



**TURUN  
YLIOPISTO**

Matemaattis-luonnontieteellinen  
tiedekunta

# **Viologeenit ja johtavat polymeerit sähkökromisina materiaaleina**

Kemian laitos  
Materiaalikemia  
LuK-tutkielma

Laatija:  
Nicola Nurmi

05.05.2024  
Turku

Turun yliopiston laatujärjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu  
Turnitin OriginalityCheck -järjestelmällä.

LuK-tutkielma

**Oppiaine:** Kemia

**Tekijä:** Nicola Nurmi

**Otsikko:** Viologeenit ja johtavat polymeerit sähkökromisina materiaaleina

**Ohjaaja(t):** Pia Damlin

**Sivumäärä:** 29 sivua

**Päivämäärä:** 05.05.2024

Sähkökromismi-ilmiössä materiaali vaihtaa väriä, kun sen altistetaan sähkövirralle. Ilmiö pohjautuu yhden tai useamman elektronin reversiibeleihin eli palautuviin hapetus-pelkistysreaktioihin. Molekyylirakenteen sähköinen muokkaus vaikuttaa materiaalin kemiallisten ominaisuuksien muuttumiseen, minkä seurauksena viologeenit ja johtavat polymeerit vaihtavat väriä joko yhden, kahden tai jopa kolmen värin välillä. Tämänkaltaiset sähkökromiset materiaalit voivat olla olomuodoltaan joko kiinteitä tai nestemäisiä eli toisin sanoen, joko ohuita kalvoja tai sähköä johtavia elektrolyyttiliuoksia.

Viologeenien ja johtavien polymeerien sovelluskohteita ovat muun muassa tummentuvat peilit ja ikkunat, joihin viitataan myös älyikkunoina. Näiden lisäksi materiaaleja on käytetty myös erilaisiin näyttöihin. Näiden tarkoituksena on tuoda markkinoille uusia, että käyttökelpoisia kestävän kehityksen mukaisia vaihtoehtoja jo olemassa oleville materiaaleille. Orgaanisten sähkökromisten materiaalien potentiaali perustuu niiden energiatehokkuuteen ja turvallisuuden lisäämiseen, minkä takia ne ovat varteenotettavia vaihtoehtoja nykyisille materiaaleille.

**Avainsanat:** EC-peilit, EC-näytöt, metyyliviologeeni (MV), polyaniliini (PANI), PEDOT, polypyrroli (PPy), polyviologeeni (PV), sähkökromismi, älyikkunat

# Sisällysluettelo

<b>Lyhenteet</b>	<b>4</b>
<b>1 Johdanto</b>	<b>5</b>
<b>2 Sähkökromiset materiaalit</b>	<b>7</b>
<b>2.1 Viologeenit</b>	<b>7</b>
2.1.1    Metyyliviologeeni	8
2.1.2    Polyviologeenit	10
<b>2.2 Johtavat polymeerit</b>	<b>11</b>
2.2.1    Polyaniliini	12
2.2.2    Polypyrroli	14
2.2.3    Poly(3,4-etyleenidioksitiofeeni)	16
<b>3 Sovelluskohteet</b>	<b>18</b>
3.1    Älyikkunat	19
3.2    Peilit	20
3.3    Näytöt	22
<b>4 Yhteenveto ja tulevaisuus</b>	<b>24</b>
<b>Lähteet</b>	<b>25</b>

## Lyhenteet

EC	Sähkökrominen
$WO_3$	Wolframtrioksidi
MV	Metyyliviologeeni
PV	Polyviologeeni
CP	Johtavat polymeeri
PANI	Polyaniliini
PPy	Polypyroliini
PEDOT	Poly(3,4-etyleenidioksiteeni)
PSS	Polystyreenisulfonaatti
SW	Älyikkuna
$TiO_2$	Titaanidioksidi
ATO	Antimonilla seostettu tinaoksidi
$LiClO_4$	Litiumperkloraaatti
RGB	Värimalli, jossa sekundääri-värejä muodostetaan punaisesta, vihreästä ja sinisestä

# 1 Johdanto

Sähkökromismi on ilmiö, jossa materiaali vaihtaa väriä, kun se altistetaan sähköiselle ärsykkeelle, kuten sähkövirralle. Ilmiö perustuu reversiibelille eli palautuvalle hapetus-pelkistysreaktiolle, jossa materiaalin ominaisuuksia voidaan muokata haluttuun muotoon. Näitä ovat esimerkiksi heijastuskyky, absorptio, emittanssi ja läpäisykyky.<sup>1,2</sup> Sähkökrominen materiaali voi olla joko nestemäinen tai kiinteä riippuen siitä, onko kyseessä ohut kalvo vai sähköä johtava elektrolyyttiliuos.<sup>3</sup>

Sähkökromisten materiaalien historia alkaa vuodesta 1704.<sup>4</sup> Silloin maalaaja Diesbash löysi ja syntetisoi väriaineen preussinsininen, jota käytettiin myöhemmin laajasti maalien pigmenttinä. Vuonna 1815 Berzelius onnistui ensimmäisenä vaihtamaan  $WO_3$ -materiaalin väriä vaalean keltaisesta tumman siniseen, kun sitä lämmitettiin vetykaasun läsnäollessa.<sup>4</sup> Myöhemmin sähkökromisia (engl. electrochromic, EC) materiaaleja alettiin tutkia vasta 1930-luvun jälkeen, kun  $WO_3$ -materiaalin värinvaihto onnistui sähkökemiallisesti. Tosin sähkökromismiin perustuvan teknologian katsotaan alkaneen vasta 1973, kun tutkija S. K. Deb julkaisi EC-materiaalin  $WO_3$ -mekanismia käsittelevän tutkielman. Tutkimusten edetessä voidaan väittää, että vasta vuoden 2000 jälkeen on onnistuttu tekemään sovelluksia kaupalliseen käyttöön.<sup>5</sup>

Tunnetuimmat sähkökromismien sovelluskohteet ovat älyikkunat<sup>2,6</sup>, tummentuvat peilit<sup>7</sup> ja näytöt<sup>8</sup>. Kestävän kehityksen näkökulmasta sähkökromiset materiaalit ovat potentiaalisia vaihtoehtoja nykyisille materiaaleille, sillä ne pyrkivät energiatehokkuuteen, turvallisuuteen ja kestävyYTEEN. Esimerkiksi tummentuvien ikkunoiden avulla on mahdollista vähentää rakennusten ylläpitoon ja mukavuuteen tarvittavaa energiamäärää, sillä maailman energian käytöstä noin 30–45 % kuluu tällä hetkellä rakennusten ilmastointiin ja valaistukseen.<sup>2</sup>

Sähkökromiset materiaalit luokitellaan rakenteellisten eroavaisuuksien mukaan.<sup>5</sup> Eri lähteet luokittelevat materiaalit eri tavoin, mutta selkein jako on epäorgaanisiin ja orgaanisiin. Epäorgaanisia materiaaleja on enemmän ja niihin luetaan muun muassa metallioksidit, metallihydroksidit ja heksasyanometallit. Näiden lisäksi on materiaaleja, jotka luokitellaan epäorgaanisiksi, mutta jotka ovat ominaisuuksiltaan samankaltaisia kuin orgaaniset materiaalit. Näitä ovat metallipolymeerit eli metallikompleksit ja metalli-phtalosyanidit.<sup>5</sup> Käytännössä tämä tarkoittaa, että luokat ovat epäorgaanisten ja orgaanisten materiaalien välimuotoja.

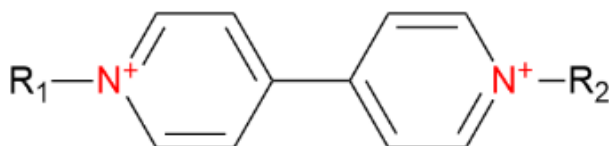
Viologeenit ja johtavat polymeerit ovat orgaanisia EC-materiaaleja. Nämä kaksi luokkaa täydentävät edellä mainittujen sähkökromisten materiaalien luokittelun. Ne eroavat niin elinikänsä kuin hapetus-pelkistysreaktion nopeuden perusteella muista sähkökromisista materiaaleista.<sup>5</sup> Tämä tutkielma käsittelee näiden kahden luokan molekyyliarakenteita, ominaisuuksia ja sovelluskohteita. Näiden lisäksi tutkielman lopussa on lyhyt katsaus orgaanisten EC-materiaalien tulevaisuuteen.

## 2 Sähkökromiset materiaalit

### 2.1 Viologeenit

Viologeenien tutkiminen sähkökromisina materiaaleina alkoi vuonna 1933.<sup>9</sup> Tuolloin saksalainen biokemisti Leonor Michaelis tutki metyyliviologeenin (engl. methyl-viologen, MV) käyttäytymistä redox-reaktion aikana. Kertoessaan myöhemmin materiaalin värinmuutoksesta Michaelis käytti ensimmäistä kertaa historiassa termiä viologeeni, koska materiaali vaihtoi väriä violetiksi, kun sitä pelkistettiin sähkökemiallisesti. Tämän jälkeen nimi on vakiintunut kemianalan termistöön.<sup>10</sup>

Viologeenien symmetrinen rakenne koostuu kahdesta pyridiinistä, jotka ovat kiinni toisissaan yksinkertaisella sidoksella. Molempien pyridiinien työssä on kiinni hiilivetyketju, joiden pituuden mukaan viologeenit luokitellaan muun muassa metyyli-, etyyli-, bentsyyli- ja heptyyli- viologeeniin. Viologeenien perusrakenne on esitetty kuvassa 1. Sovelluksissa on myös käytössä rakenteeltaan asymmetrisiä viologeeniä, mikä vaikuttaa materiaalin ominaisuuksiin ja siihen mihin muihin materiaaleihin sitä voidaan yhdistää.



