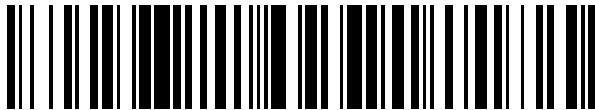


(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 992 451**

(21) Número de solicitud: 202330481

(51) Int. Cl.:

**C23C 18/00** (2006.01)  
**C01G 1/02** (2006.01)  
**C01G 55/00** (2006.01)  
**H01L 21/02** (2006.01)

(12)

## SOLICITUD DE PATENTE

A1

(22) Fecha de presentación:

**08.06.2023**

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

**12.12.2024**

(71) Solicitantes:

**UNIVERSITAT DE VALÈNCIA (100.0%)**  
Avda. Blasco Ibañez, 13  
46010 València (Valencia) ES

(72) Inventor/es:

**ABARGUES LÓPEZ, Rafael;**  
**MARTÍNEZ PASTOR, Juan Pascual;**  
**PÉREZ BOIX, Pablo;**  
**NOGUERA GÓMEZ, Jaume;**  
**FARINÓS NAVAJAS, Noemí y**  
**SAURA AVILÉS, Alejandro**

(74) Agente/Representante:

**TORNER LASALLE, Elisabet**

(54) Título: **MÉTODO DE PREPARACIÓN DE CAPAS DE ÓXIDO DE PALADIO NO ESTEQUIOMÉTRICO**

(57) Resumen:

Se proporciona un método de preparación de capas de óxido de paladio no estequiométrico que comprende las etapas de disolver una sal de paladio (II) en un disolvente polar o apolar; envejecer la disolución en un baño termostatizado o bloque seco, a una temperatura de 30 a 70°C, durante al menos 10 minutos, sometiendo la disolución a agitación; depositar la disolución envejecida sobre un sustrato para la formación de una capa húmeda; curar la capa húmeda mediante curado térmico o curado por luz ultravioleta. Se proporciona también una capa de óxido de paladio no estequiométrico así como el uso de esta en aplicaciones fotovoltaicas, optoelectrónicas, catalíticas o como sensores.



FIG. 1

**DESCRIPCIÓN**

**MÉTODO DE PREPARACIÓN DE CAPAS DE ÓXIDO DE PALADIO NO  
ESTEQUIOMÉTRICO**

**CAMPO DE LA TÉCNICA**

La presente invención concierne a un método de preparación de capas de óxido de paladio no estequiométrico. Asimismo, la presente invención concierne a capas de óxido de paladio no estequiométrico y a usos de dichas capas, particularmente en aplicaciones fotovoltaicas, optoelectrónicas, catalíticas y como sensores.

**ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN**

Las perovskitas de haluros metálicos poseen propiedades únicas como material activo para la recolección de luz, como por el hecho de que pueden sintetizarse *in-situ* en forma de capa delgada de manera muy fácil y económica. Como resultado de esto, su uso para la fabricación de células fotovoltaicas ha levantado una gran expectación debido al rápido aumento de eficiencia de conversión solar desde 2012. En la actualidad, la eficiencia de conversión récord supera ya el 25%, mejorando no solo a otras tecnologías fotovoltaicas emergentes, sino también tecnologías fotovoltaicas de película delgada más dominantes, como las células solares de película delgada Si, CIGS y CdTe.

Generalmente, una célula solar tiene una configuración de sándwich que consta de múltiples capas de películas delgadas que incluyen una capa de transporte de electrones (ETL, *electron transport layer*), una capa de recolección de luz (semiconductor tipo perovskita) y una capa de transporte de huecos (HTL, *hole transport layer*) así como unos electrodos como ánodos y cátodos para la extracción de las cargas generadas en la capa recolectora de luz.

