

**PREPARATION OF GRAPHENE OXIDE USED FOR
FLEXIBLE ELECTRODES AND INVERTED POLYMER
SOLAR CELLS**

Suwitra Charoensuk

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University

2015

128369300

580073

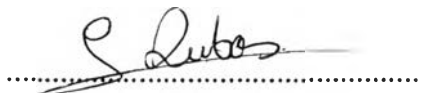
Thesis Title: Preparation of Graphene Oxide used for Flexible Electrodes
and Inverted Polymer Solar Cells
By: Suwitra Charoensuk
Program: Polymer Science
Thesis Advisor: Asst. Prof. Stephan T. Dubas

Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn
University, in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of
Science.

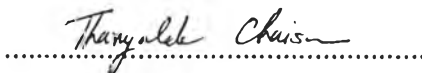


..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

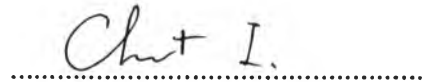
Thesis Committee:



.....
(Asst. Prof. Stephan T. Dubas)



.....
(Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan)



.....
(Dr. Chularat Iamsamai)

ABSTRACT

5672025063: Polymer Science Program

Suwitra Charoensuk: Preparation of Graphene Oxide used for Flexible Electrodes and Inverted Polymer Solar Cells.

Thesis Advisor: Asst. Prof. Stephan T. Dubas 51 pp.

Keywords: Graphene oxide/ Reduced grapheme oxide/ Layer-by-layer/ Inverted polymer solar cells

Graphene oxide (GO) consists of a two-dimensional (2D) sheet of covalently bonded carbon atoms bearing various oxygen functional groups (e.g., hydroxyl, epoxide and carbonyl groups). GO also has large specific area, excellent electrochemical stability, high conductivity and high mechanical strength; therefore it has been used in many applications such as electrode for supercapacitor, polymer electrolyte fuel cells (PEMFCs) and inverted polymer solar cells (PSCs). Graphene oxide was prepared by modified Hummers method and converted into conductive state by chemically reduction to reduced graphene oxide (RGO). The ratio between graphite powder and potassium permanganate used in the Hummers method to synthesize GO was varied from 1:1, 1:3, 1:5, 1:7 and 1:9 ratios. The 1:7 ratio give the best coating when using the layer-by-layer technique. RGO was reduced by using p-toluenesulfonyl hydrazide (p-TSH) and improved dispersible by adding poly(styrene sulfonate) (PSS). RGO-PSS composite was mixed with PANi-PSS synthesized by interfacial polymerization. RGO/PANi composite was use as interfacial layer between PTB7:PC71BM as active layer and poly(ethylene dioxythiophene) :poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) as HTL by RGO/PANI composite in water phase by spin-coating. GO and RGO were characterized by TEM for morphology. The chemical and exfoliated structure was investigated by FTIR and XRD, respectively. PANi-PSS was investigated by UV-Vis spectrophotometer. The electrical conductivity was study by TLM method.

บทคัดย่อ

สุวิตรา เจริญสุข: การเตรียมกราฟีนออกไซด์สำหรับใช้เป็นขั้วไฟฟ้าแบบโค้งงอโดยวิธีเลเยอร์บายเลเยอร์ และเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์แบบย้อนกลับจากพอลิเมอร์ (Preparation of Graphene Oxide using for Flexible Electrode by Layer-by-Layer Technique and Inverted Polymer Solar Cells) อาจารย์ที่ปรึกษา: ผศ.ดร. สดพาน ที. ดุบาส 51 หน้า

