indium tin oxide (ITO) in acidic media by cyclic voltammetry (CV) method. The DPV and DBV molecules undergo two subsequent redox processes ($V^{2+} \rightleftharpoons V^{\bullet+} \rightleftharpoons V^0$), whereas the DEV only involves in single one ($DEV^{2+} \rightleftharpoons DEV^{\bullet+}$) within the potential range of 0.3 V ÷ 1.0 V vs Ag/AgCl ($C_{KCl} = 3M$). Moreover, impact of the redox states on the optical property of DBV is characterized in detail using in-situ UV-Vis technique. At $E = -0.2V$ vs Ag/AgCl, where the DBV^{2+} cation exists, the corresponding UV-Vis spectrum shows a featureless behavior. Contrarily, at $E = -0.8V$ and $E = -1.0 V$ vs Ag/AgCl, where the $DBV^{\bullet+}$ and DBV^0 moieties are generated, respectively, the corresponding UV-Vis spectra reveal such emerged absorption bands with their maximum peaks at 380 nm and 540 nm. The findings demonstrate that the optical properties of viologens can be tuned by the applied electrode potentials.

Keywords: Viologens, photoelectrochemical properties, electroactive molecules, electrode potential.

I. GIỚI THIỆU CHUNG

Vật liệu điện sắc đã và đang thu hút sự chú ý bởi những ứng dụng quan trọng, thiết thực như cửa sổ thông minh tiết kiệm năng lượng, gương chiếu hậu chống chói, màn hình ti vi tiêu thụ điện năng thấp, [1-4]. Có ba loại vật liệu điện sắc chính là vật liệu điện sắc vô cơ, hữu cơ và lai hóa. Ưu điểm của các loại vật liệu này là hiệu quả tạo màu cao, các đặc tính quang học như hấp thụ, phản xạ hoặc truyền quang có thể được thực hiện một cách liên tục hoặc đảo ngược chiều dưới tác dụng của điện thế đặt vào [1, 5-6]. Tuy nhiên, so với

vật liệu hữu cơ thì vật liệu vô cơ (chủ yếu là các oxit kim loại) có độ linh động và độ truyền qua thấp [7-8]. Ngược lại, vật liệu điện sắc hữu cơ có độ linh động cao, nhiều màu sắc và có khả năng ứng dụng để chế tạo các linh kiện điện sắc có thể gấp hoặc uốn cong [9, 10].

Trong các vật liệu điện sắc hữu cơ đang được nghiên cứu hiện nay, vật liệu viologen nhận được sự quan tâm đặc biệt vì những tính chất vượt trội như độ phản quang tốt, hiệu suất tạo màu cao, tính oxi hóa khử ổn định [3,9]. Do đó, nghiên cứu về tính chất điện hóa, tính chất quang của chúng là cơ sở để giải thích tính chất điện sắc của vật

liệu [11,12]. Trong phạm vi bài báo này, chúng tôi trình bày những kết quả nghiên cứu mới nhất về tính chất điện hóa của các phân tử dibenzyl viologen (DBV), diphenyl viologen (DPV) và diethyl viologen (DEV) trên nền indium tin oxide (ITO) trong môi trường acid bằng phương pháp thế quét vòng tuần hoàn (CV). Đồng thời, mối quan hệ giữa tính chất quang và trạng thái oxi hóa khử của vật liệu DBV cũng được nghiên cứu trực tiếp bằng phương pháp In-situ UV-Vis.

II. THỰC NGHIỆM

Các nguyên liệu và hóa chất sử dụng bao gồm: H₂SO₄ (Merck, Đức); nước siêu sạch (Milli-Q water, điện trở suất > 18 MΩ.cm⁻¹, TOC < 4 ppb) được sử dụng để pha các dung dịch điện phân; khí N₂ (độ tinh khiết 99%); DBV, DPV và DEV (97%, Sigma-Aldrich).

