



Effect of Doping State on Photoresponse Properties of Polypyrrole

Jongwan Choi[†]

Department of Chemistry and Life Science, Sahmyook University, 815, Hwarang-ro, Nowon-gu, Seoul 01795, Republic of Korea

(Received December 9, 2021, Revised December 16, 2021, Accepted December 20, 2021)

Abstract: Polypyrrole is an organic thermoelectric material which has been receiving extensive attention in recent years. Polypyrrole is applicable in various fields because its electrical properties are controllable by its doping concentration. In this study, the effects of the polypyrrole doping state on its photoresponse were investigated. The degree of doping was controlled by ammonia solution treatment. Then, the chemical structure as a function of the doping states was observed by Raman analysis. Moreover, the photocurrent and photovoltage characteristics for various doping states were measured by an asymmetrically irradiated light source. As the degree of doping increased, the electrical conductivity increased, which affected the photocurrent. Meanwhile, the photovoltage was related to the temperature gradient caused by light irradiation.

Keywords: polypyrrole, doping state, photothermoelectric, photoresponse

Introduction

최근 화석 연료에 의한 심각한 환경 오염과 탄소 중립 선언으로 새로운 에너지 소재 또는 변환기술 개발이 요구되고 있다. 열전 변환기술은 열전 소재를 이용하여 열에너지를 직접 전기에너지로 변환할 수 있어 세계적으로 많은 주목을 받고 있다.¹⁻³ 수년 동안 높은 성능과 안정성으로 무기물 기반의 열전 소재들이 개발되어 이를 이용한 제품이 상용화되고 있다. 하지만 무기 열전 소재는 고가의 원재료와 복잡한 제조 공정 등의 한계가 있어 간단한 공정과 다양한 모양의 웨어러블 및 플렉서블 소자에 응용 가능하다는 장점을 가지고 있는 폴리 아닐린(polyaniline), 폴리 피롤(polypyrrole), 그리고 폴리 티오펜(polythiophene) 등 전도성 고분자 기반의 유기 열전소재가 급속히 발전하고 있다.^{4,7} 전도성 고분자의 물리적, 전기적 특성은 도핑에 의한 양성자화 상태에 크게 영향을 받기 때문에 대부분의 연구자들은 주로 도펀트(dopant) 또는 다른 나노 물질과의 결합에 중점을 두고 연구하였다.⁵⁻⁸ 하지만 무기 열전 소재에 비해 비교적 전기전도도, 열전 계수가 낮고 열안정성이 충분하지 않아 이를 극복하기 위해 전도성 고분자의 도핑 상태의 미세 제어 등 다양한 시도를 하고 있다. 열전 소재에 빛이 흡수되었을 때 주변과 온도 차이를 일으킬 수 있는 핫 캐리어(hot carrier) 생성되고 이러한 광열 효과는 전위차를 발생시켜 광열전 특성을 나타나게 한다.^{10,11} 전도성 고분자는 넓은 광 흡수 영역대에서 비교적 높은 광 흡수 효율을 가지고 있고 있어 무기 열전 소재 비해 상당한 이점을 가지

고 있다.

본 연구에서 우리는 산성 매질에서 화학적 산화 중합법(chemical oxidation polymerization)을 이용하여 다양한 도핑 정도(degree of doping)로 제어된 폴리 피롤을 준비하여 광열전 특성을 분석하였다. 도핑 정도는 산 도핑된 폴리 피롤을 각기 다른 농도의 암모니아 용액으로 탈도핑(dedoping)하여 제어하였다. 탈도핑된 폴리 피롤의 광응답 특성은 비대칭으로 조사된 빛에 의해 발생하는 전류와 전압을 분석하여 확인하였다.

Experimental

본 실험에서 폴리피롤 합성 및 탈도핑을 위해 사용된 피롤(pyrrole, 98%) 암모늄 퍼설페이트(ammonium persulfate, APS, 98%), 암모니아 용액(ammonium hydroxide, 32%)은 Sigma Aldrich사에서 구매하여 정제없이 그대로 사용하였다. 실험에 사용된 증류수는 Milli-Q plus 정제 시스템으로 얻어진 18 MΩ·cm의 초순수 증류수를 사용하였다.

