

## 산화 그래핀에 의한 EDOT의 산화중합에 관한 연구

김민채 · 박민익 · 박노일 · 이슬비\* · 이성민\* · 양소연 · 최중혁 · 정대원<sup>†</sup>

수원대학교 공과대학 신소재공학과, \*(주)에버켄텍  
(2015년 11월 9일 접수, 2015년 11월 16일 심사, 2015년 11월 18일 채택)

### Study on the Oxidative Polymerization of EDOT Induced by Graphene Oxide

Min Chae Kim, Min Ui Park, No Il Park, Seul Bi Lee\*, Seong Min Lee\*, So Yeon Yang, Jong Hyuk Choi, and Dae-won Chung<sup>†</sup>

Department of Polymer Engineering, College of Engineering, Suwon University, Suwon 18323, Korea

\*EverChemTech Co., Ltd, #313,314, Human Sky Vally, 959, Gosaek-dong, Gwonseon-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do, 16642, Korea

(Received November 9, 2015; Revised November 16, 2015; Accepted November 18, 2015)

#### 초 록

과량의 GO 및 poly(4-styrene sulfonate) (PSS)의 존재 하에서 산화제 없이 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT)의 in-situ 중합 반응을 시도하였다. 반응물(GO-P)의 XPS, FT-IR 등의 분석을 통하여 산화제 없이도 모노머인 EDOT의 산화중합이 원활하게 진행되어 PEDOT/PSS가 합성되고 GO와 복합화된 것을 확인할 수 있었다. GO-P는 수분산성은 우수하였으나, 전기적 절연체인 GO가 42% 포함되어 있으므로 전기전도도는  $15 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 로 매우 낮았다. 그러나 GO-P 필름을  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 8 h 열처리하면 GO의 일부분이 환원되면서 전도도가  $212 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 까지 향상되었다.

#### Abstract

In the presence of poly(4-styrene sulfonate) (PSS) and excess amount of graphene oxide (GO), we conducted in-situ polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) without an oxidant. XPS and IR spectroscopies of the product (GO-P) showed that PEDOT/PSS was successfully synthesized by oxidative polymerization of EDOT and hybridized with GO. GO-P displayed a stable aqueous suspension, however, the high content (42%) of GO in GO-P diminished electrical conductivity down to  $15 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ . Annealing of GO-P films at  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  for 8 hr induced partial reduction of GO and finally enhanced electrical conductivity up to  $212 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ .

**Keywords:** graphene oxide, oxidative polymerization, PEDOT/PSS, 3,4-ethylenedioxythiophene

## 1. 서 론

탄소 원자들이  $\text{sp}^2$  결합으로 연결된 이차원 물질인 그래핀은 전기적, 열적 및 기계적 특성 또한 매우 우수하여 최근에 가장 주목을 받고 있는 신소재이다[1-3]. 흑연에서부터 그래핀 층을 뽑아내는(extract) top-down 방식으로 그래핀을 제조하는 과정에서는 일단 흑연을 강산으로 산화시킨 산화물(graphene oxide, GO) 형태를 만든다. GO는 표면에 에폭시, 하이드록시기 등이, 테두리에는 카르복산이 존재하는 것으로 알려져 있으며, 이들 관능기 덕분에 수분산이 가능하고 또한 다양한 물질과의 물리화학적 결합이 가능해지지만, 관능기가 생성되는 위치에는 당연히 탄소 원자들 사이의  $\text{sp}^2$  결합이 깨지므로 전기적 특성은 열악해지게 된다. 따라서 GO를 다시 환원시켜  $\text{sp}^2$  결합을 복원시키는 방식에 의해서 그래핀을 제조한다. 즉 GO는 흑연으로부터 그

래핀을 제조하는 핵심 중간물질로서 주목을 받으면서 제조 방법 및 특성에 관한 많은 연구들이 이루어졌다[4].