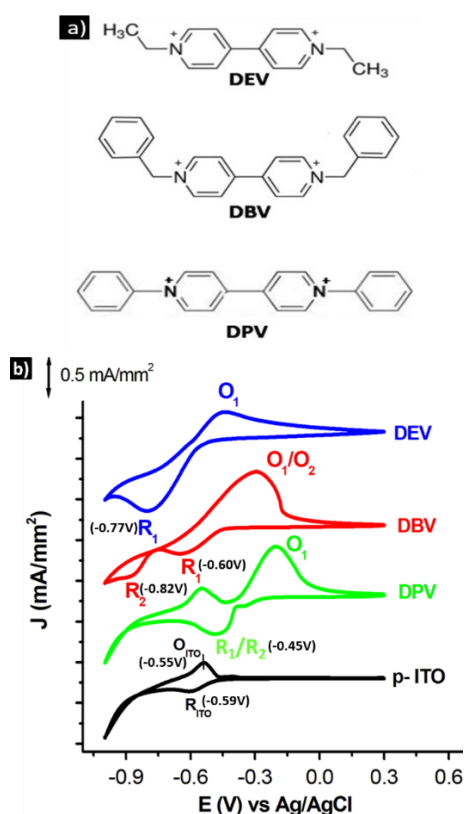
Các phép đo CV được thực hiện trên thiết bị Potentiostat DY2300 với hệ bình đo điện hóa 3 điện cực: điện cực làm việc Indium tin oxide (ITO), điện cực so sánh Ag/AgCl (C_{KCl} = 3 M) (Metrohm) và điện cực đối Pt. Tính chất quang của DBV được khảo sát trực tiếp bằng cách sử dụng kết hợp thiết bị UV-Vis Carry 300 kết nối với Potentiostat DY2300 để kiểm soát thế điện hóa của điện cực ITO.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

III.1. Tính chất điện hóa của viologen trên điện cực ITO

Tính chất điện hóa của ITO trong các dung dịch được xác định thông qua phép đo CV trong vùng thế 0,3 ÷ -1,0 V vs Ag/AgCl. Hình 1 a mô tả công thức cấu tạo của DPV, DBV và DEV. Hình 1b thể hiện CV của ITO trong dung dịch H₂SO₄ 5mM (đường màu đen), H₂SO₄ 5 mM + DPV 1 mM (đường màu xanh lá), H₂SO₄ 5 mM + DBV 1 mM (đường màu đỏ), H₂SO₄ 5 mM + DEV 1 mM (đường màu xanh dương).

Kết quả cho thấy, khi chất điện phân là H₂SO₄ 5mM, đường CV xuất hiện cặp pick thuận nghịch tại E_R = -0,59 V và E_O = -0,55 V vs Ag/Cl (đường màu đen) ứng với trình khử và oxi hóa thuận nghịch của các ion Sn⁴⁺ hoặc In³⁺ trong điện cực ITO về các trạng thái oxi hóa thấp hơn và ngược lại [13].



Hình 1. a) Công thức cấu tạo của DPV, DBV, DEV; b) CV của điện cực ITO trong dung dịch đậm 5mM H₂SO₄ và các dung H₂SO₄ 5 mM + DPV 1 mM, dung dịch H₂SO₄ 5 mM + DBV 1 mM và H₂SO₄ 5 mM + DEV 1 mM; dE/dt = 50 mV/s.

Tính chất điện hóa của điện cực ITO thay đổi rõ nét khi dung dịch đậm được thay thế bằng các dung dịch chứa phân tử viologen. Cụ thể, phân tử DPV và DBV trải qua hai quá trình oxi hóa khử:

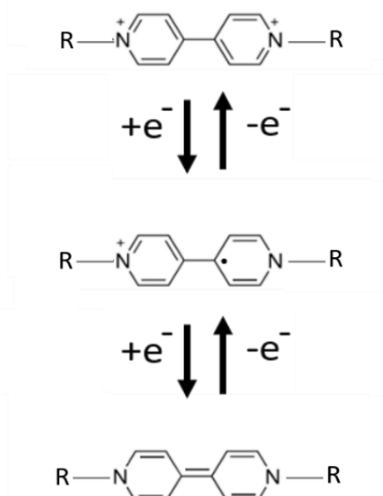
1. Quá trình khử của cation V²⁺ tạo thành cation gốc V^{•+} và ngược lại tại giao diện điện cực ITO/dung dịch [14]: $V^{2+} + e^- \rightleftharpoons V^{\bullet+}$ (1)

2. Quá trình khử của cation gốc V^{•+} tạo phân tử trung hòa DBV⁰ và ngược lại tại giao diện điện cực ITO/dung dịch [14]: $V^{\bullet+} + e^- \rightleftharpoons V^0$ (2)

So sánh quá trình khử đầu tiên (peak R1) của hai phân tử DPV và DBV, chúng tôi thấy rằng phân tử DPV bị khử ở vùng thế dương hơn (E = -0,45V vs Ag/AgCl ở đường màu xanh lá) so với của phân tử DBV (E = -0,6V vs Ag/AgCl ở đường màu đỏ). Xu hướng tương tự đối với quá trình khử thứ 2 (peak R2), các cation gốc DPV^{•+} tham gia quá trình khử ở -0,45 V và kém dương so với

quá trình khử của các cation gốc DBV^{•+} ($E = -0,82$ V).