폴리 피롤의 합성은 일반적인 화학 산화 중합법을 이용하였다.¹² 0.7 mL의 pyrrole을 150 mL의 1.0 M HCl 용액에 혼합하고 0°C에서 10분간 교반 하였다. 다른 플라스크에 2.46 g의 APS를 350 mL의 1.0 M HCl 용액에 혼합하여 준비한 후 0°C에서 10분간 교반 하였다. APS 혼합 용액을 pyrrole 혼합 용액에 dropping funnel을 이용하여 천천히 첨가한 후 0°C에서 24시간 동안 교반 하였다. 반응 후 잔여물 제거를 위해 증류수와 에탄올, 1.0 M HCl 용액으로 여러 번 세척하고 진공 오븐에서 건조하였다. 탈도핑된 폴리 피롤을 얻기 위해 0.5 g

[†]Corresponding author E-mail: jchoi@syu.ac.kr

의 폴리 피롤을 30 mL의 각기 다른 농도의 암모니아 용액에 15 분간 교반하여 혼합한 후 증류수와 에탄올을 이용하여 세척하고 진공 오븐에서 건조하였다.

탈도핑된 폴리 피롤의 화학 구조 분석은 라만 분광기(i-Raman[®] Plus, BWTEK)를 이용하여 532 nm 파장에서 측정되었다. 전기적 특성은 4-탐침법을 이용하여 표면 저항(sheet resistance)을 측정하여 얻었다. 광전류와 광전압 특성은 20 mW 광도의 632.8 nm 레이저(He-Ne laser, Melles griot)를 조사하여 측정하였고 광도는 보정된 실리콘 포토다이오드(Newport, 2930-C)를 이용하여 확인하였다. 전류와 전압은 소스 측정장치(source meter, Keithley 2400)를 이용하여 프로브 스테이션에서 측정하였다. 열화상 카메라(Ti30, fluke)를 이용하여 빛에 의한 온도 변화를 측정하였다.

Results and Discussion

폴리 피롤의 도핑 정도에 따른 광 응답 특성을 연구하기 위해 다양한 산 도핑 농도의 폴리 피롤 샘플들을 준비하였다. Figure 1은 암모니아 용액을 이용한 탈도핑된 폴리 피롤의 합성 과정에 대한 개략도를 보여주고 있다. 폴리 피롤은 APS 산화제를 이용하여 산성 매질에서 피롤 단량체로부터 일반적인 화학적 산화 중합법을 이용하여 합성하였다. 폴리 피롤 샘플들은 각기 다른 농도의 염기성 암모니아 용액으로 15분동안 처리하여 폴리 피롤의 산 도핑 농도를 제어하였다. 이 과정에서 탈도핑에 이용되는 암모니아 용액의 농도에 따라 폴리 피롤 샘플들을 Ppy-Dx (x: 암모니아 용액의 농도)로 명명하였다. 완전히 탈도핑으로 인한 탈양성자화된 형태의 폴리 피롤은 7.2 M의 진한 암모니아 용액을 이용하여 준비하였다(Ppy-D7.2). 준비된 폴리 피롤은 박막 형태로 제조하여 3 mm × 12 mm로 자른 후 가운데가 비어 있는 플라스틱 기판 위에 걸쳐 놓아 열에너지가 기판으로 열분산되는 것을 최소화하여 전기적, 광 응답 특성들을 분석하였고, 이 결과는 Table 1에 정리하였다.

Figure 2와 같이 라만 분광법을 이용하여 폴리 피롤의 탈도핑에 의한 화학 구조적 변화를 확인하였다. 모든 폴리 피롤 샘플에서 볼 수 있는 1560 cm⁻¹ 라만 피크는 C=C 신축 진동에 나타내고 있다. 1360 cm⁻¹ 피크는 폴리 피롤의 탄소 5각링의 질소 치환에 의한 고리구조의 결합에 해당하는 피크와 산도

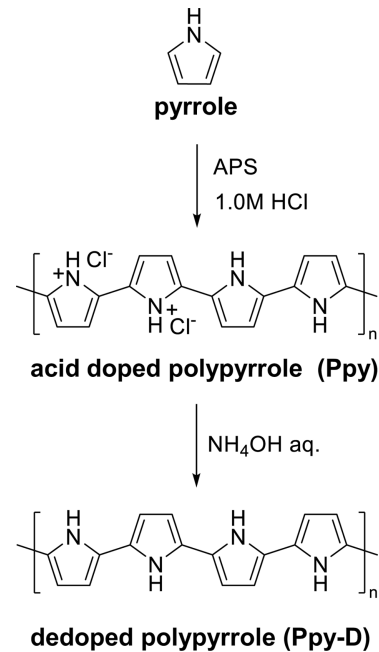


Figure 1. Preparation of polypyrrole dedoped with various concentrations of ammonia solution.

