

# 수용성 고분자로 Wrapping된 그래핀 치환체와 PEDOT/PSS 복합체의 합성 및 특성

박노일 · 이슬비\* · 이성민\* · 정대원†

수원대학교 공과대학 신소재공학과, \*(주)에버캠텍  
(2014년 8월 6일 접수, 2014년 9월 1일 심사, 2014년 9월 19일 채택)

## Preparation and Characterization of PEDOT/PSS Hybrid with Graphene Derivative Wrapped by Water-soluble Polymer

No Il Park, Seul Bi Lee\*, Seong Min Lee\*, and Dae-won Chung†

Department of Polymer Engineering, College of Engineering, Suwon University, Gyeonggi-do 445-743, Korea

\*EverChemTech Co., Ltd, Gyeonggi-do 441-813, Korea

(Received August 6, 2014; Revised September 1, 2014; Accepted September 19, 2014)

### 초 록

Reduced graphene oxide (RGO)를 수용성 고분자인 poly(styrene sulfonate) (PSS)로 wrapping한 수분산성 그래핀 치환체인 G-PSS와 전도성 고분자인 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrene sulfonate) (PEDOT/PSS)의 복합화에 관하여 연구하였다. G-PSS의 존재 하에서 PEDOT/PSS의 제자리 화학 중합 반응을 수행하여 복합체(GP)를 얻었다. 생성물의 XPS, IR 및 Raman 분석을 통하여 모노머인 EDOT의 중합이 원활하게 진행되어 PEDOT/PSS가 생성됨과 동시에 그래핀과 복합화되었다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 GP는  $4.46 \times 10^2$  S/m의 전도도를 나타냈으며, 0.5%의 농도까지 물에 분산이 되어 G-PSS보다 전기적 특성 및 수분산성 모두 우수하였다.

### Abstract

We conducted investigation on the hybridization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrene sulfonate) (PEDOT : PSS) with graphene derivative (G-PSS), which has been prepared by wrapping reduced graphene oxide (RGO) with PSS. In situ polymerization of PEDOT/PSS in the presence of G-PSS afforded the PEDOT/PSS and graphene hybrid (GP). The analysis of XPS, IR and Raman spectroscopies for GP showed that PEDOT/PSS was successfully synthesized and hybridized with graphene. Compared to the G-PSS, GP showed an enhanced electrical conductivity of  $4.46 \times 10^2$  S/m with a good water-dispersity.

**Keywords:** graphene hybrid, PEDOT/PSS, water-soluble polymer, graphene oxide

## 1. 서 론

탄소 원자들이 sp<sup>2</sup> 결합으로 네트워크로 구성되어 있으며, 탄소 원자 하나의 두께의 이차원 물질인 그래핀은 전기적, 열적, 기계적 특성이 매우 우수하여 최근에 가장 주목을 받고 있는 신소재이다[1-3]. 그러나 각각의 그래핀 sheet가 응집하여 그래핀 고유의 특성을 발휘하기가 어렵기 때문에 그래핀 층 사이의 간격을 유지할 수 있는 다양한 방법들이 검토되고 있다. 이와 같은 목적으로는, 계면활성제를 포함한 다양한 종류의 저분자 및 고분자 유기물질, 탄소나노튜브, 금속 나노입자 등의 다양한 물질들이 검토되고 있으며 총설[4]로서 잘 정리되어 있다. 그중에서도 수분산성이며, 투명한 필름으로의 제조가 용이한 전

도성 고분자인 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrene sulfonate) (PEDOT/PSS)[5-7]와의 복합화에 관한 연구가 많이 수행되고 있다. 예를 들면, 그래핀과 PEDOT/PSS를 단순하게 혼합하여 복합화하는 연구[8,9]들이 있으나, 기본적으로 물에 분산이 잘되는 산화 그래핀(GO)은 전기적 특성이 떨어지고, GO를 환원시킴으로써 전기적 특성을 회복한 reduced GO (RGO)는 물에 전혀 분산이 되지 않으므로 수분산 형태의 PEDOT/PSS와 복합화하기가 기본적으로 어렵다는 한계가 있다. 따라서 그래핀[10] 또는 sulfonated 그래핀[11,12]의 존재 하에서 EDOT를 in situ 중합시키는 방법 및 PEDOT/PSS의 존재 하에서 GO를 환원시키는 방법[13] 등이 알려져 있다.

