



Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ và điện thế lên tính chất điện sắc của vật liệu dibenzyl viologen trên nền điện cực ITO

Electrochromic Properties of Dibenzyl Viologen on ITO electrode: Influence of Concentration and Electrode Potential

Võ Minh Hiếu¹, Nguyễn Minh Vương¹, Bùi Đức Ái¹, Nguyễn Thị Hồng Phượng^{*2}, Nguyễn Thị Nghĩa¹, Huỳnh Thị Miên Trung^{*1}

¹ Trường Đại học Quy Nhơn, 170, An Dương Vương, Quy Nhơn Nam, Gia Lai

² Trường Hóa và Khoa học sự sống, Đại học Bách Khoa Hà Nội, 01 Đại Cồ Việt, Bạch Mai, Hà Nội

* Email: huyhthimientrung@qnu.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 23/09/2025

Accepted: 23/12/2025

Published: 30/12/2025

Keywords:

Dibenzyl viologen (DBV);
 indium tin oxide (ITO);
 electrochromic materials;
 concentration dependence;
 electrode potential

ABSTRACT

Viologen-based electrochromic materials have garnered significant attention due to their promising applications in nanoelectrochromic devices. The electrochromic properties of these materials such as switching time, durability, and overall device performance can be modulated by factors including counter ions, functional groups, precursor concentration, and applied potential. In this work, the electrochemical and electrochromic behaviors of dibenzyl viologen (DBV) ultrathin films deposited on conductive indium tin oxide (ITO) substrates were investigated in acidic media. The study focused on the effects of DBV concentration and applied potential, employing a combination of cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry (CA) and atomic force microscopy (AFM). The results demonstrate that the color of ITO/DBV films in acidic environments can be reversibly tuned by varying the applied potential. The color intensity increases with higher DBV²⁺ concentrations in the solution phase. These findings highlight the potential of the DBV molecule as an effective organic electrochromic material for use in smart devices.

Giới thiệu chung

Vật liệu điện sắc là loại vật liệu có khả năng thay đổi màu sắc một cách linh hoạt và thuận nghịch dưới tác dụng của điện trường, được ứng dụng trong các thiết bị thông minh như màn hình, gương chống chói, cửa sổ đổi màu, ... [1-3]. Thiết bị điện sắc được cấu tạo từ hai điện cực trong suốt ghép song song nhau, giữa hai điện cực là chất điện ly phù hợp. Khi thiết bị hoạt động, màu sắc của điện cực sẽ thay đổi do sự thay đổi trạng thái oxy hóa của vật liệu tương ứng [3, 4]. Các

vật liệu điện sắc trên cơ sở của oxide kim loại chuyển tiếp như WO₃ và V₂O₅ [5, 6], các polymer liên hợp hoặc các phân tử chứa vòng thơm của phân tử hữu cơ [7, 8]... đã được nghiên cứu và ứng dụng vì chúng có màu sắc đa dạng, hiệu suất tạo màu cao, độ hồi đáp màu nhanh.

Để nghiên cứu khả năng ứng dụng của các vật liệu trong lĩnh vực điện sắc, thì sự hiểu biết tường tận về tính chất điện hóa, đặc biệt là mối quan hệ giữa tính chất điện hóa và tính chất quang của chúng là vô cùng cần thiết. Ở nghiên cứu trước, chúng tôi đã làm sáng

tỏ vai trò của dung môi đối với tính chất quang điện hóa của dibenzyl viologen (DBV) trên nền điện cực indium tin oxide (ITO) [9]. Trong bài báo này, chúng tôi sẽ trình bày những kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của thế điện cực và nồng độ của DBV ở pha dung dịch lên tính chất điện sắc DBV trên điện cực ITO trong môi trường acid. Các phương pháp nghiên cứu được sử dụng gồm phương pháp đo dòng điện theo điện thế (CV), phương pháp đo dòng điện theo thời gian (CA), hiển vi lực nguyên tử (AFM). Kết quả thu được cho thấy các tính chất quang điện hóa của vật liệu DBV có thể điều khiển bằng cách thay đổi nồng độ tiền chất cũng như điện thế áp vào điện cực ITO.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Các nguyên liệu và hóa chất bao gồm: DBV (97%, Sigma-Aldrich); H_2SO_4 (Merck, Đức), ITO (Sigma-Aldrich), nước siêu sạch (Milli-Q water, điện trở suất > 18 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$, TOC < 4 ppb); khí N_2 (độ tinh khiết 99%) được sử dụng để loại bỏ khí oxygen ra khỏi các dung dịch điện ly trước khi tiến hành các phép đo.