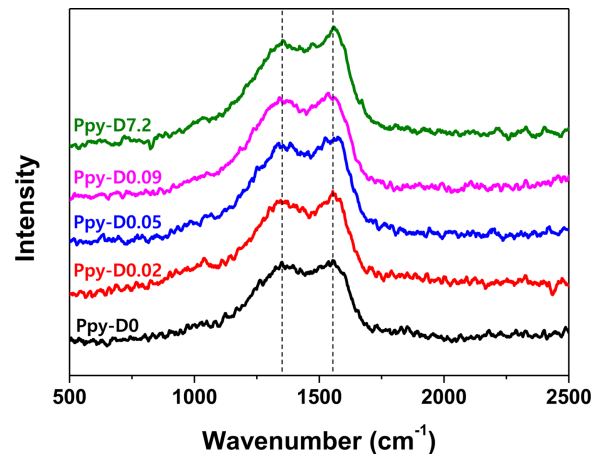


Figure 2. Raman spectra of the polypyrrole dedoped with various concentrations of ammonia solution.

핑에 의한 폴라론(polaron) 구조의 C-N⁺ 신축 진동에 해당하는 두 피크가 중첩되어 나타나고 있다. 1560 cm⁻¹ 피크에 대한 1360 cm⁻¹ 피크의 비율(I_{1360}/I_{1560} , Table 1)은 탈도핑하지 않은 Ppy-D0의 경우 0.976이고, 탈도핑을 위한 암모니아의 농

Table 1. Raman, Electrical, and Photoresponse Properties of Polypyrrole Dedoped with Various Concentrations of Ammonia Solution

Sample	Ammonia concentration [M]	Raman intensity ratio I_{1360}/I_{1560}	Sheet Resistance [Ω/sq]	Photocurrent [A]	Photovoltage [V]
Ppy-D0	0	0.976	$2.97 (\pm 2.56) \times 10^2$	$1.82 (\pm 0.31) \times 10^{-7}$	$2.98 (\pm 0.55) \times 10^{-5}$
Ppy-D0.02	0.02	0.961	$1.18 (\pm 0.07) \times 10^3$	$6.27 (\pm 0.75) \times 10^{-8}$	$4.66 (\pm 0.68) \times 10^{-5}$
Ppy-D0.05	0.05	0.938	$2.76 (\pm 0.22) \times 10^4$	$2.25 (\pm 0.40) \times 10^{-8}$	$2.79 (\pm 0.26) \times 10^{-4}$
Ppy-D0.09	0.09	0.910	$7.90 (\pm 0.55) \times 10^5$	$2.88 (\pm 0.42) \times 10^{-9}$	$4.87 (\pm 0.21) \times 10^{-4}$
Ppy-D7.2	7.2	0.867	$1.70 (\pm 0.53) \times 10^6$	$5.49 (\pm 0.79) \times 10^{-10}$	$5.91 (\pm 0.19) \times 10^{-4}$

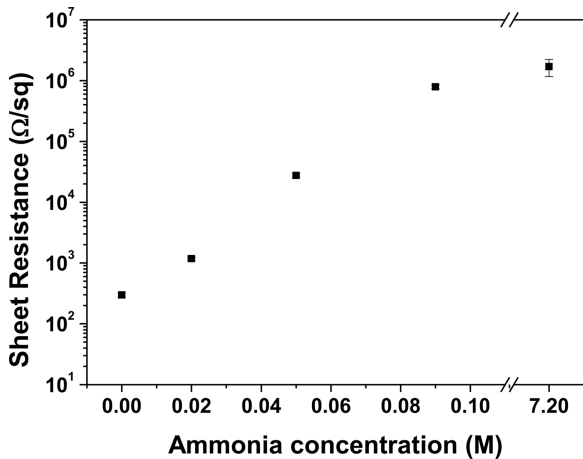


Figure 3. Sheet resistance of the polypyrrole dedoped with various concentrations of ammonia solution.