Kuva 1 Viologeenin perusrakenne<sup>5,10</sup>

Viologeenit ovat nykyisin laajasti tutkittuja materiaaleja, mikä johtuu niiden kyvystä muodostaa korkean kontrastin violettiväri. Tämän lisäksi viologeenit ovat veteen liukenevia ja niitä pystytään muokkaamaan, että yhdistämään helposti muihin sähkökromisiin materiaaleihin. Nämä ominaisuudet tekevät viologeenista tutkimuksen kannalta mielenkiintoisia ja haluttuja, vaikka ne luokitellaan kemikaaleina myrkyllisiksi.

Viologeenien myrkyllisyys perustuu niiden kykyyn muodostaa stabiileja vapaita radikaaleja.<sup>11</sup> Nämä radikaalit muodostuvat, kun yhdisteen toisen pyridiinin yksi kaksoissidoksista katkeaa ja molemmat atomit vastaanottavat yhden elektronin, mikä aiheuttaa yhdisteelle parittoman ulkoelektronin. Kuvasta 2 nähdään tämä tapahtuma metyyli- viologeenin hapetus-

pelkistysreaktion ensimmäisessä vaiheessa. Metyyliviologeenin tapauksessa kyse on radikaalikationista, joka on merkitty kuvaan 2 punaisella tähdellä (\*). Vapaat radikaalit voivat olla materiaalin mukaan molekyylijä, atomeja tai ioneja, jotka ovat usein reaktiivisia parittoman ulkoelektronin vuoksi.<sup>11</sup> Viologeenien myrkyllisyys kohdentuu ihmisten ja muiden eliöiden hengitystiejärjestelmään, mikä tarkoittaa, että ne ovat myrkyllisiä hengitettäessä, mutta myös ihokosketuksesta.<sup>12</sup> Viologeeniä voidaan tosin muokata myrkyttömiksi molekyyli-tekniikan avulla, koska myrkyllisyys on muokattava parametri.<sup>13</sup> Eli viologeenien synteessin avulla niistä voidaan muokata kaupallisiin sovelluskohteisiin sopiviksi, vaikka viologeeniä on käsiteltävä varoen niitä tutkittaessa.

### 2.1.1 Metyyliviologeeni

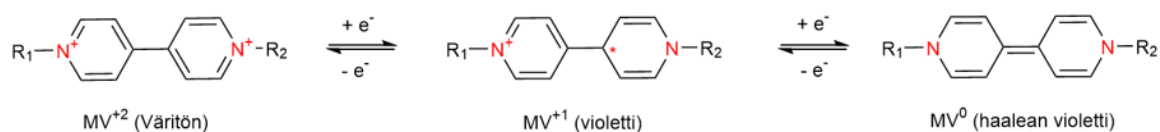
Metyyliviologeeni on systemaattiselta nimeltään N,N'-dimetyyli-4,4'-bipyridiumdikloridi ja se on viologeeniperheen tutkituin materiaali. MV:n kemiallisten ominaisuuksien tutkiminen ja hyödyntäminen alkoi eri syistä kuin värinvaihto-ominaisuuksista. Sen sijaan MV:ä on käytetty alun perin antibakteerisena aineena muihin yhdisteisiin doupattuna eli seostettuna<sup>14</sup>, indikaattorina ja myrkyllisyytensä vuoksi torjunta-aineena maataloudessa.<sup>9</sup> Myöhemmin sähkökromisena materiaalina vakiintunutta MV:ä on nykyisin sovellettu esimerkiksi älyikkunoissa eli tummentuvissa ikkunoissa ja johtaviin polymeereihin yhdistettynä EC-pohjaisissa näytöissä.

Tarkasteltaessa metyyliviologeenia huomataan sillä olevan kolme redox-muotoa:  $MV^{+2}$ ,  $MV^{+1}$  ja  $MV^0$ .<sup>5,15</sup> Näistä ensimmäisenä mainittu on väritön ja pysyvin, minkä takia metyyliviologeeni on huoneenlämmössä, normaaleissa olosuhteissa  $MV^{+2}$ -muodossa. Tämä myös tarkoittaa, että metyyliviologeeni on hyvin reaktiivinen hapen kanssa.

Metyyliviologeenin redox-reaktiot ovat yhden elektronin reversiibeilitä reaktioita, jotka ovat havainnollistettu kuvassa 2.  $MV^{+2}$  pelkistyy  $MV^{+1}$ -muotoon, kun se on jännitemuutoksessa. Reaktion aikana molekyylin toisen pyridiinin yksi kolmesta kaksoissidoksesta katkeaa, jolloin muodostuu radikaalikationi. Stabiilin radikaalin muodostuminen aiheuttaa materiaalin värinmuutoksen läpinäkyvästä violetiksi. Toisin sanoen, hyvin pieni rakenteellinen muutos saa aikaan materiaalin todella intensiivisen värin, joka pystytään havaitsemaan paljaalla silmällä.



$MV^{+1}$ :n pelkistyessä muotoon  $MV^0$  havaitaan jälleen värinmuutos.<sup>5,15</sup> Pelkistyessään uudestaan myös metyyliviologeenin toisen pyridiinin yksi kolmesta kaksoissidoksesta katkeaa. Lopullisessa rakenteessa pyridiinirenkaiden väliin on muodostunut kaksoissidos ja molempien renkaiden tyypet ovat neutraaleja.  $MV^0$  on neutraali ja materiaalin kaikkein reaktiivisin redox-muoto. Radikaalikationin katoaminen aiheuttaa myös materiaalin värin haalenemisen.<sup>5,15</sup> Väri ei kuitenkaan katoa kokonaan, koska sähkökemiallisesti pakotetun reaktion myötä se ainoastaan heikentää radikaalikationin vaikutusta.



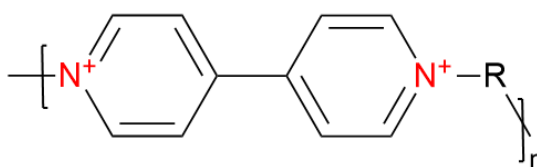
Kuva 2 Metyyliviologeenin hapetus-pelkistysreaktio ja värinvaihto<sup>5,10</sup>

Metyyliviologeenin värispektriä voidaan muuttaa. Tavanomainen värinmuutos läpinäkyvästä violetiksi voidaan vaihtaa lisäämällä esimerkiksi polythiofeeniä materiaaliin. Kun nämä kaksi ainetta yhdistetään, värispektri muuttuu pelkistysreaktion aikana läpinäkyvästä siniseksi ja lopulta oranssiksi.<sup>16</sup> Lisäksi syntetisoidessa uusia yhdisteitä viologeenistä muitakin ominaisuuksia, kuten elinikää pystytään muuttamaan.<sup>17</sup>

$MV$ :n myrkyllisyydestä voidaan pitää esimerkkinä rikkaruohomyrkyä parakvaatti.<sup>18</sup> Kyseinen aine päätyi markkinoille 1960-luvulla, koska sen aktiivisuus heikkeni, kun se tuli kosketuksiin maaperän kanssa, mutta myös sen nopean reagoitokyvyn ja tehokkuuden vuoksi. Euroopan unioni hyväksyi parakvaatin käytön kuitenkin vasta vuonna 2004 ja kielsi sen heti kolme vuoden jälkeen. Kielto astui voimaan, koska sen huomattiin olevan akuutisti myrkyllinen eli terveysriski. Tutkimusten perusteella selvisi muun muassa, että parakvaatti saattaa aiheuttaa Parkinsonin tautia.<sup>12,18,19</sup>

## 2.1.2 Polyviologeenit

Polyviologeeni (engl. polyviologen, PV) on tutkittu sähkökromisena materiaalina muutaman kymmenen vuoden ajan.<sup>20,21</sup> Viologeeni monomeereistä voidaan syntetisoida viologeeniketjuja esimerkiksi Menshutkin reaktion avulla.<sup>22</sup> Polymeerin toistuva rakenne on esitetty kuvassa 3. Monomeeri voi olla metyyliviologeeni, mutta butyyli- ja heptyyliviologeeni-johdannaiset ovat sovelluksissa yleisempiä. Tämä johtuu siitä, että polyviologeenille halutaan eriävät ominaisuudet, sillä suurempi molekyyli massa tarkoittaa parempaa mekaanista stabiilisuutta eli materiaalin jäykkyyttä verrattaessa MV:iin.<sup>20</sup> Monomeerin ja polymeerin sähköiset ominaisuudet ovat kuitenkin hyvin samankaltaiset, aina väriin vaihdosta alkaen. Erona on, että polyviologeeniä voidaan hapettaa ja pelkistää kiinteässä olomuodossa, koska se on kiinteä kaikissa redox-muodoissa.<sup>5</sup>



