



**TURUN  
YLIOPISTO**

Matemaattis-luonnontieteellinen  
tiedekunta

# **Tiofeenijohdannaisten polymeerien käyttö sähkökromisissa näytöissä**

Aki Frankberg

Materiaalikemia

LuK-tutkielma

Laajuus: 6 op

03.02.2025

Turku

Turun yliopiston laatujärjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu

Turnitin OriginalityCheck -järjestelmällä.

LuK-tutkielma

**Oppiaine:** Kemia

**Tekijä:** Aki Frankberg

**Otsikko:** Tiofeenijohdannaisten polymeerien käyttö sähkökromisissa näytöissä

**Ohjaaja:** Mikko Salomäki

**Sivumäärä:** 26 sivua

**Päivämäärä:** 03.02.2025

Sähkökromismiin ja sähkökromisiin materiaaleihin liittyvä tutkimus on ollut kasvussa viime vuosikymmeninä. Niissä huomattavat ominaisuudet ovat potentiaalisesti hyödynnettävissä käytännön sovelluksissa. Sähkökromisten materiaalien ominaispiirre, värinvaihtomuutos, perustuu ulkoisen sähkövirran vaikutuksesta aiheutuviin hapetus- ja pelkistyspotentiaaleihin eli hapetus-pelkistysreaktioihin. Tiofeenijohdannaisten omaavat erinomaisia sähkökemiallisia ominaisuuksia ja ne ovat olleet laajan tutkimuksen kohteena sähkökromisissa materiaaleissa useita kymmeniä vuosia.

Sähkökromisten materiaalien sähkökromismi-ilmiössä materiaalin väri vaihtuu tummemman sävystä vaaleampaan tai harmaaseen sävyyn. Tiofeenijohdannaisten ja muiden polymeerien avulla on saavutettu muitakin värejä kuten mustaa. Sähkökromisten materiaalien sovelluskohteina ovat näytöt, mutta niiden lisäksi älykköunat, joissa säädellään niiden tummentumista sähkövirran avulla. Niiden lisäksi on sähköisiä papereita, joissa hyödynnetään sähkökromisissa materiaaleissa esiintyvää muistijälkeä.

Tiofeenijohdannaisten sähkökromisten näyttöjen eli EC-näyttöjen (engl. *Electrochromic*) tarkoituksena on tuoda markkinoille energiatehokkaita ja matalakustanteisia näyttöjä, jotka ovat silmälle ystävällisiä. EC-näyttöjen suurimpana etuna kaupallisessa käytössä oleviin näyttöihin nähden on, että ne eivät tuota haitallista sinistä valoa. Kyseisten polymeerien soveltaminen laajamittaiseen kaupalliseen käyttöön kohtaa edelleen haasteita, mutta näkymät ovat erinomaiset. Tutkielman tarkoitus on tarkastella erilaisten tiofeenijohdannaisten potentiaalista hyödyntämistä sähkökromisissa materiaaleissa, etenkin EC-näytöissä.

**Avainsanat:** EC-näytöt, Sähkökromiset materiaalit, Sähkökromismi, Tiofeenijohdannaisten

# Sisällysluettelo

## Lyhenteet

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Johdanto</b>   | <b>1</b>  |
| 1.1      | Sähkökromiset materiaalit                                 | 2         |
| <b>2</b> | <b>Tiofeenijohdepolymeerien soveltaminen EC-näytöissä</b> | <b>3</b>  |
| 2.1      | Näytöissä esiintyviä tiofeenijohdannaisia                 | 4         |
| 2.1.1    | PH <sub>3</sub> T eli Poly(3-heksyyli tiofeeni)           | 4         |
| 2.1.2    | EDOT  | 4         |
| 2.1.3    | PProDOT   | 5         |
| 2.1.4    | PEDOT ja sen johdannaiset                                 | 6         |
| 2.2      | Sähkökromiset näytöt ja niiden toimintaperiaatteet        | 9         |
| 2.2.1    | Segmentoitu näyttö  | 12        |
| 2.2.2    | Pikselöity näyttö   | 13        |
| 2.2.3    | Monivärinen näyttö  | 15        |
| 2.2.4    | Soveltaminen (bio)aurinkokennoihin                        | 16        |
| <b>3</b> | <b>Tulevaisuuden näkymät</b>                              | <b>18</b> |
| <b>4</b> | <b>Yhteenveto</b>   | <b>20</b> |
|          | <b>Lähteet</b>  | <b>21</b> |

## **Lyhenteet**

EC – Sähkökrominen (engl. Electrochromic)

EDOT – 3,4-Etyleenidioksitefeeni

LCD – Nestekidenäyttö (engl. Liquid crystal display)

LED – Loistediodi (engl. Light emitting diode)

OLED – Orgaaninen loistediodi (engl. Organic light emitting diode)

PEDOT – Poly(3,4-etyleenidioksitefeeni)

PEDOT: PSS – Poly(3,4-etyleenidioksitefeeni) polystyreenisulfonaatti

PH<sub>3</sub>T – Poly(3-heksyylitiofeeni)

PProDOT – 3,4-Propyleenidioksitefeeni

# 1 Johdanto

Sähkökromisten materiaalien historia johtaa pitkälle ennen varsinaisen ilmiön kehittymistä. Ensimmäiset tutkimuslähteet ulottuvat vuoteen 1815, kun ruotsalainen fyysikko ja kemisti Jöns Jacob Berzelius osoitti, että lämmittämällä puhdasta volframitrioksidia kuivassa vetykaasuvirrassa sen ominainen vaaleankeltainen väri muuttui.<sup>1</sup> Tämä löydös alkoi luomaan pohjaa sähkökromismille.

Sähkökromismi-ilmiön termi kehittyi 1960-luvulla yhdysvaltalaisen fyysikon John Rader Platin toimesta, vaikka hän viittasikin tällöin väreihin, jotka syntyvät molekyylien Stark-ilmiön avulla. Stark-ilmiössä ulkoisen sähkökentän myötä atomien ja molekyylien spektriset absorptiolinjat siirtyvät ja jakautuvat.<sup>1</sup> Sähkökromismi-ilmiössä väri tai optiset ominaisuudet muuttuvat materiaaleissa sähkökemiallisesti, kun niihin kohdistetaan ulkoista jännitettä eli niihin aiheutetaan sähkökenttää<sup>2</sup>.

Samaan aikaan sähkökromisesta materiaalista koostuvan näytön konsepti kehittyi 1960-luvulla ja sähkökromisten materiaalien tutkimus on tämän jälkeen kasvanut eksponentiaalisesti vuosikymmenien aikana.<sup>3</sup> Johdepolymeerien tutkimus on noussut 1970-luvun loppupuolen läpimurron myötä, kun kolmikko Heeger, MacDiarmid ja Shirakawid löysivät metallien kaltaisen johtavuuden polyasetyleeni kalvoissa. Tämän lisäksi he myöhemmin kehittivät ja tutkivat uusia johtavia polymeerijärjestelmiä.<sup>3</sup>

Johdepolymeerien ja sähkökromismin suosio perustuu niiden mahdollisuuksiin korvata nykyisiä käytössä olevia laitteita energiatehokkaammilla ja vähäpäästöisemmillä sähkökromisilla materiaaleilla eli EC-materiaaleilla (engl. *Electrochromic materials*). Näiden materiaalien elektroniset ja optiset ominaisuudet voivat päihittää nykyisten laitteiden ominaisuudet.<sup>4</sup> Tämä energiatehokkuus johtuu EC-materiaaleissa olevasta muistijäljestä, jossa pienen virran avulla luotu värinmuutos pysyy staattisessa tilassa tietyn ajanjakson avulla. Tämä taas mahdollistaa esimerkiksi sen, että virtalähteestä ei tarvitse syöttää jatkuvasti virtaa pieniä määriä vaan esimerkiksi minuutin välein<sup>1</sup>.

EC-materiaaleista tehtyjen näyttöjen katselu ulkona on helppoa, sillä niistä syntyvä valo on auringon valon kaltaista. Ne ovat myös silmälle parempi vaihtoehto, kuin nykyiset LCD- ja LED-näytöt. Tämä johtuu siitä, että ne eivät tuota haitallista sinistä valoa. Näytöissä hyödynnetään värinvaihtomuutosilmiötä, toisin kuin nykyisissä kaupallisessa käytössä olevissa näytöissä käytettävää luminesenssi-ilmiötä. Hyödyntämällä värinmuutosilmiötä EC-näytöillä voitaisiin välttää sinisestä valosta tulevaa haittaa. Se myös mahdollistaisi miellyttävämmän lukukokemuksen käytettäessä elektronisia näyttöjä tai papereita.<sup>4</sup>

Tämän lisäksi näytöt ovat joustavia, läpinäkyviä, taitettavia ja skaalattavia. Monet EC-materiaalit toimivat hyvin yhteen erilaisten substraattien kanssa, joka mahdollistaa sen, että ne olisivat erinomaisia kannettavia elektroniikkalaitteita kuten sensoreita.<sup>4</sup>

## 1.1 Sähkökromiset materiaalit

Sähkökromiset materiaalit jaetaan yleisesti kahteen pääluokkaan epäorgaanisiin ja orgaanisiin. Toinen yleinen luokitustapa on luokitella ne anodi- ja katodimateriaaleihin niiden hapetuspelkistysmuodon mukaan. Materiaali, joka vaihtaa väriään hapetusreaktiossa voidaan luokitella anodimateriaaliksi ja päinvastoin pelkistysreaktion aiheuttama värinmuutos värittömästä värilliseen viittaa katodimateriaaliin. Luokittelutapoja on monia, ja niiden käyttö riippuu asiayhteydestä ja jokainen toimii omalla osa-alueella hyvänä luokittelutapana.<sup>4</sup>

