

# Polymeeripohjaisen älyikkunaprototyypin valmistus ja karakterisointi

Tommi Vienonen  
Pro Gradu -tutkielma  
Materiaalikemia  
Kemian laitos  
Turun yliopisto  
2022

Turun yliopiston laatujärjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu  
Turnitin Originality Check -järjestelmällä

TURUN YLIOPISTO  
Kemian laitos

VIENONEN, TOMMI: Polymeeripohjaisen älyikkunaprototyypin valmistus ja karakterisointi

Pro Gradu -tutkielma  
Materiaalikemia  
2022

---

Sähkökromiset materiaalit muuttavat transmittanssiaan, ts. väriään, ulkoisen sähkövirran vaikutuksesta hapetus-pelkistysreaktiossa. Johdepolymeerit ja varsinkin tässä tutkimuksessa käytetty PEDOT on osoittautunut potentiaalisesti materiaalisesti käytettäväksi sekä sähkökromisena aktiivisena materiaalina sekä läpinäkyvänä johdemateriaalina älyikkunasovelluksissa. Höyryfaasipolymerisaatiolla PEDOT on verrattain edullista ja helppoa muokata ohutkalvoiksi.

PEDOT:n höyryfaasipolymerisaatiota on tutkittu ja kehitetty tavoitteena luoda tasaisia ja johtavia polymeerikalvoja lasisubstraateille suhteellisen matalassa lämpötilassa ja normaalissa ilmanpaineessa. Tässä tutkimuksessa höyryfaasipolymerisaatiolla valmistettujen ohutkalvojen toimintaa älyikkunan väriä vaihtavana komponenttina tutkittiin valmistamalla toimivia älyikkunaprototyyppejä. Valmistettujen älyikkunoiden toimintaa karakterisoitiin sekä kokonaisuutena että komponentteina. Lisäksi tutkittiin mahdollisuutta yhdistää  $WO_3$ :n ja PEDOT:n ohutkalvot yhdeksi toimivaksi kokonaisuudeksi, jonka avulla ohutkalvon johtavuutta ja värinmuutoksen tehokkuutta olisi mahdollista parantaa.

Älyikkunoiden avulla voitaisiin mahdollistaa rakennusten tehokkaampi lämmitys ja viilennys, kun rakennuksen julkisivun lävitse pääsemän valon määrää voidaan kontrolloida reaaliaikaisesti ja kokonaisvaltaisesti. Älyikkunoita ja muita sähkökromisia ratkaisuja voidaan myös hyödyntää useissa muissa sovelluksissa, kuten autojen taustapeileissä ja ikkunarakenteissa joiden on tarkoitus auringon valon suodattamisen sijaan luoda tila, jonka yksityisyyttä voidaan rajata.

Avainsanat: Älyikkunat, PEDOT, höyryfaasipolymerisaatio, sähkökromismi

## Sisällysluettelo

1.	Johdanto .....	1
1.1	Älyikkunat.....	1
1.2	Sähkökromismi .....	3
1.2.1	Sähkökromiset materiaalit .....	4
1.3	Johdepolymeerit .....	5
1.3.1	Poly(3,4-etyleenidioksitiofeeni), PEDOT .....	6
1.4.2	Höyryfaasipolymerisaatio.....	7
1.4	Geielektrolyytit ja ioninen neste .....	8
2.	Työn tarkoitus .....	10
3.	Materiaalit ja menetelmät.....	10
3.1	Käytetyt materiaalit .....	10
3.1.1	Polymeerikalvojen valmistus .....	11
3.1.2	WO <sub>3</sub> -kalvon valmistus .....	11
3.1.3	Geielektrolyyttien valmistus ja ikkunan kokoaminen .....	12
3.1.4	Ioninen neste .....	12
3.2	Johtavuusmittaukset.....	12
3.3	Raman-mittaukset.....	12
3.4	Potentiostaatti ja UV-Vis -mittaukset.....	13
4.	Tulokset.....	14
4.1	Kalvojen valmistus ja johtavuusmittaukset .....	14
4.2	Geielektrolyyttien valmistus .....	17
4.2	Värimuutosreaktion karakterisointi .....	18
4.3	Elektrolyyttien optimointia.....	21
4.4	WO <sub>3</sub> -kalvot.....	23
4.5	Ioninen neste.....	24
4.6	Raman.....	25
5.	Johtopäätökset .....	27
6.	Lähteet.....	29

## Lyhenteet

PEDOT	Poly(3,4-etyleenidioksitiofeeni)
VPP	Höyryfaasipolymerisaatio (Vapor phase polymerization)
PANI	Polyakrylonitriili
FeTOS	Rauta(III)p-toluenosulfonaatti heksahydraatti (VPP:n hapetin)
BMIMBF <sub>4</sub>	1-Butyyli-3-metyyli-imidatsolium tetrafluoroboraatti
Py <sub>14</sub> TFSI	1-Butyyli-1-metyylipyrrolidiini bis(trifluorometyylisulfonyyli)imidi
BMIMTFSI	1-Butyyli-3-metyyli-imidatsolium bis(trifluorometyylisulfonyyli)imidi
PMMA	Polymetyylimetakrylaatti
EC	Etyleenikarbonaatti
PC	Propyleenikarbonaatti
ITO	Indiumtinaoksidi
FTO	Fluorilla seostettu tinaoksidi
CV	Syklinen voltammetria / voltamogrammi

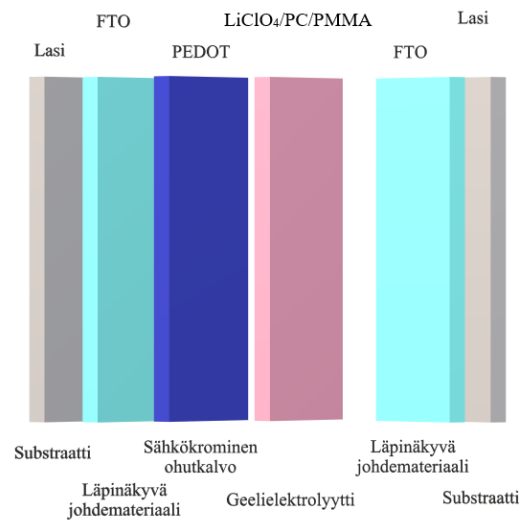
# 1. Johdanto

## 1.1 Älyikkunat

Älyikkunat ovat funktionaalinen ja kokonaisvaltainen rakennustekninen mahdollisuus, joiden avulla säädellään ikkunan läpäisemän valon määrää siinä tapahtuvan värinmuutosreaktion avulla. Potentiaalisin käyttökohte älyikkunoille on varsinkin pääosin lasipintaisten rakennuksien lämmitys- ja viilennyskustannuksien pienentäminen, jotka muodostavat jopa 50 % rakennusten ylläpitokuluista. Älyikkunoiden avulla koko rakennuksen julkisivun läpipäästämän valon määrää voidaan kontrolloida samanaikaisesti. Älyikkunoita voidaan hyödyntää myös mm. lasiseinissä/ovissa tarkoituksena luoda tila, jonka yksityisyyttä on mahdollista muokata nopeasti. Tällaisia sovelluksia on esimerkiksi hyödynnetty toimistojen lasisten seinien yhteydessä sekä asuinrakennusten huoneistojen ikkunoita ohittavan metrovaunun ikkunoissa. Toimintamekanismeja älyikkunoille on useita ja ne voidaan jakaa karkeasti kahteen kategoriaan: passiivisiin ja aktiivisiin systeemeihin. Passiivisissa systeemeissä värinmuutos saadaan aikaan ulkoisen tekijän, kuten lämpötilan, UV-säteilyn tai mekaanisen rasituksen seurauksena. Aktiivisissa systeemeissä värinmuutos saadaan aikaan puolestaan kontrolloidun vasteen, kuten sähkövirran avulla. Näin muuttuvia materiaaleja nimitetään kromisiksi ja edelleen toimintamekanismin mukaan jaotellen termo-, foto-, mekano- ja sähkökromisiksi materiaaleiksi. Julkisivujen ja vastaavien ikkunaratkaisujen toimintamekanismina sähkökromismi on käyttökelpoisin ratkaisu juuri mekanismin toimintaperiaatteen suhteen. Käyttäjän hallinnassa olevalla järjestelmällä mahdollistetaan mahdollisimman monipuolinen ja reaaliaikainen kontrolli käytetystä älyikkunajärjestelmästä. <sup>1,2</sup>

Sähkökromiset älyikkunat koostuvat tyypillisesti kahdesta vastakkaisesta lasista, joita erottaa läpinäkyvä elektrolyyttimatriisi. Vastakkaiset lasit ovat pinnoitettu johdemateriaalilla, kuten ITO:lla tai FTO:lla ja toinen tai molemmat vielä järjestelmän funktionaaliosalla eli sähkökromisella ohutkalvolla (Kuva 1). Molempien ikkunamatriisien ollessa pinnoitettu sähkökromisella materiaalilla on materiaalit valittava siten, että toisen puolen sähkökrominen materiaali saavuttaa läpinäkyvän muotonsa pelkistyessään ja toinen hapettuessaan, jolloin molemmat saavuttavat läpinäkyvän ja värillisen tilan saman suuntaisella jännitteellä. Useammalla sähkökromisella kalvolla voidaan esimerkiksi parantaa järjestelmän värinvaihdon kontrastia tai saavutettavaa väriä käyttämällä eri värisiä materiaaleja. Ikkunamateriaaleja valittaessa on asennuskohteeseen

vaikuttavien ulkoisten tekijöiden vaikutus otettava huomioon. Julkisivuihin asennettaessa ikkunaan vaikuttaa erityisesti lämpötilan muutokset sekä auringon ja varsinkin UV-säteilyn vaikutus. Lämpötilan vaihdellessa on materiaalien kestävä suoran auringonpaisteen vaikutus sekä, ilmastosta riippuen, myös pakkasen vaikutuksen ilman, että sen rakenne vaurioituu tai toimintakyky heikkenee ääriolon vaikutuksen ajan tai sen jälkeen. Ajan, ympäristön ja kulutuksen vaikutuksen minimoiminen rakenteessa on merkittävä tavoite myös huollollisen tarpeen ja kustannustehokkuuden takia.



Kuva 1: Sähkökromisen ikkunan tyypillinen rakenne

Älyikkunoiden lasisubstraattien sähkönjohtokyky perustuu pääasiassa läpinäkyvän johdemateriaalin ominaisuuksiin. Yleisesti käytetyimpiä johdemateriaaleja ovat vahvasti seostetut läpinäkyvät oksidit, kuten indiumtinaoksidi, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn (ITO) tai fluoriseostettu tinaoksidi SnO<sub>2</sub>:F (FTO). Molemmat näistä oksideista, ovat laajassa käytössä sekä teollisuudessa, joista varsinkin ITO on pääasiallinen materiaali tyypillisten kosketusnäyttöisten puhelinten näytöissä. Näihin materiaaleihin liittyy kuitenkin omat haasteensa, molemmat näistä sekä muutkin perinteiset johtavat oksidit ovat rakenteeltaan hauraita, joka mahdollistaa niiden käytön ainoastaan kovilla substraattimateriaaleilla. Tämä on ongelma varsinkin joustavien elektroniikkasovellusten valmistuksessa, kun tavoitellaan modulaarisia sovelluksia, joissa tuotetta olisi tarkoitus mahdollisesti taittaa, venyttää tai esimerkiksi käyttää osana tekstiiliä. Näiden materiaalien hauraus, myös materiaalien uudelleenkäyttämisen mahdottomaksi, mikä puolestaan on ongelma rajallisten indiumvarantojen kanssa kiihtyvän teknologiateollisuuden tarpeen vaikutuksesta. Näistä rajoitteista johtuen halvemmalle ja mekaanisesti monipuolisemmalle johdemateriaalille on tarvetta.<sup>3,4</sup>

## 1.2 Sähkökromismi

Sähkökromismi on käyttökelpoinen ilmiö funktionaalisissa materiaaleissa ja se määritellään reversiibelinä sähkövirran aiheuttamana materiaalin optisena, tyypillisesti transmittanssin, muutoksena. Vaikka suurimpaan osaan sähkökemiallisista hapetus-pelkistysreaktioista liittyy värinmuutos, luokitellaan materiaali sähkökromiseksi vain, jos värinmuutos on selkeästi havaittavissa. Sähkökrominen materiaali vaihtaa siis väriään hapetus-pelkistysreaktiossa: katodiset materiaalit muuttuvat pelkistyessään värilliseksi ja hapettuessaan läpinäkyväksi anodisten materiaalien vaihtaessaan väriään päinvastoin. Sähkökromisia materiaaleja voidaan hyödyntää mm. ikkunoissa, näytöissä, tekstiileissä ja sovelluksissa, joissa tarvitaan johtavaa sähköviralla muokattavissa olevaa väliainetta.<sup>5</sup>