Kuva 3 Polyviologeenin toistuva rakenne<sup>20</sup>

Polyviologeenit eroavat johtavista polymeereistä.<sup>5</sup> Vaikka polyviologeeniä ei luokitella johtaviksi polymeereiksi, ovat ne kaikki redox-polymeerejä. Yksi huomattavimmista eroavaisuuksista on polyviologeenin hydrofiilisyys eli sen liukeneminen veteen.<sup>21</sup> Johtavat polymeerit eivät yleisesti liukene kovin hyvin tavallisiin elektrolyytteihin, mikä on niiden heikkous. Myös polyviologeenien synteesi on verrattain yksinkertaisempi ja halvempi kuin johtavien polymeerien.<sup>20</sup> Materiaalin ongelmaksi koituukin huono syklinen stabiilisyys.<sup>5</sup> Vaikka polyviologeenit ovat vakaampia kuin metyyliviologeeni, on niiden syklinen vakaus silti huonompi kuin johtavilla polymeereillä.<sup>5,21</sup>

Polyviologeeniä yhdistetään johtaviin polymeereihin.<sup>17,20</sup> Tutkimusten perusteella polyviologeeniä on sähkökemiallisesti polymerisoitu muun muassa polyaniliinin ja polytiofeenin kanssa. Näiden tarkoituksena on ratkaista polyviologeenin huono syklinen stabiilisyys, mutta myös johtavien polymeerien hydrofobisyys. Tavoitteena on myös saada aikaan mahdollisimman hyvän kontrastin monivärisiä materiaaleja, jotka sopivat esimerkiksi

älylaitteiden näyttöihin. Yhdistettynä polyaniliinin kanssa värinmuutos kalvolla tapahtui sinisestä violettiin ja lopuksi vielä keltaiseen.<sup>17</sup>

## 2.2 Johtavat polymeerit

Johtavien polymeerien (engl. Conducting polymers, CPs) historia alkoi 1970-luvun loppupuolelta.<sup>23,24</sup> Tuolloin Alan G. MacDiarmid, Alan J. Heeger ja Hideki Shirakawa tutkivat polyasetyleenin johtavuutta. He huomasivat, että kyseisen yhdisteen johtavuus oli paljon parempi seostettuna bromiin kuin yksinään. Tästä tutkimuksesta he myöhemmin saivat Kemian Nobelin palkinnon vuonna 2000 sähköä johtavien polymeerien kehityksestä ja tutkimustyöstä.<sup>23</sup>

Polymeerien johtavuus perustuu konjugoituneeseen piielektroniin. Näiden yksi tai useampi redox-muoto koostuu konjugoituneiden sidosten rakenteesta eli johtavuuselektroni systeemistä. Tämä aiheuttaa polymeerin sähkönjohtokyvyn, sillä elektronit kuljettavat sähkövarauksia materiaalin läpi.<sup>23</sup> Johtavuutta voidaan myös parantaa douppaamalla materiaalia, jolloin elektronien eli varausten kuljettajien määrä kasvaa.

Johtavat polymeerit yhdistävät nestemäisten epäorgaanisten materiaalien hyvän sähkönjohtavuuden ja orgaanisten materiaalien halutut ominaisuudet.<sup>24</sup> Epäorgaaniset materiaalit ovat nestemäisinä erinomaisia sähkönjohtajia, mutta eivät kiinteässä olomuodossa. Johtavien polymeerien metallinkaltainen johtavuus ei kuitenkaan ole yhtä hyvä kuin epäorgaanisilla materiaaleilla, koska johtavat polymeerit eivät sisällä metalliatomeja kuten monet epäorgaaniset materiaalit. Haluttuja ominaisuuksia ovat muun muassa mekaaninen joustavuus ja prosessin halpuus, että helppous. Orgaaniset materiaalit ovat myös verrattain ympäristöystävällisempiä, minkä takia johtavat polymeerit ovat kestävän kehityksen näkökulmasta oivallisia vaihtoehtoja, jo olemassa oleville materiaaleille.<sup>24</sup>

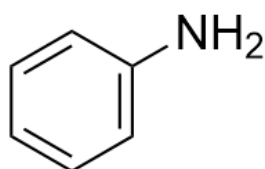
Polymeerit eivät ole yleisesti yhtä myrkyllisiä kuin niiden monomeerit, mutta ne voivat hajota takaisin haitallisiksi monomeereiksi. Johtavat polymeerit eivät tosin hajoa luonnossa, mutta hajoaminen voi tapahtua esimerkiksi prosessien aikana.<sup>25</sup> Tämä on johtavien polymeerien hyvä, että huono puoli. Myrkyllisyyden lisäksi johtavilla polymeereillä on yleisesti huono biosopeutuvuus eli yhteensopivuus kudosten kanssa, vaikka ne ovat orgaanisia materiaaleja. Tämä johtuu niiden hydrofobisuudesta eli liukenemattomuudesta veteen.<sup>25</sup> Poikkeuksena on poly(3,4-etyleenidioksitefeeni), joka on biosoveltuva ja sitä käytetään muun muassa

aivoimplanttimateriaalina.<sup>26,27</sup> Myös polymeerien vuorovaikutus prosessien aikana on alhainen eli valmiita johtavia polymeerejä on hankala muokata.<sup>28</sup>

Johtavia polymeerejä voidaan syntetisoida eri tavoin. Yleisimmät menetelmät ovat sähkökemiallinen tai kemiallinen polymerisaatio, mutta synteesi on myös mahdollinen höyryfaasipolymerisaatiolla.<sup>29,30</sup> Synteesi tapa vaikuttaa johtavien polymeerien ominaisuuksiin, jonka takia synteesispolun valitseminen on tärkeää. Seuraavissa kappaleissa käsitellään johtavia polymeerejä kolmen esimerkin avulla: polyaniliini, polypyrroli ja poly(3,4-etyleenidioksitefeeni). Esitetyt redox-reaktiot on saatu aikaan sähkökemiallisesti.

### 2.2.1 Polyaniliini

Polyaniliini (engl. Polyaniline, PANI) eli  $C_6H_4(NH)_2(C_6H_3NH_2)$  oli ensin kaupallinen värjäysaine musta aniliini. Yhdiste tuli markkinoille jo 1800-luvulla eli sen tutkiminen on alkanut noin 200 vuotta sitten.<sup>24,25</sup> Nykyisin polyaniliini on kaikkein tutkituin johtava polymeeri sen hyvien ominaisuuksien ja pitkän historian vuoksi. Vaikka yhdisteen tutkiminen ei alkanut sähkökemiasta, on polyaniliinista saatu viimeisten vuosikymmenten aikana erilaisia lupaavia sähkösovelluksia, kuten sensoreita ja näyttömateriaaleja.<sup>8,24</sup>

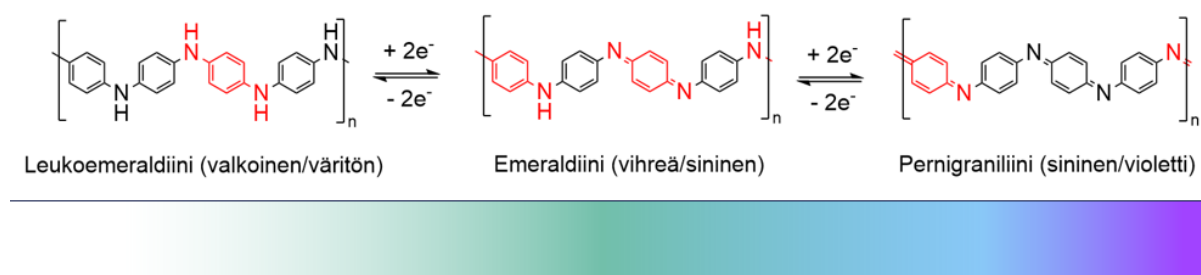


Kuva 4 Aniliini monomeeri

Polyaniliinin rakenne koostuu aniliini monomeereistä eli bentseenirenkaista, joissa on kiinni yksinkertaisella sidoksella aminoryhmä.<sup>24</sup> Koska seuraava aniliini on kiinni joko yksinkertaisella sidoksella tai kaksoissidoksella aminoryhmästä, tarkoittaa se, että typhen yksi tai molemmat vedyt on korvattu tällä sidoksella. Aniliini monomeerin rakenne on esitetty yllä kuvassa 4.

Väriinvaihto tapahtuu kahden elektronin reversiibelin hapetus-pelkistysreaktion kautta, mikä on esitetty kuvassa 5. Toisin kuin viologeeneilla, polyaniliinilla nähdään neljä väriä yhden sijaan. Redox-muodot ovat leukoemeraldiini, emeraldiini ja pernigraniini. Näistä ensimmäinen on yhdisteen neutraali eli pelkistetyin muoto ja rakenne koostuu peräkkäisistä aniliineista, jotka ovat kiinni toisissaan yksinkertaisin sidoksien. Polyaniliinilla ei nähdä tässä hapetustilassa väriä.

