

그래핀 옥사이드와 복합화한 PEDOT/PSS 필름의 열적 안정성에 관한 연구

최중혁 · 박완수 · 이성민* · 정대원[†]

수원대학교 공과대학 신소재공학과, *(주) 에버캠텍
(2016년 5월 23일 접수, 2016년 6월 14일 심사, 2016년 6월 15일 채택)

Study on the Thermal Stability of PEDOT/PSS Film Hybridized with Graphene Oxide

Jong Hyuk Choi, Wan-Su Park, Seong Min Lee*, and Dae-won Chung[†]

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 May 23, 2016; Revised June 14, 2016; Accepted June 15, 2016)

초 록

전도성 고분자인 PEDOT/PSS의 열적 안정성을 검토하기 위하여 바인딩 물질 없이 캐스팅하는 방법에 의해서 필름을 제조하고, 200 °C에서 annealing하면서 표면저항의 변화를 검토하였다. PEDOT/PSS 필름은 열처리에 의해서 전기적 특성이 향상되었으며, 2 h 정도에서 최대 전도도값(540 S · m⁻¹)을 나타내어 초기 값(180 S · m⁻¹)에 비해서 3배 정도 높아졌다. 그러나 시간이 지남에 따라 전기전도도가 떨어지고, 24 h이 지난 이후에는 거의 전기적 특성을 나타내지 않았다. 한편, 산화 그래핀(GO)과 복합화한 PEDOT/PSS 필름에서는 열처리에 의한 전기적 특성의 향상이 더 뚜렷하였으며, 200 °C에서 30 h 이상 보관하더라도 전기전도도가 600 S · m⁻¹ 정도를 유지하는 것으로 나타나, GO와의 복합화가 PEDOT/PSS의 열적 안정성을 현저하게 향상시키는 것을 확인할 수 있었다.

Abstract

In order to investigate the thermal stability of electro-conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonate) (PEDOT/PSS), we have prepared films by casting PEDOT/PSS aqueous solution without using a binding material and measured surface resistances of the films while annealing at 200 °C. Electrical properties of films were improved by annealing, and the maximum conductivity (540 S · m⁻¹) after annealing for 2 hrs was found to be approximately 3 times higher than that (180 S · m⁻¹) of the original film. The conductivities, however, dramatically decreased with an increase in annealing time and dissipated after 24 hrs of annealing. On the other hand, PEDOT/PSS films hybridized with graphene oxide (GO) displayed a salient improvement in conductivity by annealing, which was measured to be around 600 S · m⁻¹ even after 30 hrs of annealing at 200 °C. We tentatively conclude that hybridization with GO enhances the thermal stability of PEDOT/PSS.

Keywords: poly(3,4-ethylenedioxythiophene), poly(styrene sulfonate), film, graphene oxide, thermal stability

1. 서 론

주쇄에 SP² 혼성궤도의 탄소원자가 conjugated double bond를 하고 있는 대표적인 유기고분자 물질인 폴리아세틸렌이 적절한 도핑에 의해 전도성을 띌 수 있다는 연구 결과[1]가 발표된 이후로 다양한 전도성 고분자에 관한 많은 연구가 이루어져 왔다. 이와 같은 전도성 고분자 중에서도, 주쇄에 생성되는 양전하를 질소 또는 황 원자가 안정화시킬 수 있는 폴리피롤[2,3] 및 폴리싸이오펜[4]은 더욱 안정적으로 전도성을 나타낼 수 있다. 폴리싸이오펜 중에서도, 3과 4 위치에 에틸

렌옥사이드가 결합된 형태의 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)은 3과 4 위치에 결합된 산소 원자에 의해 더욱 안정화된다는 사실[5]이 밝혀진 이후 이와 관련된 많은 연구가 이루어졌다. 특히 수용성 고분자인 poly(styrene sulfonate) (PSS)로 도핑된 PEDOT/PSS는 수분산이 가능하며, 코팅 시에 투명도 높은 필름을 제공한다는 관점에서 광학용 기기에 널리 응용되고 있으며, 이와 관련된 내용은 총설로서 잘 정리되어 있다[6,7].