Älyikkunat eivät ole ainoa mahdollinen käyttökohde sähkökromismille, muita mahdollisia sovelluksia ovat älypeilit, näytöissä ja pintamateriaaleissa, joiden emittoivan säteilyn määrää halutaan hallita. Älypeilejä hyödynnetään etenkin autoteollisuudessa, jossa peruutuspeilissä olevalla sähkökromisella komponentilla peili voi vähentää tai kasvattaa heijastamansa valon määrää välttääkseen esimerkiksi takana ajavan ajoneuvon valojen häiritsevän vaikutuksen. Säätelemällä pinnan emittoiman tai absorboiman IR-säteilyn määrää sähkökromisella värinmuutoksella, voidaan aktiivisesti hallita ja kontrolloida arkojen esim. suoran auringon paisteen vaikutuksen alla toimivien sovellusten pintojen lämpötilaa. Tällaista tekniikkaa voidaan hyödyntää esimerkiksi satelliiteissa, joiden ulkopintojen lämpökuormat kokevat suuria vaihteluja.<sup>6</sup>

Sähkökromisten materiaalien ja näin sovellusten suorituskykyä ja käyttökelpoisuutta voidaan vertailla usein erilaisin parametrein. Värinmuutoksen tehokkuudella (coloration efficiency) kuvataan määrättyllä aallonpituudella tapahtuvan optisen tiheyden muutoksen suhdetta käytettyyn varaukseen. Optinen tiheys määräytyy sähkökromisen materiaalin värillisen ja läpinäkyvän muodon välisestä transmittanssierosta, joten optimaalisin värinmuutoksen tehokkuus on materiaalilla, jonka väri vaihtuu mahdollisimman paljon mahdollisimman pienellä varauksella. Värinmuutoksen tehokkuuden lisäksi yksi tärkeimmistä sähkökromisen materiaalin suorituskyvyn mittareista on kontrastisuhde (contrast ratio), joilla kuvataan suoraan värillisen ja värittömän muodon suhdetta toisiinsa. Värinmuutosindeksillä (colour rendering index) mallinnetaan sähkökromisen älyikkunan aiheuttamaa valkoisen päivänvalon siivilöitymisestä aiheutuvaa valon värinmuutosta, joka esiintyy älyikkunoilla varustetun rakennuksen sisätiloissa. Riippuen käytetyn ohutkalvon väristä,

värillisessä muodossa oleva älyikkuna saa rakennuksen sisätilat näyttämään eri väreissä kuin todellisuudessa valkoisen valon vaikutuksesta. Tällä indeksillä kuvataan nimenomaan objektin ulkoisesti havaittavaa väriä valkoisen ja älyikkunan läpi siivilöityvän valon vaikutuksesta. Tietyissä sovelluksissa merkittävä muuttuja sähkökromisen reaktion karakterisoinnissa on sen vaihtumisaika (switching time), jolla kuvataan värinmuutoksen nopeutta maksimaalisesti värillisestä muodosta parhaaseen mahdolliseen värittömään muotoon. Värinmuutoksen nopeuden tulkinnassa on huomioitava resistanssin kasvu systeemissä, kun ikkunamateriaaleja lähdetään skaalaamaan laboratoriotyyppien funktionaaliksi sovelluksiksi.<sup>5</sup>

Sähkökromiset laitteet voidaan jakaa karkeasti neljään perustyyppiin, joista tyypillisimmät ovat, tässäkin tutkimuksessa käytetyt, elektrolyytillä erotetun kahden vastakkaisen substraatin systeemi, jossa sähkökrominen materiaali on pinnoitettu joko toiselle tai molemmille substraateista. Tyypin 1 sähkökromisessa laitteessa vain toisen näistä vastakkaisista substraateista on oltava sähkökromisesti aktiivinen, mutta kahdella komplementaarisella ohutkalvolla voidaan saavuttaa tehokkaampi ja tummempi värinmuutos, jonka väriä voidaan lisäksi hallita valitsemalla molempien kalvojen väri tarpeen mukaan. Tyypin 2 sähkökromisessa laitteessa aktiiviset komponentit on sisällytetty elektrolyyttimatriisiin, jolloin hapettuvat ja pelkistyvät komponentit reagoivat ja kohtaavat elektrolyytissä. Tämä johtaa siihen, että tyypin 2 laitteet ovat itsestään pyyhkiytyviä, jolloin sähkövirralla saadaan aikaan värinmuutos, joka palautuu kun virta kytketään pois päältä. Tyypin 3 systeemeissä toinen sähkökromista materiaaleista on pinnoitettuna substraatille ja toinen on liuenneena elektrolyytissä, johtuen toimintatavallaan samanlaiseen systeemiin kuin tyypin 3 tapauksessa. Tyypin 4, eli reversiibelin sähköpinnoituksen, systeemeissä metalli-ionit pinnoittuvat työelektrodille, luoden värin tai transmianssin muutoksen systeemissä, joka palautuu virran suunnan muuttuessa ionien palatessa liuokseen.<sup>5</sup>

### 1.2.1 Sähkökromiset materiaalit

Sähkökromiset materiaalit voidaan jakaa niiden rakenteen puolesta eri ryhmiin, joita ovat: metallioksidit, pigmentit, johdepolymeerit, viologeenit ja siirtymämetallikompleksit (Taulukko 1). Yleisin ja tutkituin sähkökrominen materiaali, wolframitrioksidi ( $WO_3$ ) vaihtaa väriään pelkistyessään siniseksi ja hapettuessaan läpinäkyväksi, samoin kuin pigmentillä preussinsininen, jossa sähkökromismi ensimmäistä kertaa havaittiin ilmiönä. Johdepolymeerit kuten poly(3,4-



etyleenidioksidiofeeni) eli PEDOT, ovat sähkökromisten ominaisuuksiensa lisäksi lupaavia materiaaleja niiden mekaanisen monipuolisuutensa, kuten joustavuuden takia. Johdepolymeerien ominaisuudet ovat johtavuusominaisuuksiltaan johteiden tai puolijohteiden kaltaisia, johtuen niiden konjugoituneesta kaksoissidosrakenteesta. Saman rakenteen ansiosta johdepolymeerit ovat myös joustavia ja mekaanisesti kestäviä, mikä puolestaan mahdollistaa niiden hyödyntämisen kohteissa, kuten joustavissa kosketusnäytöissä laajemmin käytettyjen hauraampien johdemateriaalien, esim. indiumtinaoksidi (ITO), sijasta.<sup>7,8</sup>

Taulukko 1: Esimerkkejä sähkökromisista materiaaleista

Sähkökrominen materiaali	Tyyppi
WO <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , MoO <sub>3</sub>	Siirtymämetallioksidi (Katodinen)
NiO, IrO <sub>2</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Siirtymämetallioksidi (Anodinen)
PEDOT, PANI	Johdepolymeerit
4,4-bipyridiini ja sen johdannaiset	Viologeenit

### 1.3 Johdepolymeerit

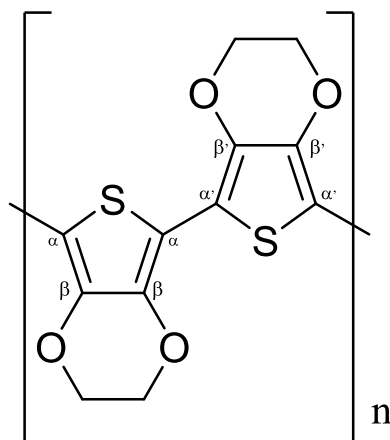
Johdepolymeerit koostuvat konjugoituneesta hiilivetyketjusta sekä mahdollisista heteroatomeista, tyypillisesti O, S tai N. Vaikka johdepolymeerien ominaisuudet pohjautuvat  $\pi$ -konjugoituneeseen polymeerirunkoon johdepolymeerit saavuttavat sähköjohtokyvyn ns. seosteiden avulla aikaansaadun hapetus-pelkistysreaktion kautta. Polymeerin hapettuessa ja pelkistyessä materiaaliin muodostuu varauskeskuksia, jotka kaksoissidosrakenteen kanssa mahdollistavat sähköjohtokyvyn, seosanioneiden/kationeiden jäädessä rakenteeseen tasapainottamaan reaktiota.<sup>8</sup>

Materiaalit voidaan luokitella johtavuutensa mukaan joko eristeeksi, puolijohteeksi tai johteeksi. Sähköjohtokyky perustuu käytännössä molekyylin valenssielektronien, eli valenssivyön, ja niitä seuraavien tasojen eli johtavuusvyön, väliseen eroon eli ns. energia-aukkoon. Näiden kahden tason eron ollessa suuri elektronien on vaikea kulkea niiden välillä, jolloin materiaali toimii eristeenä, joten energia-aukon pienentyessä myös

materiaalin johtavuusominaisuudet paranevat. Seostettujen johdepolymeerien tapauksessa saavutetaan tyypillisesti puolijohdetason tai jopa metallinen johtavuus,  $\pi$ -tasojen toimiessa valenssivyönä ja  $\pi^*$ -tasojen muodostaessa johtavuusvyön. Johdepolymeerin hapettuessa valenssivyöltä poistuu elektroneja, jolloin polymeeriin muodostuu varauskeskuksia, jotka ovat delokalisoituneet usean monomeeriyksikön alueelle. Polymeerin pelkistyessä, elektroneja luovutetaan johtavuusvyölle. Polymeerin hapettuminen tuottaa positiivisen varauksen ja sen yhteyteen seosteanionin ja pelkistyessä puolestaan negatiivisen varauksen sekä vastaavan kationin.<sup>8</sup>

### 1.3.1 Poly(3,4-etyleenidioksitefeeni), PEDOT

PEDOT on yksi tutkituimmista ja käyttökelpoisimmista johdepolymeereistä sen mekaanisten, optisten ja fysikaalisten ominaisuuksien takia. Se on erittäin sähköjohtavaa mm. matalan energia-aukon ansiosta, hyvin kestävä polymeerirunkonsa ansiosta sekä hapettuneessa muodossa sillä on erittäin korkea transmittanssi. PEDOT:n rakenne esitettyä alla. (Kuva 2) Pelkistyessään PEDOT vaihtaa väriään siniseksi ja hapettuessaan läpinäkyväksi/vaaleansiniseksi, joka mahdollistaa sen käyttämisen esimerkiksi älykkunasysteemeissä. Korkea transmittanssi hyvän sähköjohtokyvyn ohella mahdollistaa PEDOT:n hyödyntämisen myös läpinäkyvänä johdemateriaalina tyypillisten materiaalien, varsinkin ITO:n, sijasta. PEDOT on myös verrattain edullista sekä helppoa valmistaa jolloin yhdessä aiemmin mainittujen ominaisuuksien kanssa PEDOT:n hyödyntäminen sähkökromisten sovellusten lisäksi mm. pinnoitemateriaaleissa, aurinkokennoissa, superkapasitoreissa mahdollistuu.<sup>7,9</sup>



Kuva 2: PEDOT:n molekyyli rakenne

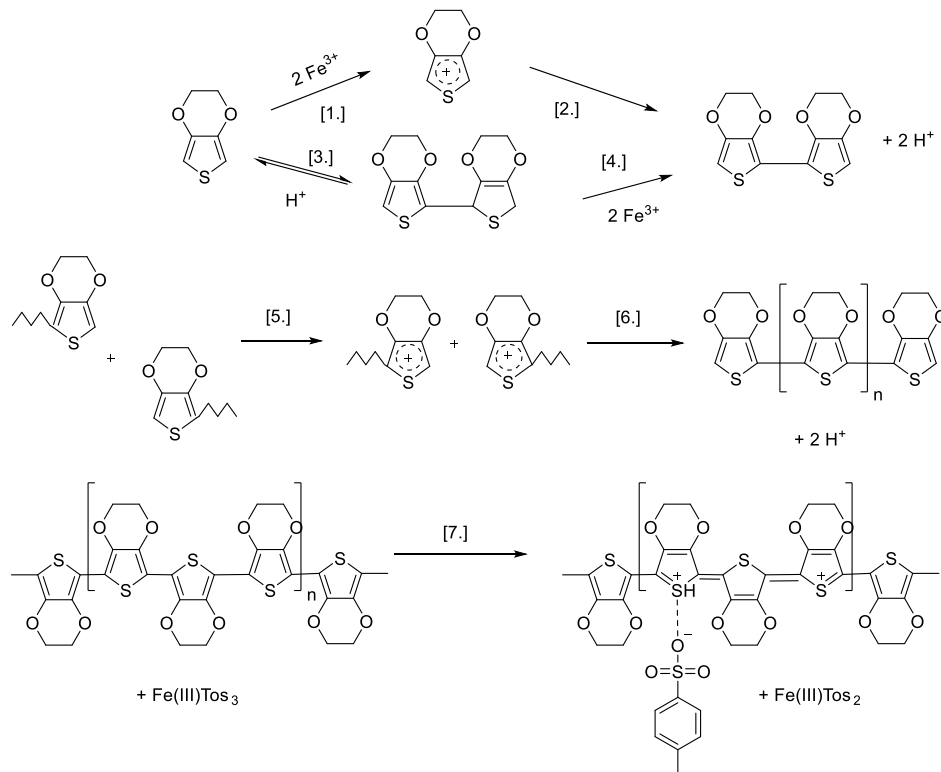
PEDOT -kalvoja voidaan valmistaa sähkökemiallisella polymerisaatiolla tai kemiallisella kaasufaasipinnoituksella ns. höyryfaasipolymerisaatiossa sekä orgaanisella synteesillä. Sähkökemiallisessa pinnoituksessa kalvo luodaan elektrodina toimivan substraatin pinnalle elektrolyyttiliuoksessa ja voi johtaa epätasaisuuksiin pinnoitteessa. Kaasufaasipinnoitus jakautuu useampiin vaihtoehtoihin vallitsevien olosuhteiden mukaan. Monet menetelmät käyttävät korkeita lämpötiloja tai vakuumeja reaktioolosuhteiden kontrollointiin, sekä suotuisten tulosten saavuttamiseksi. Normaalista poikkeavien olosuhteiden ylläpitäminen vaatii kuitenkin tarkkaa kontrollointia vaikuttaen sen toteuttamiseen, lisäten samalla reaktion kuluja. Toteuttamalla reaktioolosuhteissa, jotka ovat mahdollisimman lähellä ympäröivän tilan olosuhteita voidaan reaktion toistettavuutta ja kustannustehokkuutta parantaa. Tavallisessa ilmanpaineessa suoritettavassa höyryfaasipolymerisaatiossa lämpötila pysyy kohtalaisen matalalla ja sen avulla voidaan valmistaa kestäviä PEDOT -kalvoja useille eri substraateille. <sup>7</sup>