도가 높아질수록 I_{1360}/I_{1560} 는 점점 감소하는 경향을 보이고 있다. 이것은 암모니아의 농도가 높아질수록 폴리 피롤의 탈도핑 정도가 증가하여 C-N⁺ 신축 진동 피크가 감소한 것이다.^{5,13,14} 이 라만 분광 분석 결과는 암모니아의 농도에 따라 도핑 정도가 잘 제어되고 있음을 보여주고 있다.

Figure 3은 탈도핑된 폴리 피롤들의 전기적 특성을 보여주

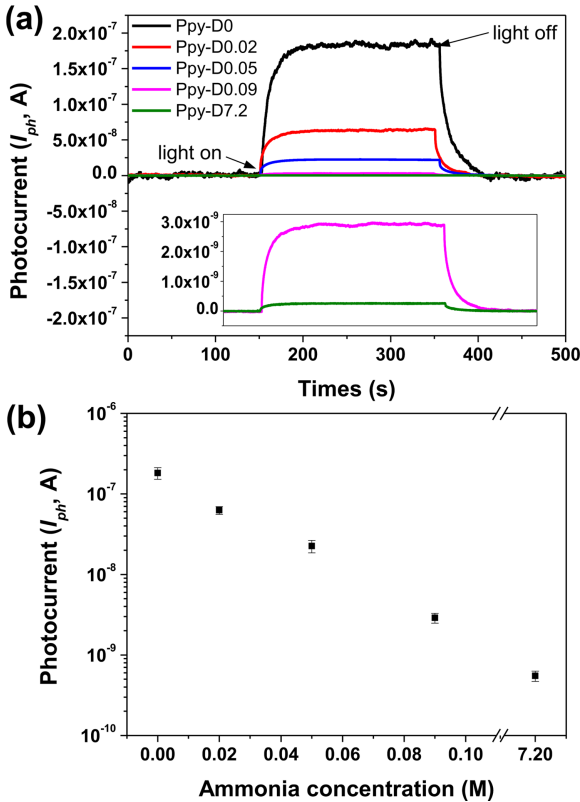


Figure 4. (a) Photocurrent of the polypyrrole dedoped with various concentrations of ammonia solution under light irradiation (inset: enlarged graph showing the photocurrent for Ppy-D0.09 and Ppy-D7.2) (b) as function of ammonia concentration.

고 있다. 탈도핑 과정 전의 산 도핑된 Ppy-D0는 가장 낮은 표면 저항을 보여주었고, 반면에 탈도핑된 폴리 피롤들은 표면 저항이 비교적 높게 측정되었다. 표면 저항은 산 도핑된 Ppy-D0의 297.3 Ω/sq에서 7.2 M 농도의 진한 암모니아 용액으로 탈도핑될 때 1.70×10^6 Ω/sq로 점차 증가하였다. 이러한 표면 저항의 증가, 즉, 전기전도도의 감소는 라만 분석에서 관찰된 전하 캐리어의 폴라론 상태 밀도의 감소에 의한 것으로서 직접적인 영향이 있다고 볼 수 있다.¹⁴ 결과적으로 도핑 상태의 변화는 다음과 같이 광 응답 특성에 영향을 줄 것으로 예상된다.

Figure 4은 탈도핑된 폴리 피롤들의 광전류 특성을 보여주고 있다. 폴리 피롤 샘플들의 광전류는 외부 바이어스 없이 632.8 nm 파장의 레이저를 양 끝에 연결된 전극 중 한 부분에 비대칭으로 조사된 상태에서 전류를 측정하여 얻었다. 광전류(I_{ph})는 빛이 있는 상태에서 측정된 전체 전류(I_{tot})에서 빛이 없을 때의 암전류(I_{dark})의 차이로 계산($I_{ph} = I_{tot} - I_{dark}$)하였다. 탈도핑된 폴리 피롤은 전기 전도도의 경향과 비슷하게 탈도핑 과정에서 이용된 암모니아의 농도가 높아질수록 감소하였다. 폴라론 구조를 갖는 산 도핑된 폴리 피롤 샘플 내에서 광전하를 효과적으로 전달하여 높은 광전도도를 나타내었다고 정리할 수 있다.