PEDOT/PSS가 갖는 높은 전도도와 수용성이라는 특징 때문에 최근에는 유기 태양전지의 정공수송층의 소재로서의 적용이 검토되고 있으나[8], 후속 열처리 공정(post annealing process)의 필요성에 의해 PEDOT/PSS가 열적으로 안정할 필요가 있다[9,10]. 유기 고분자인 PEDOT/PSS는 기본적으로 열적으로 충분히 안정하지는 않지만, 상온에서부터 200 °C까지는 온도가 상승함에 따라서 오히려 전기적 특성이 향상되는 것으로 알려져 있다. 이는 필름 내부의 수분의 감소 [11] 또는 morphology의 변화[12-15]에 의한 것으로 해석되고 있다.

[†] 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

그러나 200 °C 이상의 온도에서 열처리를 하게 되면, 열적 분해가 일어나는 것으로 알려져 있다[11].

일반적으로, 고분자 물질의 열적 안정성은 다양한 filler들을 첨가하는 복합화에 의해 향상되어진다. 이전에는 실리카, clay 등의 무기물이 많이 사용되어졌으나, 최근에는 탄소나노튜브(CNT), 그래핀 등의 탄소계 물질을 filler로 사용하는 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 예를 들면, chemically modified graphene (CMG) 또는 graphene nanoplatelet (GNP) 등의 그래핀 계열의 물질들과의 복합화에 의해 저밀도 폴리에틸렌[16], 폴리에스터[17], poly(vinylidene fluoride)[18] 등의 열안정성이 향상되었다. 또한, 그래핀 계열 물질 중에서는 상대적으로 열안정성이 높지 않은 산화그래핀(graphene oxide, GO)도 나일론 6[19] 및 전도성 고분자인 폴리아닐린[20] 등의 열적 안정성을 향상시키는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 PEDOT/PSS 수분산액의 캐스팅에 의하여 제조한 필름을 대상으로 200 °C에서 보관하면서 시간에 따른 전기전도도의 변화를 추적하였다. 또한, PEDOT/PSS에 GO를 첨가한 분산액으로부터 제조한 필름을 이용하여 동일한 실험을 진행하여 GO에 의한 PEDOT/PSS의 열적 안정화 효과를 전기전도도 측면에서 검토하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT), 30% 수용액 상태의 PSS (Mw = 75000), sodium persulfate (SPS) 및 iron(III) sulfate hydrate (IS) 등의 시약은 Aldrich로부터 구매하였고, 이온교환수지(Bonlite BER20)는 보은화학에서부터 구매하였다. GO는 Anstron사의 single layer 제품인 N002-PS (평균 두께 : 1.0 - 1.2 nm)를 사용하였다.

IR 분석을 위한 기기로는 Spectrum two (Perkin Elmer사)를 사용하였다. XPS 및 Raman 분석을 위한 샘플은 수분산액을 유리 기판에 떨어뜨려서 필름 형태에 가깝게 만들어서 측정하였으며, 기기로는 각각 K- α (Thermo Electron) 및 Flash EA1112 (광원은 514.5 nm의 argon ion laser)를 사용하여 측정하였다. 필름의 표면저항 측정은 CMT-SR-1000 (Changmin) 4침 표면저항 측정기를 사용하였다.

2.2. PEDOT/PSS의 합성 및 필름 제조

PEDOT/PSS는 기존의 방법[21]에 따라서 합성하고 분석하였다. 감압 증류한 EDOT 3.52 g과 30% PSS 수용액 30.4 g에 증류수 300 mL을 넣고, 5.90 g의 sodium persulfate 및 0.05 g의 iron(III) sulfate hydrate를 첨가하고, 600 rpm으로 교반하면서 25 °C에서 24 h 반응을 진행하였다. 반응물을 이온교환수지를 통과시켜서 이온성 물질을 제거하고, 고압 분산기(Micronox사의 Picomax)를 사용하여 1200 bar의 압력에서 5회 처리하였다.