#### 1.4.2 Höyryfaasipolymerisaatio

Höyryfaasipolymerisaatiossa pinnoitettava näyte kyllästetään ensin hapetinliuoksella, siten että näytteen pinnalle saadaan mahdollisimman tasainen kerros liuosta. Tämä saavutetaan varsinkin lasinäytteillä ”spin coat” -käsittelemällä hapetinliuosta substraatin päälle sen pyöriessä, tällöin minimitulavuudella hapetinta aikaan saadaan ohut tasapaksu kerros käsiteltävälle pinnalle. Hapetinliuos koostuu tässä työssä hapettimesta Fe(TOS) liuottimesta n-butanoli, sekä reaktiota rajoittavasta komponentista: pyridiinistä. Hapetinkäsittelyn jälkeen näyte kuivataan eli käytännössä liuotin haihdutetaan ennen kuin substraatti altistetaan monomeerihöyrylle lämmitetyssä kennossa. Lämmitetyn kennon pohjalle on pipetoitu monomeeri, joka höyrystyessään reagoi substraatin pinnalla olevan hapettimen kanssa, jolloin sen pinnalle muodostuu polymeerikalvo, hapettimen anionin jäädessä kalvon rakenteeseen toimiessaan seosteena. Lopuksi substraatit pestään lähtöaineylimäärien ja lyhyiden oligomeeriketjujen poistamiseksi. Samaan menetelmää voidaan käyttää myös joustaville muovisubstraateille sekä kangasnäytteille.

PEDOT:n polymerisaatiossa reaktio voidaan jakaa kahteen osaan: oksidatiiviseen polymerisaatioon ja polymeerin oksidatiiviseen seostamiseen johtavaksi polykationiksi (Kuva 3). Reaktio alkaa radikaalikationin muodostumisella [1.], joita seuraa radikaalien dimerisoituminen [2.]. Dimeereistä hapettuu edelleen radikaaleja loppuryhmäoligomeerejä [5.], joista muodostuu edelleen polymeeriketju [6.]. Seosteanionin vaikutuksesta muodostuvien varauskeskusten, joita anioni myös

tasapainottaa, vaikutuksesta johtuen lopputuloksena on diamagneettinen erittäin johtava ja käyttökelpoinen polymeeriketju [6.].<sup>10</sup>



Kuva 3: EDOT:n höyrypolymerisaation reaktiomekanismi

#### 1.4 Geelielektrolyytit ja ioninen neste

Älyikkunoissa, joissa vastakkaiset ikkunat toimivat systeemin elektrodeina niiden väliin vaaditaan johtava väliaine, jonka avulla sähkövirta kulkee systeemissä. Tämän elektrolyytin on oltava luonnollisesti mahdollisimman väritöntä ja läpinäkyvää, jotta se ei vaikuta ikkunan transmittanssiin maksimaalisen läpinäkyvyyden varmistamiseksi sen värittömässä tilassa. Luonnollisesti materiaalin on johdettava myös hyvin sähköä ja sillä on lisäksi oltava mekaanisesti kestävä. Tyypillinen nestemäinen elektrolyytti, jossa suola on liuotettuna soveltuvaan liuottimeen. Nestemäisillä elektrolyyteillä saavutetaan tyypillisesti erittäin suotuisia johtavuuksia, mutta älyikkunoiden sovelluksissa, joissa elektrolyytti on oikeissa sovelluksissa tarkoitus käyttää suurienkin ikkunaruuutujen välissä sen olomuoto tuottanee haasteita. Nestemäinen elektrolyytti olisi altis esimerkiksi vuotamaan systeemistä pienenkin vaurion seurauksena, aiheuttamaan pullistumia tms. epämuodostumia substraattien rakenteeseen nestemäärän aiheuttaman paineen vaikutuksesta. Kiinteät elektrolyytit, jotka koostuvat suolasta ja kiinteästä

polymeerimatriisista tarjoavat puolestaan haluttua mekaanista kestävyyttä, mutta sellaisenaan niiden johtavuudet jäävät haluttua pienemmiksi. Matala johtavuus selittyy kiinteissä liuottimettomissa elektrolyyteissä ionien vähäisen liikkuvuuden takia. Kiinteiden ja nestemäisten elektrolyyttien positiivisia ominaisuuksia voidaan yhdistää valmistamalla geelimäisiä elektrolyyttejä, joissa polymeerimatriisi ja liuotin muodostavat yhdessä suolan kanssa joustavan, johtavan ja muokattavan elektrolyytin.<sup>11</sup>

Geelielekrolyyteissä polymeeri toimii sitovana, adhesiivisena ja stabiloivana matriisina, jonka avulla myös transmittanssi on mahdollista säilyttää korkeana. Liuotin puolestaan mahdollistaa suolan korkean dissosiaatioasteen ja näin korkean liikkuvuuden systeemissä. Ioniset nesteet ovat mahdollinen toinen vaihtoehto geelielekrolyyteille niiden hyvin samankaltaisten ominaisuuksien ansiosta. Ioniset nesteet eli ns. suolasulat koostuvat suuresta asymmetrisestä anionista ja epäorgaanisesta tai orgaanisesta kationista, joilla on matala sulamispiste 0-100 °C. Ioniset nesteet ovat erittäin vakaita ja turvallisia käyttää, niiden matalan höyrynpaineen ja lämmönkestävyyden johdosta. Puhtaiden ionisten nesteiden johtavuudet ovat tyypillisesti liian alhaisia elektrolyyttien sovelluksiin, jota voidaan parantaa esimerkiksi lisäämällä siihen liuotinta, kuten propyleenikarbonaattia. Konduktiivisuuden noustessa seoksen viskositeetti alenee, joka vaikuttaa puolestaan kyseisen elektrolyytin sitomiskykyyn.

Phuoc H. Lam et. al.<sup>12</sup> testasivat ionisen nesteen ja propyleenikarbonaatin liuosten eri moolisuhteiden vaikutusta elektrolyytin konduktiivisuuteen. Propyleenikarbonaatin mooliosuuden kasvattaminen välillä 0,1 - 0,9 ionisissa nesteissä: BMIMBF<sub>4</sub>, Py<sub>14</sub>TFSI ja BMIMTFSI. Propyleenikarbonaatin mooliosuuden kasvattaminen nosti kaikilla ionisilla nesteillä konduktiivisuutta välillä 4 – 12 mS/cm mooliosuuden noustessa tutkitulla välillä. Vastaavasti liuoksen viskositeetti laski järjestäen välillä 60 – 10 cP samalla tarkasteluvälillä. Nouseva konduktiivisuus liuoksessa selittyy aktivaatioenergian ja intermolekulaaristen vuorovaikutusten heikkenemisellä.<sup>12</sup>

Geelielekrolyyttien johtavuuteen vaikuttaa pääasiassa kaksi muuttujaa: suolakonsentraatio ja polymeerin massaprosentti. Polymeerin massaprosentin lisäys madaltaa konduktiivisuutta, mutta pysyttäessä alle 30 m-%, saavutetaan käyttökelpoisia arvoja. Agnihotry et al.<sup>13</sup> tutkivat komponenttien suhteiden vaikutusta geelielekrolyyttien ominaisuuksiin. Litiumin suolan, EC:n ja PC:n sekä PMMA:n geelielekrolyyteillä johtavuudet laskevat tasaisesti välillä 9-2 mS/cm<sup>-1</sup> polymeerin massaprosentin kasvaessa viidellä välillä 0-25 m-%. Samassa tutkimuksessa havaittiin

myös suolakonsentraation nostavan johtavuutta kautta linjan kaikilla tutkituilla geelielektrolyyteillä kunnes konsentraatio saavutti 1,0 M, jolloin konduktiivisuus tutkituissa systeemeissä vakioitui tai jopa laski hieman.

## 2. Työn tarkoitus

Työn tarkoituksena oli tutkia ja valmistaa älyikkunaprototyyppettä, hyödyntäen höyryfaasipolymerisoitua poly(3,4-etyleenidioksytiofeenia) systeeminen aktiivisena sähkökromisena materiaalina. Tavoitteena oli valmistaa käytetyillä materiaaleilla mahdollisimman tehokas ja kestävä älyikkuna, muokkaamalla ikkunan komponentteja, niiden koostumusta ja niissä käytettäviä materiaaleja. Valmistetuissa systeemeissä on useita mahdollisia muuttujia, joiden vaikutusta on tarkoitus tutkia yhdessä koottuna ikkunasyteminä, sekä erikseen omina systeemeinään. Luomalla käyttökelpoiset olosuhteet, jotta PEDOT-kalvo säilyy toimintakuntoisena jatkuvan käytön seurauksena voisi olla useita käyttökelpoisia kohteita energiatekniikan sovelluksissa. Materiaaleja ja koottuja ikkunasyteemejä tutkittiin Raman-spektroskopian ja -mikroskopian, UV-Vis -spektroskopian avulla sekä sähkökemiallisesti kronoamperometrian ja syklisen voltammetrian avulla sekä johtavuusmittauksin.

Työn tavoitteet:

- I.) Älyikkunaprototyypin onnistunut kokoaminen ja karakterisointi
- II.) Prototyypin funktionaalisuuden parantaminen
- III.) Työmenetelmien optimointi

## 3. Materiaalit ja menetelmät

### 3.1 Käytetyt materiaalit

Höyryfaasipolymerisaatiossa käytetyn hapetinliuos koostui n-butanolista (Sigma-Aldrich,  $\geq 99,7$  %, HPLC -taso), pyridiinistä (LabScan, 99,5%) ja rauta(III)p-tolueenisulfonaatista (Sigma-Aldrich, Technical grade) ja monomeerinä käytettiin EDOT:a (Tokyo Chemical Industry  $>98,0$ %). Substraattien pesuun käytettiin asetonitriiliä (Sigma-Aldrich,  $\geq 99,9$ %, HPLC -taso).  $WO_3$  prekursoriliuos valmistettiin ammoniumvolframi-oksidihiydraatista (Alfa Aesar, Fw: 2938,41) ja poly(N-vinyylipyrrolidiinistä) (Sigma-Aldrich, wt. 40k). Geelielektrolyyttien valmistuksessa käytettiin liuottimina etyleenikarbonaattia (Sigma-Aldrich, anhydrous 99%),

propyleenikarbonaattia (Merck, 99%), suolana litiumperkloraattia (), litiumtolueenisulfonaattia (Sigma-Aldrich, 98%) ja polymeerinä PMMA:ta (Alfa Aesar). Ionisena nesteenä testeissä oli käytössä koliini bis(trifluorometyyliisulfonyyli)imidi (Iliotec).

### 3.1.1 Polymeerikalvojen valmistus

Polymeerikalvojen valmistus aloitettiin puhdistamalla käytetyt lasisubstraatit ultraäänihauteessa: vedessä, asetonissa ja etanolissa. Ultraäänipesun jälkeen substraatit upotettiin vielä 80 °C H<sub>2</sub>O:NH<sub>4</sub>OH:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5:1:1 pesuliuokseen 5 min ajaksi, jonka jälkeen niiden annettiin kuivua yön yli. Ennen polymerisaation aloitusta substraatit käsiteltiin vielä plasmapuhdistuksella (O<sub>2</sub>). Hapetinliuos valmistettiin liuottamalla 160 mg FeTOS:a ja 11,33 µl pyridiinia 1,0 ml n-butanolia. Lasisubstraatit käsiteltiin niiden pyöriessä (2400 rpm) pipetoimalla 60 µl hapetinta substraattien keskikohdalle 60 s aikana. Käsiteltyä substraattia kuivattiin 90 °C lämpölevyllä 90 s ajan, jonka jälkeen se siirrettiin 75 °C kennoon, jonka pohjalle oli pipetoitu 50 µl EDOT – monomeeriä. Monomeerin oli annettu höyrystyä kennossa 15 min ennen polymerisaation aloitusta. 90 s jälkeen kennon kansi poistettiin ja substraatin päälle asetettiin 65 °C lämmitetty kuparipala 60 s ajaksi, jonka jälkeen pala poistettiin ja kenno suljettiin uudelleen kannella 90 s ajaksi. Lopuksi substraatti lämpökäsiteltiin uudelleen 90 °C lämpölevyllä 90 s ajan. Lopuksi jäähtynyt substraatti puhdistettiin asetonitriilissä ja kuivattiin tyypellä. Valmistuessa useita päällekkäisiä polymeerikalvoja vaiheet toistettiin kuten edellä. Käytettyjä tai epäonnistuneesti pinnoitettuja substraatteja käytettiin uudelleen pesemällä ne ensin Helmanex -puhdistusaineen 1-2 % vesiliuoksella, jonka jälkeen ne esikäsiteltiin kuten uusien lasisubstraattien tapauksessa.