Vaikka materiaaleilla on suurta suosiota ja niihin liittyvä tutkimus on kiihtynyt sitten 1970-luvun, on niissä edelleen monia ongelmia. Epäorgaanisilla EC-materiaaleilla valonkestävyys on erinomainen eli materiaalit kestävät valoa. Kuitenkin niiden vasteaika ja valon värin säädettävyys laajoilla aallonpituuksien alueilla on rajallista. Pienillä orgaanisilla molekyyileillä esiintyy kirkkaita värejä ja niitä voidaan virittää hyvin. Niiden pieni koko ja paino johtaa kuitenkin huonoon vakauteen laitteissa ja niissä esiintyy ei-toivottua lämpödiffuusiota.<sup>4</sup>

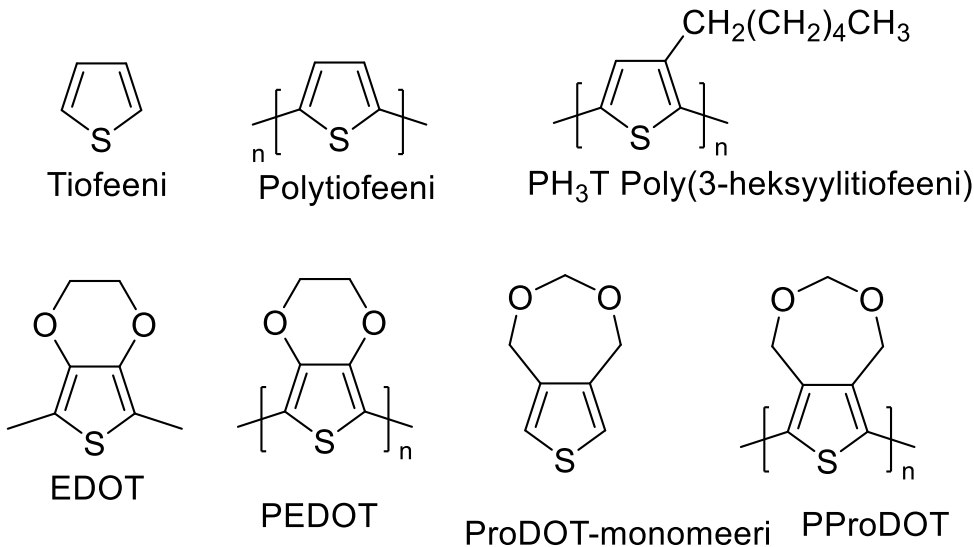
Sovelluskohteina EC-materiaaleilla on näyttöjen lisäksi peilit ja älykkäät ikkunat, jotka perustuvat heijastuvan tai läpäisevän auringonvalon modulointiin.<sup>5</sup> Useimmissa EC-materiaaleissa ja niiden sovelluskohteissa tarvitaan korkeaa kontrastisuhdetta, värjäytymistehokkuutta eli värinvaihtoa laajalla aallonpituusalueella, syklin kestoa ja kirjoitus- ja pyyhkimistehokkuutta. Tiedetyt parametrit ovat kuitenkin sovelluskohtaisia, kuten vasteaika, joka on näytöille tärkeä ominaisuus, mutta ei niin välttämätön peileissä.<sup>5</sup>

PEDOT-polymeerit ovat tutkituimpia orgaanisen ryhmän polymeerejä EC-materiaalien tutkimusalalla. Tämä johtuu siitä, että niillä on suuria odotuksia käytössä oleviin sovelluskohteisiin, mutta myös mahdollisiin sovelluskohteisiin.<sup>4</sup> Näyttöjä vertaillaan tarkemmin alaluvussa 2.2 ja niiden tulevaisuuden näkymiä luvussa 3.

## 2 Tiofeenijohdepolymeerien soveltaminen EC-näytöissä

Tiofeenin ja sen johdannaisiin perustuva käyttö on kasvanut huomattavasti, etenkin elektroniikka-alalla, materiaalikemian-alalla ja teknologianalalla erinäisissä sovelluksissa. Niiden funktionaalisilla ryhmillä on useita ominaisuuksia, kuten kyky vastustaa kemiallisia reaktioita ympäristönsä kanssa eli ne ovat vakaita ja niitä voidaan käyttää monipuolisesti.<sup>6</sup> Tiofeenijohdannaiset ovat aromaattisia 5-renkaisia rikkiä sisältäviä molekyyliä, jotka ovat edellä mainittujen alojen lisäksi erittäin tärkeitä lääkeainemolekyyleissä ja johtavissa polymeerimateriaaleissa.

Tiofeenijohdannaiset on sähkökemiassa luokiteltu orgaanisiin materiaaleihin. Tämä johtuu siitä, että niiden funktionaalinen tioli-ryhmä (SH) on erittäin helposti hapetettava, etenkin valon läsnä ollessa.<sup>7</sup> Tiofeenijohdannaisiin lukeutuvat esimerkiksi EDOT-polymeerit eli 3,4-Etyleenidioksitiofeeni ja sen johdannaiset kuten PEDOT eli Poly(3,4-etyleenidioksitiofeeni). Erityyppisiä tiofeenijohdannaispolymeerejä on esitetty kuvassa 1. Tiofeenijohdannaisien lisäksi tutkituimpia sähkökemian orgaanisia materiaaleja ovat viologeenit ja PANIt eli polyaliniilit.<sup>8</sup>



Kuva 1. Tyypillisimpiä Tiofeenijohdannaisia EC-näytöissä

Seuraavaksi tarkoituksena on käsitellä tarkemmin sähkökemiassa eniten tutkittuja ja tyypillisesti esiintyviä tiofeenijohdannaisia polymeerejä, joihin lukeutuvat PH<sub>3</sub>T eli poly(3-heksyyli-tiofeeni), EDOT, PProDOT ja PEDOT sekä sen johdannaiset. Niiden käyttö EC-näytöissä on vielä tutkimusvaiheessa, mutta lupaavia tuloksia on saatu. Kyseisissä polymeereissä on esiintynyt erinäisiä ongelmia kuten lämpöstabiilisuutta, jonka myötä ne eivät ole vielä päässeet laajaan valmistukseen.

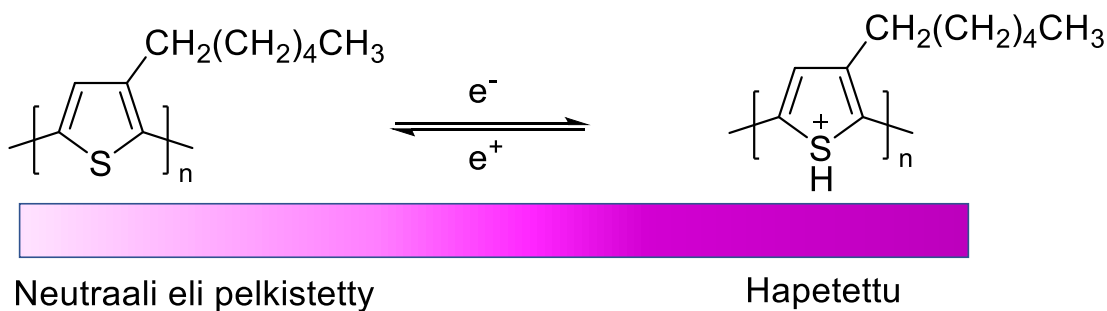
Sähkökromisissa sovelluksissa on edelleen hienosäädettävää, mutta lupaavia tuloksia on saatu aikaan ja prototyyppejä on vireillä <sup>4</sup>.

## 2.1 Näytöissä esiintyviä tiofeenijohdannaisia

### 2.1.1 PH<sub>3</sub>T eli Poly(3-heksyyli tiofeeni)

Poly-3-heksyyli tiofeenin käyttäminen sähkökromisissa sovelluksissa on suhteellisen harvinaista, vaikka sillä on todettu olevan ainutlaatuisia sähkökromisia ominaisuuksia ja sitä on helppo käsitellä.<sup>9</sup> Guicheng *et al.* (2024) julkaisivat artikkelin, joka oli uutta tutkimusta liittyen PH<sub>3</sub>T:in käyttämiseen sähkökromisissa sovelluksissa. Polymeerin avulla muodostettiin kalvo ja sen ominaisuuksia parannettiin käyttäen C<sub>60</sub>-molekyyliä eli Buckminsterfullereenia.<sup>10</sup> Tämän avulla saavutettiin pienempi hapetusjännite ja varauksensiirtovastus putosi.

PH<sub>3</sub>T-kalvoissa sininen ja punainen valo tunkeutuvat kalvojen läpi ja kyseiset kalvot absorboivat vihreää valoa. Tämä tuottaa polymeerille tyypillisiä magentan eri sävyjä vaaleammasta tummaan sävyyn. Polymeerin hapetus-pelkistysreaktioita on havainnollistettu kuvassa 2. Sävyjen vaihdot tapahtuvat kyseiselle polymeerifilmille silmälle ystävällisellä alueella, joten ne olisivat erinomainen vaihtoehto näyttösovelluksiin. Yksinään polymeerin käyttöön tarvittavat parametrit ovat jo kohtalaisia, mutta sitä voidaan parantaa entisestään esimerkiksi käyttäen Buckminsterfullereenia.<sup>10</sup>