고형분 농도를 1.5%로 조절된 PEDOT/PSS 수분산액 또는 여기에 일정량의 GO를 첨가한 수분산액을 초음파 파쇄기로 30 min 동안 분산시켜준다. 분산시킨 용액을 지름 3.5 cm, 높이 4.5 cm인 종이컵에 4 g씩 나눠 담고 상온에서 48 h 동안 건조시킨다. 완전히 건조되면, 종이컵의 윗부분을 잘라내고 핀셋으로 필름만 떼어내어 dial thickness gauge (Jeweled사의 SM1201)를 사용하여 두께를 측정하였다. 본 연구에서 제작한 필름들의 두께는 53 μm 에서 60 μm 의 범위이었으며, 한 종류의 샘플에 대하여 2개의 필름을 만들고 각각의 필름에서 서로 다른 다섯 부분(중앙, 위, 아래, 왼쪽, 오른쪽)의 저항 값을 4 point probe를 사용하여 측정하였다. 즉, 한 종류의 샘플에 대하여 총 10군데의

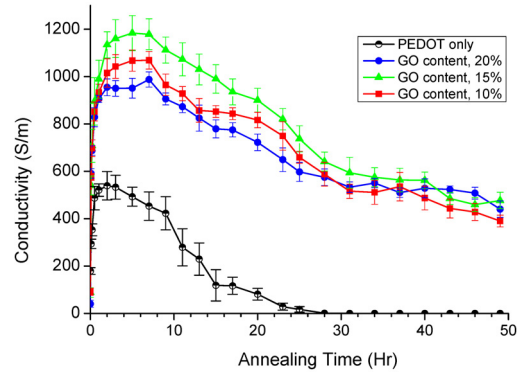


Figure 1. Conductivities of PEDOT/PSS films (●) and PEDOT/PSS films hybridized with GO, whose content is 10 (■), 15 (▲) and 20 (●) wt%, incubated at 200 °C.

저항 값을 측정 후 평균값을 취하고, 아래의 식에 따라 전도도로 환산하였다. 아래 식에서 보정계수(k)는 측정 필름의 넓이, 두께 등에 따라서 결정되는 값[22]으로 본 연구에서는 4.48이었다.

$$\delta = \frac{1}{\Omega \cdot T \cdot k}$$

δ : Conductivity ($\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$), Ω : Resistance (Ω)
T : Thickness (m), k : Correction Factor

3. 결과 및 고찰

3.1. 열처리에 따른 PEDOT/PSS 필름의 전기전도도 변화 및 분석

PEDOT/PSS 또는 GO와 복합화한 PEDOT 필름을 200 °C에서 열처리 한 시간에 따른 전기전도도 변화를 Figure 1에 나타내었다. 먼저, PEDOT/PSS만으로 만들어진 필름에서는 열처리에 의해서 전기적 특성이 향상되는 것으로 나타났으며, 2 h 정도에서 최대 전도도값($540 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$)을 나타내었으며, 초기 값($180 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$)에 비해서 3배 정도 높아졌다. 그러나 시간이 지남에 따라 전기전도도가 떨어지고, 24 h이 지난 이후에는 거의 전기적 특성을 나타내지 않았다.

일반적으로, PEDOT/PSS 필름은 열처리에 의해서 전기적 특성이 향상되는 것으로 알려져 있으나, 그 이유에 대해서는 다양한 해석이 존재한다. PEDOT/PSS 표면의 PSS-rich 층이 줄어들기 때문으로 [12,23-25] 또는 열처리에 의해 PEDOT의 결정성이 향상되기 때문으로 해석[13,26-28]되기도 하며, PSS 층의 수분 감소에 따른 현상으로 해석[11]되기도 한다. 이와 같이 다양한 실험 결과 및 해석이 가능한 이유는 필름의 두께, 이차 도판트와 같은 첨가제 유무뿐만 아니라 열처리 온도/조건/시간 등이 서로 다르기 때문으로 이해되며, 특히 본 연구에서는 필름이 60 μm 정도로 상대적으로 매우 두꺼워서 전도도 상승 폭이 더 큰 것으로 이해된다. 본 연구에서 나타난 전기전도도 변화의 원인을 추적하기 위하여 필름의 XPS 및 Raman을 측정하였다.