GO의 다양한 화학적 특성[5] 중에서도 촉매로서의 기능은 최근 주목을 받고 있는 탄소계 촉매(carbocatalyst)의 일종으로 이해할 수 있으며[6], 실제적으로 다양한 종류의 알코올[7,8] 및 thiol[9] 화합물의 산화 반응에 촉매로서 작용하는 것이 밝혀졌다. 또한 일반적으로 촉매라고 표현하고는 있지만 실제적으로는 GO 자체의 환원도 동시에 일어나므로 “촉매”라기보다는 “산화제”라는 표현이 더 적합한 것이라 의견도 있으나[6], 관습적으로 “촉매”라는 표현을 사용하여 왔으므로 여전히 “촉매”라는 표현을 더 많이 사용하고 있다. 이와 같은 특성에 더해서  $\pi$  전자가 풍부한 GO의 특성을 활용하여  $\pi$ - $\pi$  상호작용에 의해서 다양한 고분자와의 복합화[10,11]가 시도되었으며, 특히 전도성 고분자인 polythiophene의 유도체와  $\pi$ - $\pi$  상호작용으로 복합화한 GO가 광촉매로서 매우 유용한 것으로 나타났다[12]. 동일한 상호작용에 의해 최근 투명전극용으로 주목을 받고 있는 polythiophene 치환체인 3,4-ethylene dioxythiophene (EDOT)과 GO의 복합화도 가능하며, 이와 같은 현상을 기초로 하여 microwave 하에서 GO에 의한 EDOT의 중합[13] 및 산화도가 높은 GO (highly oxidative GO)에 의해서 EDOT의 올리고머가 생성되는 현상[14] 등도 보고되어었다.

<sup>†</sup> Corresponding Author: Suwon University,  
Department of Polymer Engineering, College of Engineering, Suwon 18323,  
Korea  
Tel: +82-31-220-2156 e-mail: dwchung@suwon.ac.kr

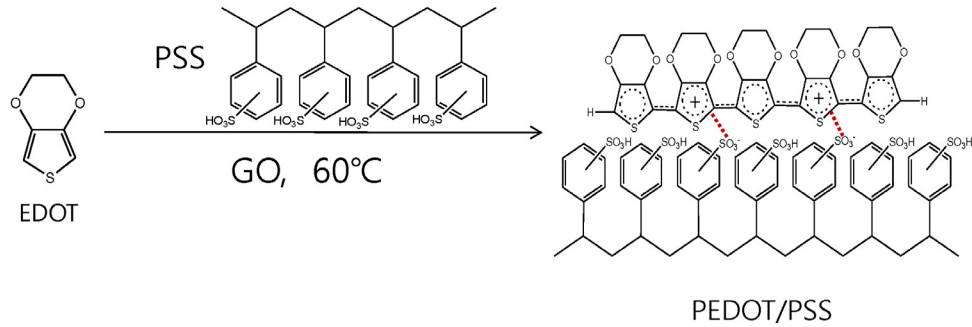


Figure 1. Schematic diagram of the synthesis of the GO-P hybrid.

저자들은 수분산성이며, 투명한 필름으로의 제조가 용이한 전도성 고분자인 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrene sulfonate) (PEDOT/PSS)[15-17]와 그래핀 계열 물질과의 복합화에 관한 다양한 연구[18,19]를 진행하여 왔다. 특히 PSS의 존재 하에서 EDOT의 산화 중합에 의하여 PEDOT/PSS를 제조하는 반응에 GO를 첨가하면 환원제 없이도 GO의 일부분이 환원되어 partially reduced GO가 생성되어 PEDOT/PSS와 복합화되었다[20]. 즉, EDOT의 산화중합이 일어나는 동안에 GO가 환원제 없이도 부분적으로 환원된다는 것은 EDOT의 산화와 GO의 환원이 동시에 일어난다는 것을 시사하고 있다. 따라서 본 연구에서는 과량의 GO 존재 하에서 산화제를 사용하지 않고 EDOT의 산화중합을 시도하였으며, 생성물의 FT-IR, TGA, XPS 등의 분석을 통하여 GO의 산화제로의 응용 가능성을 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 기기

GO를 제조하기 위한 graphite,  $\text{KMnO}_4$  (99.0%),  $\text{NaNO}_3$  (99.0%) 등은 Sigma Aldrich로부터,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (95.0%),  $\text{HCl}$  (34-37%),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (34.5%) 등은 Samchun으로부터 구입하여 사용하였다. 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. GO를 산화제로 사용한 PEDOT/PSS 합성

먼저, GO는 Modified Hummer's Method[21]를 약간 수정하여 제조하였으며, 구체적인 제조 방법은 이전의 논문[18]에 설명되어있다.

