

# Integrasi Grafin Oksida Berbasis Larutan sebagai Material Penghantar Lubang pada Sel Surya *Hibrid Bulk-Heterojunction* (BHJ)

Alfian F. Madsuha\*, Nofrijon Sofyan, A.H. Yuwono

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Universitas Indonesia, Kampus Baru UI, 16424 Depok, Indonesia

\*Corresponding Author's E-mail: alfian@eng.ui.ac.id

**Abstrak** - Dalam penelitian kali ini, telah didemonstrasikan penggunaan Grafin Oksida (GO) sebagai material penghantar lubang pada sel surya hibrid Bulk-Heterojunction (BHJ). Sebuah metode sederhana digunakan dalam memodifikasi anoda dari sel surya hibrid dengan cara mendeposisi material karbon nano hasil proses larutan diantara kaca transparan indium timah oksida (ITO) dan lapisan fotoaktif. Penggunaan GO ini ditujukan untuk mengganti secara keseluruhan polimer konduktif poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS). Dengan penggunaan lapisan GO ini, perbaikan efisiensi konversi energi dari 0,1% menjadi 1,66 % dapat dicapai melalui mekanisme penurunan hambatan seri ( $R_s$ ). Dengan hasil ini GO telah berhasil menunjukkan potensial yang besar untuk digunakan sebagai material penghantar lubang yang efisien pada sel surya hibrid

**Kata kunci:** Grafin, CdSe; Quantum Dots; Bulk heterojunction; Hybrid Solar Cells,

## 1 Pendahuluan

Pada divais sel surya tipe hibrid *bulk hetero-junction*, antar-muka berupa lapisan penghantar lubang (HTL) yang terletak di antara lapisan fotoaktif dan elektrode memiliki peranan yang sangat penting dalam menentukan efisiensi dan kestabilan.

Poly (3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) merupakan material polimer konduktif yang umum dipakai sebagai lapisan penghantar lubang berupa larutan yang terdeposisi pada lapisan Indium Timah Oksida (ITO), yaitu. Selain memodifikasi fungsi kerja (WF) lapisan anoda sehingga mengurangi hambatan antara Highest Occupied Molecul Orbital (HOMO) dan lapisan fotoaktif, polimer ini akan memperhalus permukaan ITO [1]. Namun, antar-muka ITO/PEDOT:PSS juga menjadi sumber ketidakstabilan pada divais [2-4]. Beberapa sifat yang tidak diinginkan dari PEDOT:PSS yaitu karakter higroskopis dan asam, yang justru akan mengurangi kinerja polimer ini sebagai HTL [5, 6]. Dalam hal ini, PEDOT yang bersifat higroskopis dapat mengikat air ke dalam lapisan fotoaktif ketika divais terekspos lingkungan yang lembap, sehingga akan berakibat kepada degradasi [7, 8]. Ditambah lagi, diketahui bahwa ITO sangat sensitif terhadap lingkungan yang bersifat asam, sehingga asam kuat yang berasal dari larutan PSS dari lapisan PEDOT:PSS bisa menimbulkan korosi pada elektroda ITO [9]. Oleh karena itu, beberapa usaha telah dilakukan untuk mengatasi masalah ini diantaranya menggunakan material organik dan inorganik yang dapat digunakan sebagai alternatif HTL, diantaranya trifluoropropyltrichlorosilane (TFPS) dan semikonduktor logam oksida NiO, MoO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub> [10].

Pada perkembangan terbaru, sifat konduktivitas listrik, optoelektronik yang dapat direkayasa, murah dan stabil dalam lingkungan apapun menjadikan material grafin dan turunannya telah menjadi kandidat HTL yang menjanjikan pada sel surya organik (OSCs) [11].

Sebagai contoh, lapisan grafin (ketebalan ~10 nm) yang didapatkan dari reduksi termal grafit oksida mampu menunjukkan konduktivitas tinggi sekitar 550 S/cm dan tranparansi lebih dari 70% pada rentang 1000 nm –3000 nm [12]. Beberapa kelebihan grafin oksida jika dibandingkan PEDOT:PSS ketika digunakan sebagai HTL diantaranya, tidak mengkorosi ITO, rekayasa tingkat energi yang lebih mudah sehingga ekstraksi lubang menjadi efisien, dan tingkat transparan yang tinggi. Celah pita yang besar dari GO akan mencegah elektron mengalir ke anoda, sehingga akan mengurangi rekombinasi [10].