กราฟีนออกไซด์ประกอบด้วยแผ่นสองมิติของคาร์บอนอะตอมที่สร้างพันธะโควาเลนต์กับกลุ่มหมู่ฟังก์ชันออกซิเจน เช่น หมู่ไฮดรอกซิล อีพอกไซด์ และคาร์บอนิล กราฟีนออกไซด์มีพื้นที่ผิวเฉพาะขนาดใหญ่ มีความเสถียรทางไฟฟ้าเคมีสูง มีค่าการนำไฟฟ้าที่ดี และมีความแข็งแรงซึ่งนิยมนำมาประยุกต์ใช้ในหลายด้าน เช่น ขั้วไฟฟ้าสำหรับตัวเก็บประจุระดับสูง เซลล์เชื้อเพลิงที่ทำจากพอลิเมอร์ชนิดมีประจุ และเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์แบบย้อนกลับจากพอลิเมอร์ กราฟีนออกไซด์เตรียมได้โดยดัดแปลงวิธีของฮัมเมอร์ และเปลี่ยนเป็นรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์เพื่อให้นำไฟฟ้าโดยวิธีการรีดักชันของสารเคมี อัตราส่วนระหว่างผงแกรไฟต์และโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตที่ใช้สำหรับแกรไฟต์ออกไซด์ มีดังนี้ 1:1 1:3 1:5 1:7 และ 1:9 ซึ่งอัตราส่วน 1:7 มีประสิทธิภาพในการเคลื่อนที่ที่ดีที่สุดเมื่อใช้เทคนิคเลเยอร์บายเลเยอร์ รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์เตรียมได้จากการรีดักชันด้วย พาราโทลูอินซัลโฟนิลไฮดราไซด์ และปรับปรุงการกระจายตัวด้วยการเติมพอลิสไตรีนซัลโฟเนต นำรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์-พอลิสไตรีนซัลโฟเนตคอมโพสิตผสมกับพอลิอนิทีน-พอลิสไตรีนซัลโฟเนตคอมโพสิต ซึ่งได้จากการพอลิเมอร์ไรซ์ระหว่างชั้นตัวทำละลาย รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์/พอลิอนิทีนคอมโพสิต ถูกนำมาใช้เป็นชั้นระหว่างชั้นแอคทีฟและชั้นส่งอิเล็กตรอน ในเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์แบบย้อนกลับจากพอลิเมอร์ ด้วยการเคลือบแบบหมุน กราฟีนออกไซด์และรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ถูกตรวจสอบด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน และตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และเครื่องฟลูอิดเรย์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ พอลิอนิทีน-พอลิสไตรีนซัลโฟเนตคอมโพสิตถูกยืนยันด้วยเครื่องวัดการดูดกลืนแสง

ACKNOWLEDGMENTS

This work would not have been successful without the assistance of following funding for financial supports.

- Development and Promotion of Science and Technology Talent Project (DPST)
- The Center of Excellent on Petrochemical and Materials Technology, Thailand
- The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
- Centre Interdisciplinaire de Nanosciences de Marseille (CINAM), CNRS, France

Finally, I would like to take this opportunity to thank my advisors, committee, PPC, Ph.D. students, all my PPC friends and my family for their helpful assistance, cheerfulness, good suggestions, and encouragement. I had the most enjoyable time working with all of them.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	ix
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
 II LITERATURE REVIEW	
2.1. Reduced Graphene Oxide	4
2.2. Polyelectrolyte	7
2.3. Layer-by-layer (LbL) of Polyelectrolyte Multilayers	8
2.4. Layer-by-layer (LbL) of RGO/PDADMAC	11
2.5 Polymer Solar Cells (PSCs)	13
2.6 Conducting Polymers	16
 III EXPERIMENTAL	
3.1 Materials	18
3.1.1 Chemicals	18
3.1.2 Solvents	18
3.2 Equipment	19
3.3 Experiment Procedures	19

CHAPTER	PAGE
3.3.1 Preparation of Substrate	19
3.3.2 Part A : Synthesis of Graphene Oxide (GO), Reduced Graphene Oxide (RGO) and Polyaniline (PANi-PSS)	20 20
3.3.3 Part A: PEMU Build-up Using LbL Deposition	21
3.3.4 Part B : Applications of Graphene Oxide	22
IV RESULTS AND DISCUSSION	25
4.1 Part A : Synthesis of GO and RGO	25
4.2 Part A : Synthesis of PANi-PSS and RGO-PANi Composite	34
4.3 Part B : Application of GO	38
4.3.1 Flexible Thin Film Electrode of RGO/PDADMAC by LbL Assembly Technique	38
4.3.2 RGO/PANi Composite as Interfacial Hole Transport Layers for Inverted PSCs.	44
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	47
REFERENCES	48
CURRICULUM VITAE	52