GO 1.8 g을 증류수 180 mL에 첨가하여 sonication을 통해 분산시킨다. 이와는 별도의 삼구 플라스크에 EDOT 0.828 g과 30% PSS 수용액 7.14 g을 넣어 60 °C로 유지하면서 상기의 수분산 GO를 넣어 60 °C에서 24 h 동안 반응을 진행하였다. 반응이 끝나면 원심분리(15000 rpm, 1 h)하여 상등액을 제거하고 증류수를 다시 첨가하여 동일한 조건에서 원심분리하는 과정을 한 번 더 반복한 후, 60 °C의 진공오븐에서 24 h 동안 건조하여 반응물을 얻었다. 반응물은 PEDOT/PSS에 GO가 포함되어 있는 복합체 형태이며 본 논문에서는 이를 GO-P로 약칭하여 표기하였다.

비교를 위하여 상기와 동일한 조건에서 GO를 첨가하지 않고 산화제를 사용하여 PEDOT/PSS를 제조하여 GO-P와 비교하였다. 산화제로는 일반적으로 사용되는 sodium persulfate와 iron sulfate를 사용하였으며, 산화제의 함량 역시 기존의 일반적인 연구[18,20]와 동일하게 유지하였다.

### 2.3. GO-P의 열처리

GO-P를 1.0%의 농도로 물에 분산시키고 용액 3.0 g을 직경이 35 mm인 원형 틀에 부어 약 72 h 동안 상온에서 건조시킨 후에 이를 떼어내었다. 이와 같이 제조한 필름을 60 °C에서 진공건조하고 필름의 두께 및 전도도를 측정 후, 200 °C에 보관하여 2 h 및 8 h 후에 두께 및 표면저항을 측정하였다. 또한 200 °C 처리 전 및 200 °C에서 8 h 처리한 샘플의 XPS를 측정하여 표면의 화학적 구조의 변화를 분석하였다.

### 2.4. 분석

생성물인 GO-P의 화학적 구조 분석을 위하여 KBr 방법을 사용하여 FT-IR (PerkinElmer FT-IR Spectrum Two) 분석을 하였으며, 각 물질의 표면 조성 및 화학적 결합 상태는 XPS (K-Alpha, Thermo Electron)를 사용하여 측정하였다. GO-P 필름의 전기적 특성은, four point probe를 사용하여 면저항을 측정 후 시료의 두께를 고려하여 전기전도도로 계산하여 평가하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. GO-P의 합성

일반적인 PEDOT/PSS의 합성은, sodium persulfate와 같은 산화제의 존재 하에서 EDOT를 산화중합하며, 이때 PSS는 template 및 도판트로 작용하는 것으로 알려져 있으며[15], 당연히 산화제의 첨가 없이는 EDOT의 중합은 일어나지 않는다. 그러나 본 연구에는 산화제를 사용하지 않고 GO를 첨가하여 EDOT의 중합을 시도하였다. 실제적으로 GO를 첨가하지 않은 상태에서는 반응물의 원심분리 후에 침전되는 생성물은 전혀 존재하지 않았다. 즉, 본 반응에서는 GO가 산화제의 역할을 하였다는 것을 알 수 있으며, 실제적인 EDOT의 중합 여부는 생성물의 FT-IR 및 XPS 분석을 통하여 확인하였다. Figure 1에는 GO-P의 합성 과정을 모식적으로 나타내었다.

### 3.2. GO-P의 분석

그래핀 계열 물질과 PEDOT/PSS의 복합체에서 sulfur는 PEDOT/PSS쪽에만 존재하므로 복합체 중의 sulfur 함량으로부터 복합체 중의 그래핀 함량을 측정하는 것이 일반적인 방법이다[13,20,22]. PEDOT/PSS에서의 sulfur 함량은 8.28%, 본 연구에서 합성한 GO-P의 경우에는 4.78%로 나타났으며, 동일한 방법으로 계산한 GO-P 중의 GO 함량은 42%로 나타났다. 이 값은 반응을 위하여 실제적으로 첨가한 GO의 함량인 38%와 유사하다.

PEDOT/PSS와 GO-P를 비교한 FT-IR 분광분석 스펙트럼을 Figure

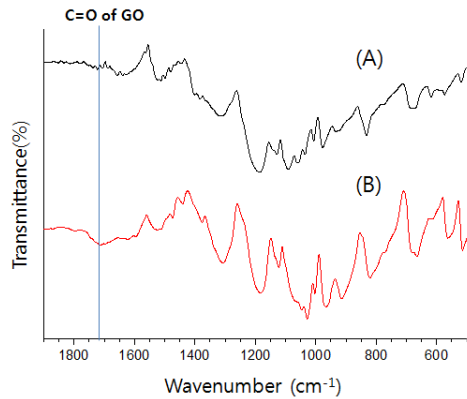


Figure 2. FT-IR spectra of PEDOT/PSS (A) and GO-P (B).