Li et al. pertama kali melaporkan penggunaan GO sebagai pengganti PEDOT:PSS untuk aplikasi HTL pada OSC [13]. Sejak itu penggunaan GO sebagai aplikasi HTL pada OSC menjadi umum. Namun, sejauh ini penulis belum menemukan pendekatan yang sama pada sel surya hibrid. Salah satu klemahan GO HTL berbasis larutan adalah sifatnya yang kurang konduktif, mengakibatkan tingginya resistansi seri, rendahnya *fill factor* dan berakhir kepada efisiensi (PCE) yang rendah [14]. Hal ini disebabkan proses sintesis kimia basah GO yang menggunakan asam kuat, menghasilkan gugus epoksi dan hidroksil pada permukaan GO, yang mengacaukan susunan sp<sup>2</sup> yang konduktif, sehingga GO bersifat insulator [15].

Untuk merestorasi sifat konduktif, produk GO yang disintesis harus direduksi, menghilangkan gugus fungsional oksigen, selain itu reduksi ini akan mengubah fungsi kerja GO itu sendiri [16]. Penelitian ini termovivasi untuk

menjawab tantangan tersebut, dengan cara menemukan GO HTL berbasis larutan yang cocok untuk sel surya hibrid dengan cara mengganti fungsi PEDOT:PSS dengan GO.

## 2 Dasar Teori

### 2.1. Sintesis Grafen Oksida

Sintesis grafen oksida (GO) sebagai bahan pembuatan elektroda telah berhasil dilaksanakan sebagaimana diperlihatkan pada Gambar 6 di bawah ini. GO disintesis menggunakan metode Hummer dengan beberapa modifikasi. Pada sintesis ini tipikal 1 g graphite, 46 ml  $H_2SO_4$  and 0.5 g  $NaNO_3$  dicampur secara bersamaan dan diaduk pada temperature 35 °C selama 2 menit. Kemudian larutan diaduk pada lingkungan rendaman es agar mencapai temperatur 0 °C yang biasanya membutuhkan waktu selama 15 menit. Setelah itu 3 g  $KMnO_4$  ditambahkan ke dalam larutan secara perlahan sehingga reaksi eksotermik yang ditimbulkan tidak membuat temperatur melebihi 20 °C. Selanjutnya larutan tetap diaduk selama 6 jam pada temperatur 35 °C. Kemudian 3 g  $KMnO_4$  ditambahkan lagi ke dalam larutan dan pengadukan dilanjutkan selama 12 jam pada temperature 35 °C. Tahap berikutnya adalah penambahan 6 ml  $H_2O_2$  sedikit demi sedikit dimana temperatur dijaga agar tidak melebihi 80 °C. Penambahan ini bertujuan agar residu  $KMnO_4$  dan  $MnO_2$  tereduksi menjadi  $Mn^{2+}$  dan larut. Pada tahap ini warna larutan akan berubah dari coklat gelap menjadi kuning terang. Tahap selanjutnya adalah pemisahan GO dari larutan sehingga dapat digunakan untuk berbagai aplikasi. Setelah GO diaduk dengan total durasi selama 18 jam, GO dicuci dengan akuades hingga mencapai pH netral. Larutan asam yang didapat selama sintesis dibuang kemudian endapan GO dilarutkan dengan akuades. Selanjutnya larutan GO dalam akuades ini kembali dipisahkan menggunakan sentrifus Gemmy PLC-03 pada tabung sentrifus berukuran 15 ml selama 25 menit pada 4000 rpm. Setelah disentrifus, endapan grafen oksida dilarutkan di dalam akuades dan disaring menggunakan perangkat vakum filter.