Las primeras células solares de perovskita de haluro metálico (PSC, *perovskite solar cells*) tenían una estructura muy parecida a una célula solar sensibilizada con colorante (*Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC)*). Así, sobre un electrodo transparente de óxido de estaño dopado con flúor (*Fluorine Tin Oxide*), se deposita TiO<sub>2</sub> mesoporoso que actúa como capa transportadora selectiva de electrones (ETL). A continuación se deposita la perovskita, sobre la cual se deposita el 2,2',7,7'-tetrakis[N,N-di(4-metoxifenil)amino]-9,9'-espirobifluoreno (spiro-OMeTAD) que actúa como capa transportadora de huecos (HTL). La presencia de capas de transporte selectivo de electrones y huecos es esencial para evitar la recombinación del par electrón-hueco una vez el material fotovoltaico interacciona con la luz.

Dependiendo de la disposición de la ETL, HTL y la perovskita, existen diferentes tipos de PSC, como son las células convencionales (tipo n-i-p) frente a las invertidas (p-i-n), las mesoscópicas (con una capa de TiO<sub>2</sub> mesoporoso) frente a las planares. La mayoría de los dispositivos mesoscópicos utilizan la arquitectura convencional tipo n-i-p. Las arquitecturas mesoscópicas en general tienen una ventaja en términos de eficiencia y estabilidad. Sin embargo, para la formación de capas mesoporosas de TiO<sub>2</sub> se necesitan temperaturas de procesado muy elevadas superiores a los 400°C para la eliminación de compuestos orgánicos y la mejora de la cristalinidad del TiO<sub>2</sub>. Estas altas temperaturas limitan también el tipo de arquitectura de célula solar a las células convencionales tipo n-i-p, donde la perovskita se deposita sobre le material mesoporoso una vez calentado. En células invertidas no se podría utilizar, ya que el mesoporoso se depositaría sobre la perovskita y se calentaría, y ésta no soporta altas temperaturas. A su vez, existe una incompatibilidad de disolventes, pues el precursor del óxido mesoporoso está disuelto en disolventes polares, típicamente alcoholes, que son incompatibles con las perovskitas. Sin embargo, los dispositivos planares carecen de una capa mesoscópica y resultan significativamente más simples para la fabricación del dispositivo ya que no requieren de calentamiento a altas temperaturas.

Si bien se han publicado estudios sobre capas mesoscópicas sintetizadas con baja temperatura de deposición, la mayoría de los dispositivos mesoscópicos requieren una temperatura de procesamiento alta. Por el contrario, se han publicado muchos más estudios de deposición a baja temperatura de óxidos metálicos planares. Además, las eficiencias publicadas de dispositivos planares han ido en aumento, hasta eficiencias superiores al 23 % para los PSC planos convencionales e invertidos. Por lo tanto, aunque las celdas mesoscópicas aún conservan una ventaja de rendimiento, la brecha de rendimiento entre los dispositivos mesoscópicos y planares se ha reducido en los últimos años, lo que ha dado lugar a un creciente interés en los dispositivos planos y, como resultado, la cuestión de la arquitectura plana frente a la mesoscópica no se considera tan importante. Además, las arquitecturas planares que utilizan óxidos metálicos con bajas temperaturas de procesamiento son de gran interés para las aplicaciones de PSC flexibles, donde se emplean sustratos plásticos flexibles de PET y PEN que no soportan temperaturas mayores de 150 y 190°C respectivamente.

Si bien aún no se ha alcanzado la máxima eficiencia teórica de las células solares de perovskita, en los últimos años el enfoque de la investigación ha pasado de mejorar la eficiencia a mejorar la estabilidad de los dispositivos. Las PSC normalmente exhiben una disminución del rendimiento acelerada en condiciones ambientales severas, cuando se

exponen a la iluminación (especialmente luz UV), temperatura elevada, alta y humedades relativas (RH).

Existe, por tanto, un creciente interés en mejorar la estabilidad de las PSCs. Entre las capas transportadoras selectivas de cargas (*charge transport layer*, CTL), los HTL y ETL orgánicos 5 se ven fuertemente afectados tanto por la luz UV y las altas temperaturas y humedad. Por tanto, la principal motivación para usar óxidos metálicos es mejorar la estabilidad ya que los materiales totalmente inorgánicos muestran por lo general una mayor resistencia a condiciones ambientales (UV, alta T y RH).