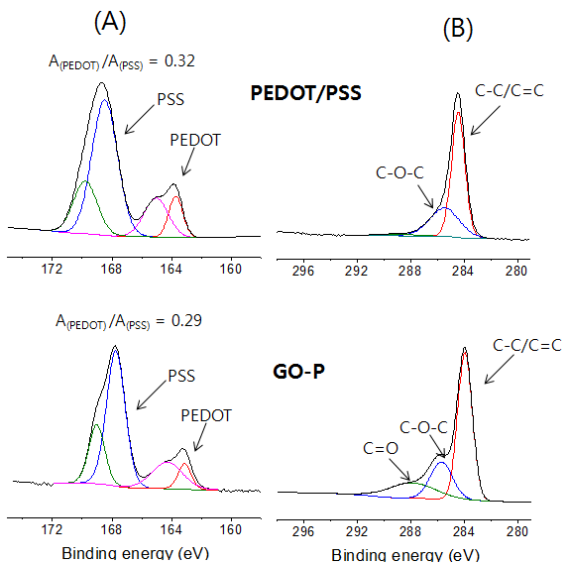


Figure 3. High-resolution XPS data of the S2p (A) and C1s (B) regions of PEDOT/PSS and GO-P, respectively.

2에 나타내었다. PEDOT/PSS의 경우  $1620, 1050 \text{ cm}^{-1}$  (PSS의  $\text{SO}_3^-$  peak),  $1520, 1320 \text{ cm}^{-1}$  (PEDOT의 C-C, C=C peak),  $1200, 1130, 1080 \text{ cm}^{-1}$  (PEDOT의 C-O-C peak)에서 나타나는 피크들을 확인할 수 있었다. GO-P 역시 이와 유사하게 나타나는 것으로 보아 산화제 없이도 GO의 존재만으로도 PEDOT/PSS 합성이 잘 이루어진 것으로 보인다. 또한 GO-P에는 PEDOT/PSS에는 없는 흡수대가  $1720 \text{ cm}^{-1}$  근처에 나타나는데, 이는 GO의 C=O에 의한 것으로 PEDOT/PSS와 GO가 복합화되어 있다는 것을 나타내고 있다[20].

EDOT은 conjugated heterocyclic 구조를 갖고 있으며 또한 전기음성도가 높은 산소 원자를 포함하고 있어  $\pi$ - $\pi$  상호작용 또는 수소결합에 의해 GO의 표면 및 가장자리에 비교적 용이하게 결합하는 것으로 알려져 있다[14,23]. 한편으로 전자가 부족하여 산화제로 작용할 수 있는 GO는 전자가 풍부한 EDOT으로부터 전자를 뺏아올 수 있으며 그렇게 되면 EDOT의 cation radical이 생성되게 된다[24]. 일반적으로 EDOT의 산화중합은 EDOT이 cation radical의 형태에서 중합이 일어나는 것으로 알려져 있으며[15], 본 연구에서도 동일한 방식으로 산화제 없이 EDOT의 중합이 일어나는 것으로 판단된다.

GO-P의 XPS 측정에서 S와 C를 스캔한 스펙트럼을 각각 Figure 3 (A), (B)에 나타내었다. 비교를 위하여 PEDOT/PSS의 분석 결과도 함

Table 1. Thicknesses and Conductivities of PEDOT/PSS and GO-P Films After Annealing at  $200 \text{ }^\circ\text{C}$

	PEDOT/PSS		GO-P	
	thickness ( $\mu\text{m}$ )	conductivity (S/m)	thickness ( $\mu\text{m}$ )	conductivity (S/m)
before annealing	26	185	26	15
8 hr	26	190	25	212
16 hr	25	23	25	205

게 나타내었다.