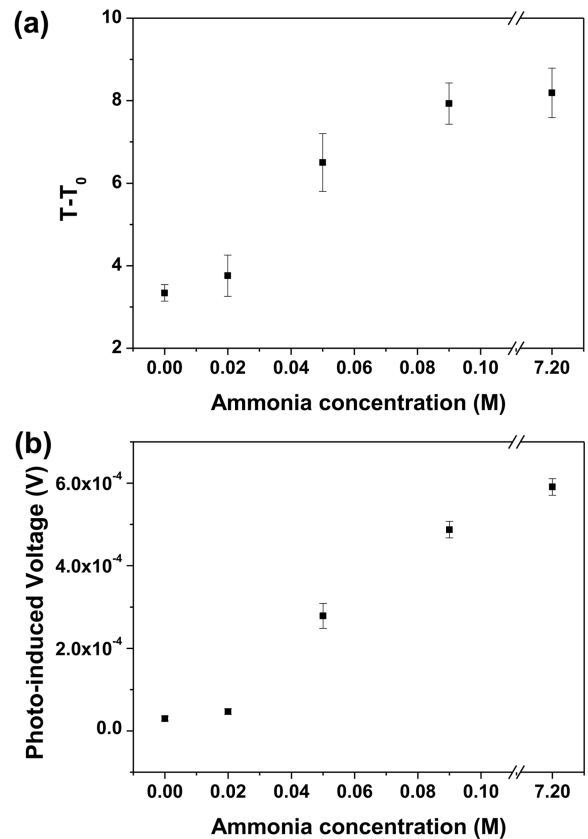


Figure 5. (a) Temperature difference and (b) photovoltage of the polypyrrole dedoped with various concentrations of ammonia solution under light irradiation.

Figure 5의 폴리 피롤 샘플의 빛에 의해 발생하는 전압 특성 또한 광전류와 동일한 방법으로 외부 바이어스 없이 비대칭으로 동일한 레이저를 조사하여 전압을 측정하여 얻었다. 이 때 열화상 카메라로 폴리 피롤 샘플의 온도 변화를 측정하여 빛이 조사된 곳에서 발생하는 국부적인 열 변화 특성을 같이 측정하였다. Figure 4의 광전류 특성과 Figure 5의 광전압 특성의 그래프를 비교해보면 광전압의 특성은 광전류의 특성과 다른 경향성을 보임을 확인할 수 있다. 탈도핑 정도가 증가할수록 온도 변화는 점차 증가하는 경향을 보였고 이에 따라 전압 특성도 증가하는 경향을 보였다. 이는 빛을 흡수한 국부 지역에서 열이 발생하게 되고 빛을 받지 않은 차가운 영역과의 온도차이가 발생하여 이에 따라 전위차가 발생하는 현상, 즉 광열전 현상에 의한 광전압 특성이 나타났다고 할 수 있다. 여기서 전기 저항이 낮은, 즉 전기전도도가 높은 폴리 피롤은 높은 전하 캐리어의 이동도에 따라 높은 광전류 특성을 보였지만, 그만큼 열 또한 발생되어 빛이 조사된 국부지역의 온도 변화가 상대적으로 작아지게 되고 이에 따라 광전압 특성이 낮게 측정된 것이라고 할 수 있다.

Conclusions

본 연구에서 폴리 피롤의 도핑 정도가 광 응답 특성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 라만 분광분석을 통하여 폴리 피롤이 암모니아의 농도에 따라 탈도핑 정도가 제어됨을 확인하였고, 광 응답 특성은 폴리 피롤에 비대칭적으로 조사된 광원을 이용하여 광전류와 광전압 특성을 측정하여 확인하였다. 탈도핑 정도가 증가함에 따라 전기전도도가 감소하였고 이는 광전류에 영향을 주어 감소하는 결과를 보였다. 광전압 특성은 빛에 의한 열 발생으로 빛을 받지 않는 부분과의 온도차이에 의한 전위차 발생, 즉 광열전 현상에 의한 결과라고 볼 수 있다. 탈도핑 정도가 증가함에 따라 광 전압 특성이 증가하는 경향을 보였고 이는 광전류와 다른 경향을 나타내었다. 이 관찰은 효율적인 전도성 고분자 기반의 광 응답 소자를 위해 도핑 상태를 고려하여 설계되어야 함을 시사한다. 이 연구를 통해 확인된 폴리 피롤의 광전류, 광전압 특성에 관한 정보는 광전자 응용 분야에 중요한 선행연구가 될 것이다.