한편, 친수성 고분자의 존재 하에서 GO를 RGO로 환원시키는 반응을 진행하여 그래핀과 친수성 고분자 사이의 cationic- $\pi$  [14-17],  $\pi$ - $\pi$  interaction [13,18] 또는 소수성 결합[19,20]에 의해서 친수성 고분자가 RGO를 wrapping하여 전기적 특성 및 수분산성을 유지하는 그래핀 치환체에 관한 연구들도 많이 진행되고 있으며, 수용성 고분자로서 PSS를 사용하여 얻어진 그래핀 치환체(이하 G-PSS로 약함)는 그 자체로 필름으로 제조가 가능했으며  $4 \times 10^7$   $\Omega$ /sq. 정도의 표면저항

† Corresponding Author: Suwon University,  
Department of Polymer Engineering, College of Engineering, 17 Wauan-gil,  
Bongdam-eup, Hwaseong-si, Gyeonggi-do 445-743, Korea  
Tel: +82-31-220-2156 e-mail: dwchung@suwon.ac.kr

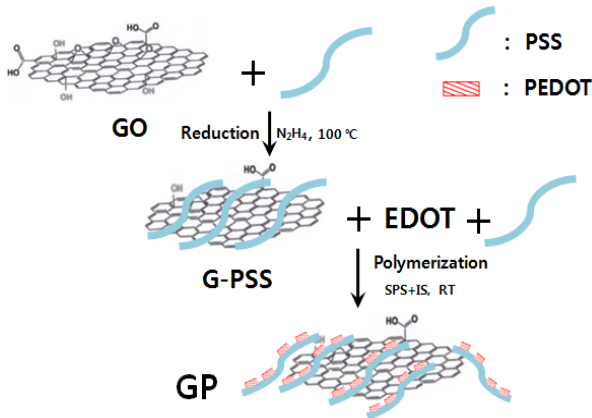


Figure 1. Schematic process for the preparation of GP.

을 나타내었다[13]. 또한 최근에는 G-PSS 중의 PSS를 도판트로 사용하여 EDOT를 중합시켜 복합화를 시도한 연구도 발표되었다[21].

본 연구에서는, G-PSS의 존재 하에서 PEDOT/PSS를 합성함으로써 그래핀과 PEDOT/PSS와의 복합체(이하 GP로 약함)를 제조하여 그의 화학적 구조 및 수분산성, 전기전도도 등의 특성을 PEDOT/PSS 및 G-PSS와 비교하여 분석하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 기기

GO를 제조하기 위한 graphite,  $KMnO_4$  (99.0%),  $NaNO_3$  (99.0%) 등은 Sigma Aldrich로부터,  $H_2SO_4$  (95.0%),  $HCl$  (34-37%),  $H_2O_2$  (34.5%) 등은 Samchun으로부터 구입하여 사용하였다. 제조한 GO를 PSS와 복합화하기 위하여 필요한 PSS ( $M_w = 70000$ )와 환원제인 히드라진 (80.0%)은 Sigma Aldrich로부터 구입하였다. PEDOT/PSS의 합성에 필요한 EDOT monomer, PSS 수용액(30%), 과황산 나트륨(Sodium persulfate, SPS), 황산철(III) sulfate, IS) 등은 Sigma Aldrich으로부터 구입하였으며, EDOT은 감압 증류하여 사용하였다.