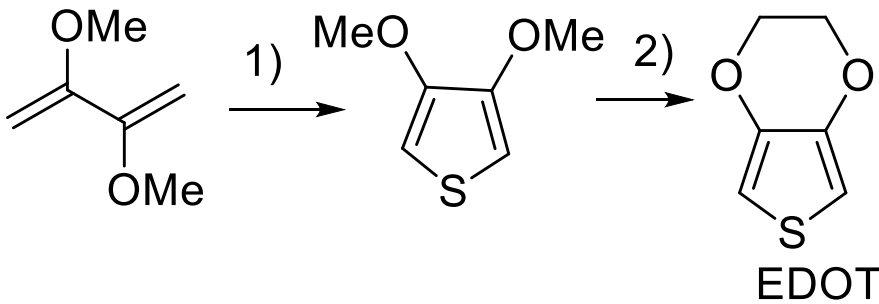


Kuva 2. PH<sub>3</sub>T:n hapetus-pelkistysreaktio ja värinmuutos reaktioissa

### 2.1.2 EDOT

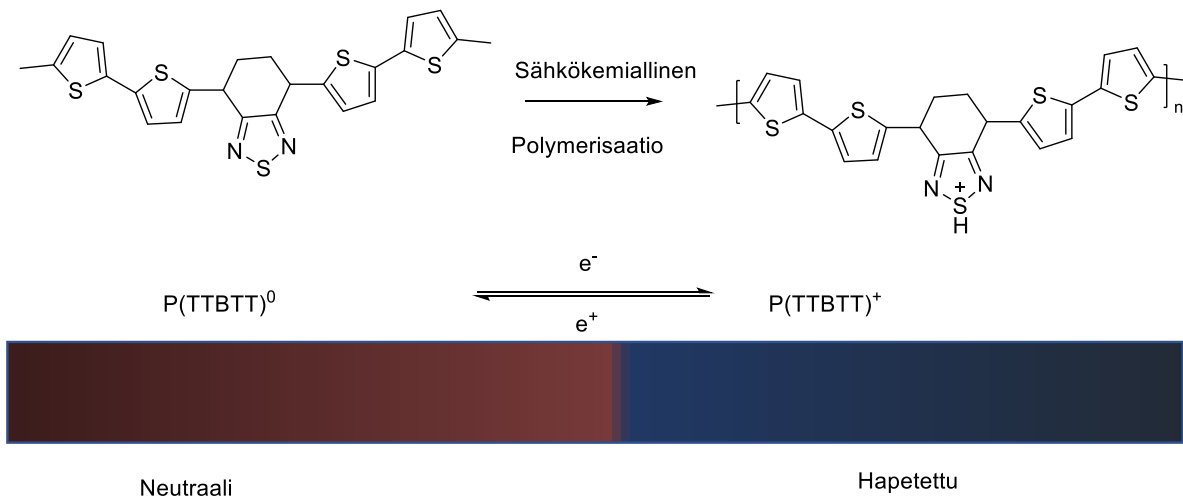
EDOT-monomeeri on tiofeenijohdannainen, joka ei varsinaisesti esiinny näytöissä, vaan sitä käytetään EDOT-johdannaisten syntetisointiin. Sen johdannaiset kuten PProDOT, PEDOT ja PEDOT-johdannaiset ovat eniten tutkituimpia tiofeenijohdannaisia EC-näytöissä. EDOT-monomeerin etuina ovat sen hyvät sähkökemialliset ominaisuudet ja sitä voidaan helposti syntetisoida erilaisia sovelluksia varten. Tämän takia EDOT-monomeeria syntetisoidaan vuosittain

suuria määriä ja siihen on kehitelty monia erilaisia kemiallisia synteesejä, joista yhtä yksivaiheista synteesisireaktiota on havainnollistettu kuvassa 3.<sup>11</sup>



Kuva 3. Yksivaiheinen kemiallinen EDOT-synteesisireaktio, perustuu viitteen [11] kuvaan.<sup>11</sup> 1) NaOAc, SCl<sub>2</sub> heksaanissa (liuottimessa) lämmitetään viidestä Celsius-asteesta huoneenlämpöön. 2) Etyyleeni glykoli toimii katalystinä ja P-tolueenisulfonihappo refluksoidaan tolueenissa.

EDOT-monomeeria voidaan hyödyntää myös, kun pyritään luomaan värispektrin sävyjä, joita ei kyetä tuottamaan puhtaiden homopolymeerien avulla. Esimerkiksi mustan värin saavuttaminen on näistä yksi, jota on hankala saavuttaa. Tämä voidaan saavuttaa hyödyntämällä homopolymeerien kuten PEDOT-johdannaisien ja poly(tienotiofeeni-bentsotiadiatsoli-tienotiofeeni) eli P(TTBTT) absorptiokäyttäytymisiä.<sup>12</sup> PEDOT-johdannaiset usein tuottavat sinisen eri sävyjä ja P(TTBTT) neutraalina ruskean väriä ja hapetettuna kosmoksen sinisen väriä. P(TTBTT) on myös yksi tiofeenijohdannaisista, jonka värinmuutosta on esitetty kuvassa 4.

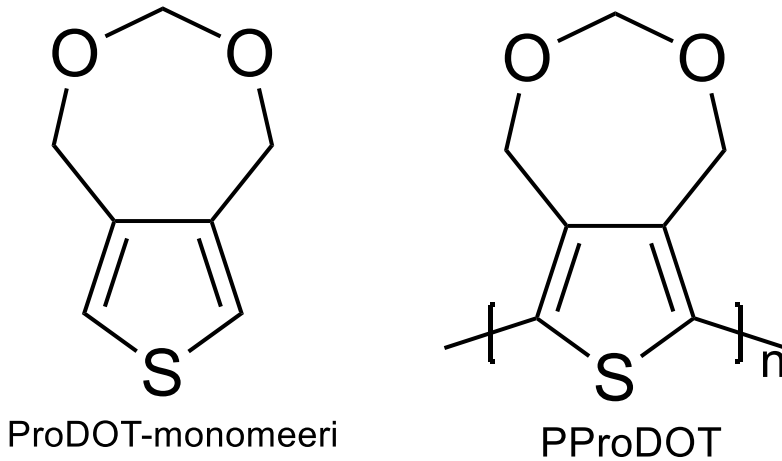


Kuva 4. P(TTBTT)-polymeerin hapetus-pelkistysreaktio ja värinmuutos reaktioissa

### 2.1.3 PProDOT

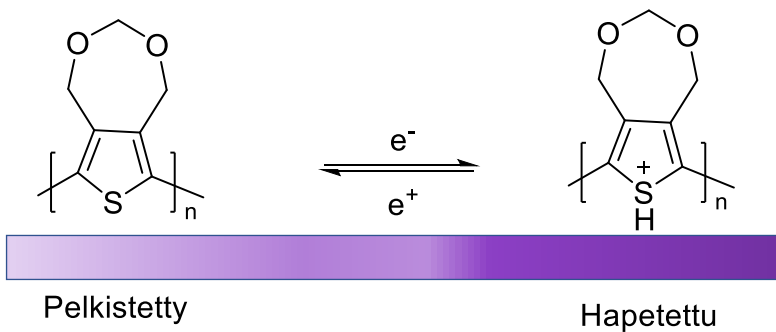
PProDOT-polymeeri on tarkemmin sanottuna EDOT-johdannainen, jota tutkitaan sähkökemiassa sen omien hyvien elektrokemiallisten ominaisuuksien myötä. Sitä valmistetaan ProDOT-monomeerista, jolla on hyvät sähkökromaattiset ominaisuudet, korkea johtavuus ja sen muodostamalla pinnalla on

hyvä sähköaktiivisuus.<sup>13</sup> PProDOT-polymeerin ja EDOT-monomeerin rakenteet muistuttavat toisiansa, mutta ero on siinä, että EDOT:illa on kahden hiilen eteenisilta ja PProDOT:illa kolmen hiilen propeenisilta. PProDOT:in monomeeri ja polymeeri muodot ovat esitetty kuvassa 5.



Kuva 5. ProDOT-monomeerin ja PProDOT-polymeerin molekyyliarakenteet

Ero EDOT:tiin huomataan tarkemmin vasta esimerkiksi vertaillen värinmuutoksia. PProDOT-polymeerille on tyypillistä sen ominaiset violetin värin sävyt, ja sen muodostamia kalvoja läpäisevät hyvin vihreänsinisen sävyt. EDOT-johdannaisella PEDOT-polymeerilla on tyypillisempää havaita sinisen sävyjä värjättyinä ja värjäämättömänä ne ovat läpinäkyvämpiä tai haaleampia sävyjä värjättyyn verrattuna. PProDOT-polymeerin värinmuutokset on esitetty kuvassa 6.

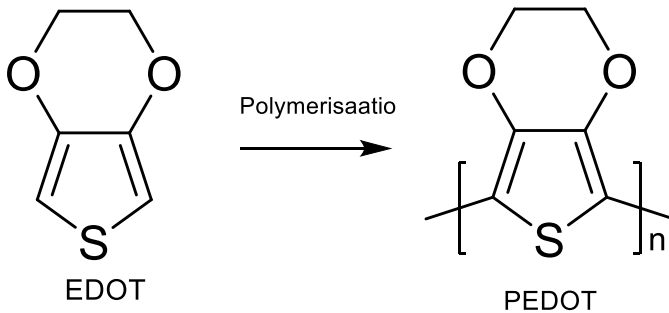


Kuva 6. PProDOT-polymeerin hapetus-pelkistysreaktio ja värinmuutos reaktioissa

#### 2.1.4 PEDOT ja sen johdannaiset

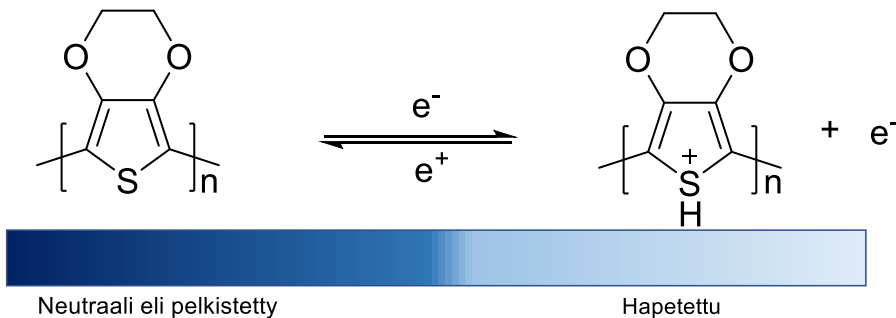
PEDOT-polymeerit ovat EDOT-polymeerin yksi johdannaisista, ja yleisesti yksi tutkituimmista johdepolymeereistä. PEDOT-polymeeriä syntetisoidaan vuosittain useita tonneja.<sup>11</sup> PEDOTin yksinkertainen synteesireaktio on esitetty kuvassa 7. PEDOT-polymeeriä saadaan muodostettua esimerkiksi sähkövirran avulla.<sup>14</sup> Sähkövirran avulla luodaan elektrolyyttiliuokseen EDOT-

monomeerin kationiradikaaleja, josta dimerisaation avulla saadaan vapaita radikaaleja. Dimerisaatio on prosessi, jossa kaksi molekyyliä, tässä tapauksessa EDOT-monomeeria muodostuvat dimeeriksi eli PEDOT-ketjuksi. Nämä vapaat kationiradikaalit liittyvät neutraaliin EDOT-monomeeriin, jota seuraa deprotonaatio. Tämä deprotonaatio eli vedyn siirto helpottaa seuraavaa dimeerin reagointia seuraavassa hapetusprosessissa eli PEDOT-ketjun kasvattamista pidemmäksi.<sup>14</sup>