Acknowledgements

이 조사 연구는 2020년 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원하는 연구과제(NRF-2020R1F1A1076752)로 수행되었기에 감사 드립니다.

References

1. Y. Liu, X. Lan, J. Xu, W. Zhou, C. Liu, C. Liu, P. Liu, M. Li, and F. Jiang, "Organic/Inorganic Hybrid Boosting Energy Harvesting Based on the Photothermoelectric Effect", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 43155 (2021).
2. Y. Wang, L. Yang, X. L. Shi, X. Shi, L. Chen, M. S. Dargusch, J. Zou, and Z. G. Chen, "Flexible thermoelectric materials and generators: challenges and innovations", *Adv. Mater.*, **31**, 1807916 (2019).
3. J. Li, X. Tang, H. Li, Y. Yan, and Q. Zhang, "Synthesis and thermoelectric properties of hydrochloric acid-doped polyaniline", *Synth. Met.*, **160**, 1153 (2010).
4. B. Kim, M. Han, and E. Kim, "Photothermally powered conductive films for absorber-free solar thermoelectric harvesting", *J. Mater. Chem. A*, **7**, 2066 (2019).
5. J. Choi, S. K. Jang, and F. S. Kim, "Effects of Doping States of Polyaniline Thin Films on Their Photo-Responsive Properties under Visible and Near-Infrared Irradiation", *Phys. Status Solidi A*, **215**, 1701019 (2018).
6. X. Tang, T. Liu, H. Li, D. Yang, L. Chen, and X. Tang, "Notably enhanced thermoelectric properties of lamellar polypyrrole by doping with β -naphthalene sulfonic acid", *RSC Adv.*, **7**, 20192 (2017).
7. Z. Fan and J. Ouyang, "Thermoelectric properties of PEDOT:PSS", *Adv. Electron. Mater.*, **5**, 1800769 (2019).
8. L. Wang, D. Wang, G. Zhu, J. Li, and F. Pan, "Thermoelectric properties of conducting polyaniline/graphite composites", *Mater. Lett.*, **65**, 1086 (2011).
9. Q. Wei, M. Mukaida, K. Kirihara, Y. Naitoh, and T. Ishida, "Recent progress on PEDOT-based thermoelectric materials", *Materials*, **8**, 732 (2015).
10. X. Zhang, B. C. Shiu, T.-T. Li, X. Liu, H.-T. Ren, Y. Wang, C.-W. Lou, and J.-H. Lin, "Photo-thermoelectric nanofiber film based on the synergy of conjugated polymer and light traps for the solar-energy harvesting of textile solar panel", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **232**, 111353 (2021).
11. T. DeBorde, L. Aspitarte, T. Sharf, J. W. Kevek, and E. D. Minot, "Photothermoelectric effect in suspended semiconducting carbon nanotubes", *ACS nano*, **8**, 216 (2014).
12. N. Paradee and A. Sirivat, "Synthesis of poly (3,4-ethylenedioxythiophene) nanoparticles via chemical oxidation polymerization", *Polym. Int.*, **63**, 106 (2014).
13. S. Gupta, "Hydrogen bubble-assisted syntheses of polypyrrole micro/nanostructures using electrochemistry: structural and physical property characterization", *J. Raman Spectrosc.*, **39**, 1343 (2008).
14. M. C. Bernard and A. Hugot-Le Goff, "Quantitative characterization of polyaniline films using Raman spectroscopy: I: Polaron lattice and bipolaron", *Electrochim. Acta*, **52**, 595 (2006).

1. Y. Liu, X. Lan, J. Xu, W. Zhou, C. Liu, C. Liu, P. Liu, M. Li,