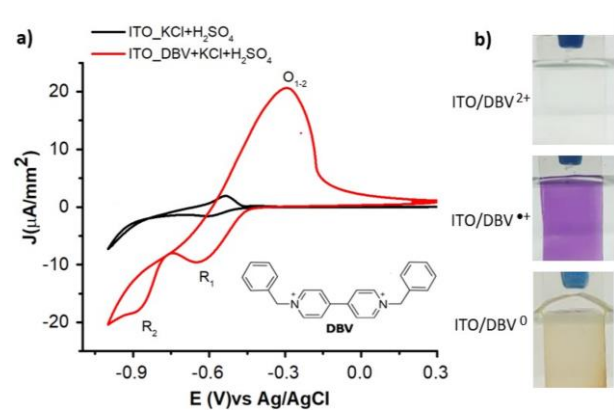
Các phép đo CV, CA được thực hiện trên thiết bị Biologic VPS, sử dụng bình điện hóa 3 điện cực: điện cực làm việc ITO, điện cực so sánh Ag/AgCl (3 M KCl) (Metrohm), điện cực đối Pt và được thực hiện trong môi trường khí N_2 bão hòa. Độ tương phản màu tương ứng được theo dõi trực tiếp bằng máy ảnh kỹ thuật số. Hình thái bề mặt vật liệu ITO/DBV được khảo sát bằng phương pháp AFM trên thiết bị Multimode SPM (DI) sử dụng hệ điều khiển Nanoscope IV.

Kết quả và thảo luận

Ảnh hưởng của thế điện cực lên sự hình thành màu sắc của vật liệu ITO/DBV

Hình 1 là đường CV mô tả tính chất điện hóa của điện cực ITO trong dung dịch H_2SO_4 5mM + KCl 10mM + DBV 2,5mM cũng như màu sắc của vật liệu điện cực ITO ở các vùng điện thế khác nhau tương ứng với trạng thái oxy hóa của DBV. Cụ thể, khi điện thế được quét theo hướng âm, từ 0.3 V đến -1.0 V, trên CV xuất hiện hai pic khử lần lượt tại -0.62 V và -0.8 V liên quan đến quá trình trao đổi điện tích tại bề mặt điện cực ITO của dication DBV^{2+} tạo thành monocation gốc $\text{DBV}^{\bullet+}$ và sau đó tạo thành các hạt trung hòa DBV^0 [10]. Theo đó, điện cực ITO chuyển từ không màu ở vùng thế $E \geq -0.6$ V của vật liệu dication DBV^{2+} trên bề mặt ITO (ký hiệu là ITO/ DBV^{2+}) sang màu tím của vật liệu ITO/ $\text{DBV}^{\bullet+}$ ở $-0.8 \text{ V} \leq E \leq -0.6 \text{ V}$ và màu vàng nhạt của vật liệu ITO/ DBV^0 ($E \leq -0.8 \text{ V}$). Đối với chiều quét