### 2.2. GO 제조

Modified Hummer's Method를 약간 수정하여 GO를 제조하였다[22]. 2000 mL 삼구 플라스크에 graphite 5 g과  $NaNO_3$  3.75 g을 넣은 후,  $H_2SO_4$  375 mL를 넣고 ice bath에서 5 h 동안 교반하였다. 그 후,  $KMnO_4$  22.5 g을 1 h에 걸쳐 첨가하고 2 h 동안 교반시키고 나서 ice bath에서 반응기를 꺼내어 상온에서 다시 5일 동안 교반하였다. 5일 후에  $H_2SO_4$  수용액(5 wt% 700 mL)을 첨가하고 1 h 교반시킨 후,  $98\text{ }^\circ\text{C}$ 의 oil bath에서 2 h 동안,  $60\text{ }^\circ\text{C}$ 에서  $H_2O_2$  수용액(30 wt%, 15 mL)을 첨가하고 상온에서 2 h 교반하였다. 이를 원심분리(8000 rpm/600 sec)하여 분리액은 버리고 침전된 solid를 혼합 수용액( $H_2SO_4$  3 wt%/  $H_2O_2$  0.5 wt%) 2 L에 30 min 동안 분산시켰다. 이를 30 min 동안 초음파파쇄기로 처리해준 다음 원심분리(8000 rpm/600 sec)하였다. 이와 같은 정제 과정을 10회 반복하고, 위의 과정 중에서  $H_2SO_4$ 와  $H_2O_2$ 의 혼합 수용액 대신  $HCl$ 수용액(3 wt%)을 사용하여 3회, 증류수를 사용하여 2회, 마지막으로 아세톤을 사용하여 1회 더 세척해주고 건조하여 GO를 제조하였다.

### 2.3. G-PSS 제조

기존의 방법을 약간 수정하여 다음과 같이 합성하였다. GO 200 mg을 증류수 200 mL에 초음파파쇄기를 통해 분산시켰다[18]. 분산된 용액에 PSS 2 g을 첨가하고  $50\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 4 h 동안 교반하였다. 그 후에  $100\text{ }^\circ\text{C}$ 의 oil bath에 넣고 hydrazine monohydrate 4 mL를 첨가하여 24 h 동안 반응하였다. 24 h 후, 반응물을 상온에서 식히고 nylon membrane filter (pore size  $0.2\text{ }\mu\text{m}$ )를 사용하여 감압필터하면서 증류수로 세척하였다. 필터한 반응물을  $80\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 2 h 이상 건조하여 164 mg의 G-PSS를 수득하였다.

### 2.4. GP 제조

G-PSS 0.4 g을 증류수 150 mL에 분산시킨 후, 균일하게 분산된 G-PSS 수분산액이 얻어진다면 EDOT 1.76 g과 PSS 수용액(30%) 15.18 g이 혼합되어 있는 반응기에 첨가하였다. 반응기는 water bath를 통해  $5\text{ }^\circ\text{C}$ 를 유지하도록 하며, 600 rpm으로 교반하였다. 반응물의 온도가  $5\text{ }^\circ\text{C}$ 가 유지되면 산화제인 SPS 4.43 g과 IS 0.025 g을 증류수에 용해시킨 용액을 첨가하고 32 h 동안 교반하였다. 교반 종료 후, 감압여과장치를 통해 반응물을 여과하고 산화제나 미반응 모노머 등을 제거하기 위해 증류수로 세척하여 반응물을  $50\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 30 h 동안 진공 건조하여 GP를 수득하였다.

### 2.5. 분석

GP의 화학적 구조 분석을 위하여 KBr방법을 사용하여 FT-IR (PerkinElmer FT-IR Spectrum Two) 분석을 하였으며, 라만 분광기 (inVia Raman microscopes)를 통해  $514\text{ nm}$ 의 레이저 조건 하에서 라만 스펙트럼을 얻었다. 각 물질의 표면 조성 및 화학적 결합 상태를 분석하기 위해서 XPS (K-Alpha, Thermo Electron)를 사용하였다. 열적 특성을 측정하기 위해서는 TGA (Netzsch사의 STA409)를 사용하였으며, 승온 속도  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 질소분위기 하에서 상온에서  $800\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 승온하여 온도에 따른 중량의 변화를 측정하였다. 전기전도도는 four-probe resistivity meter를 사용하여 상온에서 먼저항을 측정한 후, 시료의 두께를 고려하여 전기전도도로 나타내었다. 이때의 시료는 GP 수분산액을 Anodisc membrane (pore size  $0.2\text{ }\mu\text{m}$ )을 통해 필터한 후 건조하여 membrane으로부터 떼어내어 paper형태로 측정하였으며, 라만 분광기와 XPS 역시 동일한 방법을 통해 제조한 시료로 측정을 진행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. GP의 합성