### 3.1.2 WO<sub>3</sub>-kalvon valmistus

WO<sub>3</sub>-kalvot valmistettiin samoille lasisubstraateille, kuin johdepolymeeritkin ja ne puhdistettiin kuten edellä. Prekursoriliuos valmistettiin liuottamalla 4 g (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>W<sub>12</sub>O<sub>39</sub> • xH<sub>2</sub>O ja 1 g poly(N-vinyylipyrrolidiiniä) 8 ml tislattua vettä. Valmistettua liuosta pidettiin 40 °C ennen käyttöä. Prekursoriliuosta pipetoitiin lasisubstraatille 200 µl sen pyöriessä ensin 3000 rpm 20 s ajan, jonka jälkeen välittömästi 6000 rpm 30 s ajan. Liuoksella käsitelty substraatti lämpökäsiteltiin ensin 100 °C 1 h ajan ja sen jälkeen 500 °C 3 h ajan. Jäähtynyt substraatti puhdistettiin asetonitriilissä, kuivattiin tyypellä. Kuivattu substraatti pinnoitettiin johdepolymeerillä kuten edellä.

### 3.1.3 Geelielektrolyyttien valmistus ja ikkunan kokoaminen

Materiaalit käsiteltiin ennen elektrolyyttien valmistusta ylimääräisen kosteuden poistamiseksi. PMMA ja  $\text{LiClO}_4$  kuivattiin vakuumiuunissa  $60\text{ }^\circ\text{C}$  1 h ajan. Propyleenikarbonaatti kuivattiin  $4,0\text{ \AA}$  molekyyliseuloilla. Molekyyliseulat oli ennen käyttöä aktivoitu pitämällä niitä yön yli  $150^\circ\text{C}$  uunissa normaalissa ilmanpaineessa. Etyleenikarbonaatti sulatettiin  $45\text{ }^\circ\text{C}$  uunissa. Elektrolyytit valmistettiin punnitsemalla  $0,216\text{ g LiClO}_4$  (1,0 M), joka liuotettiin 2 ml valittua liuotinta tai niiden yhdistelmää  $100\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$ . PMMA lisättiin liuokseen hitaasti samalla sekoittaen. Valmistettua elektrolyyttiä lisättiin FTO-lasille, joka yhdistettiin polymeerikalvolla pinnoitettuun lasisubstraattiin puristamalla ne tiukasti toisiaan vasten levittäen samalla elektrolyytin mahdollisimman tasaisesti lasien väliin. Lasit asetettiin vastakkain siten, että niiden kontaktipintojen päihin jäi noin  $0,5\text{ cm}$  lasia, joka mahdollisti kontaktien kiinnityksen seuranneissa testeissä.

### 3.1.4 Ioninen neste

Käytettäessä ionista nestettä (koliini TFSI) elektrolyytinä se esikäsiteltiin vakuumiuunissa  $45\text{ }^\circ\text{C}$  2 h ajan ennen käyttöä. Elektrolyyteissä, joissa ioniseen nesteeseen lisättiin propyleenikarbonaattia liuos valmistettiin ennen lämpökäsittelyä. Valmistettujen liuosten propyleenikarbonaatin mooliosuudet  $0,1$ ,  $0,2$  ja  $0,3$  määritettiin artikkelissa käytetyn ionisen nesteen tiheyden avulla, koska käytetyn nesteen tiheyttä ei ole ilmoitettu. Kyseisillä mooliosuuksilla  $0,5\text{ ml}$  kokonaistilavuudessa oli  $16$ ,  $35$  tai  $55\text{ }\mu\text{l}$ . Ikkunasysteemit koottiin nesteen esikäsittelyn jälkeen, kuten geelielektrolyyttien tapauksessa.

### 3.2 Johtavuusmittaukset

Valmistettujen ohutkalvojen johtavuuksia tutkittiin Jandelin johtavuusmittarilla käyttäen elektrodia ( $30\text{--}60\text{ g load}$ ), jossa on neljä vierekkäin olevaa volframikarbidikoetinta. Johtavuudet mitattiin lasinäytteistä viidestä mittapisteestä: lasin keskeltä sekä lasin jokaisen neljänneksen keskeltä kuvan x mukaisesti. Johtavuudet mitattiin yhden, kahden ja kolmen päällekkäisen PEDOT -kalvon näytteiltä. Johtavuusmittauksissa käytetty sähkövirta määräytyi kasvattamalla sitä mittapisteessä desimaali kerrallaan ( $1\text{ }\mu\text{A} > 10\text{ }\mu\text{A}$  jne.) arvoon, jossa johtavuusmittarin arvo tasoittui ja kontakti säilyi.

### 3.3 Raman -mittaukset

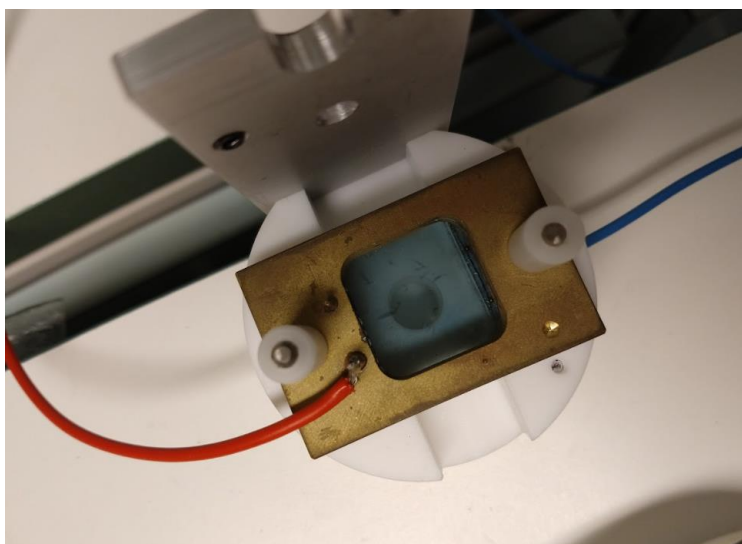
Näytteiden pintarakennetta ja koostumusta tutkittiin Raman -spektroskopian ja mikroskoopin avulla (Renishaw Qontor). Näytteet kuvattiin  $5$ ,  $20$  ja  $50$  kertaisilla suurennoksilla ja Raman -spektrit mitattiin yhden, kahden ja kolmen päällekkäisen



PEDOT-kalvon,  $\text{WO}_3$ -kalvolla pinnoitetusta sekä päällekkäisten  $\text{WO}_3$ - ja PEDOT-kalvon näytteistä. Mittauksissa Kuva 19 spektrille käytettiin 785 nm laseria ja ne suoritettiin extended-mittauksina 1% laserin teholla. Spektreille (Kuva 20 ja Kuva 21) käytettiin 532 nm laseria, static-mittausta ja 5 % laserin tehoa. Kaikki spektrit muokattiin pohjaviivakorjauksella ja sekä vähentämällä kuvaajan staattisuutta, yhdestä näytteestä mitattiin yksi spektri.

### 3.4 Potentiostaatti ja UV-Vis -mittaukset

Värimuutosreaktiota karakterisoitiin useissa testeissä, joissa systeemi altistettiin toistuvalla jännitteen muutokselle alueella, jolla värimuutosreaktio on systeemissä aktiivinen. FTO/PEDOT/elektrolyytti/FTO systeemeissä tämä alue oli alueella -4.0 – 2.0 V. Alun testeissä ikkunasytemi kiinnitettiin potentiostaattiin (Metrohm Autolab PGSTAT 101) hauenleuoilla molempien lasisubstraattien päistä, mutta se aiheutti lasien välille kiertoliikettä, joka heikensi systeemin toimintaa substraattien kääntyessä toistensa päällä. Jotta reaktiota voitiin tutkia myös UV-Vis -spektroskopiolla (Agilent Cary 60) valmistettiin kenno, jossa ikkunasytemi saatiin kiinnitettyä tukevalla kontakteilla elektrodeihin substraattien puristuessa tiiviisti toisiaan vasten. Kennon keskellä aukko, jonka avulla spektrit voitiin mitata näytteestä. Kenno oli lisäksi kiinnitetty alustaan, jolla se voitiin kiinnittää tukevasti spektrometrin mittaustilaan. (Kuva 4)



*Kuva 4: Kokonaisen ikkunaprototyypin mittauksissa käytetty kaksielektrodikkenno*

CV -mittaukset suoritettiin FTO -lasille pinnoitetulla PEDOT-kalvolla 1.0 M  $\text{LiClO}_4/\text{PC}$  liuoksessa, 3-elektrodisyteemissä (Pt-vastaelektrodi ja Ag/AgCl-referenssielektrodi) jännitevälillä -1,0 – 1.0 V. Pyyhkäisy nopeutena käytettiin 50 mV/s ja syklejä toistettiin mittauksesta riippuen 10-50. Mitatessa kokonaisen

älyikkunaprototyypin CV:tä käytettiin muuten samoja parametreja, kuten edellä pl. suurempaa mittausaluetta (-4,0 – 2,0 V). Mittaus toteutettiin lisäksi kaksi elektrodisena, jossa vastakkaiset lasisubstraatit toimivat elektrodeina.

## 4. Tulokset

### 4.1 Kalvojen valmistus ja johtavuusmittaukset

Valmistettujen kalvojen resistanssit mitattiin 1, 2 ja 3 kerroksen näytteille vain työn alussa, sillä protokolla on jo todettu toimivaksi ja valmistuneet kalvot pääasiallisesti tasalaatuisiksi. Resistanssit mitattiin viidestä eri pisteestä näytteestä: keskeltä sekä neliömäisen substraatin jokaisen neljänneksen keskeltä kalvon tasaisuuden vertailun vuoksi (Kuva 5). Arvot mitattiin vain mikroskooppilaseille valmistetuista kalvoista (Kuva 6), sillä FTO -lasi on itsessään jo niin johtavaa, että polymeerikalvon johtavuutta sen päältä ei käytössä olevalla johtavuusmittarilla ollut käytännössä mahdollista määrittää. FTO-lasille valmistetut kalvot esitettynä Kuva 7. Mitatuissa arvoissa nähdään, että käyttökelpoinen resistanssi saavutetaan jo yhdellä kalvolla ja se paranee kalvojen lisääntyessä. Vaikuttavana tekijänä resistanssin laskulle kerrosten määrän kasvaessa on myös johtavuusmittarilla saatavan kontaktin paraneminen näytteen aktiivisen kerroksen pinta-alan kasvaessa. Johtavuusmittarin elektrodin volframikarbidikoettimet pureutuvat materiaaliin, jolloin nanometriä paksuisesta kalvosta saatava kontakti voi hieman vaihdella. Mitatut resistanssit esitettynä alla (Taulukko 2 Taulukko 2)

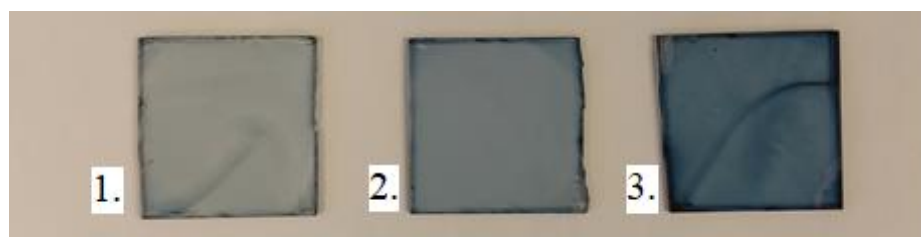
*Taulukko 2: Mikroskooppilaseille pinnoitettujen 1-3 kertaisten PEDOT-kalvojen pintaresistanssit*

	1L	2L	3L
C.	1.02 kΩ/cm <sup>2</sup> (100 μA)	223,9 Ω/cm <sup>2</sup> (1mA)	120.02 Ω/cm <sup>2</sup> (100 μA)
1.	1.07 kΩ/cm <sup>2</sup> (100 μA)	230,6 Ω /cm <sup>2</sup> (100 μA)	130,1 Ω/cm <sup>2</sup> (1 mA)
2.	1.11 kΩ/cm <sup>2</sup> (100 μA)	236.72 Ω /cm <sup>2</sup> (100 μA)	123.4 Ω /cm <sup>2</sup> (1 mA)
3.	1.11 kΩ/cm <sup>2</sup> (100 μA)	235.6 Ω /cm <sup>2</sup> (100 μA)	127.5 Ω/cm <sup>2</sup> (1 mA)
4.	1.11 kΩ /cm <sup>2</sup> (100 μA)	246,6/cm <sup>2</sup> (50 μA)	137.3 Ω / cm <sup>2</sup> (100 μA)