Kuva 7. Yksinkertaistettu polymerisaatio PEDOTille

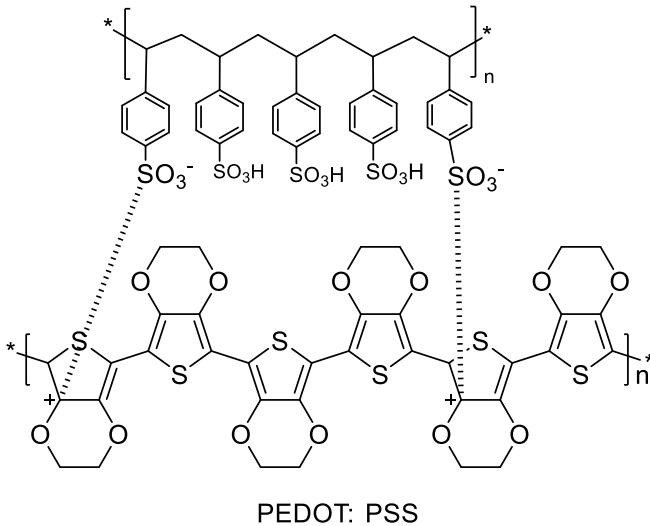
PEDOT-polymeerit esiintyvät yleensä laitteissa ja sovelluksissa sinisen sävyn värisinä, kun ne on värjätty eli pelkistetty ja läpinäkyvinä, kun ne eivät ole värjätty eli ne on hapetettu sähkövirran vaikutuksesta. Tätä on havainnollistettu kuvassa 8. Sillä on todettu olevan erinomainen sähkönjohtavuus, molekyyli on hyvin vakaa ja sillä on hyvä ionien johtavuus. PEDOT-polymeeri toimii myös monien muiden polymeerien pohjana sen erinomaisten ominaisuuksien myötä.<sup>15</sup>



Kuva 8. PEDOT:in hapetus-pelkistysreaktio ja värinmuutos reaktioissa

Poly(3,4-etyleenidioksitiofeeni) polystyreenisulfonaatti eli PEDOT: PSS on yksi esimerkki PEDOT-johdannaisista, jota on tutkittu EC-näytöissä johdepolymerinä. Polymeeri on komposiitti, jossa PEDOT toimii sähköä johtavana osana ja PSS toimii vastaionina varauksen tasapainoittajana ja se samalla parantaa vesiliukoisuutta sekä helpottaa PEDOTin käsittelyä. Polymeerin rakennetta on havainnollistettu kuvassa 9.<sup>16</sup>

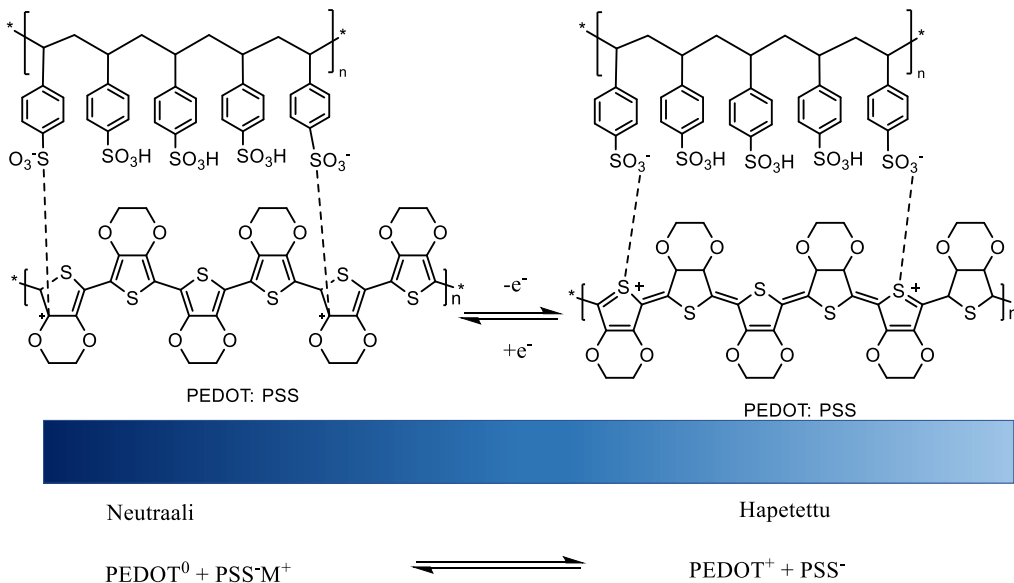
Polymeerillä on todettu olevan hyviä sähkökromaattisia ominaisuuksia, bioyhteensopivuutta, venyvyttä ja lämpöstabiilisuutta. Bioyhteensopivuus on erittäin potentiaalinen ominaisuus käytännön sovelluksissa kuten (bio)aurinkokennoissa.<sup>17</sup> Muutamia PEDOT-johdannaisia polymeerejä voitaisiin soveltaa enemmän biosovelluksiin, kuten PEDOT-COOH<sup>18,19</sup> ja PEDOT-MS<sup>20</sup>. Hyvä venyvyys mahdollistaa EC-näytön ja EC-materiaalin käyttämistä erinäisissä sovelluksissa, kuten sensoreissa ja päällä puettavissa laitteissa, kuten älykelloissa.



Kuva 9. PEDOT: PSS rakenne

Yksi suurimmista eduista PEDOT: PSS polymeerille on sen laajat sovelluskohtaiset edut, esimerkiksi painetuissa paperinäytöissä eli tarkemmin sanottuna matriisin perustavassa näytössä. Matriisinäyttöjä käsitellään tarkemmin luvussa 2.2.2, mutta näyttöjen toiminta perustuu yksinkertaisesti pikseleihin, sähköjohtoihin ja transistoreihin. Kyseisessä näytössä johdannainen voi toimia sähköjohtoina, jotka ohjaavat signaaleja, sekä vasta- että työelektrodina itse pikseleissä ja se voi toimia myös sähköä johtavana materiaalina transistoreissa.<sup>21</sup> Sitä on sovellettu myös aurinkokennoihin, joita käsitellään luvussa 2.2.4.<sup>17</sup>

Polymeerin hapetus-pelkistysreaktio on miltei samanlainen kuin PEDOTilla. Värimuutokset eivät juuri eroa toisistaan, mutta ominaisuudet ovat parantuneet. Polymeerin hapetus-pelkistysreaktio on esitetty kuvassa 10. Kuten PEDOTilla, reaktiossa PEDOT osa hapettuu ja pelkistyy, ja polymeerin lisätyt PSS vain parantaa ominaisuuksia, kuten polymeerin vesiliukoisuutta.



Kuva 10. PEDOT: PSS hapetus-pelkistysreaktio ja värinmuutos reaktioissa

## 2.2 Sähkökromiset näytöt ja niiden toimintaperiaatteet

Sähkökromiset näytöt ovat uusi potentiaalinen silmäystävällisempi vaihtoehto kaupallisessa käytössä oleville näytöille. Tällä hetkellä kaupallisessa käytössä olevista näytöistä suurin osa perustuu luminesenssi-ilmiöön. Näihin lukeutuvat LED-, ja OLED-näytöt. Näistä poiketen kolmas suosituin on LCD-näyttö, joka perustuu nestekiteisiin, joiden avulla käännetään polarisoitua valoa. LCD-näyttö on kuitenkin menettänyt jalansijaa markkinoilla LED- ja OLED-näytöille.<sup>22</sup> Näyttöjen tapauksessa ilmiössä on tarkemmin sanottuna kyse sähköluminesenssistä, jossa sähkökenttä vaikuttaa materiaaliin, joka täten emittoi valoa. Tämä emittoituva valo on näiden näyttöjen tapauksessa tyypillisesti haitallista sinistä valoa.

Suureksi ongelmaksi nykynäytöissä on todettu niistä syntyvä sininen valo, jota EC-näytöt eivät tuota. Helppolukuisuuden lisäksi EC-näyttöjä voidaan helposti muokata, skaalata ja taitella tarvittaviin muotoihin ja kokoihin, joten niillä on useita erilaisia käyttökohteita, jotka voisivat korvata nykyisessä käytössä olevat näytöt. EC-näytöiltä kuitenkin vaaditaan huomattava määrä erinäisiä muokattavissa olevia parametrejä, jotta ne olisivat yhtä kilpailukykyisiä ja toimivia nykyisten näyttöjen rinnalla. Näytöiltä halutaan kestävyyttä ja korkeaa elinikää. Näiden lisäksi hyvää vasteaikaa, optista muokkausta, kontrastisuhdetta ja että se värjäytyy tehokkaasti. Näytöiltä ja täten myös EC-näytöiltä siis vaaditaan paljon erilaisia ominaisuuksia, joista muutamia on saavutettu tuloksia tiofeenijohdannaisilla.<sup>4</sup>

Erilaiset sähköä johtavat substraatit sijoitetaan näytöissä yleensä aktiivisen materiaalin kerrokseen. Aktiivisen materiaalin kerrosta ei yleensä esitetä osana tyypillistä EC-laitteen rakennetta, joka on esitetty kuvassa 11. Aktiivinen kerros on yleensä integroitu osaksi sähkökromista kerrosta tai sähkökrominen kerros pinnoitetaan suoraan elektrodin pinnalle. Tämä riippuu siitä, minkälainen näyttö on kyseessä ja mikä sovelluskohde näytölle on suunniteltu.<sup>4</sup>