ngược lại, quá trình oxy hóa diễn ra và màu sắc điện cực ITO chuyển từ vàng nhạt sang tím và không màu. Màu sắc của vật liệu phụ thuộc vào cấu trúc bề mặt cũng như mật độ electron của các phân tử, các yếu tố ảnh hưởng trực tiếp đến sự hấp thụ ánh sáng của vật liệu. Rõ ràng là các đặc tính này là khác nhau ở các trạng thái oxy hóa khác nhau. Nghiên cứu cấu trúc bề mặt ở cấu độ phân tử bằng phương pháp hiển vi lượng tử xuyên hầm (STM) về sự hấp phụ của DBV trên bề mặt rắn cho thấy trong khi DBV^{2+} không có cấu trúc xác định thì $\text{DBV}^{\bullet+}$ có cấu trúc cặp đôi (dimer), tức là mỗi hai phân tử $\text{DBV}^{\bullet+}$ sắp xếp gần nhau, còn các phân tử DBV^0 tập hợp thành những đường thẳng song song (stripe), các cấu trúc này có thể chuyển đổi lẫn nhau thuận nghịch theo điện thế [10]. Kết quả thực nghiệm cũng chỉ ra rằng cường độ các pic oxy hóa khử và màu sắc tương ứng với điện thế hầu như không có sự thay đổi đáng kể sau nhiều vòng quét và có độ lặp lại cao. Như vậy, quá trình oxy hóa khử đi kèm với sự thay đổi về màu sắc của vật liệu ITO/DBV là gần như thuận nghịch theo điện thế.

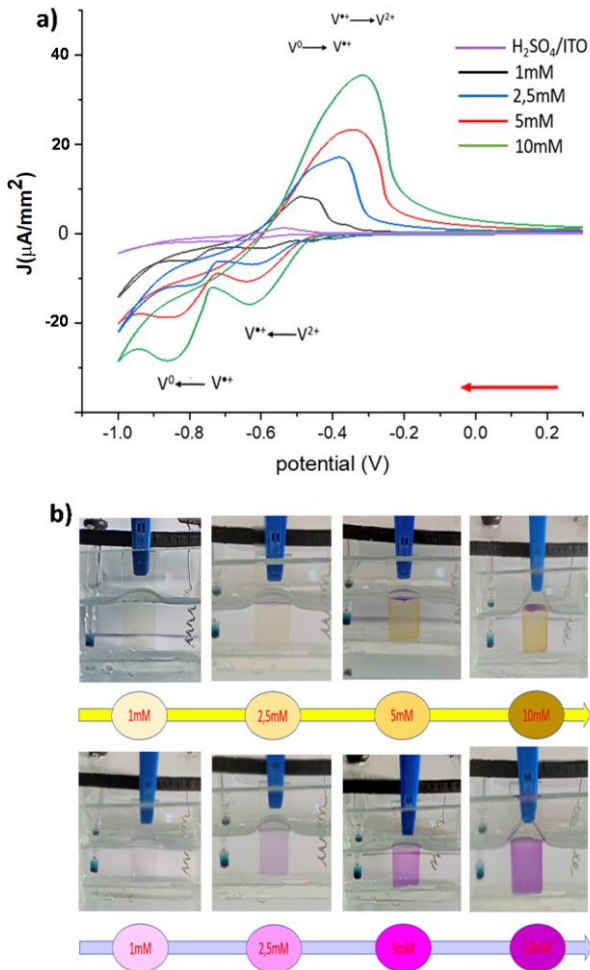


Hình 1: Sự ảnh hưởng của thế điện cực đến sự hình thành và biến đổi màu sắc của vật liệu DBV trên điện cực ITO: a) CV của ITO trong dung dịch H_2SO_4 5mM + KCl 10mM + DBV 2,5mM, $dE/dt = 50\text{mV/s}$; b) màu sắc của các vật liệu ITO/ DBV^{2+} , ITO/ $\text{DBV}^{\bullet+}$ và ITO/ DBV^0

Sự xuất hiện các màu sắc này là phù hợp với phổ hấp thụ của phân tử DBV [9]. Cụ thể, phép đo UV-Vis thực hiện khi điện cực được áp các thế khác nhau trong vùng ánh sáng khả kiến 350 ÷ 700 nm. Kết quả cho thấy tại thế mạch hở (OCP) và tại $E = -0.5 \text{ V}$, điện cực ITO không hấp thụ bất kỳ bước sóng nào. Điều này có nghĩa là phân tử ở trạng thái oxy hóa DBV^{2+} không thể hiện tính chất quang. Tuy nhiên, khi điện cực ITO được áp điện thế lần lượt là $E = -0.8 \text{ V}$ và $E = -1.0 \text{ V}$, thì có sự xuất hiện dải hấp thụ với đỉnh pic phổ tại 560 nm và 630 nm, tương ứng với sự xuất hiện màu tím và màu vàng nhạt quan sát được.