Existe estudios donde se demuestra la ventaja de estabilidad de CTL de óxidos metálicos 10 cuando se comparan con materiales orgánicos sensibles a la humedad, como el polí(3,4- etilendioxitiofeno):poli(ácido estirenosulfónico) (PEDOT:PSS), éster metílico del ácido fenil-C<sub>6</sub>-butírico (PCBM) [15] y Spiro-OMeTAD. Además, los materiales orgánicos que requieren dopantes, como Spiro-OMeTAD, pueden dar como resultado una estabilidad inferior a temperaturas elevadas o bajo iluminación, es decir, condiciones que conducen a la difusión 15 de dopantes.

Una buena capa de transporte selectiva de cargas (CTL) debe exhibir una alineación de niveles de energía de las bandas de valencia (BV) y de conducción (BC) favorable con las de la perovskita para una extracción de electrones y huecos eficiente, tener una buena movilidad de electrones y huecos que permita una extracción eficiente de estos, tener una absorción 20 óptica baja (transparente en el visible para maximizar la radiación solar que llega a la perovskita) y también debe dar lugar a defectos interfaciales bajos y, en consecuencia, pérdidas de recombinación electron-hueco bajas. en las interfaces. Muchos óxidos de metales diferentes pueden satisfacer las tres primeras condiciones. Una gran ventaja de los óxidos metálicos (MO<sub>x</sub>) es que son semiconductores que presentan diferentes ancho de banda, con 25 bandas de valencia (BV) y de conducción (BC) a diferentes energías según el metal que forme el óxido metálico. Esto es sumamente importante para aplicaciones en fotovoltaica y optoelectrónica en general porque permite ajustar los niveles energéticos de las BV y BC con respecto al material activo (i.e. material fotovoltaico) para que los MO<sub>x</sub> puedan conducir selectivamente los electrones o huecos de la manera más eficiente posible. Esto tiene una 30 enorme influencia en el rendimiento del dispositivo, por ejemplo el aumento de la eficiencia de conversión de la energía solar.

Además, los MO<sub>x</sub> se pueden preparar usando una variedad de métodos a partir de precursores de bajo coste, y muchos de esos métodos son compatibles con el procesamiento a baja

temperatura (aunque esto depende del material, y es más probable que algunos óxidos produzcan películas de alta calidad procesadas a baja temperatura en comparación con otros). Por lo general, la parte más problemática en la preparación de un buen CTC es lograr defectos interfaciales bajos y pérdidas de recombinación bajas en las interfaces. Además, la 5 calidad cristalina de la perovskita se ve significativamente afectada por el CTC subyacente. Por ejemplo, el ángulo de contacto del CTC para la solución de perovskita afecta la humectación de la superficie y, en consecuencia, la nucleación y el crecimiento de la película de perovskita. Un parámetro útil para caracterizar la interfaz entre las diferentes capas de transporte de carga y la perovskita es la velocidad de recombinación de la superficie, con una 10 menor velocidad de recombinación de la superficie que generalmente resulta en un mejor rendimiento. Se encontró que algunas de las capas de transporte de carga comunes, como  $\text{TiO}_2$  y  $\text{NiO}_x$ , tienen valores pequeños de velocidad de recombinación de la superficie, consistentes con celdas solares eficientes. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que, dependiendo de las condiciones de deposición, la velocidad de recombinación de la superficie 15 para el mismo material puede presentar una variación significativa. En general, las interfaces en el dispositivo es clave para comprender las correlaciones entre el rendimiento de PSC y las opciones de CTL.

En la actualidad existen se utilizan óxidos metálicos semiconductores tipo n que puedan conducir selectivamente electrones o semiconductores tipo p que conducen huecos. Por 20 ejemplo, semiconductores tipo n más utilizados son  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  y  $\text{CeO}_x$ . Por otro lado, los semiconductores tipo p más utilizados son óxidos metálicos no estequiométricos como  $\text{NiO}_x$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CuO}_x$ ,  $\text{CoO}_x$ ,  $\text{Cr}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MoO}_x$ ,  $\text{MnO}_x$ .