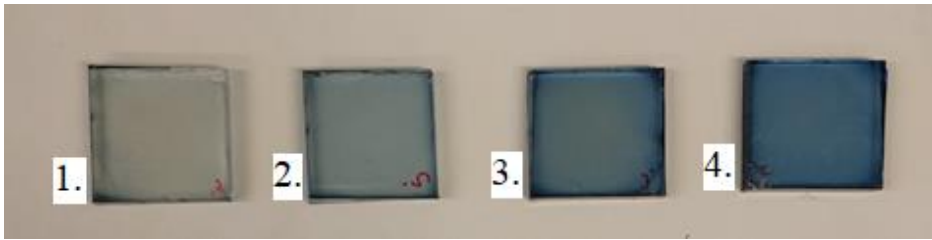
1	2 c
3	4

*Kuva 5: Lasisubstraatin resistanssimittauksissa käytetyt mittausalueet*

Mahdolliset selvät virheet ja epätasaisuudet kalvon rakenteessa on mahdollista havaita silmämääräisesti valmistuksen aikana, joko ”spin coat” -käsittelyn tai polymerisaation jälkeen. Tyypillisimpiä virheitä valmistuksessa oli hapetinkerroksen epätasainen levittymien johtuen joko epäpuhtaudesta tai pienestä ulkopuolisesta partikkelista lasilevyn pinnalla, hapetinliuoksen virheellisestä pipetoinnista pyörivän substraatin keskikohdan ulkopuolelle tai sen epätasaisesta leviämisestä. Epäpuhtauksien aiheuttama virhe johti pisaramaisen alueen muodostumiseen epäpuhtauden ympärille, joka ei pinnoittunut täydellisesti johdepolymeerillä, alueen reunojen ollessa muuta kalvoa tummemmat tarkoittaen, että hapetinliuosta kerääntyi sen reunoille. Pipetoitaessa pyörivän substraatin keskikohdan ulkopuolella, hapetinliuos ei pinnoittanut substraattia kauttaaltaan vaan sen reunoille jäi pinnoittamattomia alueita. Hapetinliuoksen levitessä epätasaisesti kalvoon muodostui selkeä tumma rintama, johon kerääntyi muuta kalvoa enemmän hapetinliuosta, joka johti niin ikään tummemman alueen syntymiseen rakenteessa. Malliesimerkki tällaisesta liuosrintaman aiheuttamasta epätasaisuudesta kalvoissa 1 ja 3. (Kuva 6)



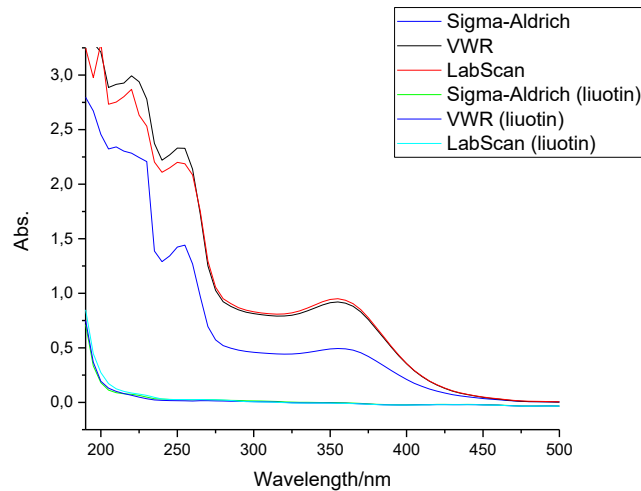
*Kuva 6: Mikroskooppilasisubstraatit pinnoitettuna vasemmalta oikealla 1-3 PEDOT -kalvolla*



*Kuva 7: FTO -lasisubstraatit pinnoitettuna vasemmalta oikealle 1-4 PEDOT -kalvolla*

Lähtökohtaisesti ”spin coat” -käsittelyn onnistuessa itse höyryfaasipolymerisaatio sujui tekniikaltaan ongelmitta, kun tasainen ylimäärä monomeerihöyryä vallitsi kennossa oikealla lämpötilalla. Mahdolliset ongelmat höyryfaasipolymerisaation suorittamisessa johtuivat pääasiassa käyttäjä- tai substraattilähtöisistä virheisistä, joissa substraatti esimerkiksi putosi kennoon polymerisaation aikana johtuen joko vahingosta tai substraatin väärästä leveydestä, jolloin se ei istunut kennoon tiiviisti. Valmistetun kalvon kirkkauteen pystyi vaikuttamaan selkeästi oikeanlaisella kuivauksella asetonitriilipesun aikana. Jotta substraatin pinnalle ei jäänyt sameaa kalvoa tai pesuliuosvalumia optimaalisimmaksi kuivausmenetelmäksi havaittiin tasainen typpivirta 2 barin paineella, 45 asteen kulmassa ja noin 1 cm etäisyydellä substraatin pinnasta, joka on puolestaan 45 asteen kulmassa pöydästä.

Työn aloituksessa kalvojen muodostuksessa havaittiin haasteita ja ongelman syytä selvitettiin tutkimalla valmistamalla hapetinliuosvarianteja käyttäen käytettävissä olevia n-butanoli pulloja. Näin valmistettiin kolme hapetinliuosta, joiden UV-Vis -spektrit mitattiin, selvittääkseen muodostuuko hapetinliuokseen haluttu EDOT:n polymerisaatiosta vastaavan rautakompleksin signaali, kuten Hojat-Talemi et. al. tekemässä tutkimuksessa.<sup>14</sup> Kyseisessä tutkimuksessa todettiin EDOT:n polymerisaation kannalta oleellisten aktiivisten keskuksien sijaitsevan UV/Vis -spektrillä kohdissa 260 ja 340 nm. Kaikkien kolmen hapetinliuoksen tapauksessa aktiivisen osan signaalit olivat selvästi näkyvillä kohdissa 260 nm ja 340 nm (Kuva 8). Tämän tarkastelun jälkeen polymerisaatio alkoi toimimaan oikealla tavalla, joten syynä oli jokin muu häiriö esimerkiksi kontaminaatio polymerisaatiokennossa.



Kuva 8: Hapetinliuoksen UV/Vis -spektri

## 4.2 Geelielektrolyyttien valmistus

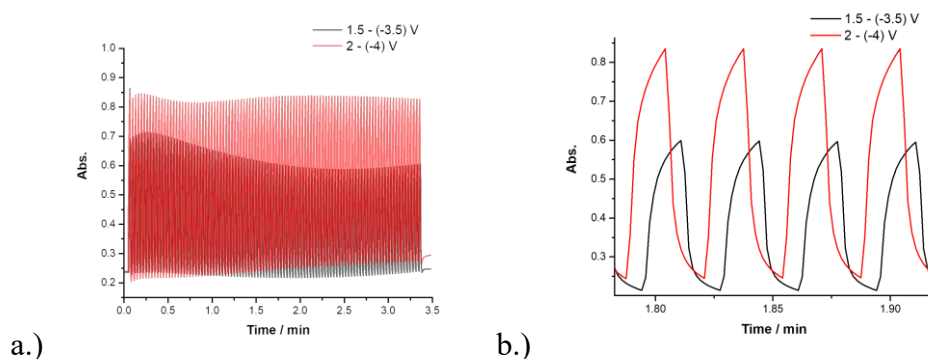
Geelielektrolyyttien valmistusta oli testattu jo aikaisemmissa projekteissa (LuK-työ, 2018), joten käyttöön valikoitui suotuisten ominaisuuksien ja kirjallisuuden pohjalta PMMA, LiClO<sub>4</sub> sekä liuottimet etyleeni- ja propyleenikarbonaatti. Muuttujina testeissä käytettiin polymeerin massaprosenttia, joka vaihteli 10 ja 15 % sekä PC:n ja EC:n binäärisen liuoksen suhde. Polymeeri toimii elektrolyytissä sitovana ja rakennetta tasapainottavana komponenttina. Tarkoituksena oli valmistaa elektrolyytti, joka on sekä helppoa muokata, kestävää sekä riittävän sitovaa, jotta vastakkaiset lasisubstraatit kiinnittyvät sen avulla toisiinsa. PMMA:n 10 ja 15 m-% elektrolyytit ovat molemmat käyttökelpoisia valmistetuissa sovelluksissa, käytettäessä PC:tä liuottimena. 10 m-% tapauksessa materiaali säilyi hieman joustavana myös kuivumisen jälkeen mikä osaltaan säilytti rakenteessa kykyä mukautua substraatteihin kohdistuvaan liikkeeseen, kun 15 m-% puolestaan kiinteytyi huomattavasti enemmän ja oli näin alttiimpi substraattien liikkeelle. EC:n ja PC:n binääristen liuosten testeissä pyrittiin vaikuttamaan elektrolyytin muokattavuuteen ja sähkökemiallisiin ominaisuuksiin sekoittamalla valittuja liuottimia eri suhteissa. Etyleenikarbonaatti on huoneenlämmössä kiinteä, joten sen yhdistäminen propyleenikarbonaatin kanssa oli tarkoitus parantaa myös elektrolyytin rakenteellista kestävyttä. Binäärisen liuottimen käyttö paransi testeissä elektrolyytin kestävyttä, sen osalta kuinka paljon rakenteeseen muodostui toistuvan värinmuutosreaktion aikana ilmakuplia, jotka puolestaan vaikuttavat värinmuutosreaktion tehokkuuteen. Kuitenkin

EC/PC 1:2 ja 1:1 liuottimin valmistettujen elektrolyyttien testeissä, värinmuutosreaktio itsessään heikkeni nopeammin kuin pelkän PC:n testeissä.

#### 4.2 Värinmuutosreaktion karakterisointi

Näytteitä tutkittiin näkyvän valon aallonpituudella, siten että systeemin absorbanssi mitattiin välittömästi värinmuutosreaktion aktivoimisen jälkeen, jolloin saatiin kyseiselle systeemille absorbanssialue, jolla ikkunasysteemi on aktiivinen. Kineettisiä mittauksia suoritettiin näytteille, siten että PEDOT:n maksimiabsorption aallonpituus n. 600 nm valittiin kiinteäksi mittapisteeksi. Ikkunasysteemi altistettiin toistuville peräkkäisille värinmuutosreaktioille, jolloin värinmuutoksen tehokkuutta ja kestävyyttä voitiin tarkkailla jatkuvan ja muuttavan sähkövirran alaisuudessa. Ikkunasysteemin värillinen muoto paranee selvästi, kun päällekkäisten kalvojen määrää kasvatetaan yhdestä kolmeen. Myös optinen kontrasti paranee selvästi, joskin kolmen kalvon tapauksessa systeemin värittömässä muodossa on havaittavissa aikaisempia suurempaa sinertävää väriä. Polymeerikerroksen tummempi väri selittyy polymeerikerroksen paksuuden kasvaessa kerrosten lisääntyessä.

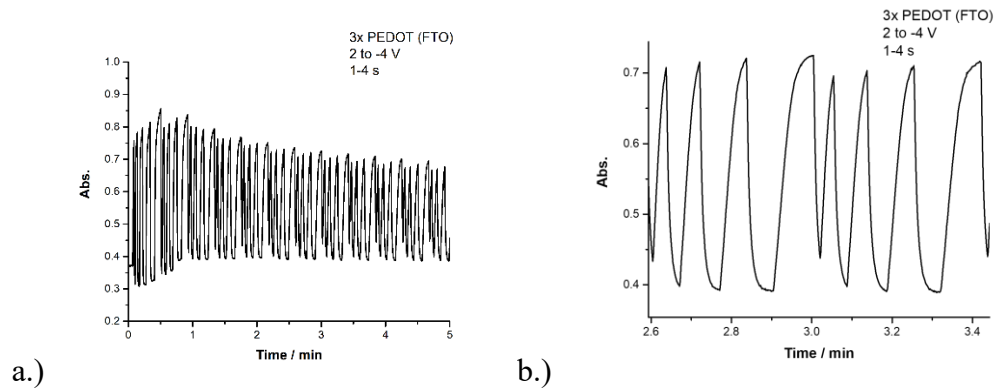
Ensimmäisissä kineettisissä testeissä testattiin tarvittavan jännitteen määrää, jotta ikkunan värinmuutos tapahtuu nopeasti. Kahden kalvon systeemiä syklitettiin ensin jännitevälillä -3,5 – 1,5 V. Verrattaessa saman systeemin toimintaa jännitevälillä -4,0 – 2,0 V havaittiin, että värinmuutos tapahtui tehokkaammin, siten systeemi saavutti korkeampia absorbanssin arvoja yhtä pitkällä jännitealtistuksella (Kuva 9). Ensimmäisessä matalan jännitevälillä mittaauksessa on myös havaittavissa absorptiomaksimin madaltuminen ja tasoittuminen.