### 2.2 pembuatan divais sel surya

Divais difabrikasi di atas kaca ITO. Sel surya yang diinvestigasi berbasis konfigurasi HTL ITO/PEDOT:PSS, ITO/rGO/ dan Tanpa HTL. Semikonduktor yang digunakan berupa lapisan komposit fotoaktif kadmium selenide kuantum dots (CdSe) dan Poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophene)-alt-4,7(2,1,3-benzothiadiazole)] (PPCPDTBT). Lapisan fotaktif tersebut dideposisi menggunakan metode *spin coating*

### 2.3 Characterization

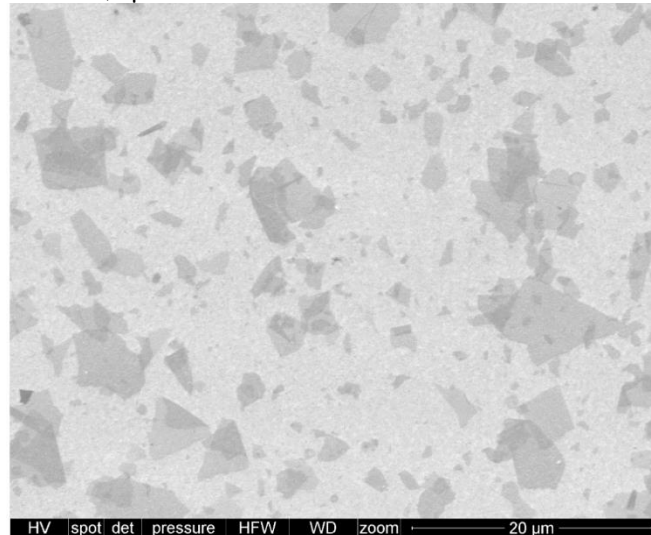
UV-Vis *absorption spectrum* didapat menggunakan TIDAS 100 J&M diode-array spectrometer. Kuat rapat arus diukur menggunakan komputer yang terkontrol oleh Keithley 2400 source meter dan sun simulator.

## 3 Temuan dan Pembahasan

### 3.1 Lapisan Elektroda Berbasis Grafen Oksida

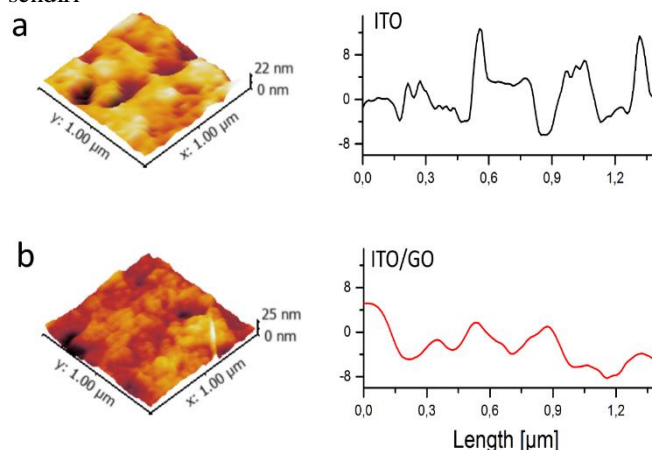
Gambar 1 menunjukkan foto SEM dari GO yang dideposisikan di atas ITO. Lembaran GO memiliki ukuran

bervariasi dari ratusan nm<sup>2</sup> sampai 10 μm<sup>2</sup>, dengan rata-rata sebesar 4,3 μm<sup>2</sup>.



Gambar 1 Gambar SEM dari lembaran GO

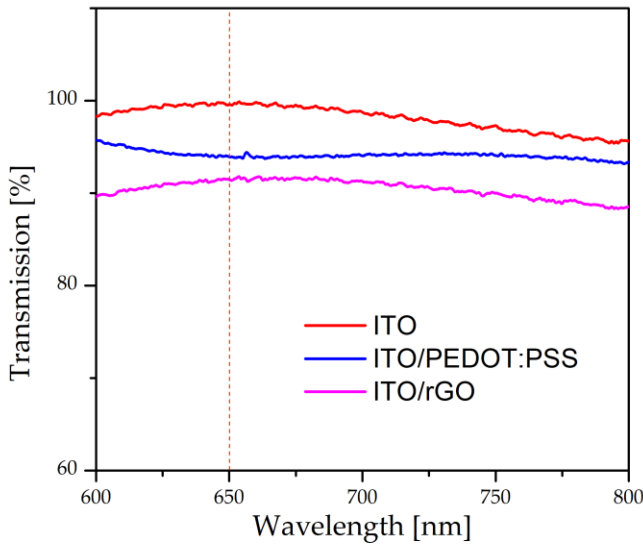
Untuk menginvestigasi sifat transport muatan lubang dari GO, lapisan tipis GO dideposisi menggunakan teknik *spin coating* di atas lapisan ITO. Kemudian, untuk menghilangkan sisa pelarut, lapisan GO tersebut dianil pada 300 °C selama 1 jam pada kondisi. Perlakuan panas ini akan membuat sebagian GO akan tereduksi, oleh karena itu semua GO lapisan yang digunakan untuk aplikasi sel surya ini disebut juga sebagai GO tereduksi (rGO). Pada Gambar 2, ditampilkan foto AFM beserta profil ketinggian dari lapisan GO dan ITO sendiri. Dapat disimpulkan bahwa permukaan GO memiliki tingkat kekasaran yang lebih kecil dengan ITO sendiri