La búsqueda de nuevos materiales inorgánicos para su uso como HTL y ETL es constante con el fin de mejorar tanto la eficiencia de la PSC así como su estabilidad. El  $\text{PdO}_x$  es un 25 semiconductor tipo p empleado principalmente como catalizador para deshidrogenación de líquidos orgánicos (importante para almacenamiento de  $\text{H}_2$  y su liberación), para la reducción de  $\text{CO}_2$  por electroquímica a otras moléculas, descomposición de gases nocivos en automóviles y como sensor resistivo. Sin embargo, no existe ningún estudio de su uso como HTL. El  $\text{PdO}_x$  es un óxido metálico no estequiométrico ya que el Pd puede tener estados de 30 oxidación Pd(0, II y IV). La presencia de Pd(0), un metal, hace que sus propiedades semiconductoras se puedan ver comprometidas, de ahí que existan ciertas reticencias a utilizar el  $\text{PdO}_x$  como HTL. De hecho, si se busca en la literatura información acerca de sus propiedades físicas, podemos comprobar gran disparidad de valores para su ancho de banda que puede variar en el rango de 0–2.67 eV. (Phys. Chem. Chem. Phys., 2011, 13, 15947–

15954. DOI 10.1039/c1cp20923j). Esto es principalmente debido a la presencia de Pd(0, II y IV). Su ancho de banda estrecho hace que el PdO<sub>x</sub> absorba en el espectro visible por lo que para obtener films transparentes (>80% entre 400-900 nm) hay que emplear espesores ultra finos (< 50 nm). Estas capas ultrafinas deben de ser homogéneas y continuas para evitar la 5 generación de pin-holes (pequeños cráteres que se forman en el film durante su proceso de secado) que provocarían cortocircuitos en el dispositivo.

Por tanto es importante desarrollar un método de síntesis de capas ultra finas de PdO<sub>x</sub> donde se formen principalmente óxido de Pd(II) y Pd(IV) pero no se forme Pd(0) (o se forme de forma muy minoritaria).

10 La mayor parte de óxidos metálicos se pueden sintetizar por química húmeda en forma de nanopartículas que luego se depositan en forma de capa fina. Existen también otros métodos de síntesis directa de capas de MO<sub>x</sub> como la deposición química en fase vapor, por procesos que requieren varios pasos y que suelen ser laboriosos y tediosos. Sin embargo, uno de los métodos más prometedores es la síntesis *in-situ* de películas delgadas de MO<sub>x</sub> a partir de 15 deposición de disoluciones de precursores mediante técnicas de deposición estándar como *spincoating*, *dip-coating*, dr Blade, *ink jet printing* y un posterior curado térmico. Sin embargo, para la formación de óxidos metálicos normalmente se necesitan temperaturas elevadas, por lo general por encima de los 300-400°C.

20 Existen varios métodos para la síntesis de PdO<sub>x</sub>. Por ejemplo, el documento "Microstructure and electrical properties of palladium oxide thin films for oxidizing gases detection" (Thin Solid Films, vol. 636 (2017)) describe la deposición de película de Pd(0) por evaporación de una lámina de Pd(0) y posterior oxidación a PdO en presencia de O<sub>2</sub> a temperaturas entre 500 y 800 °C lo que lo hace incompatible con sustratos flexibles y termolábiles.