G-PSS의 존재 하에 일반적인 PEDOT/PSS 중합 반응을 통하여 얻은 GP를 Figure 1에 모식화하여 나타내었다. G-PSS에서는 그래핀 성분은 GO가 RGO로 환원된 형태이므로 높은 전기전도도를 나타내면서도, RGO sheet와 PSS의 aromatic ring이  $\pi-\pi$  interaction에 의해서 결합하고 있으며, PSS에 있는  $SO_3^-$ 기로 인해 물에 균일하게 분산이 잘 유지된다. 즉, RGO를 PSS가 둘러싼 형태이므로 일반적으로 wrapping했다는 표현으로 불리우고 있다. 본 연구에서는, 물에 분산되어 있는 G-PSS의 존재 하에서 EDOT과 PSS 및 산화제를 넣고 PEDOT/PSS를 합성하는 가장 일반적인 조건[6] 하에서 제자리 화학 중합을 함으로써 그래핀과 PEDOT/PSS로 구성된 하이브리드 물질을 합성하였으며 화학적 구조는 TGA, XPS, IR, Raman 등을 통하여 분석하였다.

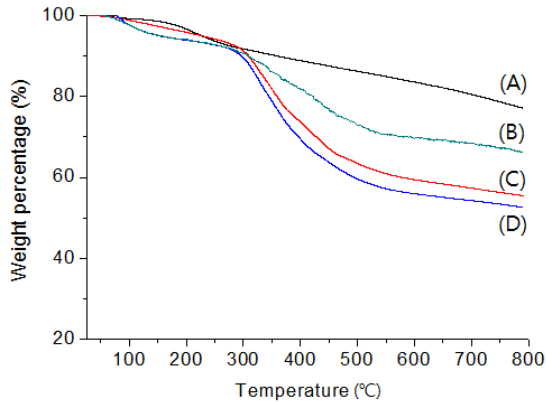


Figure 2. TGA spectra of RGO (A), G-PSS (B), GP (C) and PEDOT/PSS (D).

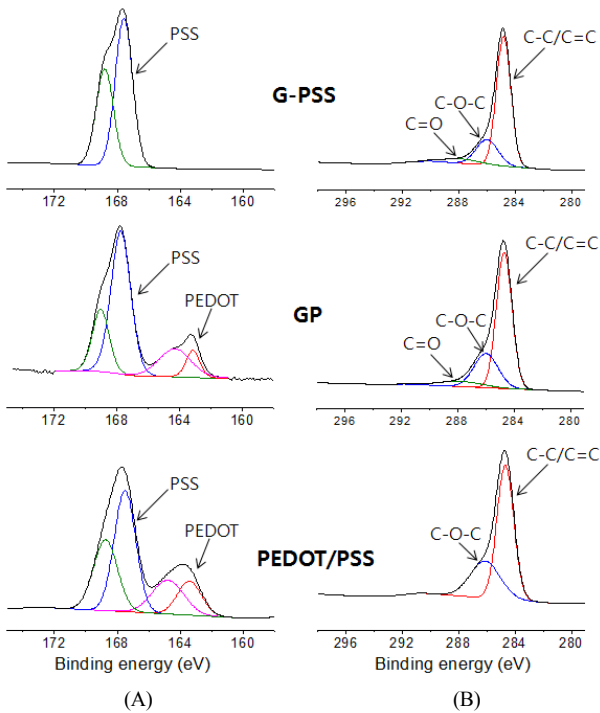


Figure 3. High-resolution XPS data of the S2p (A) and C1s (B) regions of G-PSS, GP and PEDOT/PSS, respectively.

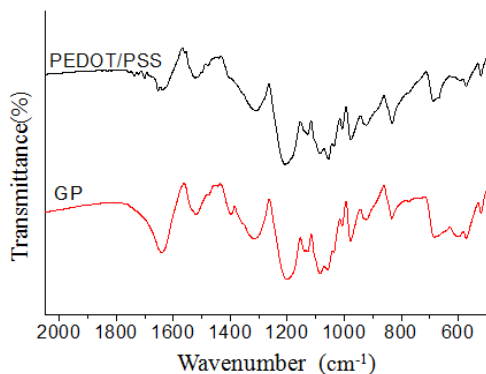


Figure 4. FT-IR spectra of PEDOT/PSS and GP.