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	The ratio used for synthesis of graphene oxide, GO 1:1, 1:3, 1:5, 1:7 and 1:9	20
3.2	The ratios use for preparation of RGO by p-TSH reductant	21
3.3	The molar ratios of ANi : APS	22
3.4	The molar ratios of ANi : PSS	23
3.5	Parameter studied in flexible thin film electrode of RGO/PDADMAC by LbL assembly technique	24

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Illustration of the GO synthesis from the graphite particles.	4
2.2	(a) XRD patterns of Graphite after oxidation to GO and followed by the reduction with hydrazine and alkaline hydrothermal treatment. (b) d-spacing of each samples (digital photographs of aqueous dispersions of GO and hGO sample inset).	6
2.3	FTIR spectra of GO (bottom) and rGO (up).	7
2.4	Polydiallyldimethylammonium chloride (PDADMAC).	8
2.5	Polystyrene sulfonate (PSS).	8
2.6	Example of polyions used for multilayer fabrication.	9
2.7	The layer-by-layer (LbL) assemble technique.	10
2.8	Fine-tuning the film thickness by ionic strength by X-ray reflectometry.	11
2.9	Layer-by-layer (LbL) fabrication process of PDADMAC/RGO nanocomposite film.	12
2.10	LbL-assembled sensor of structure on sensing film.	12
2.11	Typical polymer solar cells (PSCs) structures of (a) conventional and (b) inverted PSCs. HCL: hole collection layer ; ECL: electron collection layer. Schematic illustration of the energy level and the charge transportation processes in (c) conventional and (d) inverted PSCs.	13
2.12	a) Chemical structure of PTB7 and PC ₇₁ BM. b) BHJ device performance processed with and without DIO additive, with chlorobenzene as the major solvent.	15
2.13	The water dispersion (1 mg/ml) of graphene oxide nanosheet (GNS) and PSS-GNS after 1 month.	16

FIGURE	PAGE	
2.14	The chemical structure of polyaniline and its repeating units. (a) A general chemical structure of polyaniline, (b) Reduced repeating unit, and (c) oxidized repeating unit.	17
4.1	The flow chart of part A : The synthesis of graphene and PANi/PSS.	25
4.2	The flow chart of part B : The applications of graphene oxide (GO).	26
4.3	The chemical process of graphene oxide.	26
4.4	shows XRD pattern of graphite powder and GOs.	29
4.5	The FTIR spectra of GOs samples (1:5, 1:7 and 1:9)	30
4.6	TGA results of GO 1:5, 1:7 and 1:9.	31
4.7	TEM image of GO.	32
4.8	XRD characterization of RGO 3h, RGO 24h and RGO-PSS.	33
4.9	TEM image of PANi-PSS composite in 0.1 M HCl acid(a) and 1 M HCl acid (b).	34
4.10	The UV spectra of PANi-PSS composite from various molar ratio of APS and aniline monomer (APS : ANi).	35
4.11	The UV spectra of PANi-PSS composite from various molar ratio of APS and aniline monomer (APS : ANi).	36
4.12	UV spectra results of PANi-PSS, RGO-PSS and RGO-PANi composite.	37
4.13	Graph plots between absorbance at 550 nm and RGO prepared from different GOs.	39
4.14	Effect of dipping time of RGO for LbL technique.	40
4.15	pH parameter was studied for LbL technique.	41
4.16	Effect of alkaline concentration reduction of RGO for LbL technique.	42
4.17	Effect of salt concentration parameter for LbL technique.	43
4.18	Loading amount of RGO for LbL technique.	44

FIGURE		PAGE
4.19	The contact angle of (a) PEDOT:PSS (HTL) and (b) RGO/PANi on PTB7:PC ₇₁ BM as active layer, (c) PEDOT:PSS on RGO/PANi composite by using glass slide substrate.	45
4.20	shows the plots between resistance and channel length of PANi-PSS, RGO-PSS and RGO/PANi composite.	46