Kun polyaniliinia hapetetaan, sen joka neljännen bentseenirenkaan yksi kaksoissidoksista katkeaa. Tämän seurauksena renkaassa kiinni olleet tyypet menettävät vetyatominsa, koska renkaan ja tyypen väliin muodostuu kaksoissidos. Puoliksi hapettunut yhdiste on polyaniliinin yleisin muoto ja sitä kutsutaan emeraldiiniksi, sillä se emittoi vihreää väriä. Emeraldiini suola on myös polyaniliinin ainoa sähköä johtava redox-muoto. Kun yhdistettä hapetetaan uudestaan, sama reaktio tapahtuu, jonka jälkeen rakenteen joka toinen bentseenirengas on menettänyt yhden kaksoissidoksistaan. Myös kaikki yhdisteen tyypet ovat luovuttaneet kaksoissidosten myötä vetyatominsa. Hapettunut muoto on nimeltään pernigraniini ja se nähdään sinisen violetina.<sup>24</sup> Reaktio on havainnollistettu kuvassa 5.



Kuva 5 Polyaniliinin hapetus-pelkistysreaktio ja väriinvaihto <sup>24,25</sup>

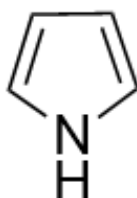
Polyaniliini on potentiaalinen johtava polymeeri.<sup>24</sup> Polyaniliini on erittäin stabiili ja sen johtavuutta voidaan muokata elektrolyyttiä ja sen konsentraatiota vaihtamalla. Yhdiste saa metallinkaltaisen sähkönjohtavuuskyvyn ( $4,60 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ ), kun ympäröivän liuoksen pH on hyvin hapan eli alle 3–4. Tästä syystä elektrolyytiksi valitaan happo, minkä seurauksena tapahtuu myös protonaatiota eli happo luovuttaa protonin emäkselle.<sup>24,25</sup> Tällä on myös vaikutus edellä mainittuun värimuutokseen, sillä eri hapetustilat ovat suoraa seurausta protonaatiosta ja redox-reaktioista.<sup>24</sup>

Materiaalilla on myös huonoja puolia. Polyaniliinin suurin ongelma on sen yllä mainitussa johtavuudessa.<sup>31</sup> Polyaniliini menettää johtavuuskykynsä, kun elektrolyytiksi valitaan neutraali tai emäksinen liuos. Tämä tarkoittaa, että materiaalia voidaan käyttää sähkökromisena materiaalina vain happamissa olosuhteissa.<sup>31</sup> Lisäksi sen johtavuus on riippuvainen ympäröivän liuoksen konsentraatiosta. Toinen ongelma on polyaniliinin hajoamattomuus luonnossa johtavien polymeerien tapaan. Tästä syystä siitä voi kehittyä sytotoksinen eli soluille myrkyllinen ja jopa niitä tappava materiaali.<sup>32</sup> Nykyisten tutkimusten kohteena onkin polymeerin hajoamisprosessin parantaminen vastaamaan kestävän kehityksen kriteerejä.<sup>31,32</sup>

### 2.2.2 Polypyrroli

Polypyrroli (engl. polypyrrole, PPy) on ensimmäisen kerran polymerisoitu kemiallisesti hapettamalla pyrroliä vetyperoksidilla vuonna 1915.<sup>33</sup> Se on myös ensimmäinen johtava polymeeri, jota on tutkittu sen optisten ominaisuuksien vuoksi. Polypyrrolin rakenteen tutkimisen seurauksena huomattiin, että materiaali vaihtaa väriä reversiibelisti, kun sitä seostettiin eli siihen lisättiin tai poistettiin elektroneja.<sup>34</sup>

Materiaalin halutut ominaisuudet perustuvat sen monomeeriin. Pyrrolin hapetuspotentiaali on verrattain alempana kuin muilla aromaattisilla monomeereillä, minkä takia sitä on kemiallisesti syntetisoitu laajasti niin orgaanisissa kuin vesipohjaisissa liuoksissa.<sup>35</sup> Toisin kuin monet muut johtavat polymeerit, PPy on yksi ainoista CP-materiaaleista, jota voidaan prosessoida vesiliuoksessa. Tämä on yksi polypyrrolin suurimmista hyödyistä ja syy, miksi materiaalia sovelletaan laajasti sähkökemiassa. PPy:lla on myös muita hyviä ominaisuuksia, kuten korkea sähkönjohtamiskyky ( $105 \text{ S cm}^{-1}$ , jopa  $>380 \text{ S cm}^{-1}$ )<sup>36</sup>, prosessoinnin helppous ja stabiilius.<sup>34,35</sup>

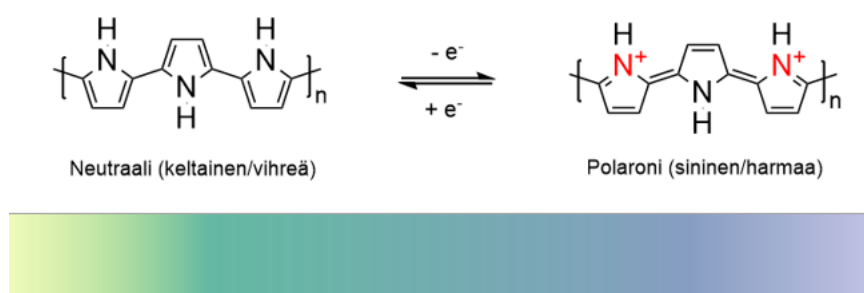


Kuva 6 Pyrroli monomeeri<sup>34</sup>

Polypyrrolin rakenne koostuu toistuvista pyrroli palasista eli syklistä viisiatomisista amiineista, joiden molekyylikaava on  $C_4H_5N$ . Kyseinen rakenne on esitetty kuvassa 6. Polypyrrolissa nämä monomeerit ovat toisissaan kiinni yksinkertaisin sidoksin aina renkaan typen viereisistä hiilistä.<sup>34</sup>

Polypyrrolilla on kolme redox-muotoa: neutraali, polaroni ja bipolaroni.<sup>34</sup> Neutraalissa eli kokonaan pelkistetyssä muodossa rakenne vastaa edellä kuvailtua monomeeri-rakennetta. Tässä tilassa materiaalin väri on vaalean keltainen vihreällä pohjaväriellä. Kun PPy:a doupataan, sen ensimmäinen hapetusreaktio tapahtuu. Renkaiden välissä olleet yksinkertaiset sidokset vaihtuvat kaksoissidoksiksi ja joka toisen renkaan typpi saa positiivisen varauksen. Douppauksen seurauksena materiaalissa on radikaalikationi ja väri muuttuu harmahtavan siniseksi, kuten kuvassa 7 on havainnollistettu.<sup>34</sup>

Kun polypyrrolia hapetetaan vielä lisää, muodostuu bipolaroni.<sup>34</sup> Hapetettu muoto absorboi näkyvän valon aallonpituusalueen ulkopuolella, jonka takia paljaalla silmällä ei nähdä väriä lainkaan eli se muuttuu läpinäkyväksi.



Kuva 7 Polypyrrolin hapetus-pelkistysreaktio ja värienvaihto<sup>34</sup>

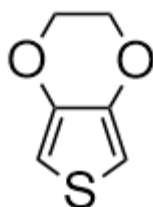
Polypyrrolilla on myös huonoja ominaisuuksia. Vaikka polymeeri on stabiili huoneenlämmössä, se menettää vakautensa biologisissa ympäristöissä.<sup>37</sup> Tämän lisäksi synteessin jälkeen materiaali on jäykkä ja se ei liukene tavallisiin liuottimiin. Ongelmallisin PPy:n ominaisuus on sen hauraus, koska sillä on tapana hajota toistuvien redox-reaktioiden vuoksi.<sup>34,37</sup> Tätä on yritetty välttää tekemällä materiaalista vain erittäin ohuita kalvoja, jotta niitä voidaan doupata yhä uudestaan. Haluttuja ominaisuuksia on myös yritetty saada polymeeri-polymeeri douppauksella eli seostamalla synteettisiä tai luonnollisia polymeerejä

polypyrroliin. Tämän seurauksena muodostuu hydrogeelejä, joiden mekaanisia ominaisuuksia voidaan muokata.<sup>37</sup>

### 2.2.3 Poly(3,4-etyleenidioksitiofeeni)

PEDOT systemaattiselta nimeltään poly(3,4-etyleenidioksitiofeeni) on kaikkein paras tiofeeni-johdannainen, jota käytetään sähkökromisena materiaalina.<sup>37</sup> Tiofeeniä on alun perin polymerisoitu polytiofeeniksi, mutta pian huomattiin, ettei sen rakenne ole lainkaan stabiili. Tästä syystä tiofeenistä syntetisoitiin EDOT-monomeeri ja Bayer AG kertoi vuonna 1988 ensimmäisestä onnistuneesta sähkökemiallisesta polymerisoinnista.<sup>38</sup>