25 El documento US 2014/0079954A1 describe una composición de precursor de paladio no catalítico que incluye una sal de paladio y una amina orgánica, siendo la composición libre de agua. Esta composición permite el uso de métodos de procesamiento de soluciones para formar una capa de paladio en una amplia variedad de sustratos. En particular, esta solicitud de patente describe un dispositivo electrónico que comprende un sustrato y una capa de paladio. Esta capa de paladio se ha formado mediante la deposición en solución de una 30 composición precursora de paladio no catalítico y el calentamiento de esta para formar la capa. Además, la composición precursora comprende una sal de paladio y una amina orgánica formando un complejo, y en donde el número total de átomos de carbono en la sal de paladio y en la amina orgánica combinadas son al menos 12 (ver reivindicación 1). En una

realización, este documento hace referencia a una disolución de 0,2 M de acetato de paladio, 2 M octanoamina en tolueno que se depositan por spincoating sobre una lámina de vidrio para formar una película y se calienta a 200-250 °C durante unos minutos. La película cambió primero a un color negro, luego a un color metálico brillante de Pd (0) metálico muy conductiva

5 con una conductividad típicamente metálica de 104 S/cm. En este documento se emplean aminas para poder disolver concentraciones elevadas de  $\text{Pd}(\text{AcO})_2$  y para producir films gruesos de  $\text{Pd}(\text{AcO})_2$  para la posterior formación de films de Pd (0) metálico. Las aminas actúan como agente reductor de Pd(II) a Pd(0). Es necesario tener espesores grandes porque durante la reducción de  $\text{Pd}(\text{AcO})_2$  a Pd(0) para la formación de films de Pd se produce una

10 contracción importante del film por el cambio de densidad de  $\text{Pd}(\text{AcO})_2$  (2,19 g/cm<sup>3</sup>) a Pd(0) (12,02 g/cm<sup>3</sup>). Si se quieren depositar films continuos de Pd hay que partir de films gruesos de  $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ .

El documento EP2532768A1 describe un contenido similar a la solicitud de patente anteriormente indicada: una composición de precursor de paladio no catalítico que incluye

15 una sal de paladio y una amina orgánica, siendo la composición libre de agua. Esta composición permite el uso de métodos de procesamiento de soluciones para formar una capa de paladio en una amplia variedad de sustratos. En particular, esta solicitud de patente describe un proceso para la formación de una capa de paladio conductora en un sustrato que comprende una composición precursora de paladio que incluye una sal de paladio y una amina

20 orgánica, depositar la composición precursora en el sustrato y calentar la composición precursora para formar la capa conductora de paladio (ver reivindicación 1, por ejemplo). Además, la sal de paladio y la amina orgánica pueden formar un complejo organometálico (ver párrafo [0016], por ejemplo), aunque también la amina orgánica puede funcionar como disolvente (ver párrafo [0059], por ejemplo). La deposición de la composición precursora de

25 paladio se puede hacer mediante varias técnicas, como el dip coating, spin coating, spray coating, y otros tipos de impresión (ver párrafo [0076], por ejemplo). La deposición de estas composiciones pueden resultar en capas de 10 nm a 50 µm (ver párrafo [0080], por ejemplo), mientras que la temperatura a la que se calienta la composición precursora puede estar entre 80 y 350 °C (ver párrafo [0022], por ejemplo).

30 Por tanto es importante desarrollar un método de síntesis de capas ultra finas de PdOx donde se formen principalmente óxido de Pd(II) y Pd(IV) pero no se forme Pd(0) (o se forme de forma muy minoritaria).

Exposición de la invención

Ejemplos de realización de la presente invención aportan de acuerdo a un primer aspecto un método de preparación de capas de óxido de paladio paladio no estequiométrico que comprende las siguientes etapas: a) disolución de una sal de paladio (II) en un disolvente polar o apolar; b) envejecimiento de la disolución en un baño termostatizado o bloque seco, a

- 5 una temperatura de 30 a 70°C, durante al menos 10 minutos, sometiendo la disolución a agitación; c) deposición de la disolución envejecida sobre un sustrato para la formación de una capa húmeda; d) curado de la capa húmeda mediante curado térmico o curado por luz ultravioleta.

En un ejemplo de realización, la etapa de disolución a) comprende un agente estabilizante 10 preferiblemente seleccionado de entre monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina o combinaciones de éstos.