### 3.2. TGA

Figure 2는 RGO, G-PSS, PEDOT/PSS, GP 시료들의 온도 증가에 따른 무게감량 비율을 보여주고 있으며, 상대적인 열 안정성을 비교할 수 있다. 먼저 GP의 중량 감소 형태가 PEDOT/PSS와 매우 유사하며 또한 G-PSS보다는 중량 감소폭이 큰 것으로 나타나, 본 연구에서 합성한 GP에는 PEDOT/PSS가 복합화되었다는 것을 시사하고 있다. G-PSS와 PEDOT/PSS의 무게감소 비율을 바탕으로 하여 GP에서의 그래핀 함량을 개략적으로 추정할 결과, 약 9%에 해당하는 것을 알 수 있었다. 이 수치는 반응시켰던 각 물질의 양으로부터 계산한 그래핀의 함량(6.5%)보다 약간 높는데, 이것은 중합 반응 시에 반응물 모두가 회수되지 않았기 때문으로 판단된다.

### 3.3. XPS

GP의 XPS 측정에서 S와 C를 스캔한 스펙트럼을 각각 Figure 3 (A), (B)에 나타내었다. 비교를 위하여 G-PSS 및 PEDOT/PSS의 분석 결과도 함께 나타내었다.

먼저 Figure 3 (A)를 보면, 우선 PEDOT/PSS에서 PEDOT에 해당하는 피크가 163.4, 164.8 eV에서 나타나고 PSS에 의한 피크가 167.5, 168.7 eV에서 나타남을 확인하였는데, GP에서 PEDOT에 해당하는 피크가 163.5, 164.8 eV에 나타난 것으로 보아, EDOT의 중합이 제대로 진행되어 PEDOT에 해당하는 피크가 나타난 것을 확인할 수 있었다. Figure 3 (B)의 경우에는 3가지 물질 모두 C=C/C-C에 해당하는 284.8 eV에서 강한 피크가 나오는 것을 볼 수 있으며, G-PSS에서는 이외에도 286.0, 287.8 eV에서 각각 C-O-C, C=O에 해당하는 피크가 약하게 나타난다. 한편, PEDOT/PSS는 C=O에 해당하는 구조가 없으므로 예상했던 대로 C=C/C-C와 C-O-C에 관한 피크 284.7, 286.1 eV에서 2개만 나타나게 된다. 이 2개의 물질과 비교하여 보았을 때 GP에서는 C=C/C-C, C-O-C, C=O가 각각 284.7, 286.0, 287.8 eV에서 나타나게 되고 G-PSS와는 달리 GP에는 중합한 PEDOT이 포함되어 있기 때문에 C-O-C에 해당하는 피크가 G-PSS에서 나타난 피크에 비해 상대적으로 크게 나타난 것을 확인하였다. 이로써 S와 C의 스펙트럼 모두에서 G-PSS의 존재 하에서 PEDOT의 중합이 제대로 진행되어 그래핀과 PEDOT/PSS가 복합화되었다는 것을 확인할 수 있었다.

### 3.4. IR

PEDOT/PSS와 GP를 비교한 FT-IR 분광분석 스펙트럼을 Figure 4에 나타내었다. PEDOT/PSS의 경우 1600, 1043  $\text{cm}^{-1}$  (PSS의  $\text{SO}_3$ ), 1520, 1326  $\text{cm}^{-1}$  (PEDOT의 C-C/C=C), 1200, 1134, 1086  $\text{cm}^{-1}$  (PEDOT의 C-O-C)에서 나타나는 피크들을 확인할 수 있었다. GP의 경우에도 PEDOT/PSS와 거의 유사한 피크 형태로 나타나게 되는데, 이는 TGA에서 확인하였듯이 GP에 함유된 그래핀의 함량이 높지 않기도 하고 그래핀은 FT-IR에서 특정한 피크가 현저하게 나타나지 않기 때문인 것으로 판단된다. 그렇지만 PEDOT/PSS에 해당하는 피크들을 확인할 수 있었으므로 IR에서도 역시 G-PSS의 존재 하에서 PEDOT/PSS가 중합이 제대로 진행되었음을 확인함으로써 XPS의 결과를 재확인할 수 있었다.