열처리하기 전의 PEDOT/PSS 필름 및 열처리 2, 36 h 후의 필름의 XPS 분석 결과를 Figure 2에 나타내었다. 먼저 C1s을 scan한 데이터를 보면, 열처리 2 h 후로 최대의 전도도값을 나타내었던 필름인 (b)는 열처리 전인 (a)와 거의 동일하게 나타났으나, 36 h 후인 (c)에서는 C=O 결합이 나타나는 것으로 알려져 있는 288.2 eV에 새로운 피크가 나타남으로써 화학적인 변화가 생긴 것을 확인할 수 있었다.

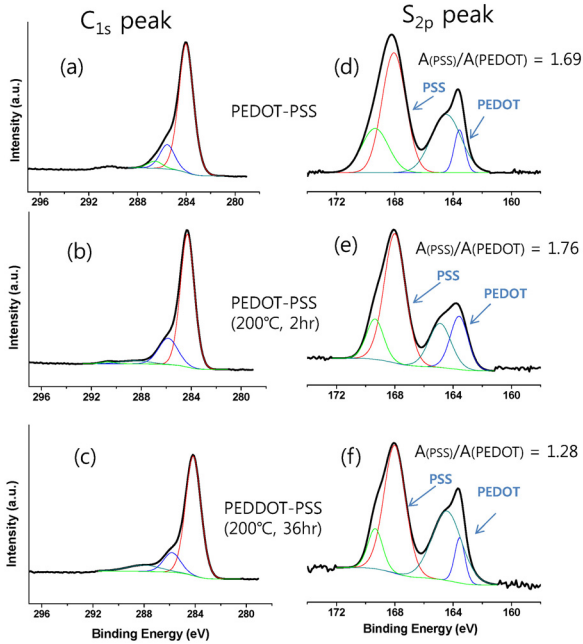


Figure 2. High-resolution XPS data of the C1s and S2p regions of PEDOT/PSS films before annealing (a, d) and incubated at 200 °C for 2 hrs (b, e), 36 hrs (c, f).

열처리 전 필름의 S2p를 scan한 데이터 (d)에서는 PSS의 sulfonate기의 S와 PEDOT의 thiophene ring의 S에 해당하는 2개의 피이크로 나뉘어져 나타났으며, 각각의 피이크의 면적비는 1.69로 나타난 것을 알 수 있다. 실제적으로 PEDOT/PSS의 수분산 형태의 상용품으로부터 얻어지는 필름[29] 및 합성한 PEDOT/PSS으로부터 얻어지는 필름 [21,30]의 XPS 결과와도 일치한다. 또한 200 °C에서 2 h 처리한 샘플의 XPS (e)에서도 두 피이크의 형태뿐만 아니라 면적비도 거의 동일하게 나타나서 화학적 구조 변화가 일어나지는 않은 것으로 판단된다. 그러나 36 h 열처리하여 전기적 특성이 거의 사라진 샘플의 XPS (f)에서는 PSS와 PEDOT에 해당하는 피이크의 면적비가 현저하게 줄어들어 1.28 정도를 나타내었다. PEDOT/PSS의 열적 안정성을 검토한 연구[11]에서는 PSS의 sulfonate group의 분해가 가장 먼저 일어나는 것으로 확인되었다. 즉, 본 연구에서도 200 °C에서 장시간(36 h) 보관한 샘플에서는 PSS 부분의 분해가 먼저 일어나게 되고, 따라서 PEDOT 대비 PSS의 면적이 줄어드는 것으로 해석된다. 열처리에 의해 발생하는 전기적 특성의 감소도 PSS의 분해와 함께 진행되는 것으로 이해된다.