Gambar 2 Foto AFM dan profil ketinggian dari (a) ITO, (b) ITO/rGO. Lapisan GO dideposisi menggunakan larutan dengan konsentrasi of 1,2 mg/mL

Selain aspek fungsi kerja yang sesuai, parameter lain yang sangat penting untuk aplikasi lapisan transport lubang adalah transparansi<sup>[39]</sup>. Tranparansi dari lapisan karbon nano sangat penting agar transmisi foton dapat dialirkan ke lapisan fotoaktif dengan efisien. Gambar 3 menampilkan spektra transmisi UV-Vis dari ITO, ITO/PEDOT:PSS dan ITO/GO. Dapat disimpulkan bawah pada rentang 600 nm – 800 nm, lapisan tipis karbon nano tidak mempengaruhi transparansi

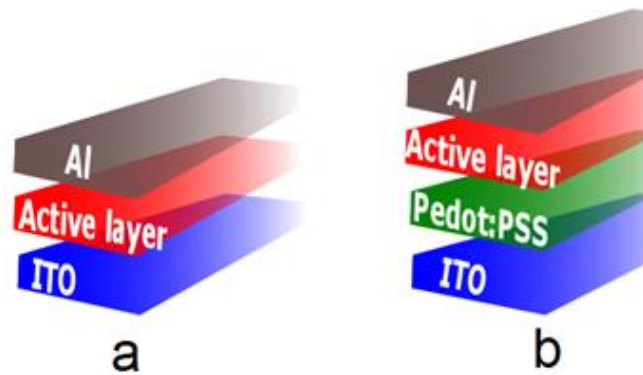
secara signifikan, sehingga cahaya masih bisa menjangkau lapisan fotoaktif. Sedangkan pada gelombang sekitar 650 nm, lapisan PEDOT:PSS mengalami penurunan transmisi 5%, lapisan rGO mengalami penurunan transmisi lebih besar, sebesar 8%. Hal ini mengindikasikan bahwa lapisan GO yang terdeposisi pada ITO ini terdiri dari beberapa lapisan, diketahui bahwa tiap satu lapis grafen akan mengurangi transmisi sebesar 2,3 % [17].



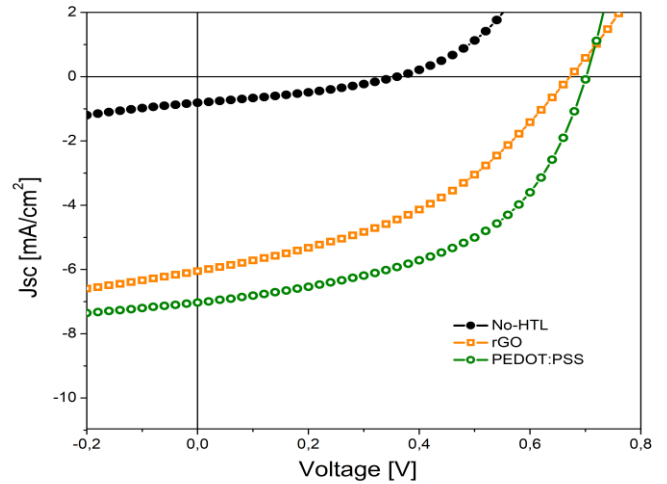
Gambar 3 Transmisi cahaya pada lapisan GO, lapisan PEDOT:PSS dan ITO (yang berlaku sebagai referensi)

### 3.2 Divais Sel Surya Berbasis Lapisan Elektroda Grafen Oksida

Divais sel surya yang difabrikasi dalam penelitian ini terdiri dari tiga kelompok berdasarkan konfigurasi lapisan transport hole, sebagaimana diperlihatkan pada Gambar 4. Karakteristik kuat rapat arus tegangan ditampilkan pada Gambar 12 dan nilainya dapat dilihat pada Tabel 1.