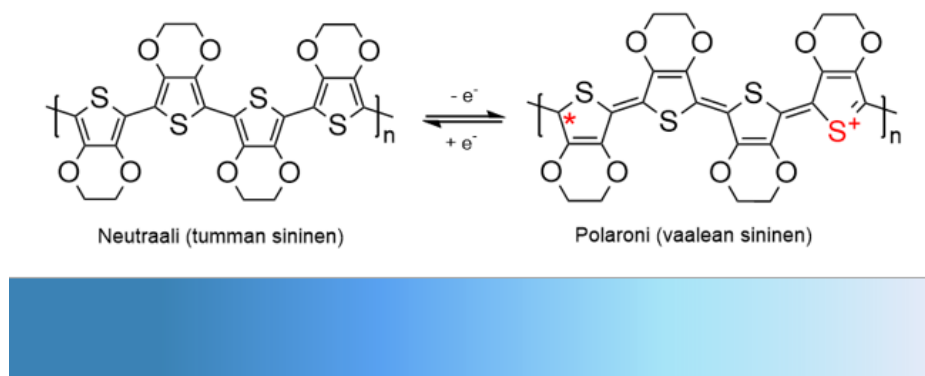
PEDOT on saanut huomiota tutkijoilta, koska sillä on parempi lämpö- että sähkökemiallinen stabiilius, kuin edellä mainituilla polyaniliinilla ja polypyrrolilla.<sup>37</sup> Tämän lisäksi sillä on matala hapetuspotentiaali ja todella korkea sähkönjohtavuus ( $550 \text{ S cm}^{-1} - 6259 \text{ S cm}^{-1}$ ).<sup>39</sup> Monomeerirakenteen vuoksi polymerisaatio voi tapahtua vain rikkiatomin viereisistä hiilistä. Tämän takia sen rakenne on stabiili ja lineaarinen, koska kilpailevia ei-haluttuja polymerisointeja ei pääse tapahtumaan.<sup>40</sup>



Kuva 8 Etyleenidioksitiofeeni monomeeri <sup>34</sup>

Etyleenidioksitiofeeni eli EDOT-rakenne koostuu tiofeenistä eli viisiatomisesta aromaattisesta rengasrakenteesta, jossa yksi hiili on korvattu rikillä.<sup>34</sup> Tämän rengasrakenteen 2 ja 3 hiilistä on kiinni ei-aromaattinen happea sisältävä rengasrakenne. Happea sisältävä rengas stabiloi molekyylin, josta johtuu edellä mainittu erinomainen sähkökemiallinen vakaus. EDOT-rakenne on esitetty kuvassa 8.





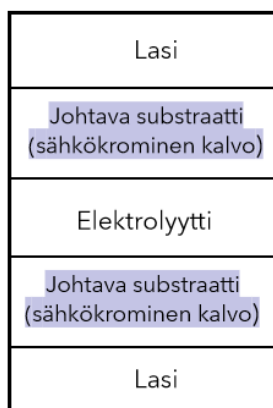
Kuva 9 PEDOT hapetus-pelkistysreaktio ja värienvaihto <sup>41</sup>

PEDOT-materiaalilla on kolme redox-muotoa.<sup>41</sup> Polypyrrolin tapaan nämä ovat neutraali, polaroni ja bipolaroni. Neutraalissa eli kokonaan pelkistetyssä muodossa PEDOT-rakenne koostuu EDOT-monomeereistä, jotka ovat toisissaan kiinni yksinkertaisilla sidoksilla. Pelkistetyssä muodossa PEDOT-materiaali nähdään tumman sinisenä. Kun polymeeriä doupataan eli hapetetaan, sen väri muuttuu vaalean siniseksi. PEDOT rakenteen monomeerit ovat polaroni-muodossa kiinni kaksoissidoksin, kuten kuvan 9 reaktiosta nähdään. Näiden sidosten myötä muodostuu radikaalikationi, joka on esitetty reaktiossa punaisella tähdellä. Tämän lisäksi toisen puolen rikille muodostuu positiivinen varaus. Materiaalin seostamista voidaan vielä jatkaa, mutta bipolaronin absorptiohuippu on näkyvän valon alueen ulkopuolella ja nähdään värittömänä.<sup>41</sup>

PEDOT-materiaalin huonoja ominaisuuksia ovat huono liukoisuus ja korkea resistanssi.<sup>42,43</sup> Tästä syystä polymeeriä on yhdistetty muun muassa polystyreenisulfonaatin eli PSS:n kanssa, jotta materiaali muuttuu stabiiliksi ja orgaanisiin liuottimiin liukenevaksi. Eli, jos yleisiä johtavien polymeerien huonojen ominaisuuksia ei oteta huomioon, PEDOT-materiaali ei omaa suurempia heikkouksia.<sup>42,43</sup>

### 3 Sovelluskohteet

Sähkökromisten materiaalien sovelluskohteita ovat esimerkiksi tummentuvat ikkunat ja peilit, mutta EC-materiaaleja on käytetty myös erilaisten näyttöjen rakennuspalikoina.<sup>7,15,44</sup> Näiden lisäksi sovelluskohteita ovat muun muassa biosensorit<sup>45</sup> ja sormenjälkikuvantaminen<sup>46</sup>. Vaikka sähkökromisten laitteiden että materiaalien välillä on eroavaisuuksia, niiden toimintaperiaatteet ovat samankaltaisia sovelluskohteesta riippumatta.<sup>2,10</sup> Kuva 10 esittää sähkökromisen sovelluksen perusrakennetta ja sitä kuvaillaan ”voileipämalliksi”. Kyseessä on viiden substraatin systeemi, jossa uloimpina kerroksina ovat lasisubstraatit, joiden sisäpuolen pinta on yleensä sähkökemiallisesti päällystetty johtavalla kalvolla. Näiden kalvojen väliin eli kaiken keskelle jää sähköä johtava elektrolyyttikerros.<sup>2,10</sup>



Kuva 10 Sähkökromisen laitteen perusrakenne<sup>2,10</sup>

Jotta materiaali toimii halutulla tavalla, sillä on oltava hyviä ominaisuuksia. Sähkökromisen materiaalin hyötyjä ovat muun muassa energiatehokkuus, värien intensiivisyys ja prosessien halpuus, että helppous.<sup>45</sup> EC-materiaalit tarvitsevat toimiakseen vain vähän energiaa, sillä orgaanisten materiaalien värinmuutokset eli redox-reaktiot tapahtuvat hyvin pienten jännitemuutosten kautta. Lisäksi sähkökromisia materiaaleja voidaan sekoittaa keskenään, minkä seurauksena materiaalin ominaisuuksia pystytään parantamaan ja niistä saadaan helposti monivärisiä.<sup>45</sup>

EC-materiaaleilla on myös heikkouksia. Näitä ovat verrattain alhainen elinikä, huono stabiilisuus ja reaktionopeuden heikkous. Vaikka näitä kaikkia pystytään parantamaan yhdistämällä materiaaleja keskenään, kaupallisesta näkökulmasta ne ovat silti sovelluskohteiden suurimpia ongelmia.<sup>45</sup>

### 3.1 Älyikkunat

Älyikkunat (engl. Smart windows, SW) eli tummentuvat ikkunat ovat tunnetuin sähkökrominen sovellus. Rakennusten, lentokoneiden, laivojen ja ajoneuvojen ikkunat päästävät läpi auringon valoa ja täten lämpöä sisätiloihin, mikä lisää valaistukseen ja ilmastointiin kuluvan energian määrää.<sup>6,47</sup> Esimerkiksi rakennusten energiankäyttö on ollut huipussaan viimeisten vuosien aikana, sillä 30–45 % maailman energiasta kuluu näiden mukavuuksien ylläpitämiseen.<sup>6</sup>

Sähkökromisten ikkunoiden avulla voidaan hallita sisätiloihin tulevan valon määrää.<sup>2,44,47</sup> Kun ulkona paistaa aurinko, ikkunoita voidaan tummentaa ja vastaavasti hämärään aikaan, kun halutaan mahdollisimman paljon valoa, ikkunat kirkastetaan. Tällä yksinkertaisella systeemillä voidaan vähentää energian tarvetta, sillä älyikkunoiden avulla ilmastointiin tai valaistukseen ei kuluisi yhtä paljon energiaa.<sup>2,44,47</sup>

Älyikkunoiden koko systeemi on optisella polulla.<sup>47</sup> Toisin kuin monissa muissa sovelluksissa, ikkunoissa koko pinta-ala on otettava käyttöön. Tämä lisää rajoituksia elektrolyytin ja EC-materiaalin valintaan. Kyseessä on usein kahden lasisubstraatin väliin jäävä systeemi, kuten kuvassa 10 on esitetty. Suurin eroavaisuus eri SW:en välillä on värinvaihto komponentista. Tosinaan väriä vaihtaa elektrolyytti ja toisinaan johtava kalvo. Jos elektrolyytti vaihtaa väriä, kyse on kolmen substraatin systeemi, jos kalvo, niin viiden substraatin.<sup>6,10,44</sup>

Vaikka SW:ja on suurimmaksi osaksi tehty epäorgaanisista materiaaleista, on orgaanisiakin materiaaleja tutkittu. Mahdollisia sovelluksia on yritetty tehdä muun muassa viologeneistä<sup>48</sup> ja PEDOT-materiaalista<sup>49</sup>. Näistä varsinkin jälkimmäinen on tuottanut lupaavia tuloksia. PEDOT on tutkimuksissa osoittanut yli 10 000 syklin elinikää ja erinomaista ympäristöstabiilisuutta eli toimivuutta jopa -20 asteesta 40 asteeseen.<sup>49</sup> Lisäksi materiaali osoitti korkeaa transmittanssia eli toisin sanoen, heijastumattoman että hajoamattoman valon määrä oli suuri. Näihin tuloksiin päästiin viiden substraatin systeemillä, kun elektrolyytiksi valittiin etyleeniglykoli, jonka hyviin ominaisuuksiin kuuluu muun muassa pakkasen kestävyuden parantaminen ja erinomainen energianvarastointikyky.<sup>49</sup>