En un ejemplo de realización, en la etapa de envejecimiento b) se añade una disolución de fotoiniciadores o termoiniciadores que favorecen la formación de óxido de paladio no estequiométrico.

- 15 En un ejemplo de realización, los fotoiniciadores son catiónicos, aniónicos y/o radicalarios y los termoiniciadores son catiónicos y/o radicalarios.

En un ejemplo de realización, los fotoiniciadores catiónicos se seleccionan del grupo que consiste en sulfonato de trifluorometano difenilodonio, 2-(4-metoxifenil)-4,6-bis(triclorometil)- 1,3,5-triazina y tri-p-tolilsulfonio hexafluorofosfato, los fotoiniciadores aniónicos se seleccionan

- 20 del grupo que consiste en nifedipina y O-benzoiloxima acetofenona, los fotoiniciadores radicalarios son benzofenona; y en donde los termoiniciadores catiónicos se seleccionan del grupo que consiste en tetrafluoroborato de difenil(metil)sulfonio y sulfonato de trifluorometano difenilodonio, y los termoiniciadores radicalarios se seleccionan del grupo que consiste en 2,2'-azobisisobutironitrilo y 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo).

- 25 En un ejemplo de realización, en la etapa de envejecimiento b) se añade una disolución de sales metálicas que actúan como precursores de nanopartículas metálicas, y/o una disolución de óxidos metálicos para la formación de óxidos mixtos.

En un ejemplo de realización, las sales metálicas son sales de los metales seleccionados del grupo que consiste en oro, plata, platino y paladio, y en donde los óxidos metálicos son óxidos 30 de los metales seleccionados del grupo que consiste en níquel, zinc, vanadio, estaño (IV), titanio (IV), hierro, cobalto e indio.

La deposición de la mezcla sobre el sustrato se puede realizar diferentes técnicas , preferiblemente seleccionadas de entre recubrimiento por centrifugación, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por pulverización, Dr. Blade o impresión por chorro de tinta.

- En un ejemplo de realización, el sustrato es flexible, rígido o semirrígido. En particular, el
- 5 sustrato flexible se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en tereftalato de polietileno recubierto de óxido de indio y estaño, tereftalato de polietileno recubierto de óxido de estaño dopado con flúor, naftalato de polietileno, polipropileno, policarbonato y poliimida, el sustrato rígido es preferiblemente vidrio o acero y el sustrato semirrígido se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en láminas, espuma, papel de níquel y aluminio.
- 10 En un ejemplo de realización, el curado térmico se realiza a una temperatura de entre 30 y 500°C, preferiblemente a una temperatura inferior a 200°C, más preferiblemente a una temperatura entre 100 y 175°C.

En un ejemplo de realización particular, el curado por ultravioleta se combina con un curado térmico a temperaturas inferiores a 200°C.

- 15 En un ejemplo de realización, el fotoiniciador es el fotoiniciador aniónico nifedipina y el curado es un curado térmico inferior a 200°C combinado con un curado por ultravioleta en un tiempo de entre 1 y 5 minutos.

Además, cuando se añade en la etapa de envejecimiento b) una disolución de sales metálicas que actúan como precursores de nanopartículas metálicas y/o una disolución de óxidos 20 metálicos para la formación de óxidos mixtos, el método de la presente invención puede comprender un segundo curado térmico a temperaturas superiores a 200°C.

- Ejemplos de realización de la presente invención proporcionan también, según un segundo aspecto, capas de nanocristales de óxido de paladio no estequiométrico obtenidas según el método del primer aspecto.
- 25 Asimismo, ejemplos de realización de la presente invención proporcionan también, según un tercer aspecto, una célula fotovoltaica que comprende al menos una capa de óxido de paladio según el segundo aspecto.

En aún un cuarto aspecto, la presente invención proporciona diferentes usos de las capas de óxido de paladio no estequiométrico del segundo aspecto en aplicaciones fotovoltaicas, 30 optoelectrónicas , catalíticas o como sensores.