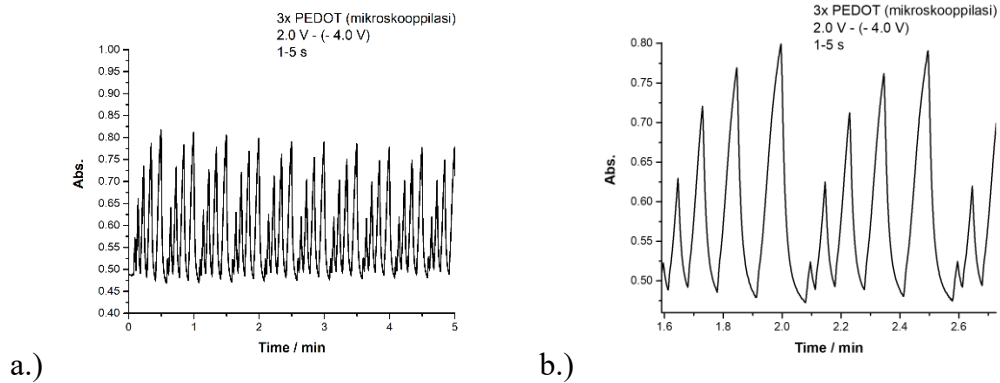
Kuva 9: Kineettinen mittaus kaksi PEDOT-kalvoa, 10 m-% PMMA, 1,0 M LiClO<sub>4</sub> PC, 1 s intervalleilla, 600 nm. a.) Intervallimittaus kokonaisuudessaan b.) Neljä värinmuutossykliä mittauksesta

Selvitettäessä mahdollisuutta käyttää PEDOT:a systeemissä myös johdemateriaalina FTO -pinnoitetun lasin sijasta, verrattiin kolmen PEDOT – kerroksen

systeemejä, joissa toisesta työelektrodina oli FTO -lasi pinnoitettuna PEDOT:lla ja toisessa tavallinen mikroskooppilasi pinnoitettuna vastaavalla polymeerikalvolla (FTO/PEDOT/elektrolyytti/FTO vs. PEDOT/elektrolyytti/FTO). Testatessa yhden ja kahden PEDOT -kalvon systeemejä mikroskooppilasille oli värinmuutosreaktion käynnistymisessä ja tehokkuudessa vaikeuksia. Testatessa kolmen kerroksen systeemiä saavutettiin FTO -lasille pinnoitettua kalvoa vastaavia absorbanssin arvoja. Eroksi muodostui kuitenkin reaktion nopeus, jota havainnollistettiin kineettisellä mittauksella, jossa jännitealueella - 4,0 – 2.0 V intervalliaikaa, eli aikaa jona jännite pysyy tietyn suuntaisena systeemissä, kasvatettiin sykleittäin FTO -systeemissä välillä 1-4 s (Kuva 10) ja mikroskooppilasijärjestelmissä välillä 1-5 s (Kuva 11) 5 minuutin mittauksen ajan. Mittauksista käy ilmi systeemien kyky reagoida jännitteenmuutokseen. FTO -lasille pinnoitettu kalvo muuttaa väriään selvästi nopeammin ja tehokkaammin eikä intervalliajan kasvattaminen vaikuta absorptiomaksimin kasvuun eli kalvo saavuttaa tummimman mahdollisen värinsä jo yhden sekunnin käsittelyssä. Mikroskooppilasille pinnoitetussa kalvossa käy puolestaan ilmi, että reaktio vaatii aikaa toteutuakseen täydellisesti, absorptiomaksimi kasvaa systemaattisesti käsittelyn ajan pidentyessä saavuttaen FTO -systeemiä vastaavan värinmuutoksen vasta 5s kohdalla. Varsinaisesti hitaasti reagoiva systeemi ei ole funktionaalisesti huonompi kuin nopeasti reagoiva, mutta sähkövirralla havaittiin olevan negatiivisia vaikutuksia ikkunan materiaaleihin varsinkin elektrolyyttiin, joka heikkeni testien edetessä. Vaikka samoja vaikutuksia on havaittavissa systeemissä myös pienemmällä intervalliajoilla ovat ne nopeammin havaittavissa pidemmällä käsittelyajoilla.

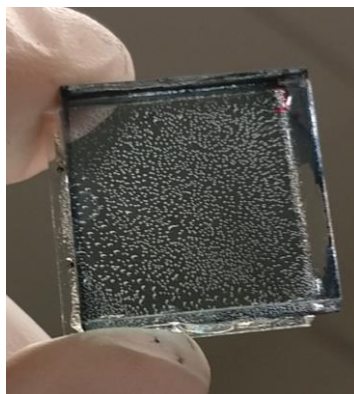


Kuva 10: Jännitteen intervalliajan kasvattamisen vaikutus FTO:lle pinnoitetun PEDOT - kalvon absorbanssimaksimiin a.) intervallimittaus kokonaisuudessaan b.) suurennos värinmuutossykleistä, joissa jännitteen vaikutusaikaa kasvatetaan välillä 1-4 s



Kuva 11: Jännitteen intervalliajan kasvattamisen vaikutus mikroskooppilasille pinnoitetun PEDOT - kalvon absorbanssimaksimiin a.) 5 min intervallimittaus b.) suurennos värinmuutossykleistä, joissa jännitteen vaikutusaikaa kasvatetaan välillä 1-5 s

Testejä jatkettiin pääasiassa FTO:lle pinnoitetuilla polymeerisysteemeillä pääasiassa nopeamman reaktioajan takia. Vaikka hitaasti vaihtuva älyikkuna ei periaatteessa ole nopeasti vaihtuvaa huonompi oli tässä sovelluksessa vaadittavan jännitteen ja intervalliajan yhdistelmä haitallinen systeemille, jolloin myös tutkittavan näytteen käyttöikä lyhenisi. Tyypillisimpiä vaurioita systeemille oli elektrolyyttimatriisin vaurioituminen sen muodostaessa kuplia rakenteeseensa. Rakenteeseen muodostuneet kuplat vaikuttivat värinmuutosreaktion tehokkuuteen selvästi hidastaen sitä ja vähentäen sen kokonaisvaltaisuutta. Kuplien muodostumisen lisäksi elektrolyytti saattoi myös vain hajota paikallisesti, jolloin sähkö kulki materiaalissa epätasaisesti, johtaen värinmuutosreaktion hidastumiseen ja epätäydellisyyteen.

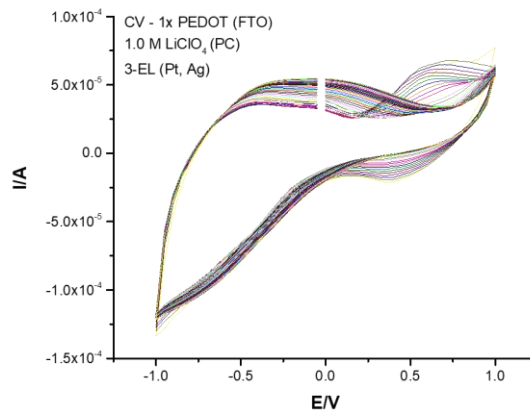


Kuva 12: Jännitevaihtelun vaikutuksesta elektrolyytin (10 m-% PMMA, 1,0M LiClO<sub>4</sub>, PC) rakenteeseen muodostuneita kuplia jännitevälillä - 3,5 - 1,5 V

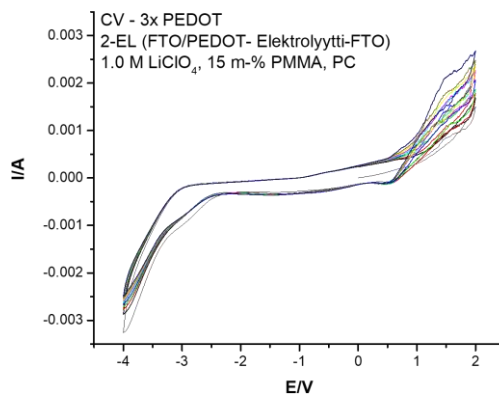
Värinmuutosreaktio karakterisoitiin myös liuoksessa, jotta testeissä on mahdollista erotella koko systeemin ja pelkän ohutkalvon värinmuutoksessa vaikuttavat muuttajat. PEDOT pinnoitettiin kapeille n. 1x5 cm FTO-lasille ja mittaukset suoritettiin potentiostaatilla propyleenikarbonaatin ja LiClO<sub>4</sub>:n 1.0 M liuoksessa. Kalvoa tutkittiin 3-



elektrodisysteemissä 50 syklin ajan jännitevälillä  $-1,0 - 1,0$  V, jolla PEDOT vaihtaa liuoksessa väriään. PEDOT-kalvo itsessään kestää näillä jännitteiden arvoilla paremmin kuin systeemissä, joskin vastaelektrodille muodostuva epäpuhtaus hidasti mittauksia niiden edetessä. Kapealle FTO-lasille valmistettu ohutkalvo ei myöskään ollut aivan täydellinen, joka osaltaan vaikutti tämän mittauksen tehokkuuteen.



Kuva 13: PEDOT:n CV liuoksessa 1,0M LiClO<sub>4</sub>PC

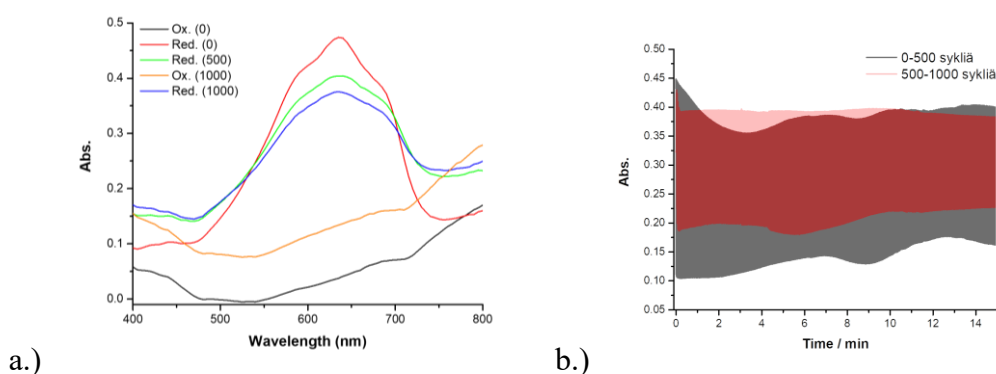


Kuva 14: PEDOT:n CV systeemissä FTO/PEDOT/geelielektrolyytti/FTO

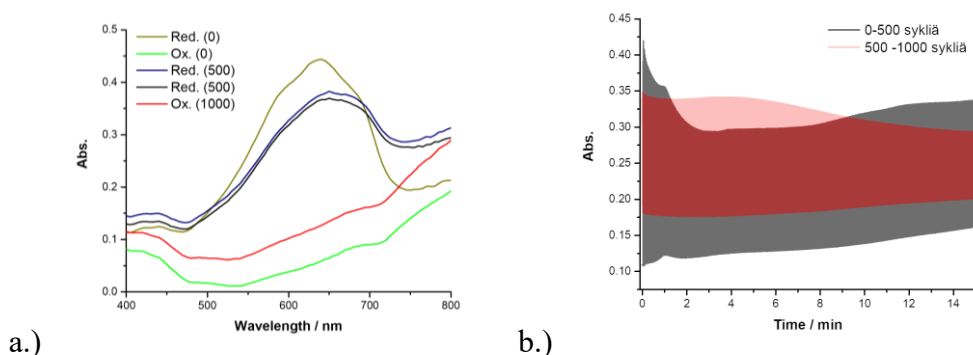
### 4.3 Elektrolyyttien optimointia

Elektrolyyteissä sähkövirran aiheuttamana tapahtuvan heikentymisen seurauksena, elektrolyyttikomponenttien suhteiden vaikutusta testattiin sen stabiilisuuden parantamiseksi. Koska PMMA:n m-% oli havaittu toimivaksi 10–15 % kohdistettiin muuttujat liuottimien suhteeseen eli ns. binääriseen liuottimen käyttöön sekä ionisen nesteen hyödyntämiseen. Etyleeni- ja propyleenikarbonaatin binääriseen liuottimen geelielektrolyyttien testeissä havaittiin 1:2 ja 1:1 (EC/PC) suhteilla sekä 10-m% PMMA valmistetuilla elektrolyyteillä olevan suotuisimmat ominaisuudet muokattavuuden

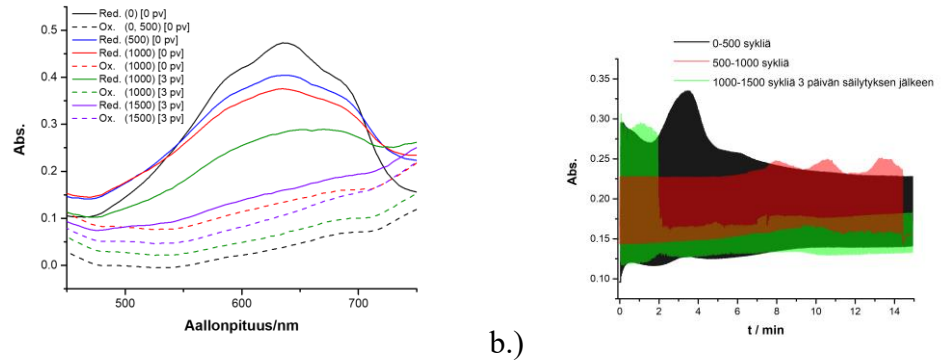
suhteen. Liuottimien suhde mukailtiin Agnihotry et al.<sup>13</sup> tutkimusta geelielektrolyyttien valmistuksesta. PMMA:n sopiva määrä todettiin jo aikaisemmissa testeissä olevan käytettävimmillään 10-15 % alueella, mutta EC:n läsnäolo liuottimessa tekee siitä huoneenlämmössä viskoosimman kuin pelkän PC:n elektrolyytissä, joten käytetyksi PMMA:n massaprosentiksi valikoitui 10 %, jolloin se säilyi muokattavana ja riittävän adhessiivisena. Näin valmistettujen elektrolyyttien avulla koottujen älyikkunasysteemien värinmuutoksen tehokkuutta ja pitkäikäisyyttä testattiin yhteensä 1000 kertaa, kahdessa 500 syklin mittauksessa, jännitevälillä 1,5 – (-3,5) V ja 1 s intervalliajalla (Kuva 15 ja Kuva 16). Yhden mallin tapauksessa systeemi alistettiin vielä yhdelle 500 syklin mittaukselle 3 päivän säilytyksen jälkeen (Kuva 17). Näytteistä mitattiin läpinäkyvän ja värillisen muodon absorbanssit ennen ja jälkeen jokaista 500 värinmuutossyklin mittausta, jotta systeemin toiminta-alueen muuttuminen käytön vaikutuksesta saadaan selville. Mittaukset tehtiin yhden PEDOT-kalvon systeemeille (FTO/PEDOT/elektrolyytti/FTO).