Tiofeenijohdannaiset ovat herättäneet suurta kiinnostusta mahdollisina aktiivisen materiaalin johdepolymeereinä EC-näytöissä, niiden lupaavien sähkökemiallisten ominaisuuksien myötä. Tiofeenijohdannaisten ja muiden orgaanisten EC-materiaalien käyttäminen EC-näyttöjen valmistamisessa aiheuttaa ongelmia koska ne vaativat monimutkaista ja tarkkaa käsittelyä esimerkiksi, kun niitä pinnoitetaan tai kuvioidaan elektrodille. Yleisesti ongelmana EC-materiaaleissa on, että ne eivät johda sähköä täydellisesti. Tämä ominaisuus rajoittaa elektronien siirtymistä. Ongelmaa voidaan välttää kuvioimalla esimerkiksi tiofeenijohdannaisia suoraan elektrodin pintaan. Kuvioimalla saavutetaan parempi ionien ja elektrodien siirtyminen, joka vaikuttaa samalla värinvaihtoon.<sup>21</sup>

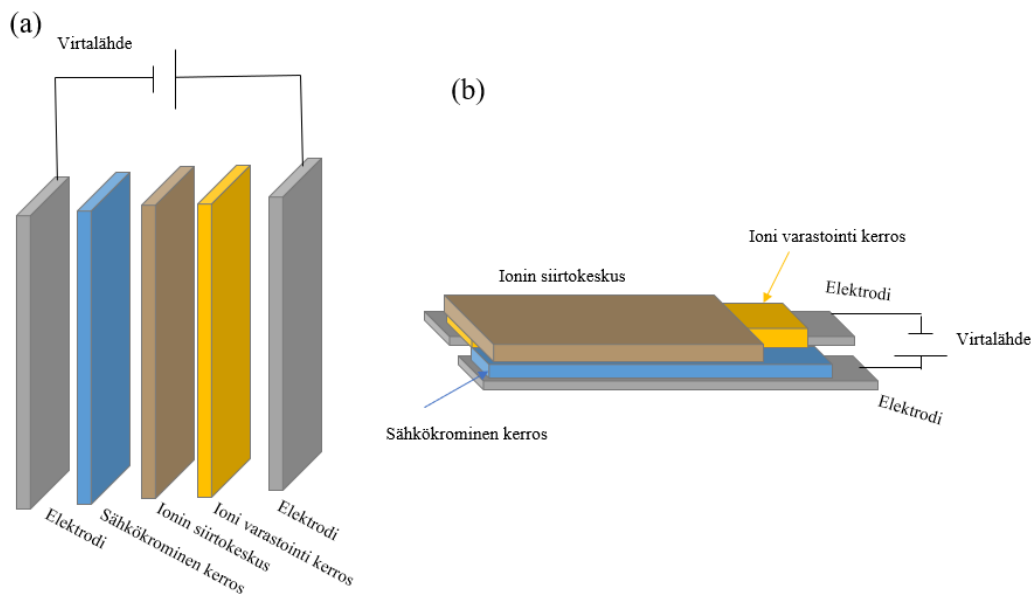
Tämän lisäksi niiden soveltaminen korkeassa lämpötilassa ja vaikeissa olosuhteissa on ongelmallista niiden heikon lämpöstabiilisuuden myötä.<sup>8</sup> Prototyyppejä EC-näytöistä on kuitenkin jo valmistettu. Yleisimmät prototyypit näytöille ovat segmentoitu- ja pikselinäyttö, sekä näiden lisäksi on esitetty monia näiden variaatioita, kuten monivärinen näyttö. Näyttöjen pääpiirteet on koottu taulukkoon 1, ja yksityiskohtaisempi EC-näyttöjen tarkastelu tämän jälkeen.

Taulukko 1. Näyttöjen pääpiirteet ja vertailu toisiinsa nähden

| Näyttötyyppi            | Segmentoitu   | Pikselöity  | Monivärinen  |
|-------------------------|---|---|--|
| <b>Polymeeri(t)</b>     | PEDOT <sup>a</sup>  | PEDOT: PSS, PProDOT <sup>a</sup>  | PANI <sup>8 a</sup>  |
| <b>Toimintaperiaate</b> | EC-laite on jaettu eri alueisiin, joka alueella eri EC-materiaali. Värinmuutos alueella jännitteen avulla. <sup>4</sup> | EC-laite on jaettu eri alueella eri EC-materiaali. Värinmuutos alueella jännitteen avulla. <sup>4</sup> | Käytetään tiettyjä jännitteitä eri alueilla. Monikerroskalvon paksuus ja koostumus vaikuttavat värinvaihdon nopeuteen. |

|                    |   |  |                              |                                       |
|--------------------|---|--|------------------------------|---------------------------------------|
| <b>Sovellukset</b> | Etiketit, digitaaliset kellot   | Puhelimen häilytyssovellukset  | näyttöissä,                  | Sähköiset paperit, moniväriset näytöt |
| <b>Edut</b>        | Nopea vasteaika   | Kyky tuottaa värikkäitä kuvia ei-emissiiivisesti.  | Monivärisuus ja monisävyinen |                                       |
| <b>Haitat</b>      | Informaation rajoitus: Kykenee näyttämään vain kiinteitä kuvioita tai merkkejä. | Kuvalla usein ristikkäisviestintäongelmia, vaikuttavat täten kuvan tarkkuuteen. <sup>4</sup> | ja                           | Hidas värjäytyvyys                    |

<sup>a</sup> Tiofeenijohdannaisia voidaan potentiaalisesti soveltaa jokaiseen näyttötyyppiin, tutkimus on kuitenkin vielä alkuvaiheessa. Tämän vuoksi taulukossa on esitetty näyttöihin esiintyvää tutkimusta myös tehokkaammin johtavasta PANI-polymeeristä vertailun yksinkertaistamiseksi.



Kuva 11. Tavallisesti käytetyn sähkökromisen laitteen rakenne a) kerrostettuna ja b) sivusuunnasta, jossa on viisi toiminnallista kerrosta, mukaan lukien kaksi elektrodia, ionin siirtokeskus, ioninvarastointi keskus ja sähkökrominen keskus. ”Kuva on kopioitu avoimen julkaisun artikkelista, jonka on julkaissut American Chemical Society Chemical Reviewsin puolesta, ja jota voidaan jatkokäyttää ja muokata Creative Commons Attribution License 4.0 -lisenssillä (CC-BY) (4).”

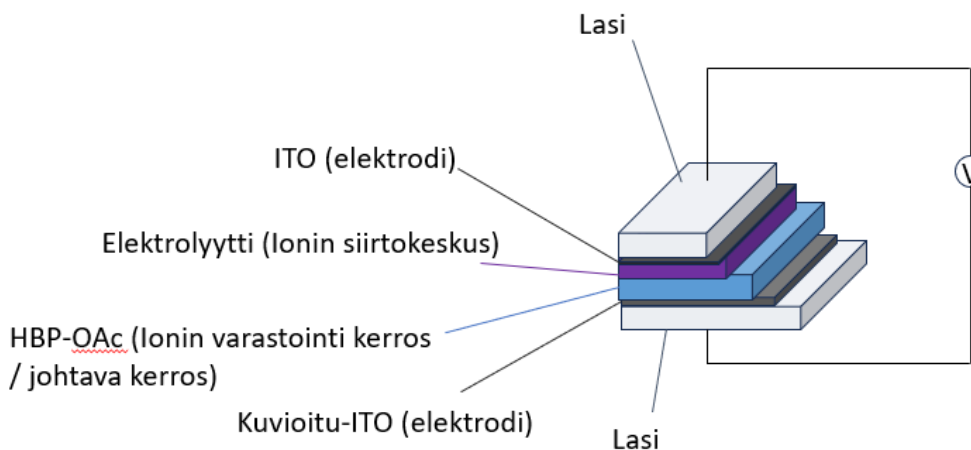
Sähkökromisen laitteen elektrodi on yleensä indiumtinaoksidi eli ITO-lasi, johon saatetaan kuvioda käytettävä substraatti suoraan pintaan. Aktiivinen kerros on osana sähkökromista kerrosta, johon polymeerit on sijoitettu. Sähkökrominen kerros saatetaan kuitenkin kuvioda suoraan elektrodille. Ionin siirtokeskus kerros on tarkemmin ottaen sähkökemiallisessa elektrolyytin kerros eli sähköä johtava ionisoituva aine. Viimeinen erikseen mainittu kerros laitteessa eli ionin varastointikerros varastoi

ioneja, joita sähkökrominen kerros tarvitsee väri­vaihdossa. Kerroksen tehtävänä on siis varastoida ioneja niiden purkautuessa ja varautuessa hapetus-pelkistysreaktioissa.<sup>8</sup>

### 2.2.1 Segmentoitu näyttö

Segmentoiduissa näyttöissä informaation näyttäminen toteutetaan jakamalla kalvoksi muodostettu näyttö omiin alueihin eli lohkoihin. Se on suhteellisen yksinkertainen näyttö, jonka pääkäyttökohde on näyttää etukäteen määritettyä grafiikkaa, kuten numeroita tai kirjaimia.<sup>23</sup> Tärkeintä näyttöjen valmistamisessa ja niiden toiminnassa on EC-mallikuvioiden kuten numeroiden tekeminen. Segmentoidun näytön mallinnusta on havainnollistettu kuvassa 12.

Segmentoidussa näyttössä käytetään yleensä pisteestä pisteeseen -liitäntää, joka perustuu elektrodijohdon ja näyttöyksikön väliseen yksi yhteen -liitäntää<sup>4</sup>. Tämä periaate tarkoittaa, että näyttössä jokaista segmenttiä eli lohkoa tai pikseliä kontrolloidaan sille tarkoitetulla omalla elektrodilla, eli näyttö on lohkottu, siten että joka lohkolla on oma elektrodi, joka kontrolloi tätä lohkoa. Etuna kontrolloida jokaista pikseliä tai lohkoa omalla elektrodilla on, että se parantaa vasteaikaa näytöllä ja näytön kuvanlaatu paranee.