먼저 Figure 3 (A)를 보면, 우선 PEDOT/PSS에서 PEDOT에 해당하는 피크가  $163.4, 164.8 \text{ eV}$ 에서 나타나고 PSS에 의한 피크가  $167.5, 168.7 \text{ eV}$ 에서 나타남을 확인하였는데, GO-P에서 PEDOT에 해당하는 피크가  $163.5, 164.8 \text{ eV}$ 에 나타난 것으로 보아, EDOT의 중합이 제대로 진행되어 PEDOT에 해당하는 피크가 나타난 것을 확인할 수 있었다. PSS를 template 겸 도판트로 사용하여 EDOT을 중합 시켜서 얻어지는 PEDOT/PSS에서 두 성분의 함량비는 XPS에서 나타나는 두 피크의 면적비로 개략적으로 구할 수 있으며, 두 성분의 비가 PEDOT/PSS 필름의 전기적 특성 및 투과도를 제어하는 주요한 인자로 작용한다[15]. 일반적으로 XPS에서 어떤 결합의 정량적 변화는 상대적인 면적비로서 평가하고 있으며 PEDOT/PSS의 경우에는 두 피크의 면적비로 두 성분의 비를 구한다. 본 연구에서 비교를 위하여 합성한 PEDOT/PSS에서는 PSS 피크에 대비한 PEDOT 피크의 면적비가 0.32로 나타났으나, GO-P에서는 이 값이 0.29로 약간 작게 나와 EDOT이 충분하게 중합되지 않은 것으로 나타났다. 이는 산화제 없이 GO만으로 반응한 경우에는 산화력이 충분하지 않아 EDOT의 중합이 정상적으로 진행되지 않았기 때문으로 판단된다.

한편 Figure 3 (B)에는 C1s의 피크를 나타내었는데, 먼저 PEDOT/PSS의 경우에는 C=C/C-C 및 C-O-C에 해당하는 피크가 각각  $284.6$  및  $285.8 \text{ eV}$ 에 나타난다. 반면에 GO-P에서는 이 2개의 피크 이외에도  $288.1 \text{ eV}$ 에 피크가 하나 더 보이며, 이 피크는 GO의 C=O에 해당한다. 실제로 GO에는 C=O에 해당하는 피크 이외에도, GO surface에 존재하는 epoxide기(C-O-C)에 해당하는 피크도 하나 더 나오게 되어 있는데[19,25], 이 피크는 PEDOT 구조상의 C-O-C와 겹쳐서 나오는 것으로 판단된다. 실제로 GO를 포함하는 PEDOT에서도 동일하게 겹쳐서 나왔으며[20], 본 연구에서도 GO-P의 경우에는  $285.8 \text{ eV}$ 에 나오는 피크가 PEDOT/PSS에 비해서 훨씬 더 크게 나타나는 것을 알 수 있다.

### 3.3. 분산성 및 전기적 특성

이와 같이 합성한 GO-P는 물에  $2 \text{ wt}\%$ 까지 분산이 잘 되어 일반적인 PEDOT/PSS와 분산성에서는 유사한 것으로 나타났다. GO-P의 전기적 특성을 보기 위해서 GO-P 및 비교를 위하여 본 연구에서 합성한 PEDOT/PSS로부터도 동일한 방법으로 필름을 제조하고 전도도를 측정하여 Table 1에 나타내었다. 먼저 PEDOT/PSS의 전도도 값은  $185 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  정도로 나타나, 기존에 알려져 있는 값인 약  $100 - 150 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  정도[15,20]보다 약간 높게 나타났다. 그러나 GO-P의 경우에는  $15 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 로 나타나, PEDOT/PSS에 비해서 현저하게 낮은 것으로 나타났다. GO-P의 낮은 전기적 특성은, 그래핀 sheet 상의  $\text{sp}^2$  결합이 크게 손상되어 있어서 기본적으로 절연체인 GO가 42% 포함되어 있기 때문으로 판단된다.

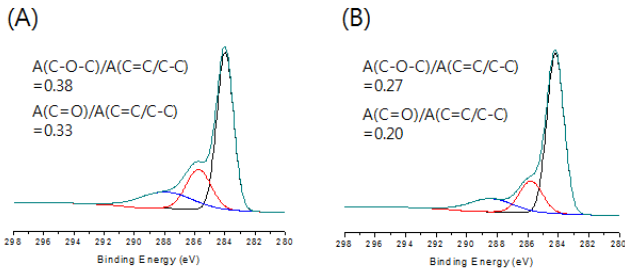


Figure 4. High-resolution XPS data of the C1s region of GO-P before (A) and after (B) annealing at 200 °C for 8 h.