Gambar 4 Ilustrasi skematik dari divais yang difabrikasi berdasarkan konfigurasi transport lubang: (a) tanpa HTL, (b) PEDOT:PSS HTL, and (c) GO HTL

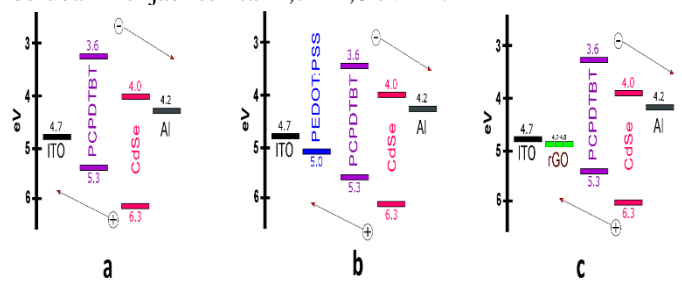


Gambar 5 Kurva J-V curves dari divais berdasarkan konfigurasi HTL

Tabel 1 Rangkuman kinerja divais berdasarkan konfigurasi HTL.

HTL	$V_{oc}$ [v]	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF	PCE [%]	$R_{sh}$ [Ωcm <sup>2</sup> ]	$R_s$ [Ωcm <sup>2</sup> ]
No-HTL	0.36	0.81	0.37	0.10	413.0	126.0
PEDOT:PSS	0.70	7.03	0.51	2.50	515.5	16.3
rGO	0.68	6.05	0.40	1.66	403.2	31.3

Gambar 6 menunjukkan diagram tingkat energi dari ketiga kelompok divais sel surya. Fungsi kinerja (WF) dari ITO dan PEDOT:PSS berdasarkan literatur masing-masing sebesar 4,7 eV [18] and 5,0 eV [19]. Level HOMO and LUMO dari polimer PCPDTBT masing-masing sebesar -5,3 eV and -3,5 eV [20]. Pita valensi dan konduksi dari semikonduktor CdSe QDs untuk ukuran 6 nm diperkirakan masing-masing sebesar -5,59 eV and -3,62 [21]. Telah dilaporkan juga bahwa perlakuan anil pada GO hingga temperatur 350 °C akan mengakibatkan WF turun sebesar 0,3 eV, sehingga WF dari GO murni yang besaran sekitar 5,0 – 5,1 eV [22]; maka akan berubah menjadi sekitar 4,7 – 4,8 eV [23].



Gambar 6 Skematik dari tingkat energi ketiga kelompok divais sel surya.

(a) Tanpa HTL, (b) PEDOT:PSS HTL, and (c) rGO HTL.

Struktur disain (a) mengakibatkan ketidakcocokan level pada sistem transport lubang, sehingga akan mempromosikan terjadinya akumulasi muatan pada antarmuka semikonduktor dan polimer. Mobiltas lubang menjadi terganggu, menghasilkan transport lubang ke anoda menjadi sangat minim dan berakhir pada terjadinya rekombinasi. Sehingga dapat disimpulkan bahwa sistem transport lubang menggunakan rGO and PEDOT:PSS lebih disukai.

## 4 Simpulan

Penggunaan GO berbasis larutan diikuti reduksi termal pada sel surya hibrid *bulk-heterojunction* telah mampu memberikan efisiensi yang tinggi sebesar 1,7 % jika dibandingkan tanpa HTL yang hanya menunjukkan 0,1 %. Hal ini menunjukkan potensi yang besar untuk digunakan sebagai alternatif PEDOT:PSS pada aplikasi HTL. Penelitian lebih lanjut dapat dilakukan dengan menginvestigasi pengaruh derajat reduksi terhadap efisiensi.