한편, Figure 3에는 PEDOT/PSS 필름의 2 h 열처리 전후의 Raman spectra를 나타내었다. PEDOT/PSS의 전기적 특성은 quinoid와 benzoid로 표기되는 PEDOT의 이중결합 공명 구조의 변화에 기인하며, 이는 Raman spectrum에서 미묘한 차이로 나타나는 것으로 알려져 있다[31,32]. 예를 들면, 이차 도핑에 의해 전기전도도가 향상된 PEDOT/PSS 필름의 Raman에서는 PEDOT의 C_α와 C_β 사이의 결합이 단일결합인 quinoid 구조(C_α-C_β)에서 이중결합인 benzoid 구조(C_α=C_β)로의 변화에 의해서 전기적 특성이 향상되는 것으로 알려져 있다[33]. 일반적으로 quinoid 구조(C_α-C_β)에서 이중결합인 benzoid 구조로 변화할 때는, Raman에서 red-shift가 일어나는 것으로 알려져 있으며, 이차 도판트로 DMSO를 사용하였을 때에는 quinoid 구조에 의한 1422 cm⁻¹의 피이크가 benzoid 구조에 해당하는 1450 cm⁻¹로 red-shift하는 것이 확

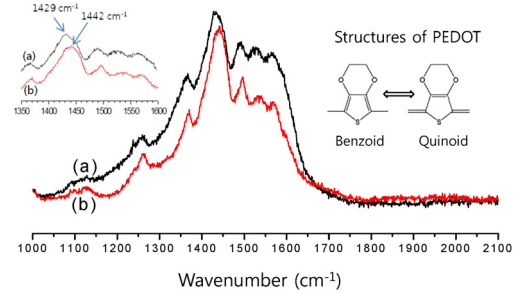


Figure 3. Raman spectra of PEDOT/PSS films before annealing (a) and incubated at 200 °C for 2 hr (b).

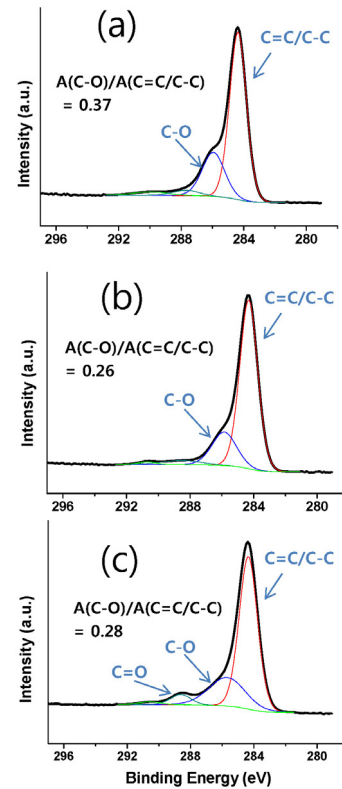


Figure 4. High-resolution XPS data of the C1s regions of PEDOT/PSS + GO films before annealing (a) and incubated at 200 °C for 6 hrs (b), 36 hrs (c).

인되었다[34]. 본 연구에서도 1429 cm⁻¹에 나타났던 quinoid 구조의 피이크가, 2 h 열처리 후에는 benzoid 구조인 1442 cm⁻¹로 shift한 것으로 나타났으며, 이에 따라 전기전도도가 향상된 것으로 판단된다.