### 3.4. GO-P 필름의 열처리

GO-P 및 PEDOT/PSS 필름을 200 °C에서 열처리하면서 전기적 특성의 변화를 측정한 결과를 Table 1에 나타내었다. 먼저, 각각의 샘플들은 열처리에 의해 두께에는 현저한 변화는 없었으나, 전도도 값에서는 큰 변화가 생겼다. 즉, 200 °C에서 8 h 처리한 GO-P는 전도도가  $212 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 까지 상승하여 PEDOT/PSS와 동일한 수준으로 나타났다. 이 샘플의 XPS를 측정하여 열처리 전과 비교한 그림을 Figure 4에 나타내었다. 먼저 C-O-C에 해당하는 피이크는 GO 뿐만 아니라 PEDOT/PSS 자체에도 나타나므로 정량적으로 판단하기 곤란하나, C=O는 GO에서만 나타나므로 이 피이크의 변화를 정량적으로 보기 위하여 열처리에 의해 크게 변화하지 않는 C-C 및 C=C에 의한 피이크의 면적( $A_{\text{C-C/C-C}}$ )을 기준으로 하여 C-O-C 및 C=O의 면적비를 각각 계산하여 Figure 상에 나타내었다. 열처리를 하기 전의 GO-P에서  $A_{\text{C=O}}/A_{\text{C-C/C-C}}$  값은 0.33이었으나 8 h 열처리 후에는 0.20으로 나타나, 약 60% 수준으로 줄어들었다. C=O의 피이크는 GO에 의하여 나타나며, GO가 환원이 되면 이 피이크는 줄어들게 된다[20,25]. C-O-C의 경우에는 PEDOT에 의한 피이크가 함께 나오므로 GO 환원 정도를 정량적으로 판단하기는 어렵지만,  $A_{\text{C-O-C}}/A_{\text{C-C/C-C}}$  값 역시 0.38에서 0.27로 변화하여 약 70% 수준으로 줄어들었다. 즉, 열처리에 의해서 GO-P 중의 GO가 일부 환원되어 GO-P 필름의 전기전도도를 향상시키는 것으로 판단된다.

이와 같은 현상을 나타낸 샘플들을 8 h 더 열처리하면, PEDOT/PSS의 경우에는 전도도가  $15 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  정도까지 저하되는 것으로 나타났다. PEDOT/PSS는 260 °C 근처에서 열분해가 일어나는 것으로 알려져 있는 물질[26]로 열적으로 안정하다고는 할 수 없으므로, 본 연구에서처럼 200 °C에서 장시간 보관하면서 분해가 일어나 전도도가 저하된 것으로 판단된다. 그러나 GO-P의 경우에는 16 h 열처리 후에도 전기전도도를 그대로 유지하여 PEDOT/PSS보다는 열적으로 안정한 복합체가 되었음을 알 수 있다.

## 4. 결 론

전자가 부족한 구조이므로 기본적으로 산화제로의 역할이 가능한 GO의 존재 하에서 수계 전도성 고분자인 PEDOT/PSS의 in-situ 중합 반응을 시도하였다. 과량의 GO 존재 하에서는 산화제 없이도 EDOT의 중합이 진행되어 PEDOT/PSS를 합성할 수 있었다. 이와 같이 합성한 복합체(GO-P)의 XPS, FT-IR 등의 분석을 통하여 산화제 없이도 모노머인 EDOT의 중합이 원활하게 진행되어 PEDOT/PSS가 합성되고 GO와 복합화된 것을 확인할 수 있었다. 이와 같이 합성한 GO-P는 수분산성은 우수하였으나, 전기적 절연체인 GO가 42% 포함되어 있

으므로 전기전도도는  $15 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 로 매우 낮았다. 그러나 GO-P 필름을 200 °C에서 8 h 열처리하면 GO의 일부분이 환원되면서 그래핀 sheet 상의  $\text{sp}^2$  결합이 어느 정도 복원되어 GO-P 필름의 전도도가  $212 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 까지 향상되었다.