### 3.5. Raman

그래핀을 포함한 카본 나노소재를 기반으로 하는 고분자 나노복합체에 대한 라만 분광분석은 구성 성분 사이에 형성되는 공유 혹은 비공유 결합 특성을 규명하는 데 효과적인 분석방법으로 알려져 있다

Table 1. Conductivities and Water-dispersities of GP and Related Compounds

Sample	Conductivity (S/m)	Dispersity in water <sup>*</sup>		Source
		0.1%	0.5%	
GO	$2.68 \times 10^{-2}$	O	O	prepared in this work
	$2.06 \times 10^{-2}$	O	N.D.**	reported values[24]
	$6.70 \times 10^{-4}$	O	N.D.**	reported values[19]
RGO	$3.21 \times 10^3$	X	X	prepared in this work
	$2.42 \times 10^3$	X	X	reported values[24]
	$1.17 \times 10^3$	X	X	reported values[19]
G-PSS	$1.22 \times 10^2$	O	△	prepared in this work
GP	$4.46 \times 10^2$	O	O	prepared in this work

<sup>\*</sup>Visually measured after sonification for 2 hr at room temperature.

O : homogeneously dispersed.

△ : small particles observed.

X : precipitation occurred.

\*\*Not Determined.

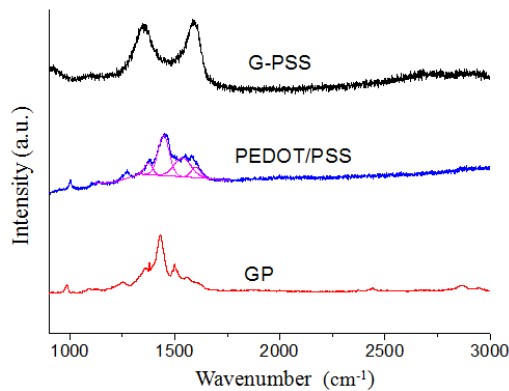


Figure 5. Raman spectra of G-PSS, GP and PEDOT/PSS.

[23]. G-PSS와 PEDOT/PSS 및 이 물질들을 통해 합성한 GP 복합체에 대한 라만 분광분석 스펙트럼을 Figure 5에 나타내었다. 그래핀계열 물질에 대한 스펙트럼은  $1350 \text{ cm}^{-1}$  (D-band)와  $1585 \text{ cm}^{-1}$  (G-band)에서 각각 보여지게 되는데, 여기에서 D-band는 graphite를 구성하는 C=C 결합의 결함 또는 disorder에 의하여 발생된 모드이며, G-band의 경우에는 graphite의 기본 구조인 tangential C-C 결합의 신축진동 움직임을 나타낸다. G-PSS에서도 역시 D-band와 G-band에 해당하는 피크가 각각  $1346, 1584 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 것이 확인되었다. PEDOT/PSS의 경우에는  $1380 \text{ cm}^{-1}$ 인 단일 C-C결합의 신축 진동,  $1445 \text{ cm}^{-1}$ 에서 방향족 C=C결합의 대칭 신축진동 그리고  $1501$  및  $1550 \text{ cm}^{-1}$ 에서 싸이오펜 환의 C=C 결합 비대칭 신축진동 등과 같은 PEDOT에 속하는 특성 피크를 확인할 수 있는데, 이 두 물질을 복합화한 GP는 PEDOT/PSS의 피크와 거의 유사한 형태로 나타나게 된다. 이것은 그래핀의 함량이 낮으면서 graphite 계열의 피크인 D-band와 G-band가 PEDOT의 특성 피크들과도 중첩되어 있어 더욱 드러나지 않는 것으로 판단된다. 하지만 라만 분광분석을 통해서도 역시 G-PSS 존재 하에서도 EDOT의 중합이 잘 진행되어 PEDOT의 특성 피크가 나온 것을 확인할 수 있었다.