Kuva 12. Mallinnus segmentoidun näytön kerroksista, jossa sähkökrominen kerros on integroitu osaksi elektrodin pintaa.”Kuva on kopioitu avoimen julkaisun artikkelista, jonka on julkaissut American Chemical Society Chemical Reviewsin puolesta, ja jota voidaan jatkolevittää ja muokata Creative Commons Attribution License 4.0 -lisenssillä (CC-BY) (4).”

Segmentoitujen näyttöjen tutkimus keskittyykin enimmäkseen erinäisiin kuviointi ja valmistustapoihin. Näyttöjä voidaan valmistaa erilaisilla tavoilla esimerkiksi mustesuihkulla, malliavusteisella menetelmällä ja fotolitografialla. Menetelmillä on omia etuja, joiden avulla voidaan

saavuttaa erilaisia ominaisuuksia kuten korkeata resoluutiota. Näistä menetelmistä etenkin mustesuihku menetelmä on erityisen suosittu. Siinä ruiskutetaan mustepisaroihin digitaalisella piirillä ohjatusta ruiskusta substraatille haluttujen kuvioiden muodostamiseksi.<sup>4</sup>

Segmentoitua näyttöä on sovellettu myös kellona, liittämällä siihen printattu piirilevy. Tämän avulla segmentit eli lohkot eivät tarvitse jatkuvaa virran syöttöä, joten se kykeni ylittämään 100 000 syklin määrän.<sup>24</sup> Kelloissa segmentoidut näytöt ja hidat vasteaika eivät ole haitaksi, jos kelloissa ei näytetä sekunteja. Kyseinen näyttö kykeni vaihtamaan informaatiota viidessä sekunnissa, joka ei ole rajoitus kellosovelluksissa. Tässä kuitenkin pitää ottaa huomioon, että kun kellossa saavutetaan uusi minuutti, ensimmäiset viisi sekuntia olisivat jäljessä ja näytettävä numero ei olisi täysin tarkka. Kellon stabiilisuutta saatiin parannettua hidastamalla vasteaika, joten kellojen optimoinnissa on vielä tehtävää.<sup>24</sup>

## 2.2.2 Pikselöity näyttö

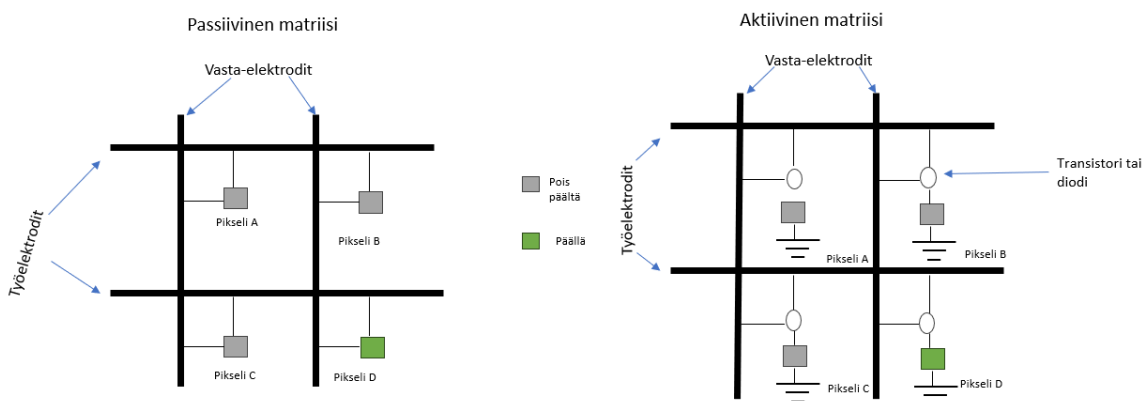
Pikselöidyt näytöt, jotka ovat tarkemmin sanottuna matriisinäyttöjä hyödyntävät samaa teknologiaa kuin nykyiset kaupallisessa käytössä esiintyvät näytöt. Ne käyttävät joko passiivisen tai aktiivisen matriisin teknologiaa, joiden yksinkertaiset rakenteet on esitetty kuvassa 13. Passiivisen ja aktiivisen pikselinäytön eroja on vertailtu taulukossa 2.

Taulukko 2. Aktiivisen ja passiivisen pikselinäytön kokoamataulukko niiden vertailemiseksi keskenään, lähteen [23] mukaan muotoiltuna<sup>23</sup>

| Näyttö                  | Aktiivinen  | Passiivinen  |
|-------------------------|---|--|
| <b>Toimintaperiaate</b> | Jokaista pikseliä kontrolloidaan omalla transistorilla. Transistoriin kytketään jännite, joka lataa pikselin seuraavaan sykliin asti. | Ohuiden johtojen (elektrodien) muodostama verkko ohjaa jokaista pikseliä.  |
| <b>Rakenne</b>          | Jokaisella pikselillä oma transistori. Transistorit ja pikselien kondensaattorit muodostavat verkoston.                               | Riveille (engl. <i>rows</i> ) m-määrä johtoja ja sarakkeille (engl. <i>grid</i> ) n-määrä johtoja. Ohjauslinjoja yhteensä (m + n). |
| <b>Edut</b>             | Ylivoimainen kuvan laatu  | Edullinen,   |

|                    |  |   |
|--------------------|--|---|
|                    | Nopeat vasteajat<br>Paremmat katselukulmat | Pienempi virrankulutus,<br>Soveltuu perussovelluksiin   |
| <b>Haitat</b>      | Korkeammat kustannukset<br>Virrankulutus   | Hitaampi vasteaika,<br>Rajatut katselukulmat (laatu heikkenee, jos ei katsota suoraan)<br>Matalampi kontrasti (esimerkiksi musta näkyy enemmän harmaansävynä) |
| <b>Sovellukset</b> | Näytöt, älypuhelimet tabletit,<br>TV:t     | Laskimet, herätyskellot   |

Pääajatuksena näytössä on käynnistää ja sammuttaa pikseleitä, jotka tuottavat esimerkiksi kuvia, symboleita ja merkkejä. Pikselit ovat siis pieniä pisteitä tai neliöitä, jotka tuottavat kuvaa näytölle. Näitä voidaan havaita silmin näytön koon kasvaessa isommaksi, mutta esimerkiksi puhelimen näyttö on niin pieni ja tiheään rakennettu, että niitä on miltei mahdoton havaita.



Kuva 13. Ruudukko mallinnus aktiivisen ja passiivisen matriiseista pikselinäytöissä. ”Kuva on kopioitu avoimen julkaisun artikkelista, jonka on julkaissut American Chemical Society Chemical Reviewsin puolesta, ja jota voidaan jatkolevittää ja muokata Creative Commons Attribution License 4.0 -lisenssillä (CC-BY) (4).”

Nämä pikselit on yleensä jaettu vielä alipikseleihin (engl. *sub-pixel*) EC-näytöissä, kuten myös muissa näytöissä. Tämä jako tehdään, jotta voidaan käyttää monia toissijaisia tai täysiä värejä käytössä olevan päävärin rinnalle. EC-materiaalien osalta monia värejä ja värinsävyjä on saavutettu erinäisten tutkimusten avulla käyttäen erinäisiä substraatteja, kuten aiemmin todettiin tiofeenijohdannaisten osalta. Värejä ja tehokkaita laitteita on siis luotu yksittäisille väreille, mutta

ongelmiksi on osoittautunut alipikselien keskinäinen häirintä toisiinsa nähden ja myös tarpeeksi tehokkaiden alipikselien tuotanto. Suurin ongelma tällä hetkellä EC-pikselinäytöissä on siis värien yhdistäminen isoksi kokonaisuudeksi.<sup>4</sup>

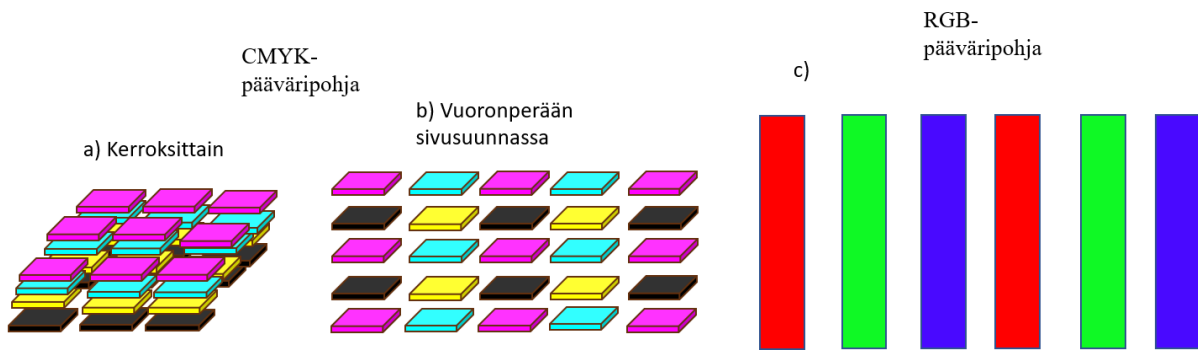
### 2.2.3 Monivärinen näyttö

Segmentoidut näytöt ja pikselinäytöt ovat yleisesti olleet tähän mennessä yksivärisiä näyttöjä, vaikka tietyillä tekniikoilla voidaan saavuttaa monivärisiä näyttöjä. Ongelmaksi usein on todettu värien sävyjen säätämisen rajoittuminen.<sup>8</sup> Pikselinäyttöjen osalta tutkimus on keskittynyt etenkin siihen, että käytetään alipikseleitä hyväksi. Käyttämällä erivärisiä alipikseleitä saavutettaisiin monivärisyyttä. Alipikselien ongelma on kuitenkin todettu, että alipikselit vuorovaikuttavat keskenään aiheuttaen ongelmia kuten väritarkkuuden heikentymistä.