3.2. GO와의 복합화에 의한 PEDOT/PSS 필름의 열적 특성 변화

GO를 PEDOT/PSS 고형분 대비해서 10, 15% 및 20%로 첨가하고 제조한 필름들의 열처리에 따른 전도도의 변화를 Figure 1에 함께 나타내었다. 먼저 GO를 첨가한 필름의 경우에는 PEDOT/PSS만의 필름에 비하여 전도도의 향상 폭이 현저하게 큰 것을 알 수 있었다. 열처리 후에 급격하게 전도도의 향상이 나타나서 6 h 정도에서 최대치에 도달하고 천천히 감소하는 것으로 나타났다. 먼저, 열처리 시작 후의 전도도가 향상되는 경향은 PEDOT/PSS 필름에서 나타나는 경향과 유사하므로 PEDOT/PSS의 구조 변화에 따른 전도도의 향상도 일정부분

기여하겠지만, GO에 의한 전도도의 향상도 수반되고 있는 것은 명확하다. 또한 GO 함량 차이에 따른 전도도의 차이는 현저하지는 않지만, PEDOT/PSS 고형분 대비 GO를 15%로 첨가한 필름에서 약간 더 높은 것으로 나타나 최적의 함량인 것으로 판단된다.

가장 높은 전도도를 나타내었던 GO 함량 15% 필름을 6 h 열처리 한 후의 XPS 결과를 Figure 4의 (b)에 나타내었다. 기본적으로 XPS의 C1s에서는 284.7 eV 및 286.0, eV에 각각 C=C/C-C 및 C-O에 해당하는 피크가 나타나, PEDOT/PSS에 기인하는 피크가 워낙 크게 나와서 PEDOT/PSS와 GO를 복합화한 물질들의 XPS에서 GO에 의한 피크를 확인하기는 어렵다[35,36]. 그러나, C=C/C-C 피크의 면적에 대비한 C-O의 면적비로부터 GO의 환원 여부를 개략적으로 판단할 수도 있음이 알려져 있다[21]. 본 연구에서도 두 피크의 면적비를 계산하여 Figure 4에 나타내었다. 먼저 열처리 전의 C-O의 면적비는 0.37로 나타났으나, 6 h 열처리 후에는 그 값이 0.26으로 줄어들어 GO의 환원이 일어난 것을 개략적으로 확인할 수 있었다. GO가 열처리에 의하여 부분적으로 환원이 되어 전기적 특성이 향상되는 현상은 이미 폭넓게 알려져 있는 사실[37-39]이라는 점도 고려하면, 본 연구에서도 GO의 열적 환원에 의해 전기적 특성이 향상된 것으로 판단된다. 또한, 36 h 열처리를 한 샘플에서는 288.2 eV에 일반적으로 C=O 결합으로 해석되는 피크가 나타나는 것을 알 수 있다. 이는 Figure 2의 (c)에서 나타난 것과 같이 PEDOT의 열분해에 의해서 발생하는 현상으로 판단된다.

한편, GO와 복합화된 PEDOT/PSS는 열적으로 매우 안정해졌으며, 200 °C에서 장시간 보관하여도 전기전도도가 600 S/m 정도를 유지하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 일반적으로 유기물질의 열적 안정성이 GO와 같은 그래핀 계열 물질과의 복합화에 의해서 향상되는 현상과 유사하다고 판단된다.

4. 결 론

PEDOT/PSS 필름은 200 °C 열처리에 의해서 전기적 특성이 향상되었으며, 2 h 정도에서 최대 전도도값($540 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$)을 나타내어 초기 값($180 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$)에 비해서 3배 정도 높아졌다. 그러나 시간이 지남에 따라 전기전도도가 떨어지고, 24 h이 지난 이후에는 거의 전기적 특성을 나타내지 않았다. XPS 및 Raman에 의하여 분석한 결과, PEDOT이 quinoid 구조에서 benzoid 구조로 변화하면서 전기적 특성이 향상되었으며, 장시간 처리 후의 전도도 저하는 PSS 부분의 열적 분해에 의한 것으로 나타났다. 한편, GO와 복합화한 필름에서는 열처리에 의한 전기적 특성의 향상이 더 뚜렷했으며, PEDOT/PSS만의 필름에서 나타났던 효과에 GO의 환원에 의한 전기적 특성의 향상이 상승 작용을 일으킨 것으로 나타났다. 또한 200 °C에서 30 h 이상 보관하더라도 전기전도도가 $600 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 정도를 유지하는 것으로 나타나, GO와의 복합화가 PEDOT/PSS의 열적 안정성을 현저하게 향상시키는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과는, 다양한 특성에도 불구하고 열적 안정성의 한계 때문에 활용이 극히 제한적이었던 PEDOT/PSS의 응용 용도를 확장시키는 계기가 될 것으로 기대된다.