본 연구를 통하여 GO가 EDOT의 산화중합에 GO를 산화제로 응용할 수 있으며 또한 열처리에 의해 얻어진 복합체의 전기적 특성을 향상시킬 수 있다는 사실을 확인할 수 있었다. 본 연구 결과는 향후 GO의 촉매로서의 활용에 관한 기반 기술로 응용이 가능할 뿐만 아니라 전도성 고분자와 그래핀 복합체의 합성 등에 다양하게 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

## 감 사

본 논문은 2013년도 한국산업기술평가관리원(KEIT) 사업으로 산업통상자원부 연구비에서 지원된 연구(과제번호 : 10044412)이며, 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. V. Singh, D. H. Jung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, and S. Seal, Graphene based materials: Past, present and future, *Prog. Mater. Sci.*, **56**, 1178-1271 (2011).
5. D. R. Dreyer, S. J. Park, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 228-240 (2010).
6. C. L. Su and K. P. Loh, Carbocatalysts: Graphene Oxide and Its Derivatives, *Acc. Chem. Res.*, **46**, 2275-2285 (2013).
7. D. R. Dreyer, H. P. Jia, and C. W. Bielawski, Graphene Oxide: A Convenient Carbocatalyst for Facilitating Oxidation and Hydration Reactions, *Angew. Chem.*, **122**, 6965-6968 (2010).
8. D. R. Dreyer, S. Murali, Y. W. Zhu, R. S. Ruoff, and C. W. Bielawski, Reduction of graphite oxide using alcohols, *J. Mater. Chem.*, **21**, 3443-3447 (2011).
9. D. R. Dreyer, H. P. Jia, A. D. Todd, J. X. Geng, and C. W. Bielawski, Graphite oxide: a selective and highly efficient oxidant of thiols and sulfides, *Org. Biomol. Chem.*, **9**, 7292-7295 (2011).
10. 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).
11. 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).
12. S. Wang, C. T. Nai, X. F. Jiang, Y. H. Pan, C. H. Tan, M. Nesladek, Q. H. Xu, and K. P. Loh, Graphene Oxide-

- Polythiophene Hybrid with Broad-Band Absorption and Photocatalytic Properties, *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 2332-2336 (2012).
13. D. Sun, L. Jin, Y. Chen, J. R. Zhang, and J. J. Zhu, Microwave-Assisted In Situ Synthesis of Graphene/PEDOT Hybrid and Its Application in Supercapacitors, *Chem. Plus Chem.*, **78**, 227-234 (2013).
  14. H. Zhou, W. Yao, G. Li, J. Wang, and Y. Lu, Graphene/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) hydrogel with excellent mechanical performance and high conductivity, *Carbon*, **59**, 495-502 (2013).
  15. S. Kirchmeyer and K. Reuter, Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *J. Mater. Chem.*, **15**, 2077-2088 (2005).
  16. 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).
  17. H. S. Yoo and Y. S. Park, Synthesis and Photovoltaic Properties of Conducting Polymers Based on Phenothiazine, *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 93-98 (2013).
  18. N. I. Park, S. B. Lee, S. M. Lee, and D. W. Chung, Preparation and Characterization of PEDOT/PSS Hybrid with Graphene Derivative Wrapped by Water-soluble Polymer, *Appl. Chem. Eng.*, **25**, 581-585 (2014).
  19. J. W. Choi, S. B. Lee, S. M. Lee, W. S. Park, and D. W. Chung, Effect of Amine Compounds on Electrical Properties of Graphene Oxide Films made by bar Coating, *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 331-335 (2015).
  20. S. B. Lee, S. M. Lee, N. I. Park, S. H. Lee, and D. W. Chung, Preparation and characterization of conducting polymer nanocomposite with partially reduced graphene oxide, *Synth. Met.*, **201**, 61-66 (2015).
  21. 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).
  22. 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).
  23. S. Liu, J. Q. Tian, L. Wang, Y. L. Luo, and X. Q. Sun, Production of stable aqueous dispersion of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanorods using graphene oxide as a stabilizing agent and their application for nitrite detection, *Analyst*, **136**, 4898-4902 (2011).
  24. P. Amaladass, J. A. Clement, and A. K. Mohanakrishnan, Pd-mediated C-H arylation of EDOT and synthesis of push-pull systems incorporating EDOT, *Tetrahedron*, **63**, 10363-10371 (2007).
  25. N. I. Park, W. S. Park, S. B. Lee, S. M. Lee, and D. W. Chung, Comparative Studies on Three Kinds of Reductants Applicable for the Reduction of Graphene Oxide, *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 99-103 (2015).
  26. B. Friedel, P. E. Keivanidis, T. J. K. Brenner, A. Abrusci, C. R. McNeill, R. H. Friend, and N. C. Greenham, Effects of Layer Thickness and Annealing of PEDOT:PSS Layers in Organic Photodetectors, *Macromolecules*, **42**, 6741-6747 (2009).