Yleensä moniväriset näytöt koostuvat vähintään kahdesta sähkökromisesta kerroksesta ja yhdestä elektrolyytti kerroksesta eli ionin siirtokeskus kerroksesta. Monivärisyys saavutetaan ohjaamalla sähkövirtaa eri kerroksissa. Kuitenkin värivasteen nopeus riippuu monikerroksisen kalvon paksuudesta ja sen koostumuksesta.

Monivärisiä pikselinäyttöjä voidaan potentiaalisesti valmistaa useilla eri tavoilla. Kaksi uutta potentiaalista tapaa monivärisissä EC-näytöissä hyödyntäisi pikselien järjestämistä käyttäen CMYK-pääväri pohjaa (engl. *Cyan, Magenta, Yellow, key=black*). Ensimmäisessä tavassa pikseleitä järjestään vuoron perään sivusuunnassa siten, että käytetään kahta väriä kuten syaania ja magentaa. Toinen tapa on järjestää samanväriset pikselit vertikaalisti pinoon eli esimerkiksi syaani muodostaa oman kerroksen ja magenta oman. Näistä mainituista tavoista ensimmäinen tapa on suositumpi ja eniten käytetty järjestettävässä pikseleitä.

Näissä valmistustavoissa pääväritilana käytettäisiin näytöissä esiintyvistä pääväritilasta poikkeavaa CMYK-pohjaa. CMYK-pääväri pohjaa hyödynnetään yleisesti kuvien ja dokumenttien tulostuksessa sen rajoitusten myötä. Nykynäytöt hyödyntävät RGB-päävärejä (engl. *Red, Green, Blue*). RGB-pohja on näyttöjen normaali, sillä se tuottaa enemmän värejä ja sillä saadaan tuotettua tarkempaa tietoa. Nämä pääväri pohjat on esitetty kuvassa 15.



Kuva 14. CMYK- ja RGB-pääväripohjat. a) CMYK-pohja kerroksittain<sup>4</sup>, b) sivusuunnassa, c) Yleinen RGB-päävärien järjestys. ”Kuvat a) ja b) on kopioitu avoimen julkaisun artikkelista, jonka on julkaissut American Chemical Society Chemical Reviewsin puolesta, ja jota voidaan jatkolevittää ja muokata Creative Commons Attribution License 4.0 -lisenssillä (CC-BY) (4).”

EC-näytöissä CMYK-pohja on sopiva lähestymistapa, sillä niiden tyypilliset absorptiomoodit eli substraktiiviset väritilat vastaavat paremmin syaanin, magentan, keltaisen ja mustan päävärien perustuvien alipikselien käyttämistä. Substraktiivisessa väritilassa väri syntyy valon absorptiosta muodostaen mustaa, joka on vastakohta RGB:lle, jossa valot yhdistyvät valkoiseksi. EC-materiaalit absorboivat tiettyä aallonpituutta, ja loput valosta pääsee läpi muodostaen halutun värin.<sup>4</sup>

#### 2.2.4 Soveltaminen (bio)aurinkokennoihin

EC-näytöissä esiintyviä polymeerejä on sovellettu myös aurinkokennoihin, niiden erinomaisten ominaisuuksien myötä.<sup>17</sup> Tämän lisäksi itse EC-näyttöjen toimintaperiaatteiden hyödyntämistä aurinkokennoissa on tutkittu<sup>25</sup> ja niitä on myös yhdistetty keskenään, muodostaen esimerkiksi aurinkokennotehosteisen EC-laitteen.<sup>26</sup> Aurinkokennotehosteissa EC-laitteessa hyödynnettiin orgaanista johdepolymeeriä viologeenia, jolla on todettu olevan erinomaisia ominaisuuksia.<sup>26</sup>

PEDOT: PSS-polymeerin on todettu olevan parhaiten käytännön sovelluksissa sovellettavissa oleva sähköä johtava polymeeri, sen erinomaisten ominaisuuksien myötä.<sup>17</sup> Polymeeri muodostaa hyviä kalvoja, aikaisemmin todetut korkea sähkönjohtavuus ja venyvyys, se on stabiili ilmassa ja näkyvän valon alueella, sillä voidaan saavuttaa korkea läpinäkyvyttä näkyvän valon alueella.<sup>17</sup>

Polymeeriä voidaankin soveltaa myös perovskiitti aurinkokennoihin, jossa polymeerin rooli olisi toimia reiän kuljetuskerroksessa eli HTL:ssa (engl. *Hole transport layer HTL*) tai elektrodina. Kun polymeeriä käytetään elektrodina, se korvaisi aurinkokennossa Indiumtinaoksidi-elektrodin eli ITO-elektrodin tai fluori seostetun tinaoksidin eli FTO-elektrodin, jotka ovat yleisessä käytössä olevia

elektrodeja. Kyseiset elektrodi vaihtoehdot ovat kalliita ja jäykkiä<sup>17</sup>, joten PEDOT: PSS-polymeerin avulla saadaan halvempia ja joustavampia elektrodi vaihtoehtoja aurinkokennoille.

Aurinkokennoissa on huomattu, että myös HTL vaikuttaa sen ominaisuuksiin. Tämän takia PEDOT: PSS-polymeerin erinomaisten ominaisuuksien myötä sitä on tutkittu aurinkokennoissa. Tutkimuksissa on huomattu, että polymeerin kalvon ominaisuuksia voidaan parantaa jälkikäsittelyllä.<sup>17</sup> Polymeeriä on pyritty parantamaan erilaisin tavoin, joista neljä yleisintä ovat jälkikäsittely, seostaminen (engl. *doping*), komposiitti ja kaksikerroksisuus.<sup>17</sup>

### 3 Tulevaisuuden näkymät

Ensimmäinen yksiväristen näyttöjen prototyyppi julkaistiin 1970-luvulla. Kyseinen prototyyppi perustui toisten johdepolymeerien, viologeenien käyttämiseen. Kyseisellä näytöllä todettiin korkea kontrastisuhde, ja nämä lupaavat tulokset aiheuttivat maailmanlaajuista kiinnostusta. Nykyiset prototyypit ovat erittäin lupaavia ja tutkimuksia liittyen sähkökromismiin julkaistaan vuosittain satoja.<sup>4</sup> Näyttöjä on saatu jo kaupalliseen käyttöön, kuitenkin vain vähäisissä määrissä, kuten sähköisten hintalappujen ja joustavien sähköisten paperien muodossa. Nämä hyödyntävät EC-materiaaleissa esiintyvää muistijälkeä, joka on ilmiö missä EC-näytöt säilyttävät värjätyn tilan tietyn ajan ilman jatkuvaa uutta virransyöttöä.<sup>4</sup>

Vaikka monivärisiä EC-näyttöjä voidaan rakentaa yhden kalvon avulla vaihtelemalla kalvossa esiintyviä materiaaleja eli johdepolymeerejä, yksikalvoisen näytön ongelmaksi jää värin säätämisen rajoittuminen näihin tiettyihin värisävyihin, joita polymeerit tuottavat.<sup>8</sup> Monivärisiä näyttöjä on kuitenkin mahdollista tehdä esimerkiksi hyödyntämällä CMYK-väripohjaa. Monivärisyyteen on olemassa mahdollisia ratkaisuja, mutta prototyypeissä esiintyy kuitenkin muutamia ongelmia. Nämä erinäiset ongelmat jakaantuvat EC-näytöissä yleensä neljään päätyyppiin<sup>4</sup>.

Näyttöjen ensimmäisenä suurena ongelmana on todettu olevan niiden käsittely ja valmistaminen. Pienetkin muutokset esimerkiksi lämpötilassa, ympäristössä tai elektrodeissa voi tehdä muutoksia molekyylien olotilaan ja materiaalien suorituskykyyn. Ongelmaksi tulee myös se, että suurin osa tutkimuksesta on suoritettu laboratoriossa ja laboratorioympäristössä, joten näyttöjen ja materiaalien käsittely teollisessa näkökulmassa tuottaa vielä omia haasteita.<sup>4</sup>

Lämpötilojen pienetkin muutokset voivat aiheuttaa valmistusvaiheessa erinäisiä muutoksia materiaaleissa, mutta suuret lämpötila muutokset ovat valmistettujen näyttöjen ongelma. On siis myös niiden materiaaleissa todettu olevan ongelmia. Yleisesti materiaaleissa esiintyy ongelmana, että ympäristö vaikuttaa niiden mikro- ja makroskooppisiin ominaisuuksiin. Myös esimerkiksi tiofeenijohdannaisien materiaalien osalta on, että niillä on huono lämpöstabiilisuus. Tämä tarkoittaa sitä, että EC-näytöt, joissa käytetään tiofeenijohdannaisia polymeerejä eivät kestä ankaria olosuhteita ja ne eivät kestä korkeita lämpötiloja.<sup>4</sup>

Näyttöjen kolmantena haasteena onkin todettu myös niiden kestävyys, etenkin lämpötilojen suhteen ja myös niiden eliniässä. Esimerkiksi LCD-näytön elinikä on 30 000–60 000 tuntia, kun taas EC-

näytöt kestävät tuhansista sykleistä kymmeneen tuhansiin sykleihin. Tämä määrä riippuu kuinka pitkään yksi sykli kestää.<sup>4</sup>

Ongelmiin on kuitenkin myös mahdollisia ratkaisuja, vaikka niiden tutkiminen on vielä alkutekijöissä. EC-näyttöjen ja laitteiden valmistus on edelleen monimutkainen prosessi. Kehittämällä prosessista yksinkertaisen ja helposti toteutettavan olisi yksi mahdollinen ratkaisu, esimerkiksi tutkimilla ympäristötekijöiden vaikutusta pidemmälle. Näyttöjen ongelmia voidaan myös välttää, esimerkiksi hitaampi vasteaika ei välttämättä ole ongelma näytölle, jos se on ulkona oleva mainosnäyttö.<sup>4</sup> Näyttöjen rajallinen värintuotanto voidaan siis välttää.