Phân tử DEV chỉ tham gia một quá trình oxi hóa khử của DEV²⁺ để tạo thành cation gốc DEV^{•+} (đường màu xanh dương) với thế khử bị dịch về phía âm $E = -0,77$ V vs Ag/AgCl. Như vậy, khả năng nhận electron của các phân tử viologen từ bề mặt điện cực ITO giảm theo thứ tự: DPV > DBV > DEV.

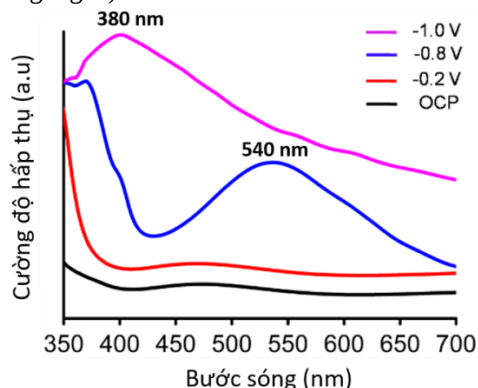


Hình 2. Sơ đồ mô tả quá trình oxi hóa-khử của các phân tử viologen trên nền ITO trong môi trường acid

Hình 2 mô tả quá trình cho nhận electron của các phân tử viologen trong môi trường acid. Quá trình này phụ thuộc vào mật độ điện tích dương trong nhân 4,4'-bipyridyl, liên quan trực tiếp đến khả năng cho/nhận electron của các nhóm chức liên kết trực tiếp với nhân 4,4'-bipyridyl. Đối với cation DPV²⁺, nhân 4,4'-bipyridyl liên kết với nhóm benzyl là nhóm hút electron nên làm tăng cường mật độ điện tích dương trong nhân, dẫn đến tăng khả năng nhận electron của DPV²⁺ từ bề mặt ITO. Trong khi đó, nhóm phenyl trong DBV²⁺ và ethyl trong DEV²⁺ là đẩy electron, nên làm giảm mật độ điện tích dương trong nhân 4,4'-bipyridyl, do đó khả năng nhận electron từ bề mặt ITO của DBV²⁺ và DEV²⁺ là thấp hơn so với DPV²⁺. Mức độ đẩy electron của nhóm phenyl trong DBV²⁺ là thấp hơn so với nhóm ethyl trong DEV²⁺. Do đó, mật độ điện tích dương trong DBV²⁺ cao hơn mật độ điện tích dương trong DEV²⁺, kết quả là khả năng nhận electron từ bề mặt ITO của DBV²⁺ cao hơn DEV²⁺.

III.2 Tính chất quang của ITO trong dung dịch viologen

Tính chất quang điện hóa của DBV được khảo sát bằng phương pháp phổ UV-Vis (Hình 3). Dung dịch điện phân được sử dụng là DBV²⁺ 1mM + H₂SO₄ 5mM. Trong phép đo này, điện cực ITO được áp những giá trị điện thế xác định là thế mạch hở (OCP), -0,2V (điện thế mà các phân tử hấp phụ trên bề ITO mất tồn tại ở dạng DBV²⁺), -0,8V (phân tử hấp phụ trên bề mặt ITO ở dạng DBV^{•+}) và -1,0V (phân tử hấp phụ trên bề mặt ITO ở dạng DBV⁰). Các giá trị thế được chọn khảo sát dựa vào kết quả CV ở hình 1. Cần nhấn mạnh rằng, điện cực ITO trong trường hợp này đóng vai trò là điện cực làm việc của hệ điện hóa 3 điện cực (điện cực đối là Pt, điện cực so sánh là Ag/AgCl).



Hình 3. Phổ UV-Vis của điện cực ITO trong dung dịch đệm 5mM H₂SO₄ chứa phân tử DBV được lắng đọng ở các giá trị thế điện cực khác nhau

Phép đo phổ hấp thụ được thực hiện trong vùng ánh sáng khả kiến 350 ÷ 700 nm. Khi điện cực ITO chưa được áp thế, tức là tại thế mạch hở, điện cực ITO không hấp thụ bất kỳ bước sóng nào trong vùng thế khảo sát (đường màu đen). Khi điện cực được áp điện thế $E = -0,2$ V vs Ag/AgCl, hình dạng phổ UV-Vis (đường màu đỏ) khá tương đồng với trường hợp của thế mạch hở. Như vậy, ở trạng thái oxi hóa DBV²⁺ phân tử không thể hiện tính chất quang. Tuy nhiên, nếu điện cực được áp điện thế $E = -0,8$ V vs Ag/AgCl, thì có sự xuất hiện dải hấp phụ ở 450 ÷ 650 nm với đỉnh phổ tại 540 nm (đường màu xanh). Nếu điện cực được áp điện thế $E = -1,0$ V vs Ag/AgCl, có sự xuất hiện dải hấp phụ ở 350 ÷ 480 nm với đỉnh phổ tại 380 nm (đường màu tím). Điều này

chứng tỏ rằng, khi tồn tại ở dạng $DBV^{+•}$ và DBV^0 tính chất quang của phân tử thay đổi so với DBV^{2+} . Kết quả thu được cho thấy tính chất quang của vật liệu có thể điều khiển bằng cách kiểm soát trạng thái oxi hóa của các phân tử hấp phụ trên bề mặt ITO dưới tác dụng của điện thế.