Toinen esimerkki orgaanisesta SW:a on viologeeni-pohjaiseen hydrogeeliin perustuva systeemi.<sup>48</sup> Tässä tutkimuksessa kirkas, vesipohjainen geeli sekoitettiin viologeenin kanssa ja lopputulos oli kolmen substraatin älyikkuna. Tällä sovelluksella saatiin aikaan hyvä syklinen stabiilisuus, nopea värinvaihto ja 60 % transmittanssi. Verrattain tavallisten ikkunoiden transmittanssi on 30 % - 70 % eli sovelluksella päästiin samoihin lukemiin. Tutkimuksen tarkoituksena oli muodostaa monipuolinen SW, joka pystyy värinvaihdon lisäksi estämään haitallisen UV-valon päästyn ikkunan läpi  $TiO_2$  kalvon avulla. Tutkimus oli onnistunut, jonka lisäksi huomattiin myös viologeenin estävän UV-A säteilyn läpäisemistä. Verrattain tavalliset ikkunat eivät torju UV-säteilyä lainkaan.<sup>48</sup>

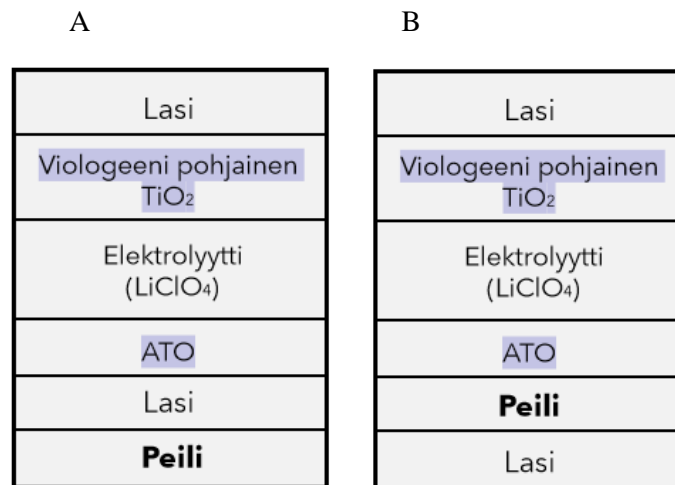
### 3.2 Peilit

Yksi markkinoiden suurimmista EC-sovelluskohteista ovat ajoneuvojen taustapeilit.<sup>7,10,47</sup> Kyseessä on automaattisesti tummentuva peili, joka vaihtaa väriä, kun kirkas valonlähde osuu siihen.<sup>50</sup> Systeemi toimii valosensorin avulla, joka lähettää sähköisen signaalin sähkökromiseen elektrolyyttiin, ja värinvaihto tapahtuu. Itsestään tummentuva peili lisää ajoturvallisuutta ja reaktioajan ylläpitämistä, sillä ajaja ei häikäisty EC-peilin kautta pimeään tai hämärään aikaan.<sup>50,51</sup>

EC-peileillä on pakollisia ominaisuuksia, joita tarvitaan toimivuuden takaamiseksi.<sup>7</sup> Näitä ovat esimerkiksi korkea reflektanssi eli heijastuskyky, korkea kontrasti ja selkeä kuva. Näistä viimeinen on erityisen tärkeä, koska sovellus menettää merkityksensä, jos se vääristää vähänkin peilistä heijastuvaa kuvaa. Näiden lisäksi EC-materiaalin pitää olla täysin läpinäkyvä toisessa redox-muodossa ja värjätty muoto muodostua ilman päällekkäisiä kuvia. Peilin rakenne muodostaa erilaiset heijastuneen valon kuvat eri kerroksiin: peiliin, sähkökromiseen kerrokseen ja päällimmäiseen lasisubstraattiin. Tarkoituksena on välttää näistä kaksi viimeistä, jotta peilistä nähdään selkeä heijastunut kuva.<sup>7</sup>

Orgaanisesta sähkökromisesta peilistä voidaan pitää esimerkkinä viologeeni-peiliä.<sup>7</sup> Tällaisen sovelluksen rakenne voi olla kahdenlainen. Molemmista on viisi kerrosta, mutta ero syntyy siitä, onko systeemi rakennettu kokonaan peilin päälle (A) vai, onko peili ensimmäisen lasisubstraatin päällä (B). Nämä rakenteet on esitetty alla kuvassa 11, jossa valonlähde osuu peiliin ylhäältä alaspäin. Kyseisessä systeemissä väriä vaihtava kalvo on nanokristallinen

viologeeni-pohjainen  $TiO_2$ , sen vastaelektrodina on ATO eli antimonilla seostettu tinaoksidi ja näiden väliin jää  $LiClO_4$ -elektrolyytti.<sup>7</sup>



Kuva 11 Viologeeni-pohjaisten EC-peilien rakenteet A ja B<sup>7</sup>

Systeemin värinmuutos tapahtuu redox-reaktion avulla. Viologeeni on stabiloitu  $TiO_2$ -nanopartikkeleilla ja kun tämä pelkistyy valosensorin signaalin vaikutuksesta, vastaelektrodi ATO hapettuu. Vastaavasti, kun valonlähdettä ei havaita viologeeni on hapetetussa tilassa ja ATO pelkistetty.<sup>7</sup>

Näistä kahdesta rakenteesta peilikerroksen päälle rakennetusta systeemistä (A) saatiin parempia tuloksia.<sup>7</sup> Tällaisella rakenteella oli noin kolminkertainen reflektanssi värjäytyssä muodossa verrattessa toiseen rakenteeseen (B). A:n rakenne oli myös kokonaan läpinäkyvä, kun taas B:n rakenne ei koskaan saavuttanut läpinäkyvyyttä, vaan materiaali oli parhaimmillaan hieman sinertävä.<sup>7</sup>

Automaattisesti tummentuvia peilejä voidaan tehdä orgaanisista materiaaleista. Sovelluksia on tehty viologeenien lisäksi johtavia polymeerejä käyttäen, mutta alaa valtaavat myös epäorgaaniset EC-materiaalit, kuten  $WO_3$ .<sup>4</sup> EC-peilejä ei ole tällä hetkellä sovellettu kuin ajoneuvoihin, mutta tulevaisuudessa näitä voisi periaatteessa soveltaa tavallisiin peileihin, jolloin värinvaihto tapahtuisi manuaalisen kytkimen avulla.

### 3.3 Näytöt

Yksi sähkökromismin vielä tutkimusvaiheessa olevat sovelluskohteet ovat näytöt.<sup>8,15</sup> Kyseessä olisi energiatehokkaampi vaihtoehto OLED, LED ja LCD näytöille, mutta tällä hetkellä näiden korvaaminen EC-materiaalilla on vielä tutkimusvaiheessa.<sup>8</sup> Vaikka materiaalilla on hyviä ominaisuuksia, kuten parempi virkistystaajuus eli kuvaa voidaan päivittää nopeammin ja ne eivät säteile haitallista sinistä valoa, on EC-materiaaleissa vielä ongelmia. Näitä ovat lyhyt elinikä, eri lämpötilojen kestäminen ja korkean resoluution saavuttaminen. Toisin kuin aikaisemmissa sovelluskohteissa, näytöt tarvitsevat vielä tehostetumpia ominaisuuksia kuin ikkunat tai peilit.<sup>7,8,49</sup>

Ensimmäinen EC-näytön prototyyppi saatiin toimimaan 1970-luvulla.<sup>8,15</sup> Philips Research laboratories kehitti heptyyliologeeniin pohjautuvan EC-näytön ja vaikka kehitystä on tapahtunut viimeisten 50:n vuoden aikana, ei EC-näyttöjä ole vielä saatu markkinoille. Sen sijaan on huomattu, että nykyisistä materiaaleista kaikkein potentiaalisin vaihtoehto on PEDOT:PSS. EC-materiaalit eivät vielä kohtaa älylaitteiden näyttöjen vaatimia kriteerejä, mutta sovelluskohteita kuitenkin löytyy. Näitä ovat esimerkiksi sähköiset lukulaitteet, läpinäkyvät näytöt ja visuaaliset energianvarastointilaitteet.<sup>8</sup>

EC-näyttöjä voidaan rakentaa kahdella eri tavalla.<sup>8</sup> Tavalliset näytöt rakentuvat pikseleistä, joissa on pienempiä pikseleitä eli alipikseleitä. Nämä alipikselit ovat yleisesti joko punaisia, vihreitä tai sinisiä (RGB), joista syntyy näytöllä nähtävät primaari ja sekundaari värit. Nämä pikselit ovat yhdessä tasossa, kun taas vastaava näyttö voitaisiin tehdä myös moneen eri tasoon, mutta tämä tekee rakenteesta monimutkaisemman ja prosessoinnista kalliimman. Toisaalta monikerroksisen rakenteen täyttökerroin eli pikselin valoa lähettävän alueen suhde sen pinta-alaan saadaan vastaamaan nykyisiä kriteerejä, mitä ei olla saavutettu yhden tason sovelluksilla. EC-näyttöjä on yritetty rakentaa kummallakin tavalla, joista varteenotettavampi vaihtoehto on yhden tason sovellus.<sup>8</sup>