### 3.6. 분산성 및 전기적 특성

Table 1에는 GP의 전도도 값과 0.1% 및 0.5%에서의 수분산 정도를 GO, RGO 및 G-PSS 등과 비교하여 정리하였으며, 참고를 위하여 기존의 연구에 나타나있는 값들도 함께 정리하였다. 먼저, GO는 그래파이트를 강산 하에서 산화시켜 제조하는데 그 과정에서 산화 정도를 제어하는 것이 매우 어려워서 전도도에 차이가 많이 생기게 된다. 그러나 기본적으로 그래핀 sheet 상의  $sp^2$  결합이 크게 손상되지므로 전기적 특성이 나쁘고 반대로 수분산성은 우수하다. 반면에 RGO는 환원에 의해  $sp^2$  결합이 어느 정도 회복되어  $10^3 \text{ S/m}$  정도의 전도도를 나타내지만 반대로 수분산성은 매우 열악해져서 0.1%의 농도에서도 전혀 분산되지 않는다. 한편, 수용성 고분자인 PSS로 GO를 wrapping한 G-PSS는 환원 과정 중에 RGO로 변화되므로 전기적 특성이  $1.22 \times 10^2 \text{ S/m}$  수준으로 회복되는 것을 확인할 수 있었으며, 물에서의 분산성 역시 현저하게 향상되어 0.1%에서 분산이 되었다. 하지만 0.5%로 농도를 높이면 작은 입자들이 떠돌아 다니는 현상이 명확하게 나타나 분산이 제대로 되지 않는 것을 알 수 있었다. 반면에 수분산성 전도성 고분자인 PEDOT/PSS와 복합화한 GP에서는 0.5%에서도 분산이 잘되었으며, 전도도 역시  $4.46 \times 10^2 \text{ S/m}$  수준으로 유지되는 것을 확인할 수 있었다.

## 4. 결 론

GO에 비해 전기전도도가 우수한 RGO 형태이면서 수분산이 가능한 G-PSS의 존재 하에서 PEDOT/PSS의 in-situ 중합 반응을 통하여 그래핀과 전도성 고분자인 PEDOT/PSS의 복합체인 GP를 제조하였다. 합성된 GP의 화학적 구조를 분석하기 위하여 XPS, FT-IR, Raman 등을 측정하여 G-PSS 및 PEDOT/PSS와 비교함으로써 모노머인 EDOT의 중합이 원활하게 진행되어 PEDOT/PSS가 합성되고 그래핀과 복합화된 것을 확인할 수 있었다. 이와 같이 합성한 GP는 G-PSS보다 수분산성 및 전기적 특성 모두 향상되었다.

## 감 사

본 연구는 중소기업청에서 지원하는 2012년도 기업부설연구소 업

그레이드 지원사업(과제번호 : C0006024)의 연구비에 의해 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