IV. KẾT LUẬN

Tính chất điện hóa của phân tử DBV, DPV và DEV trên nền ITO trong môi trường acid được khảo sát bằng phương pháp CV. Trong vùng thế $0,3V \div 1,0V$ vs Ag/AgCl các phân tử DPV và DBV tham gia hai quá trình oxi hóa khử tạo thành các dạng khử tương ứng là $V^{+•}$ và V^0 , phân tử DEV chỉ tham gia một quá trình oxi hóa khử tạo $DEV^{+•}$. Sự phụ thuộc của tính chất quang vào trạng thái oxi hóa khử của DBV cũng được nghiên cứu trực tiếp bằng phương pháp *In-situ* UV-Vis. Tại điện thế mà phân tử này tồn tại ở trạng thái $DBV^{+•}$ ($E = -0,8V$ vs Ag/AgCl), xuất hiện dải hấp thụ có bước sóng $450 \div 650$ nm với đỉnh hấp thụ tại 540 nm. Tại điện thế phân tử này tồn tại ở trạng thái DBV^0 ($E = -1,0$ V vs Ag/AgCl), xuất hiện của dải hấp thụ ánh sáng vùng bước sóng từ $350 \div 480$ nm với đỉnh hấp thụ tại 540 nm. Kết quả đạt được mở ra triển vọng ứng dụng mới của các vật liệu viologen nhằm chế tạo các hệ vật liệu điện sắc hữu cơ ứng dụng trong các thiết bị thông minh.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được hỗ trợ một phần kinh phí từ đề tài nghiên cứu khoa học sinh viên của Trường Đại học Quy Nhơn, mã số S2020.647.11.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Granqvist C. G. et al., (2018). Electrochromic materials and devices for energy efficiency and human comfort in buildings: A critical review. *Electrochimica Acta*, **259**, 1170.

[2] Madasamy K. et al., (2019). Viologen based electrochromic materials and devices. *Journal of Materials Chemistry C*, **7**, 4622.

[3] Li H. et al., (2019). Rechargeable aqueous electrochromic batteries utilizing ti-substituted tungsten molybdenum oxide based Zn^{2+} ion intercalation cathodes. *Advanced material*, **31(15)**, 1807065.

[4] Wang Z. et al., (2020). Towards full-colour tunability of inorganic electrochromic devices using ultracompact fabry-perot nanocavities. *Nature Communications*, **11(1)**, 302.

[5] Chaudhary A. et al., (2019). Polythiophene–PCBM-Based All-Organic Electrochromic Device: Fast and Flexible. *ACS Applied Electronic Materials*, **1(1)**, 58.

[6] Che B. et al. (2019). A highly bendable transparent electrode for organic electrochromic devices. *Organic Electronics*, **66**, 86.

[7] Yang J. J. et al, (2008). Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices. *Nature Nanotechnology*, **3(7)**, 429-433.

[8] Yao J. et al, (2010). Resistive switches and memories from silicon oxide. *Nano Letters*, **10(10)**, 4105-4110.

[9] Shah K.W. et al, (2019). Viologen-based electrochromic materials: from small molecules, polymers and composites to their applications. *Polymers*, **11(11)**, 1839.

[10] Suryakant M. et al, (2017). Interfacial redox centers as origin of color switching in organic electrochromic device. *Optical Materials*, **66**, 65-71.

[11] Hung N. M. et al., (2015). Ảnh hưởng của nhiệt độ đến cấu trúc và tính chất quang của màng mỏng ZnO được lắng đọng bằng phương pháp CVD từ tiền chất kẽm axetylaxtonat. *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, **20(2)**, 64-69.

[12] Thiet M. D. et al., (2020). Nghiên cứu tính chất điện hóa của nanocompozit MnO_2/CNT ứng dụng trong siêu tụ. *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, **25(1)**, 50-53.

[13] Senthilkumar M. et al, (2008). Electrochemical instability of indium tin oxide (ITO) glass in acidic pH range during cathodic polarization. *Materials Chemistry and Physics*, **108(2)**, 403-407.

[14] Phan T. H., Wandelt K., (2013). Molecular self-assembly at metal electrolyte interfaces. *International Journal of Molecular Science*, **14(3)**, 4498-4524.