Ảnh hưởng của nồng độ DBV trong pha dung dịch lên sự hình thành màu sắc của vật liệu ITO/DBV

Để khảo sát ảnh hưởng của nồng độ tiền chất DBV²⁺ trong pha dung dịch lên màu sắc của vật liệu điện cực, các phép đo CV được thực hiện với các dung dịch chứa nồng độ khác nhau của DBV²⁺ bao gồm 1 mM, 2.5 mM, 5 mM, 10 mM và theo dõi sự tạo màu trên điện cực ITO (Hình 2).



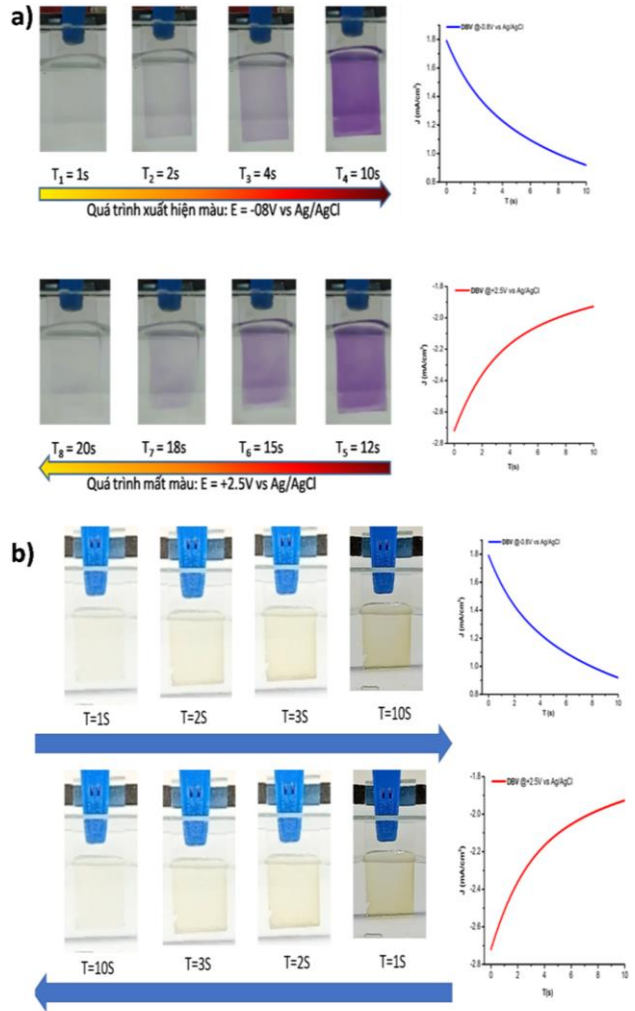
Hình 2: (a) CV của ITO trong dung dịch chứa DBV²⁺ ở các nồng độ khác nhau, (b) màu sắc của điện cực tương ứng với các nồng độ trong phép đo CV.

Kết quả phép đo CV cho thấy khi tăng nồng độ tiền chất thì cường độ các pic khử và oxy hóa (Hình 2a) cũng như cường độ màu của điện cực tăng lên (Hình 2b). Điều này cho thấy nồng độ tiền chất trong pha dung dịch càng cao thì quá trình trao đổi electron diễn ra càng mạnh, càng nhiều phân tử mới sinh hấp phụ trên bề mặt ITO, làm tăng khả năng hấp thụ ánh sáng ở bước sóng tương ứng và do đó làm tăng cường độ màu của điện cực.

Nhằm khảo sát thời gian tạo màu của hai vật liệu DBV^{**} và DBV⁰ trên ITO, chúng tôi tiến hành các phép đo CA

<https://doi.org/10.62239/jca.2025.067>

ở các giá trị thế lần lượt là -0.6 V và -0.8 V. Để khảo sát thời gian bóc tách các vật liệu này khỏi bề mặt ITO, chúng tôi cũng tiến hành phép đo CA ở điện thế 2.5 V. Kết quả các phép đo ghi lại sự thay đổi màu sắc và mật độ dòng theo thời gian được trình bày ở Hình 3.