EC-näytön perusvärien valitsemisesta on väittelyä.<sup>8</sup> Toisinaan EC-näyttöjä on tehty vastaamaan tavallisia näyttöjä eli alipikselien värimalli on RGB, mutta tutkimusta on tehty myös käyttäen perusväreinä syaanivihreitä, aniliininpunaisia, keltaisia ja mustia alipikseleitä, mikä on todettu parhaaksi lähestymistavaksi. Väri, joka nähdään näytöllä, voitaisiin valita muokkaamalla näiden alipikseleiden suhdetta, mutta koska EC-materiaalien värien säätäminen perustuu lähestulkoon kokonaan rakenteellisiin muutoksiin, tarkoittaa se ongelmia käytännön näkökulmasta.<sup>8</sup>

Sähkökromiset näytöt eivät ole nykyisten tutkimusten perusteella korvaamassa tavallisia näyttöjä.<sup>8,15</sup> OLED ja LED näyttöjen käyttöikä on 5–10 vuotta, kun taas EC-materiaalille annetaan eliniäksi parhaimmillaan 10 000 sykliä.<sup>8</sup> Tämä on paljon, kun kyse on älyikkunoista, mutta näytöissä värinvaihto tapahtuu nopeasti ja monta kertaa päivässä, jonka takia tämä ei vielä riitä älylaitteiden näyttömateriaaleiksi.<sup>8,52</sup>

## 4 Yhteenveto ja tulevaisuus

Sähkökromiset materiaalit vaihtavat väriä yhden tai useamman värin välillä reversiibelisti hapetus-pelkistysreaktioin. Materiaalit luokitellaan epäorgaanisiin ja orgaanisiin, joista viologeenit ja johtavat polymeerit kuuluvat jälkimmäiseen. EC-materiaali voi olla sovelluksissa, joko nestemäinen elektrolyytti tai kiinteä johtava kalvo.

EC-materiaaleille listataan ideaaliset ominaisuudet. Näitä ovat lyhyt reaktioaika, korkea syklinen että ympäristöstabiilisuus ja korkea optinen kontrasti. Muita mekaanisia ominaisuuksia ovat joustavuus, prosessin helppous, että halpuus ja erinomainen sähkönjohtokyky. Lisäksi EC-materiaalit ovat energiatehokkaita.

Viologeeneilla ja johtavilla polymeereillä on hyviä, että huonoja ominaisuuksia. Viologeenit liukenevat veteen, mutta syklisessä vakaudessa on parantamisen varaa. Johtavat polymeerit ovat sen sijaan hydrofobisia ja ne eivät hajoa luonnossa, mutta stabiilisuus ja sähkönjohtamiskyky ovat hyviä. EC-sovelluksissa onkin usein yhdistetty ja doupattu eri materiaaleja keskenään, minkä avulla on saavutettu haluttuja ominaisuuksia. Myös oikean elektrolyytin valitseminen on tärkeää, sillä esimerkiksi polyaniliini menettää sähkönjohtokykynsä yli 5 pH:ssa.

Sovelluskohteita ovat älyikkunat, peilit ja näytöt. EC-systeemien rakenteet ovat samankaltaisia sovelluskohteesta riippumatta. Tämä rakenne on esitetty kohdassa 4 sovelluskohteet kuvassa 10. Näistä kolmesta älyikkunat ja peilit ovat jo kaupallisesti saatavilla, kun taas EC-näytöt ovat vielä tutkimusvaiheessa. Näiden materiaalien sovellukset ovat verrattain energiatehokkaampia, halvempia ja turvallisempia kuin tavallisesti käytetyt materiaalit. Kestävän kehityksen näkökulmasta EC-materiaalit vastaavat sen kriteerejä, joten sähkökromisten materiaalien tulevaisuus näyttää kirkkaalta. Vaikka EC-materiaalit eivät ole vastaus kaikkiin ongelmiin, on niillä potentiaalia olla yksi tulevaisuuden materiaaleista.



## Lähteet

- (1) Claes-Göran Granqvist. Electrochromic Metal Oxides: An Introduction to Materials and Devices. In *Electrochromic Materials and Devices*; **2015**; pp 1–33.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9783527679850.ch1>.
- (2) Granqvist, C. G.; Arvizu, M. A.; Bayrak Pehlivan; Qu, H. Y.; Wen, R. T.; Niklasson, G. A. Electrochromic Materials and Devices for Energy Efficiency and Human Comfort in Buildings: A Critical Review. *Electrochim Acta* **2018**, *259*, 1170–1182.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.169>.
- (3) Shakhnov, V. A.; Vlasov, A. I.; Tokarev, S. V. Electrochromic Thin-Film Components for Information Representation Systems. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*; Institute of Physics Publishing, **2016**; Vol. 151. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/151/1/012005>.
- (4) Blanchard, F. Bias-Enhanced Tungsten Oxide Films for Durable Electrochromic Devices [Mémoire de Maîtrise, École Polytechnique de Montréal], **2018**.  
<https://publications.polymtl.ca/3115/> (accessed 2024-04-13).
- (5) Gadgil, B. Viologen Based Electroactive Polymers and Composites for Durable Electrochromic Systems, University of Turku, **2016**.  
<https://urn.fi/URN:ISBN:978-951-29-6450-5>
- (6) Rathod, P. V.; Puguang, J. M. C.; Kim, H. Thermo- and Electrochromic Smart Window Derived from a Viologen-Tethered Triazolium Based Poly(NIPAmn-TEG-BPV) Electrolyte to Enhance Building Energy Efficiency and Visual Comfort. *Chemical Engineering Journal* **2023**, *455*.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140874>.
- (7) Kim, H. N.; Cho, S. M.; Ah, C. S.; Song, J.; Ryu, H.; Kim, Y. H.; Kim, T. Y. Electrochromic Mirror Using Viologen-Anchored Nanoparticles. *Mater Res Bull* **2016**, *82*, 16–21.  
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.03.010>.
- (8) Gu, C.; Jia, A. B.; Zhang, Y. M.; Zhang, S. X. A. Emerging Electrochromic Materials and Devices for Future Displays. *Chem Rev* **2022**, *122* (18), 14679–14721.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c01055>.
- (9) Jassem, I. A.; Abdul-Hassan, W. S.; Flafel, I. A. Novel Molecular Switches Based on Viologen Ligand and Its Transition Metal Complexes. *Eurasian Chemical Communications* **2023**, *5* (9), 758–775. <https://doi.org/10.22034/ecc.2023.390708.1609>.
- (10) Ho, K.-C.; Lu, H.-C.; Yu, H.-F. Viologens-Based Electrochromic Materials and Devices. In *Electrochromic Smart Materials: Fabrication and Applications*; The royal Society of Chemistry, **2019**; pp 372–400.
- (11) Ahonen, J.; Arppe, S.; Lieko, E.; Telenius, M. Luku 6. In *KE 4 Kemiallinen reaktio* ; **2022**.

- (12) *Methyl viologen dichloride hydrate*. Merck KGaA, Darmstads.  
<https://www.sigmaaldrich.com/FI/en/product/aldrich/856177> (accessed 2024-04-13).
- (13) de la Parra, S.; Tamayo-Ramos, J. A.; Rubio-Presa, R.; Perez-Antolin, D.; Ruiz, V.; Sanz, R.; Rumbo, C.; Ventosa, E. On the Tunability of Toxicity for Viologen-Derivatives as Anolyte for Neutral Aqueous Organic Redox Flow Batteries. *ChemSusChem* **2023**, *16* (24).  
<https://doi.org/10.1002/cssc.202300626>.
- (14) Shemchuk, O.; Braga, D.; Grepioni, F.; Turner, R. J. Co-Crystallization of Antibacterials with Inorganic Salts: Paving the Way to Activity Enhancement. *RSC Adv* **2020**, *10* (4), 2146–2149.  
<https://doi.org/10.1039/c9ra10353h>.
- (15) Mortimer, R. J.; Dyer, A. L.; Reynolds, J. R. Electrochromic Organic and Polymeric Materials for Display Applications. *Displays* **2006**, *27* (1), 2–18.  
<https://doi.org/10.1016/j.displa.2005.03.003>.
- (16) Ko, H. C.; Park, S.-A.; Paik, W.-K.; Lee, H. Electrochemistry and Electrochromism of the Polythiophene Derivative with Viologen Pendant. *Synth Met* **2002**, *132*, 15–20.
- (17) Jain, V.; Yochum, H.; Wang, H.; Montazami, R.; Vidales Hurtado, M. A.; Mendoza-Galván, A.; Gibson, H. W.; Heflin, J. R. Solid-State Electrochromic Devices via Ionic Self-Assembled Multilayers (ISAM) of a Polyviologen. *Macromol Chem Phys* **2008**, *209* (2), 150–157.  
<https://doi.org/10.1002/macp.200700405>.
- (18) Moreland, D. E. Mechanisms of Action of Herbicides. *Ann. Rev. Plant Physiol.* **1980**, No. 31, 597–638.
- (19) *EU-oikeus kumosi parakvatin hyväksymisen kasvinsuojeluaineen tehoaineeksi - Maa- ja metsätalousministeriö*. Maa- ja metsätalousministeriö. <https://mmm.fi/-/eu-oikeus-kumosi-parakvatin-hyvaksymisen-kasvinsuojeluaineen-tehoaineeksi> (accessed 2024-04-13).
- (20) Dervishogullari, D.; Gizzie, E. A.; Jennings, G. K.; Cliffler, D. E. Polyviologen as Electron Transport Material in Photosystem I-Based Biophotovoltaic Cells. *Langmuir* **2018**, *34* (51), 15658–15664. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b02967>.
- (21) Gadgil, B.; Dmitrieva, E.; Damlin, P.; Ääritalo, T.; Kvarnström, C. Redox Reactions in a Linear Polyviologen Derivative Studied by in Situ ESR/UV-Vis-NIR Spectroelectrochemistry. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2015**, *19* (1), 77–83. <https://doi.org/10.1007/s10008-014-2613-x>.
- (22) Adeogun, M. J.; Hay, J. N. Synthesis of Mesoporous Amorphous Silica via Silica-Polyviologen Hybrids Prepared by the Sol-Gel Route. *Chemistry of Materials* **2000**, *12* (3), 767–775.  
<https://doi.org/10.1021/cm991129e>.
- (23) Goyal, M.; Singh, K.; Bhatnagar, N. Conductive Polymers: A Multipurpose Material for Protecting Coating. *Prog Org Coat* **2024**, *187*. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.108083>.