Kuva 15: 1:2 EC/PC, PMMA m-% 10, LiClO<sub>4</sub> 1.0M a.) toistuvan värinmuutosyklityksen vaikutus absorbanssimaksimiin b.) kineettinen mittaus 0-1000 sykliä



Kuva 16: 1:1 EC/PC, PMMA m-% 10, LiClO<sub>4</sub> 1.0M a.) toistuvan värinmuutosyklityksen vaikutus absorbanssimaksimiin b.) kineettinen mittaus 0-1000 sykliä



Kuva 17: Elektrolyytti 1:2 EC/PC, 1.0 M LiClO<sub>4</sub>, 15 m-% PMMA a.) toistuvan värinmuutosyklityksen vaikutus absorbanssimaksimiin b.) kineettinen mittaus 0-1500 sykliä

Näiden useiden toistojen testien tuloksista voidaan havaita, että vaikka systeemi sietää toistuvia värinmuutoksia se kuitenkin heikkenee selvästi ajan kuluessa ja varsinkin käytön jälkeisen säilytyksen aikana. Värinmuutosreaktiossa on havaittavissa selkeä tasoittuminen ensimmäisten syklien, jolloin kalvon absorbanssi käy korkeimmillaan, jonka jälkeen se tasoittuu kaikissa testeissä. Viimeisessä testissä, jossa testattiin systeemin toimintaa käytön ja säilytyksen jälkeen värinmuutosreaktio käynnistyi aiemmin havaitulla tasolla, mutta hajosi erittäin nopeasti 20–40 toistetun värinmuutossyklin jälkeen noin 2 min kohdalla mittauksen aloituksesta (Kuva 17b vihreällä). Värinmuutosreaktion hajotessa systeemin absorbanssi tippui arvosta 0,3 arvoon 0,17. Vaikka näillä binäärisillä liuottimilla valmistetut elektrolyytit suoriutuivat käyttötesteistä verrattain hyvin, on jännitteen vaikutuksesta tapahtuva rakenteellinen hajoaminen edelleen vallitseva ongelma näiden systeemien pitkäaikaisessa käytössä.

#### 4.4 WO<sub>3</sub> -kalvot

WO<sub>3</sub> – ja PEDOT – kalvon yhteistoimintaa testattiin pinnoittamalla FTO -lasi ensin WO<sub>3</sub>:lla ja sitten PEDOT:lla. Tavoitteena kahden sähkökromisen ohutkalvon käytölle oli mahdollinen johtavuusominaisuuksien parantuminen ja värinmuutokseen vaadittavan jännitteen pienentyminen. Pinnoitus oli tehtävä tässä järjestyksessä, sillä volframitrioksidin synteessissä substraatti käsitellään korkeissa lämpötiloissa (500 °C), jota PEDOT ei kestäisi. WO<sub>3</sub> -prekursori applikoitiin substraatin pinnalle ”spin coat” -menetelmällä, kuten PEDOT:n polymerisaatiossa. Tässä tapauksessa, substraateille pipetoitava liuosmäärä oli oltava kerralla riittävä, sillä se kuivui erittäin nopeasti käsittelyn aikana substraatin pinnalle. Liian pienestä liuosmäärästä seurasi epätasainen roiskemainen kuvio, johon ei auttanut substraatin uudelleen käsittely prekursorilla, kuten PEDOT:n polymerisaation tapauksessa. 200 µl prekursoria havaittiin riittävän substraatin

tasaiseen pinnoittamiseen. PEDOT pinnoitettiin  $\text{WO}_3$ :n pinnalle normaalisti.  $\text{WO}_3$ :lla pinnoitettuja ikkunasysteemejä testattiin aikaisempien testien tapaan systeemeissä FTO/ $\text{WO}_3$ /elektrolyytti/FTO ja FTO/ $\text{WO}_3$ /PEDOT/elektrolyytti/FTO (elektrolyytti: 10 m-% PMMA, 1,0M  $\text{LiClO}_4$ , PC). Näiden systeemien värinmuutoksen tehokkuutta ja sähkökemiallista kestävyyskykyä testattiin määrittämällä ensin systeemin absorptiospektri näkyvän valon alueella, jonka jälkeen materiaalin kestävyyskykyä testattiin kineettisillä mittauksilla. Ennen kineettisiä mittauksia mitatut absorptiospektrit vastasivat PEDOT:n vastaavia mittauksia ja kineettisiä mittauksia suoritettiin 600 nm:ssä. Ikkunamateriaalien, varsinkin elektrolyytin, sähkövirran aiheuttaman hajoamisen seurauksena näistä mittauksista ei onnistuttu saamaan kunnollista esitettävää spektriä.

Pelkän  $\text{WO}_3$ :n testeissä havaittiin, että sen värinmuutoksen toimimiseen vaadittiin ennako-oletusten vastaisesti aiempaa korkeampi jännite, n. -5,0 – 5,0 V.  $\text{WO}_3$  -kalvon värinmuutos tapahtui tällä välillä lisäksi verrattain hitaasti ja epätasaisesti. Epätasaisuus esiintyi tummana alueena lähellä pinnoitettuun substraattiin kiinnitettyjen elektrodien vieressä, joka eteni hitaasti kohti substraatin toista päätä. Ensimmäisen testin jälkeen värinmuutosreaktio tasoittui muutamaksi sykliksi ennen kuin se loppui kokonaan. Syllä systeemin nopealle hajoamiselle oli todennäköisesti korkeampi jännite, joka aiheutti elektrolyyttiin ”salamakuviota” eli hajotti sen rakennetta, joka puolestaan vaikuttaa merkittävästi sen sähköjohtokykyyn.

$\text{WO}_3$ :n ja PEDOT:n yhdistetyn ohutkalvon testeissä havaittiin selkeä ja erittäin voimakas värinmuutos tummansiniseksi samalla jännitevälillä kuin pelkän  $\text{WO}_3$ :n testeissä. Kalvon värinmuutos läpinäkyväksi tapahtui hitaasti ja vain osittain. Syklitetessä värinmuutos elektrolyyttiin muodostui nopeasti kuplia korkean jännitteen seurauksena. Eli ongelmaksi muodostui kohonnut jännitetarve materiaalin värin vaihtamiseksi.

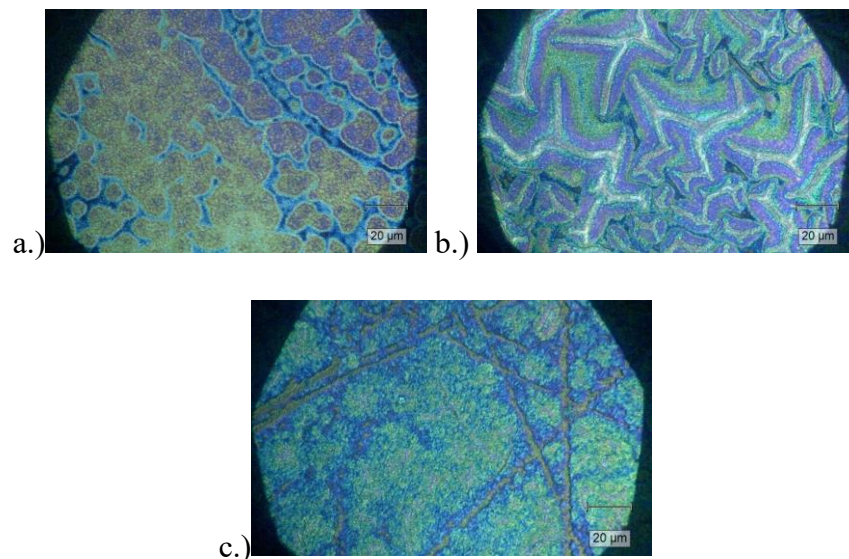
#### 4.5 Ioninen neste

Mahdollisuutta käyttää ionista nestettä elektrolyyttinä testattiin valmistamalla ikkunasysteemejä, joissa geelielektrolyytti korvattiin ionisella nesteellä koliini TFSI. Ionisen nesteen testeissä käytettiin geelielektrolyyttien testejä vastaavia parametrejä (1,5 – (-3,5) V, 1 s intervalleilla). Ionisen neste sellaisenaan ei tuottanut edullista lopputulosta vaan värinmuutosreaktiossa oli havaittavissa inaktiivisia alueita, johtuen luultavasti ionisen nesteen heikosta kiinnittymisestä. Värinmuutosreaktio lisäksi hidastui näissä testeissä. Ikkunasysteemin kokoamisessa ilmeni lisäksi haasteita, sillä ionista nestettä oli

hieman vaikea käsitellä, sillä se ei ennen jähmettymistään juurikaan sitonut lasipaloja toisiinsa kiinni ja kootut ikkunasyteemit vaativat viilennystä, jotta neste jähmettyi lasien väliin. Kiinteänä neste kyllä satoi lasit kiinni toisiinsa, mutta pienikin liike laseissa aiheutti substraatin osittaisen irtoamisen, jonka jälkeen sen uudelleen kiinnittyminen IL:ään oli lähes olematonta. Testattaessa puolestaan IL:n ja PC:n yhdistelmää elektrolyytinä eri mooliosuuksilla, elektrolyytin käsittely aiheutti haasteita aikaisempaa enemmän. Ionisen nesteen hyödyntäminen näissä sovelluksissa vaatisi paremmin tiivistetyn systeemin, jolloin sen voisi lisätä systeemin helpommin ja jolloin sen ei tarvitsisi toimia systeemisissä ainoana sitä kasassa pitävänä elementtinä.

#### 4.6 Raman

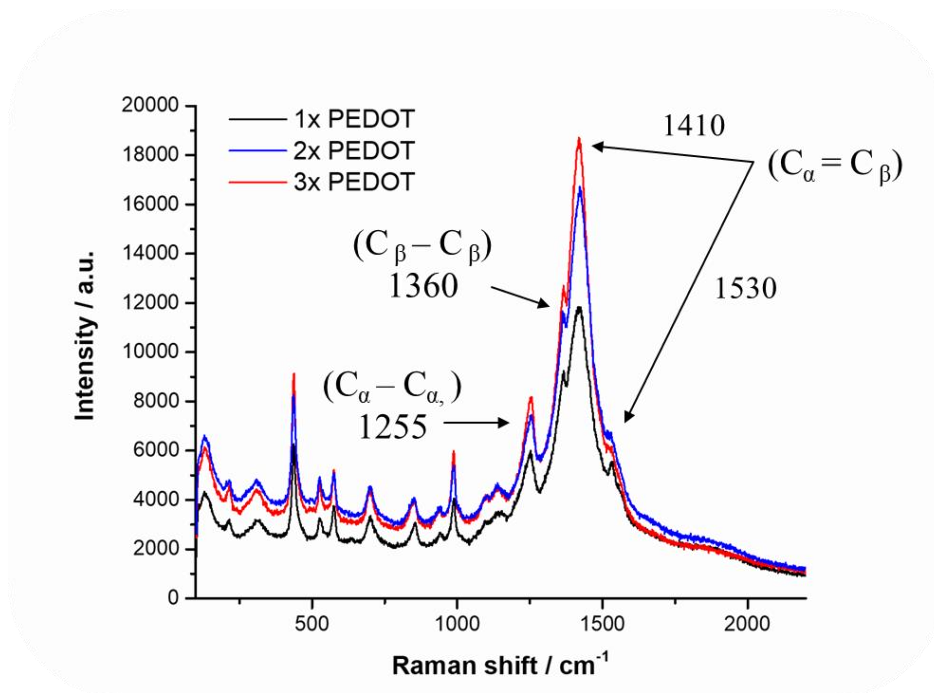
Valmistettujen ohutkalvojen pintarakennetta tutkittiin Raman-mikroskopian ja spektroskopian avulla. Mikroskopian avulla pyrittiin määrittämään pintarakenteen tasalaatuisuutta ja spektroskopiolla sen koostumusta. PEDOT -kalvot olivat pintarakenteeltaan verrattain tasakoosteisia, huomattavina eroina pääasiassa mahdolliset hapettimen muodostamat pisaramaiset alueet tai uurteet substraatin pinnassa. 50-kertaiset mikroskooppikuvat 1-3 päällekkäisen PEDOT -kerroksen FTO -substraateista Kuva 18.