감 사

본 논문은 2013년도 한국산업기술평가관리원(KEIT) 사업으로 산업통상자원부 연구비에서 지원된 연구(과제번호 : 10044412)이며, 이에 감사를 드립니다.

References

1. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 578-580 (1977).
2. J. H. Hong and K. S. Jang, Synthesis and characterization of soluble polypyrrole with high conductivity, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **18**, 234-238 (2007).
3. Y. H. Lee, Y. W. Ju, H. R. Jung, Y. I. Huh, and W. J. Lee, Preparation of polypyrrole/sulfonated-SEBS conducting composites through an inverted emulsion pathway, *J. Ind. Eng. Chem.*, **11**, 550-555 (2005).
4. J. M. Lee and K. H. Lim, Electrochemical synthesis of conducting polythiophene in an ultrasonic field, *J. Ind. Eng. Chem.*, **6**, 157-162 (2000).
5. H. Munstedt, Ageing of electrically conducting organic materials, *Polymer*, **29**, 296-302 (1988).
6. F. Louwet, L. Groenendaal, J. Dhaen, J. Manca, J. Van Luppen, E. Verdonck, and L. Leenders, PEDOT/PSS: Synthesis, characterization, properties and applications, *Synth. Met.*, **135**, 115-117 (2003).
7. L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, and J. R. Reynolds, Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: past, present, and future, *Adv. Mater.*, **12**, 481-494 (2000).
8. K. R. Kim, S. H. Oh, H. B. Kim, J. P. Jeun, and P. H. Kang, Water-soluble conjugated polymer and graphene oxide composite used as an efficient hole-transporting layer for organic solar cells, *Polymer(Korea)*, **38**, 38-42 (2014).
9. Y. H. Kim, C. Sachse, M. L. Machala, C. May, L. Müller-Meskamp, and K. Leo, Highly conductive PEDOT:PSS electrode with optimized solvent and thermal post-treatment for ITO-free organic solar cells, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 1076-1081 (2011).
10. J. C. Yu, J. I. Jang, B. R. Lee, G. W. Lee, J. T. Han, and M. H. Song, Highly efficient polymer-based optoelectronic devices using PEDOT:PSS and a GO composite layer as a hole transport layer, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 2067-2073 (2014).
11. 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).
12. L. S. C. Pingree, B. A. MacLeod, and D. S. Ginger, The changing face of PEDOT:PSS films: Substrate, bias, and processing effects on vertical charge transport, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 7922-7927 (2008).
13. K. E. Aasmundtveit, E. J. Samuelsen, L. A. A. Pettersson, O. Inganäs, T. Johansson, and R. Feidenhans'l, Structure of thin films of poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *Synth. Met.*, **101**, 561-564 (1999).
14. Q. Feng, K. Du, Y. K. Li, P. Shi, and Q. Feng, Effect of annealing on performance of PEDOT:PSS/n-GaN Schottky solar cells, *Chin. Phys. B*, **23**, 077303 (2014).
15. J. Huang, P. F. Miller, J. C. de Mello, A. J. de Mello, and D. D. C. Bradley, Influence of thermal treatment on the conductivity and morphology of PEDOT/PSS films, *Synth. Met.*, **139**, 569-572 (2003).
16. S. Kim, I. Do, and L. T. Drzal, Thermal stability and dynamic