- (24) Rasmussen, S. C. The Early History of Polyaniline: Discovery and Origins. *Substantia An international Journal of the History of Chemistry* **2017**, 99–109.  
<https://doi.org/10.13128/substantia-30>.
- (25) Namsheer, K.; Rout, C. S. Conducting Polymers: A Comprehensive Review on Recent Advances in Synthesis, Properties and Applications. *RSC Adv* **2021**, *11* (10), 5659–5697.  
<https://doi.org/10.1039/d0ra07800j>.
- (26) He, H.; Zhang, L.; Guan, X.; Cheng, H.; Liu, X.; Yu, S.; Wei, J.; Ouyang, J. Biocompatible Conductive Polymers with High Conductivity and High Stretchability. *ACS Appl Mater Interfaces* **2019**, *11* (29), 26185–26193. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b07325>.
- (27) Castagnola, E.; Maggiolini, E.; Ceseracciu, L.; Ciarpella, F.; Zucchini, E.; De Faveri, S.; Fadiga, L.; Ricci, D. PHEMA Encapsulated PEDOT-PSS-CNT Microsphere Microelectrodes for Recording Single Unit Activity in the Brain. *Front Neurosci* **2016**, *10* (APR).  
<https://doi.org/10.3389/fnins.2016.00151>.
- (28) Akande, I. G.; Ajayi, S. A.; Fajobi, M. A.; Oluwole, O. O.; Fayomi, O. S. I. Advancement in the Production and Applications of Conductive Polymers (CPs). In *Key Engineering Materials*; Trans Tech Publications Ltd, **2021**; Vol. 886, pp 12–29.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.886.12>.
- (29) *Kemian Kevät 2023 Kyllä Kestää*; **2023**.
- (30) Kuznetsova, L. S.; Arlyapov, V. A.; Plekhanova, Y. V.; Tarasov, S. E.; Kharkova, A. S.; Saverina, E. A.; Reshetilov, A. N. Synthesis of Conducting Polymers Subjects: Electrochemistry. *Synthesis of Conducting Polymers*; **2023**.
- (31) Song, E.; Choi, J. W. Conducting Polyaniline Nanowire and Its Applications in Chemiresistive Sensing. *Nanomaterials*. MDPI September 1, **2013**, pp 498–523.  
<https://doi.org/10.3390/nano3030498>.
- (32) Kheilnezhad, B.; Firoozabady, A. S.; Aidun, A. An Overview of Polyaniline in Tissue Engineering. *Journal of tissues and materials* **2020**. <https://doi.org/10.22034/jtm.2020.142186>.
- (33) Rasmussen Seth C. Early History of Polypyrrole: The First Conducting Organic Polymer. *Bull. Hist. Chem.* **2015**, *40* (1).
- (34) Camurlu, P. Polypyrrole Derivatives for Electrochromic Applications. *RSC Advances*. Royal Society of Chemistry **2014**, pp 55832–55845. <https://doi.org/10.1039/c4ra11827h>.
- (35) Bayat, M.; Izadan, H.; Santiago, S.; Estrany, F.; Dinari, M.; Semnani, D.; Alemán, C.; Guirado, G. Study on the Electrochromic Properties of Polypyrrole Layers Doped with Different Dye Molecules. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2021**, 886.  
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115113>.
- (36) Pang, A. L.; Arsad, A.; Ahmadipour, M. Synthesis and Factor Affecting on the Conductivity of Polypyrrole: A Short Review. *Polym Adv Technol* **2021**, *32* (4), 1428–1454.  
<https://doi.org/10.1002/pat.5201>.

- (37) Arakawa, C. K.; DeForest, C. A. Polymer Design and Development. In *Biology and Engineering of Stem Cell Niches*; Elsevier Inc., **2017**; pp 295–314.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802734-9.00019-6>.
- (38) Elschner Andreas; Kirchmeyer Stephan; Lövenich Wilfried; Merker Udo; Reuter Knud. The Discovery and Development of Conducting Polymers. In *PEDOT Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer*; Taylor and Francis Group, CRC Press, **2010**; pp 1–15.
- (39) Nie, S.; Li, Z.; Yao, Y.; Jin, Y. Progress in Synthesis of Conductive Polymer Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene). *Front Chem* **2021**, 9. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.803509>.
- (40) Wang, Y. Research Progress on a Novel Conductive Polymer-Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) (PEDOT). *J Phys Conf Ser* **2009**, 152. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/152/1/012023>.
- (41) Yemata, T. A.; Zheng, Y.; Kyaw, A. K. K.; Wang, X.; Song, J.; Chin, W. S.; Xu, J. Modulation of the Doping Level of PEDOT:PSS Film by Treatment with Hydrazine to Improve the Seebeck Coefficient. *RSC Adv* **2020**, 10 (3), 1786–1792. <https://doi.org/10.1039/c9ra07648d>.
- (42) Tzaneva, B.; Aleksandrova, M.; Mateev, V.; Stefanov, B.; Iliev, I. Electrochemical Properties of PEDOT:PSS/Graphene Conductive Layers in Artificial Sweat. *Sensors* **2024**, 24 (1).  
<https://doi.org/10.3390/s24010039>.
- (43) Li, Y.; Pang, Y.; Wang, L.; Li, Q.; Liu, B.; Li, J.; Liu, S.; Zhao, Q. Boosting the Performance of PEDOT:PSS Based Electronics Via Ionic Liquids. *Advanced Materials* **2024**.  
<https://doi.org/10.1002/adma.202310973>.
- (44) Cannavale, A.; Ayr, U.; Fiorito, F.; Martellotta, F. Smart Electrochromic Windows to Enhance Building Energy Efficiency and Visual Comfort. *Energies (Basel)* **2020**, 13 (6).  
<https://doi.org/10.3390/en13061449>.
- (45) Chen, N.; Yong, W.; Xiong, T.; Fu, G. Fast Photochromic and Fluorescent Switchable Organohydrogels Based on Photoinduced Electron Transfer for Display and Storage. *J Photochem Photobiol A Chem* **2024**, 447. <https://doi.org/DOI:10.1016/j.jphotochem.2023.115262>.
- (46) Brown, R. M.; Hillman, A. R. Electrochromic Enhancement of Latent Fingerprints by Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene). *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, 14 (24), 8653–8661. <https://doi.org/10.1039/c2cp40733g>.
- (47) Somani, P. R.; Radhakrishnan, S. Electrochromic Materials and Devices: Present and Future. *Mater Chem Phys* **2002**, 77, 117–133.
- (48) Wu, L.; Fang, H.; Zheng, C.; Wang, Q.; Wang, H. A Multifunctional Smart Window: Detecting Ultraviolet Radiation and Regulating the Spectrum Automatically. *J Mater Chem C Mater* **2019**, 7 (34), 10446–10453. <https://doi.org/10.1039/c9tc03398j>.

- (49) Zhao, Y.; Liu, Q.; Wang, Y.; Liu, H.; Lv, M.; Cheng, P.; Fu, Y.; Li, J.; He, D. Smart Windows Built with a Conductive Polymer with Net Zero Energy Consumption. *Cell Rep Phys Sci* **2022**, 3 (10). <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2022.101100>.
- (50) Automotive Auto-Dimming Mirror Reference Design for Electrochromic Mirrors. *Texas Instruments*. **2018**. [www.ti.com](http://www.ti.com).
- (51) Gentex Electrochromic (EC) Mirrors. *Gentex Corporation*. Gentex Corporation **2020**, pp 1–2.
- (52) GFDL. Refresh Rate. *GFDL* **2006**.