## References

1. A. K. Geim and K. S. Novoselov, The rise of graphene, *Nat. Mater.*, **6**, 183-191 (2007).
2. Y. W. Zhu, S. T. Murali, W. W. Cai, X. S. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, and R. S. Ruoff, Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications, *Adv. Mater.*, **22**, 3906-3924 (2010).
3. J. R. Potts, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, Graphene-based polymer nanocomposites, *Polymer*, **52**, 5-25 (2011).
4. H. Bai, C. Li, and G. Q. Shi, Functional Composite Materials Based on Chemically Converted Graphene, *Adv. Mater.*, **23**, 1089-1115 (2011).
5. S. Kirchmeyer and K. Reuter, Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *J. Mater. Chem.*, **15**, 2077-2088 (2005).
6. F. Louwet, L. Groenendaal, J. Dhaen, J. Manca, J. V. Luppen, E. Verdonck, and L. Leenders, PEDOT/PSS: synthesis, characterization, properties and applications, *Synth. Met.*, **135-136**, 115-117 (2003).
7. H. S. Yoo and Y. S. Park, Synthesis and Photovoltaic Properties of Conducting Polymers Based on Phenothiazine, *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 93-98 (2013).
8. W. J. Hong, Y. X. Xu, G. W. Lu, C. Li, and G. Q. Shi, Transparent graphene/PEDOT-PSS composite films as counter electrodes of dye-sensitized solar cells, *Electrochem. Commun.*, **10**, 1555-1558 (2008).
9. S. B. Bon, L. Valentini, and J. M. Kenny, Preparation of extended alkylated graphene oxide conducting layers and effect study on the electrical properties of PEDOT : PSS polymer composites, *Chem. Phys. Lett.*, **494**, 264-268 (2010).
10. D. H. Yoo, J. H. Kim, and J. H. Kim, Direct synthesis of highly conductive PEDOT:PSS/graphene composites and their applications in energy harvesting systems, *Nano Res.*, **7**, 717-730 (2014).
11. Y. F. Xu, Y. Wang, J. J. Liang, Y. Huang, Y. F. Ma, X. J. Wan, and Y. S. Chen, A Hybrid Material of Graphene and Poly (3,4-ethyldioxythiophene) with High Conductivity, Flexibility, and Transparency, *Nano Res.*, **2**, 343-348 (2009).
12. Y. Q. Han, M. X. Shen, Y. Wu, J. J. Zhu, B. Ding, H. Tong, and X. G. Zhang, Preparation and electrochemical performances of PEDOT/sulfonic acid-functionalized graphene composite hydrogel, *Synth. Met.*, **172**, 21-27 (2013).
13. K. Y. Jo, T. M. Lee, H. J. Choi, J. H. Park, D. J. Lee, D. W. Lee, and B. S. Kim, Stable Aqueous Dispersion of Reduced Graphene Nanosheets via Non-Covalent Functionalization with Conducting Polymers and Application in Transparent Electrodes, *Langmuir*, **27**, 2014-2018 (2011).
14. S. Liu, J. F. Ou, Z. P. Li, S. R. Yang, and J. Q. Wang, Layer-by-layer assembly and tribological property of multilayer ultrathin films constructed by modified graphene sheets and polyethyleneimine, *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 2231-2236 (2012).
15. X. Cai, M. S. Lin, S. Z. Tan, W. J. Mai, Y. M. Zhang, Z. W. Lian, Z. D. Lin, and X. J. Zhang, The use of polyethyleneimine-modified reduced graphene oxide as a substrate for silver nanoparticles to produce a material with lower cytotoxicity and long-term antibacterial activity, *Carbon*, **50**, 3407-3415 (2012).
16. S. W. Kwon, T. Y. Kim, Y. N. Kim, M. H. Byun, Z. Q. Lin, K. S. Suh, D. H. Yoon, and W. S. Yang, Micro-patterns of reduced graphene oxide (RG-O) platelets crafted by a self-assembled template, *Soft Matter*, **7**, 6811-6815 (2011).
17. H. J. Gao, S. H. Zhang, F. Lu, H. Jia, and L. Q. Zheng, Aqueous dispersion of graphene sheets stabilized by ionic liquid-based polyether, *Colloid Polym. Sci.*, **290**, 1785-1791 (2012).
18. S. Stankovich, R. D. Piner, X. Q. Chen, N. Q. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate), *J. Mater. Chem.*, **16**, 155-158 (2006).
19. J. C. Wang, T. N. Zhou, H. Deng, F. Chen, K. Wang, Q. Zhang, and Q. Fu, An environmentally friendly and fast approach to prepare reduced graphite oxide with water and organic solvents solubility, *Colloids Surf., B*, **101**, 171-176 (2013).
20. Y. Q. Liu, L. Gao, J. Sun, Y. W. and J. Zhang, Stable Nafion-functionalized graphene dispersions for transparent conducting films, *Nanotechnology*, **20**, 465605-465611 (2009).
21. L. K. H. Trang, T. T. Tung, T. Y. Kim, W. S. Yang, H. K. Kim, and K. S. Suh, Preparation and characterization of graphene composites with conducting polymers, *Polym. Int.*, **61**, 93-98 (2012).
22. B. Yin, Q. Liu, L. Y. Yang, X. M. Wu, Z. F. Liu, Y. L. Hua, S. G. Yin, and Y. S. Chen, Buffer Layer of PEDOT : PSS/Graphene Composite for Polymer Solar Cells, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **10**, 1934-1938 (2010).
23. Y. J. Jeong, B. C. Moon, M. C. Jang, and Y. S. Kim, Preparation and Characterization of Conducting Polymer Nanocomposites Including Graphene Oxide via In-situ Chemical Polymerization, *Polymer (Korea)*, **38**, 180-187 (2014).
24. S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammers, Y. Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon*, **45**, 1558-1565 (2007).