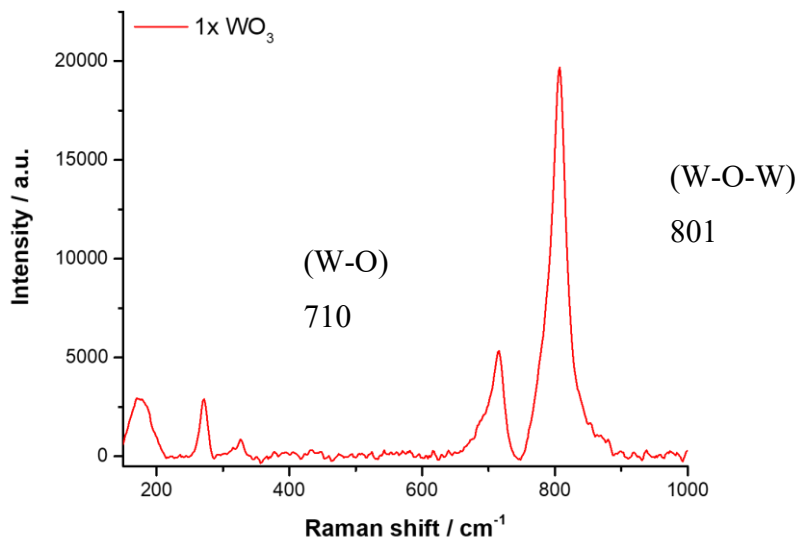
*Kuva 18: 50-kertainen suurennos FTO -substraatille pinnoitetusta PEDOT-kalvosta a) yksinkertainen ohutkalvo b.) kaksinkertainen ohutkalvo c.) kolminkertainen ohutkalvo*

Yhden, kahden ja kolmen päällekkäisen PEDOT-kalvon ramanspektrissä on selvästi havaittavissa polymeerin tunnusomaiset signaalit välillä  $1200-1530\text{ cm}^{-1}$  (Kuva 19). Signaalin intensiteetti kasvoi kalvojen määrän lisääntyessä kerroksen paksuuntuessa.  $\text{WO}_3$ :n ramanspektrissä merkittävät signaalit ovat havaittavissa  $710$  ja  $801\text{ cm}^{-1}$  (Kuva

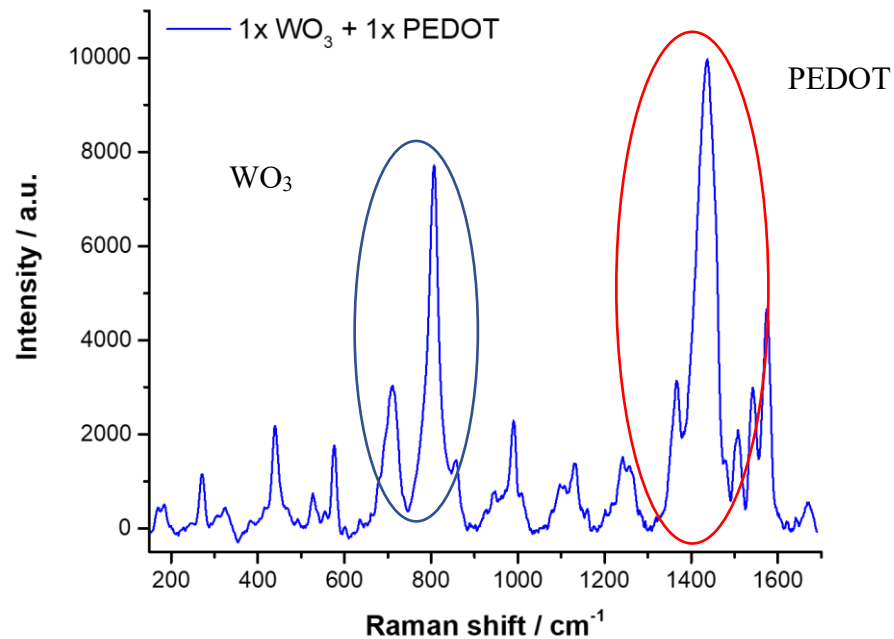
20).  $\text{WO}_3$ :n ja PEDOT:n yhdistelmäkalvon ramanspektrissä on havaittavissa molempien ohutkalvojen edellä mainitut sormenjälkialueet (Kuva 21).



Kuva 19: PEDOT:n ramanspektri mitattu 1, 2 ja 3 päällekkäisen ohutkalvon näytteistä (FTO)



Kuva 20:  $\text{WO}_3$ :n ramanspektri (FTO)



Kuva 21: Päällekkäisten WO<sub>3</sub>- ja PEDOT-kalvojen ramanspektri

## 5. Johtopäätökset

Höyryfaasipolymerisaatio on tässä kokoluokassa erittäin toimiva ja toistettava menetelmä, jolla pystytään luomaan tasaisia ja monikerroksisia PEDOT-ohutkalvoja. Menetelmässä ilmaantuvat mahdolliset ongelmat ovat lähes yksinomaan käyttäjälähtöisiä, joten parannukset polymerisaation suorittamiseen tulisi mahdollisesti kohdistaa juuri niihin. Tällaisia parannuksia voisi kohdistaa esimerkiksi substraatin hapetinkäsittelyn tasalaatuistamiseen ja käyttäjäkontaktien minimoiseen valmistusvaiheessa. Raman-spektroskopia sekä -mikroskopia osoittivat, että sekä PEDOT:n ja WO<sub>3</sub>:n tapauksissa ohutkalvot muodostuivat tasalaatuisina sekä käyttökelpoisina.

Ikkunaprototyyppien kokoaminen osoitti, että geielektrolyytit soveltuvat mekaanisten ja sähkökemiallisten ominaisuuksiensa puolesta toimiviksi näille sovelluksille, mutta niiden käytölle ja optimoinnille on vielä tarvetta muodossa, jossa niitä tässä työssä tutkittiin. Merkittävimmäksi toistuvaksi ongelmaksi muodostui elektrolyyttimatriisissa tapahtuva hajoaminen värinmuutosreaktion syklittämisen seurauksena, joka puolestaan heikensi koko systeemin toimintaa merkittävästi nopeallakin aikavälillä. Tämä ei ole ongelma pelkästään värinmuutosreaktion kannalta vaan myös aikajänteen kannalta, jonka tällaisen elektrolyttisovelluksen tulisi kestää

ikkunasysteemissä, joka asennetaan esim. rakennuksen julkisivuun. Ioninen neste elektrolyytinä ei näissä testeissä onnistunut toivotulla tavalla, mutta sen toimimattomuutta ei aukottomasti tässä tutkimuksessa todettu vaan se vaatii vielä tarkempaa lisättestausta. Binäärisellä liuottimella pystytään hieman vaikuttamaan elektrolyytin kykyyn vastustaa sähkövirran vaikutuksesta tapahtuvaa hajoamista, mutta ensisijaisena tarpeena tulisi olla käytetyn jännitteen madaltaminen.

Ikkunaprototyyppien kokoaminen ja karakterisointi onnistuivat työssä odotetulla tavalla ja niiden toimintaa ja kestävyyttä pystyttiin testaamaan useasti ja monipuolisesti. Työmenetelmiä ja käytettyjä materiaaleja onnistuttiin myös optimoimaan hieman, mutta lopulta tutkittujen materiaalien komponenteilla ja niiden suhteilla oli jokseenkin liikaa iteraatioita, joten definitiivistä kuvaa käytettyjen komponenttien optimaalisimmista suhteista ei saatu. Prototyypin funktionaalisuutta onnistuttiin parantamaan geelielektrolyyttiä muokkaamalla, valmistamalla useita päällekkäisiä polymeerikalvoja ja karakterisoimalla systeemit kennossa, jossa lasipalat kiinnittyivät tasaisesti toisiaan vasten geelielektrolyytin adhesiivisen vaikutuksen lisäksi. Näin voitiin minimoida mittausten aikana lasipalojen liikkumisesta aiheutuvat vauriot elektrolyytissä, jotka oikeissa sovelluksissa estyisivät ikkunarakenteen itsensä ansiosta. Materiaalien paremmalla kiinnityksellä, esimerkiksi ikkunasubstraattien tiivistäminen suljetuksi systeemiksi, voisi mahdollisesti parantaa systeemin kestävyyttä ja pysyvyyttä.

Lopullisena tavoitteena olisi valmistaa sähkökrominen älyikkuna, joka pystytään skaalaamaan käyttökelpoisen kokoiseksi funktionaaliseksi kokonaisuudeksi. PEDOT:n höyryfaasipolymerisaatiolla saavutettavan ohutkalvon ominaisuudet tekevät siitä käyttökelpoisen materiaalin useisiin kohteisiin älyikkunoiden lisäksi. Älyikkunoiden avulla voidaan saavuttaa energiatehokkaita julkisivuratkaisuja sekä muita monipuolisia sovelluksia, joissa hyödytään väriään vaihtavasta väliaineesta. Kehittämällä johdepolymeerejä ja niiden valmistusta voidaan löytää ratkaisu moneen sovellukseen, jotka ovat vielä riippuvaisia kalliista, harvinaisista tai haitallisista yhdisteistä.



## 6. Läheteet

- (1) Ke, Y.; Chen, J.; Lin, G.; Wang, S.; Zhou, Y.; Yin, J.; Lee, P. S.; Long, Y. Smart Windows: Electro-, Thermo-, Mechano-, Photochromics, and Beyond. *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9* (39), 1–38. <https://doi.org/10.1002/aenm.201902066>.
- (2) Baetens, R.; Jelle, B. P.; Gustavsen, A. Properties, Requirements and Possibilities of Smart Windows for Dynamic Daylight and Solar Energy Control in Buildings: A State-of-the-Art Review. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94* (2), 87–105. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.08.021>.
- (3) Wu, W.; Wang, M.; Ma, J.; Cao, Y.; Deng, Y. Electrochromic Metal Oxides: Recent Progress and Prospect. *Adv. Electron. Mater.* **2018**, *4* (8), 1–19. <https://doi.org/10.1002/aelm.201800185>.
- (4) Frenzel, M.; Mikolajczak, C.; Reuter, M. A.; Gutzmer, J. Quantifying the Relative Availability of High-Tech by-Product Metals – The Cases of Gallium, Germanium and Indium. *Resour. Policy* **2017**, *52* (October 2016), 327–335. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2017.04.008>.
- (5) Kraft, A. Electrochromism: A Fascinating Branch of Electrochemistry. *ChemTexts* **2018**, *5* (1), 0. <https://doi.org/10.1007/s40828-018-0076-x>.
- (6) Granqvist, C. G.; Azens, A.; Kullman, L.; Niklasson, G. A.; Veszelei, M.; Vaivars, G.; Ro, D. Recent Advances In Electrochromics For Smart Windows Applications. *Recent Advances In Electrochromics For Smart Windows Applications*. **1998**, *63* (4), 1–18.
- (7) Yewale, R.; Damlin, P.; Salomäki, M.; Kvarnström, C. Layer-by-Layer Approach to Engineer and Control Conductivity of Atmospheric Pressure Vapor Phase Polymerized PEDOT Thin Films. *Mater. Today Commun.* **2020**, *25* (June), 101398. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101398>.
- (8) Chandrasekhar, P. *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications*, 2nd ed.; 2018. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-69378-1\\_41](https://doi.org/10.1007/978-3-319-69378-1_41).
- (9) Pyshkina, O.; Kubarkov, A. Poly (3,4-Ethylenedioxythiophene): Synthesis and Properties. *Scientific Journal of Riga Technical University* **2010**, *21*, 51–55.

- (10) Kirchmeyer, S.; Reuter, K. Scientific Importance, Properties and Growing Applications of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene). *J. Mater. Chem.* **2005**, *15* (21), 2077–2088. <https://doi.org/10.1039/b417803n>.
- (11) Agnieszka Stańco, Konstanty Marszalek, Barbara Swatowska, Z. S. Ionic Conductors for Electrochromic Devices; *Microelectronic Materials and Technologies vol.2* **2012**; 192–202. <https://doi.org/10.1144/gsl.jgs.1855.011.01-02.24>.
- (12) Lam, P. H.; Tran, A. T.; Walczyk, D. J.; Miller, A. M.; Yu, L. Conductivity, Viscosity, and Thermodynamic Properties of Propylene Carbonate Solutions in Ionic Liquids. *J. Mol. Liq.* **2017**, *246*, 215–220. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.09.070>.
- (13) Agnihotry, S. A.; Pradeep, P.; Sekhon, S. S. PMMA Based Gel Electrolyte for EC Smart Windows. *Electrochim. Acta* **1999**, *44* (18), 3121–3126. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00029-8](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00029-8).
- (14) Hojati-Talemi, P.; Bächler, C.; Fabretto, M.; Murphy, P.; Evans, D. Ultrathin Polymer Films for Transparent Electrode Applications Prepared by Controlled Nucleation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5* (22), 11654–11660. <https://doi.org/10.1021/am403135>.