## Kepustakaan

- [1] Jonda, C., et al., *Surface roughness effects and their influence on the degradation of organic light emitting devices*. Journal of Materials Science, 2000. **35**(22): p. 5645–5651.
- [2] Jong, M.P.d., L.J. van IJzendoorn, and M.J.A. de Voigt, *Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes*. Applied Physics Letters, 2000. **77**(14): p. 2255–2257.
- [3] Wong, K.W., et al., *Blocking reactions between indium-tin oxide and poly(3,4-ethylene dioxythiophene):poly(styrene sulphonate) with a self-assembly monolayer*. Applied Physics Letters, 2002. **80**(15): p. 2788–2790.
- [4] Kim, Y.-H., et al., *Performance and stability of electroluminescent device with self-assembled layers of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) and polyelectrolytes*. Thin Solid Films, 2006. **510**(1–2): p. 305–310.
- [5] Norman, K., et al., *Degradation Patterns in Water and Oxygen of an Inverted Polymer Solar Cell: Journal of the American Chemical Society*. J. Am. Chem. Soc., 2010. **132**(47): p. 16883–16892.
- [6] Winter, I., et al., *The thermal ageing of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). An investigation by X-ray absorption and X-ray photoelectron spectroscopy*. Chemical Physics, 1995. **194**(1): p. 207–213.
- [7] Guillén, C. and J. Herrero, *High-Performance Electrodes for Organic Photovoltaics*, in *Organic Photovoltaics*. 2009, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 399–423.
- [8] Züfle, S., et al., *An Effective Area Approach to Model Lateral Degradation in Organic Solar Cells*. Advanced Energy Materials, 2015. **5**(20): p. 1500835-n/a.
- [9] Huang, L.-C., et al., *Self-assembled multilayers of modified ITO in polymer solar cells by soft-imprinting*. Soft Matter, 2012. **8**(5): p. 1467–1472.
- [10] Gao, Y., et al., *Anode modification of inverted polymer solar cells using graphene oxide*. Applied Physics Letters, 2010. **97**(20): p. 203306.
- [11] Chang, D.W., et al., *Graphene in photovoltaic applications: organic photovoltaic cells (OPVs) and dye-sensitized solar cells (DSSCs)*. J. Mater. Chem. A, 2014. **2**(31): p. 12136–12149.
- [12] Wang, X., L. Zhi, and K. Müllen, *Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells*. Nano Lett, 2008. **8**(1): p. 323–327.
- [13] Eda, G., G. Fanchini, and M. Chhowalla, *Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material*. Nat Nano, 2008. **3**(5): p. 270–274.
- [14] Liu, J., M. Durstock, and L. Dai, *Graphene oxide derivatives as hole- and electron-extraction layers for high-performance polymer solar cells*. Energy Environ. Sci., 2014. **7**(4): p. 1297–1306.
- [15] Dreyer, D.R., et al., *The chemistry of graphene oxide*. Chem. Soc. Rev., 2010. **39**(1): p. 228–240.
- [16] Mao, S., H. Pu, and J. Chen, *Graphene oxide and its reduction: modeling and experimental progress*. RSC Adv, 2012. **2**(7): p. 2643–2662.
- [17] Nair, R.R., et al., *Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene*. Science, 2008. **320**(5881): p. 1308.
- [18] Balasubramanian, N. and A. Subrahmanyam, *Studies on Evaporated Indium Tin Oxide (ITO)/Silicon Junctions and an Estimation of ITO Work Function*. Journal of The Electrochemical Society, 1991. **138**(1): p. 322–324.
- [19] Mühlbacher, D., et al., *High Photovoltaic Performance of a Low-Bandgap Polymer*. Advanced Materials, 2006. **18**(21): p. 2884–2889.
- [20] Scharber, M.C., et al., *Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency*. Advanced Materials, 2006. **18**(6): p. 789–794.
- [21] Querner, C., et al., *Size and ligand effects on the electrochemical and spectroelectrochemical responses of CdSe nanocrystals*. Phys. Chem. Chem. Phys., 2005. **7**(17): p. 3204–3209.
- [22] Wu, R., et al., *Control of the oxidation level of graphene oxide for high efficiency polymer solar cells*. RSC Adv, 2015. **5**(61): p. 49182–49187.
- [23] Sygellou, L., et al., *Work Function Tuning of Reduced Graphene Oxide Thin Films*. J. Phys. Chem. C, 2016. **120**(1): p. 281–290.