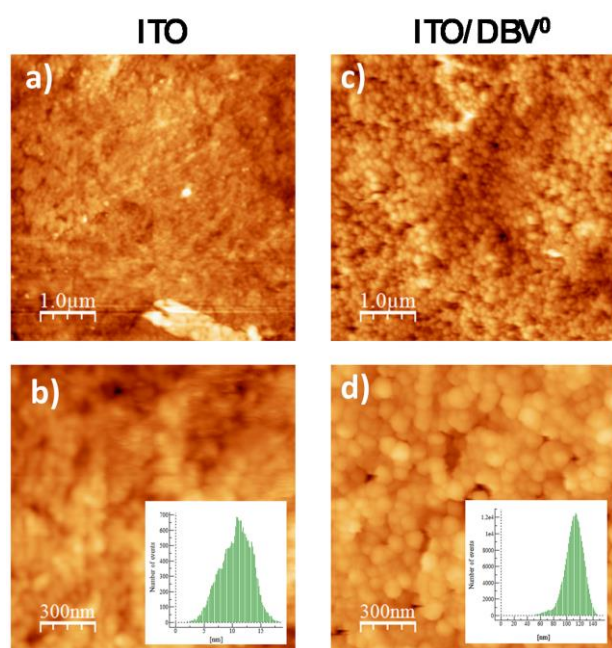
Hình 3: Quá trình hình thành và bóc tách màng phân tử DBV trên điện cực ITO bằng phương pháp CA tương ứng với sự thay đổi màu sắc của điện cực: (a) tại các giá trị thế lần lượt là -0.6 V và 2,5 V; (b) tại các giá trị thế lần lượt là -0.8 V và 2,5 V

Khi áp thế tại giá trị -0.6 V và -0.8 V, màu tím và vàng nhạt đặc trưng của vật liệu ITO/DBV^{**} và ITO/DBV⁰ xuất hiện trong khoảng 2 ÷ 4 s, cường độ dòng cathode trên điện cực giảm nhanh do sự hấp phụ mạnh của các phân tử viologen lên bề mặt điện cực làm cho lớp kép tại bề mặt tiến đến trạng thái ổn định, do đó hạn chế tốc độ của phản ứng khử tại bề mặt rắn/lỏng (Các đường CA màu xanh). Khi áp thế 2.5 V màu sắc của điện cực nhạt dần và trở nên trong suốt sau 6 ÷ 8 s là do các phân tử DBV^{**} và DBV⁰ thực hiện quá trình oxy hóa tạo

thành DBV^{2+} không màu. Các dication này hấp phụ yếu trên bề mặt ITO và tan tốt trong dung môi acid nên có xu hướng giải hấp khỏi bề mặt điện cực [10, 11]. Ở giai đoạn đầu của quá trình oxy hóa, mật độ của các hạt ở dạng khử ($DBV^{\bullet+}$ hoặc DBV^0) trên bề mặt ITO cao làm cho tốc độ phản ứng oxy hóa lớn và dòng điện quan sát được là cao nhất. Mật độ này giảm dần tương ứng với sự giảm cường độ màu và cường độ dòng theo thời gian (Các đường CA màu đỏ). Kết quả nghiên cứu cho thấy, vật liệu DBV trên nền ITO trong dung dịch acid có độ tương phản màu và thời gian hồi đáp màu khá nhanh. Điều này mở ra khả năng ứng dụng các hệ vật liệu này trong các thiết bị điện sắc hữu cơ.

Hình thái bề mặt của vật liệu

Phương pháp AFM được sử dụng để khảo sát hình thái bề mặt của điện cực ITO trước và sau khi biến tính bởi DBV^0 bằng phương pháp CA tại $E = -0.9$ V trong thời gian 60s.



Hình 4: Hình ảnh AFM mô tả hình thái bề mặt của điện cực ITO trước (a-b) và sau khi được biến tính bởi vật liệu DBV^0 tại $E = -0.9$ V (c-d).