- mechanical behavior of exfoliated graphite nanoplatelets-LLDPE nanocomposites, *Polym. Compos.*, **31**, 755-761 (2010).
17. I. H. Kim and Y. G. Jeong, Poly(lactide)/exfoliated graphite nanocomposites with enhanced thermal stability, mechanical modulus, and electrical conductivity, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **48**, 850-858 (2010).
 18. S. Ansari and E. P. Giannelis, Functionalized graphene sheet-poly(vinylidene fluoride) conductive nanocomposites, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **47**, 888-897 (2009).
 19. Z. Xu and C. Gao, In situ Polymerization approach to graphene-reinforced Nylon-6 composites, *Macromolecules*, **43**, 6716-6723 (2010).
 20. W. L. Zhang, B. J. Park, and H. J. Choi, Colloidal graphene oxide/polyaniline nanocomposite and its electrorheology, *Chem. Commun.*, **46**, 5596-5598 (2010).
 21. 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).
 22. D. S. Perloff, Four-point sheet resistance correction factors for thin rectangular samples, *Solid State Electron.*, **20**, 681-687 (1977).
 23. B. Fan, X. Mei, and J. Ouyang, Significant conductivity enhancement of conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(4-styrenesulfonate) film by adding anionic surfactants into polymer solution, *Macromolecules*, **41**, 5971-5973 (2008).
 24. J. Huang, P. F. Miller, J. S. Wilson, A. J. de Mello, J. C. de Mello, and D. D. C. Bradley, Investigation of the effects of doping and post-deposition treatments on the conductivity, morphology, and work function of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrene sulfonate) films, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 290-296 (2005).
 25. Y. Kim, M. Shin, and H. Kim, Annealing temperature effect of hole-collecting polymeric nanolayer in polymer solar cells, *Macromol. Res.*, **16**, 185-188 (2008).
 26. Y. Kim, A. M. Ballantyne, J. Nelson, and D. D. C. Bradley, Effects of thickness and thermal annealing of the PEDOT:PSS layer on the performance of polymer solar cells, *Org. Electron.*, **10**, 205-209 (2009).
 27. T. P. Nguyen, P. Le Rendu, P. D. Long, and S. A. De Vos, Chemical and thermal treatment of PEDOT:PSS thin films for use in organic light emitting diodes, *Surf. Coat. Technol.*, **180-181**, 646-649 (2004).
 28. E. Vitoratos, S. Sakkopoulos, E. Dalas, N. Paliatsas, D. Karageorgopoulos, F. Petraki, S. Kennou, and S. A. Choulis, Thermal Degradation Mechanisms of PEDOT:PSS, *Org. Electron.*, **10**, 61-66 (2009).
 29. G. Greczynski, T. Kugler, and W. R. Salaneck, Characterization of The PEDOT-PSS system by means of X-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy, *Thin Solid Films*, **354**, 129-135 (1999).
 30. 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).
 31. J. Ouyang, Q. Xu, C.-W. Chu, Y. Yang, G. Li, and J. Shinar, On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment, *Polymer*, **45**, 8443-8450 (2004).
 32. E. Tamburri, S. Sarti, S. Orlanducci, M. L. Terranova, and M. Rossi, Study of PEDOT conductive polymer film by admittance measurements, *Mater. Chem. Phys.*, **125**, 397-404 (2011).
 33. J. Zhang, L. Gao, J. Sun, Y. Liu, Y. Wang, and J. Wang, Incorporation of single-walled carbon nanotubes with PEDOT/PSS in DMSO for The production of transparent conducting films, *Diam. Relat. Mater.*, **22**, 82-87 (2012).
 34. A. Keawprajak, W. Koetnuyom, P. Piyakulawat, K. Jiramitmongkon, S. Pratontep, and U. Asawapirom, Effects of tetramethylene sulfone solvent additives on conductivity of PEDOT:PSS film and performance of polymer photovoltaic cells, *Org. Electron.*, **14**, 402-410 (2013).
 35. 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).
 36. 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).
 37. Y. H. Yoon, S. H. Seo, G. Y. Kim, and H. Y. Lee, Atomic dopants involved in the structural evolution of thermally graphitized graphene, *Chem. Eur. J.*, **18**, 13466-13472 (2012).
 38. C. K. Chua and M. Pumera, Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 291-312 (2014).
 39. 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).