EC-näyttöjen yksi ongelma on ollut värien tuotanto, sillä polymeereillä on vain tietyt värit ja värinsävyt, joita ne kykenevät tuottamaan. Yhdistämällä epäorgaanisia ja orgaanisia materiaaleja voidaan välttää tämä ongelma, etenkin pikselinäyttöjen osalta. Tutkielmassa mainittiin aiemmin, kuinka sekoittamalla polymeerejä keskenään saavutettiin mustanvärin sävyjä. Hyödyntämällä komposiittimateriaaleja voidaan saavuttaa monivärisyyttä.

EC-näyttöjen tulevaisuus näyttää erittäin hyvältä ja ne voivatkin nousta nykyisessä käytössä olevien näyttöjen rinnalle uudeksi vaihtoehdoksi. Niissä esiintyvien ongelmien myötä tämä saattaa kuitenkin olla vielä kymmenien vuosien ja useiden tutkimuksien takana. Näyttöjen alhainen energiankulutus ja kustannus sekä niiden prototyypeistä saadut lupaavat tulokset ja niiden lupaavat sovellukset ovat syitä miksi niitä pyritään kehittämään pidemmälle. Tulevaisuudessa läpinäkyvät näytöt, erilaiset puettavat elektroniikat, visualisoidut energiavarastot, elektroniset paperit<sup>4</sup> ja perovskiitti aurinkokennot ovat näyttöjen päätutkimuskohteita.

## 4 Yhteenveto

Sähkökromiset materiaalit ovat rohkaisseet monia tutkijoita ja ilmiöllä on edelleen isoa kiinnostusta. Vuosittain julkaistavien artikkelien ja tutkimuksien määrä kasvaa ja lupaavia tuloksia ollaan saavutettu. Tiofeenijohdannaiset ovat erittäin lupaavia sähköä johtavia polymeerejä ja etenkin PEDOT: PSS-polymeeriä voidaan soveltaa erittäin laajasti erilaisiin sovelluksiin, kuten EC-näyttöihin, älyikkunoihin ja myös aurinkokennoihin joko suoraan elektrodimateriaalina tai HTL:nä.<sup>17</sup>

Vaikka tutkielmassa keskityttiin vain tiofeenijohdannaisiin, niin tutkimusta tehdään myös muissa orgaanisen materiaalin luokan polymeereissä, kuten viologeeneissa ja PANI-polymeereissä. Myös niiden avulla ollaan saavutettu erinomaisia tuloksia esimerkiksi yhdistämällä viologeenien avulla rakennettu EC-laitteisto aurinkokennon kanssa.

Näyttöprototyyppejä on monia, mutta kolme isointa prototyyppiä ovat selvästi segmentoitu näyttö, pikselöity näyttö ja niiden teknologiaa hyödyntäen muodostettava monivärinen näyttö. Segmentoitu näyttö perustui eri lohkojen värjäämiseen, pikselöity näyttö perustui pikselien ja yleensä myös alipikselien käyttämiseen ja monivärinen näyttö hyödynsi eri polymeerien sekoittamista ja käyttämistä keskenään monivärisyyden saavuttamiseksi.

Näyttöjä voidaan potentiaalisesti yhdistää aurinkokennojen kanssa. Aurinkokenno tehosteinen EC-näyttö ei ole poissuljettu vaihtoehto ja täten saataisiin näyttöjen energiankulutus miltei nolnaan. Tämän tyyppiset laitteistot olisivat myös ympäristöystävällisiä. Monet EC-materiaalit ovat hyvin biohajoavia etenkin PEDOT: PSS<sup>27</sup>. Polymeerillä on todettu useaan otteeseen olevan erinomaisia ominaisuuksia ja se on myös yksi tutkituimmista PEDOT-johdannaisista.

EC-näytöillä on vielä monia ongelmia ratkaisematta, mutta erilaisia ratkaisuja kehitellään. Ongelmia voidaan myös välttää esimerkiksi sijoittamalla EC-näytöt sen tyyppisiin sovelluksiin, joissa kyseisistä ongelmista, kuten vasteajan hitaudesta tai hitaasta värjäytyvyydestä ei koidu haittaa, kuten ulkona olevissa mainostauluissa. Massatuotanto on vielä kaukana, etenkin tiofeenijohdannaisten EC-näyttöjen osalta. Valmistetuissa prototyypeissä esiintyy ongelmia, joten tutkimuksen keskittyminen uusiin vaihtoehtoihin voisi olla ajankohtaista.

## Lähteet

1. Smart Glass World. WHAT IS ELECTROCHROMISM? 1–1  
<https://www.smartglassworld.net/what-is-electrochromism> (2023). Viitattu (26.11.2024)
2. Feng, F., Guo, S., Ma, D. & Wang, J. An overview of electrochromic devices with electrolytes containing viologens. *Solar Energy Materials and Solar Cells* vol. **254** Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2023.112270> (2023).
3. Tarver, J. & Yoo, J. E. **4.14** *Organic Electronic Devices with Water-Dispersible Conducting Polymers*. doi:10.1016/B978-0-12-374396-1.00136-7.
4. Gu, C., Jia, A. B., Zhang, Y. M. & Zhang, S. X. A. Emerging Electrochromic Materials and Devices for Future Displays. *Chemical Reviews* vol. **122** 14679–14721 Preprint at <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c01055> (2022).
5. Mortimer, R. J. Electrochromic materials. *Annu Rev Mater Res* **41**, 241–268 (2011).
6. Barbarella, G., Zangoli, M. & Di Maria, F. Synthesis and Applications of Thiophene Derivatives as Organic Materials. *Adv Heterocycl Chem* **123**, 105–167 (2017).
7. Oftadeh, M., Naseh, S. & Hamadani, M. Electronic properties and dipole polarizability of thiophene and thiophenol derivatives via density functional theory. *Comput Theor Chem* **966**, 20–25 (2011).
8. Wang, Z. *et al.* Recent Advance in Electrochromic Materials and Devices for Display Applications. *ChemPlusChem* vol. 89 Preprint at <https://doi.org/10.1002/cplu.202300770> (2024).
9. Kim, Y., Kim, Y., Kim, S. & Kim, E. Electrochromic diffraction from nanopatterned poly(3-hexylthiophene). *ACS Nano* **4**, 5277–5284 (2010).
10. Bai, Y. *et al.* Bidirectional Voltage Regulation for Integrated Photovoltachromic Device Based on P3HT-Electrochromic Unit and Perovskite/Organic Tandem Solar Cells. *Small* (2024) doi:10.1002/sml.202402903.
11. Von Kieseritzky, F., Allared, F., Dahlstedt, E. & Hellberg, J. Simple one-step synthesis of 3,4-dimethoxythiophene and its conversion into 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT). *Tetrahedron Lett* **45**, 6049–6050 (2004).
12. Cansu Ergun, E. G. & Akbayrak, M. Hunting black color via absorption engineering: EDOT and thiophene-benzothiadiazole based black-to-transmissive copolymer and its electrochromic device application. *Polymer (Guildf)* **264**, (2023).
13. Sigma Aldrich. 3,4-Propylenedioxythiophene.  
<https://www.sigmaaldrich.com/FI/en/product/aldrich/660485> (2024). (Viitattu 26.11.2024)
14. Nie, S., Li, Z., Yao, Y. & Jin, Y. Progress in Synthesis of Conductive Polymer Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene). *Frontiers in Chemistry* vol. 9 Preprint at <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.803509> (2021).

15. Sigma-Aldrich. PEDOT Product ID: 675288.  
<https://www.sigmaaldrich.com/FI/en/product/aldrich/675288>. Viitattu (3.12.2024)
16. Kayser, L. V. & Lipomi, D. J. Stretchable Conductive Polymers and Composites Based on PEDOT and PEDOT:PSS. *Advanced Materials* vol. 31 Preprint at <https://doi.org/10.1002/adma.201806133> (2019).
17. Xia, Y. & Dai, S. Review on applications of PEDOTs and PEDOT:PSS in perovskite solar cells. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* vol. 32 12746–12757 Preprint at <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03473-w> (2021).
18. Meng, L., Turner, A. P. F. & Mak, W. C. Tunable 3D nanofibrous and bio-functionalised PEDOT network explored as a conducting polymer-based biosensor. *Biosens Bioelectron* **159**, (2020).
19. Meng, L., Turner, A. P. F. & Mak, W. C. Modulating Electrode Kinetics for Discrimination of Dopamine by a PEDOT:COOH Interface Doped with Negatively Charged Tricarboxylate. *ACS Appl Mater Interfaces* **11**, 34497–34506 (2019).
20. Liu, Y., Turner, A. P. F., Zhao, M. & Mak, W. C. Processable enzyme-hybrid conductive polymer composites for electrochemical biosensing. *Biosens Bioelectron* **100**, 374–381 (2018).
21. Kawahara, J., Ersman, P. A., Engquist, I. & Berggren, M. Improving the color switch contrast in PEDOT:PSS-based electrochromic displays. *Org Electron* **13**, 469–474 (2012).
22. TechTarget Contributor. LCD (Liquid Crystal Display).  
<https://www.techtarget.com/whatis/definition/LCD-liquid-crystal-display> (2019). (Viitattu 3.12.2024)
23. NewHaven Staff. Newhaven display international blog Passive vs Active matrix - A Beginner's guide. (2024). (Viitattu 25.11.2024)
24. Remmele, J., Shen, D. E., Mustonen, T. & Fruehauf, N. High Performance and Long-Term Stability in Ambiently Fabricated Segmented Solid-State Polymer Electrochromic Displays. *ACS Appl Mater Interfaces* **7**, 12001–12008 (2015).
25. Huang, L. M. *et al.* Photovoltaic electrochromic device for solar cell module and self-powered smart glass applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **99**, 154–159 (2012).
26. Ling, H., Wu, J., Su, F., Tian, Y. & Liu, Y. J. Automatic light-adjusting electrochromic device powered by perovskite solar cell. *Nat Commun* **12**, (2021).
27. Pietsch, M. *et al.* Biodegradable inkjet-printed electrochromic display for sustainable short-lifecycle electronics. *J Mater Chem C Mater* **8**, 16716–16724 (2020).