Kết quả cho thấy, đối với điện cực ITO chưa biến tính, kích thước hạt trung bình khoảng 12 nm và độ mấp mô bề mặt trung bình (RMS) là 5.3 (Hình 4a-b). Ngược lại, sau khi được biến tính bởi các phân tử DBV^0 , bề mặt của điện cực ITO thay đổi rõ rệt. Kích thước hạt trung bình và độ mấp mô bề mặt trung bình tăng lên, tương ứng là 110 nm và 18.7 (Hình 4 c-d). Như vậy, có thể kết luận rằng vật liệu DBV^0 đã được lắng đọng trên

nền ITO. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các khảo sát điện hóa và quang điện hóa ở trên.

Kết luận

Vật liệu điện sắc DBV trên ITO trong môi trường acid có khả năng biến đổi màu sắc gần như thuận nghịch (không màu – tím – vàng nhạt) tùy thuộc vào điện thế. Vật liệu có thể tạo màu tại các điện thế - 0.6 V và - 0.8 V trong 2 ÷ 4 s, có thể bóc tách khỏi bề mặt ITO ở 2.5 V trong 6 ÷ 8 s. Nồng độ phân tử trong dung dịch càng lớn thì cường độ màu của điện cực càng cao. Kích thước hạt và độ mấp mô bề mặt trung bình của vật liệu ITO/ DBV^0 tại 0.9 V tăng lên tương ứng là 9 và 3.5 lần so với vật liệu ITO chưa biến tính. Kết quả đạt được mở ra tiềm năng ứng dụng của phân tử DBV để chế tạo các hệ vật liệu điện sắc hữu cơ trong các thiết bị thông minh.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ phát triển khoa học và công nghệ quốc gia (Nafosted) trong đề tài mã số FWO.104-2022.03.

Tài liệu tham khảo

1. F. Shahi, H. Afshar, A. Jafari, Polym. Adv. Technol., 36 (2025) e70233. <https://doi.org/10.1002/pat.70233>
2. Z. Wang, H. Zhu, J. Zhuang, Y. Lu, Z. Chen, W. Guo, ChemPlusChem, 89 (2024) e202300770. <https://doi.org/10.1002/cplu.202300770>
3. P.V. Navya, S. Sampath, Chem. Asian J., 20 (2025) e202401724. <https://doi.org/10.1002/asia.202401724>
4. C. Gu, A.-B. Jia, Y.-M. Zhang, S.X.-A. Zhang, Chem. Rev., 122(22) (2022) 14679-14721. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c01055>
5. H. Zhao, X. Yu, S. Yu, H. Yang, W. Guo, S. Li, J.Y. Zheng, Mater. Today Chem., 43 (2025) 102513. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2025.102513>
6. X. Guo, Y. Chen, S. Li, L. Chen, S. Xia, Q. Wang, D. Li, Z. Wang, X. Wang, Chem. Eng. J., 505 (2025) 159726. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.159726>
7. Z.-J. Huang, F. Li, J.-P. Xie, H.-R. Mou, C.-B. Gong, Q. Tang, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 223 (2021) 110968. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.110968>

8. Y. Huang, B. Wang, F. Chen, Y. Han, W. Zhang, X. Wu, R. Li, Q. Jiang, X. Jia, R. Zhang, *Adv. Opt. Mater.*, 10 (2022) 2101783. <https://doi.org/10.1002/adom.202101783>
9. M.T. Huynh, T.M.L. Ho, D.D. Nguyen, L.B. Nguyen, T.H.G. Nguyen, T.T.P. Pham, T.S.H. Nguyen, T.H. Phan, *Tạp chí Hóa học và Ứng dụng*, 2(65) (2023) 74-77.
10. T.M.T. Huynh, T.H. Phan, S. De Feyter, *J. Phys. Chem. C*, 126(14) (2022) 6413-6419. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c10940>
11. T.M.T. Huynh, T.H. Phan, R. Phillipson, A. Volodine, S. De Feyter, *J. Mater. Chem. C*, 10(7) (2022) 2696-2702. <https://doi.org/10.1039/D1TC03142B>