En la presente invención se utiliza de manera indistinta y equivalente el término "capa" o "capas" y "film" o "film", de manera que el experto en la materia entenderá que la referencia a una capa de óxido de paladio no estequiométrico ( $PdO_x$ ) equivale a un film de óxido de paladio no estequiométrico ( $PdO_x$ ).

- 5 La presente invención hace referencia a un método de obtención de capas ultradelgadas (< 50 nm) de óxido de paladio (II y IV) no estequiométrico ( $PdO_x$ ) conductoras de la electricidad y transparentes en el visible. El método consiste en la síntesis *in-situ* de  $PdO_x$  mediante deposición de una disolución de una sal metalorgánica de Pd(II) (acetato de paladio (II)  $Pd(AcO)_2$ ) formulada convenientemente en disolventes orgánicos tanto polares tipo 10 alcoxialcoholes (p.e. metoxietanol o butoxietanol) como apolares (p.e. cloroformo, tolueno, xileno, clorobenceno). La disolución precursora se deposita mediante técnicas de deposición convencionales tipo *spin-coating*, *spray-coating*, *dip-coating*, *screen-printing* o impresión digital tipo *ink-jet* o *microplotter*) sobre un sustrato flexible (ITO o FTO sobre PET o PEN), semirrígido (láminas o espuma de Ni o Al) o rígido (ITO o FTO sobre vidrio). Una vez 15 depositado el film, éste se calienta a baja temperatura (30-350°C) para la eliminación del disolvente y formación del  $PdO_x$ . Alternativamente se puede utilizar un termoiniciador o un fotoiniciador para acelerar la reacción. Alternativamente, también se puede aplicar un curado térmico combinado con un curado UV o simplemente un curado por UV. Los films de  $PdO_x$  resultantes muestran espesores por debajo de los 50 nm con excelentes propiedades 20 conductoras de la electricidad y altamente transparentes en el espectro visible de la luz. La síntesis de  $PdO_x$  se realiza con curados térmicos a baja temperatura (<175°C) como por curado por UV debido a la presencia de un foto iniciador o un termo iniciador que aceleran la reacción de formación del óxido semiconductor y previenen la formación de Pd (0) metálico.

Como las condiciones para la síntesis *in-situ* del  $PdO_x$  son suaves, la presente invención es 25 compatibles con el uso de sustratos flexibles termolábiles (plásticos).

El  $PdO_x$  es un semiconductor tipo p que tiene propiedades ópticas (transparencia), eléctricas (conductividad y movilidad de portadores) y electrónicas (función de trabajo, nivel energético de la banda de valencia y conducción) necesarias para su aplicación como capas transparentes para transporte de selectivo de huecos para la fabricación de nuevos 30 dispositivos optoelectrónicos flexibles tales como células fotovoltaicas, diodos emisores de luz, fotodetectores, pantallas de cristales líquidos, pantallas táctiles así como materiales antiestáticos, condensadores.

El método de síntesis también permite la incorporación de nanopartículas metálicas de Au, Ag y Pt y de otros óxidos metálicos de Ni, Ru e Ir durante la preparación de la disolución precursora mediante la adición de las correspondientes sales metálicas ( $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgClO}_4$ ,  $\text{HAuCl}_4$ ) tras el proceso de envejecimiento. Una vez depositada la disolución se generan las nanopartículas en el interior de la capa de  $\text{PdO}_x$  durante el proceso de curado para la formación de nanocomposite de nanopartículas metálicas y  $\text{PdO}_x$ . La presencia de nanopartículas metálicas en el interior de matriz de  $\text{PdO}_x$  hace que las propiedades eléctricas, ópticas y catalíticas del nanocomposite de  $\text{PdO}_x$  puedan modificarse convenientemente.

Así, el método para la fabricación films de  $\text{PdO}_x$  y sus nanocomposites comprende los siguientes pasos:

- I. Disolución de una sal de paladio organometálica (p.e. acetato de paladio(II) ( $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ ), Acetato de paladio(II) trímero ( $\text{Pd}_3(\text{AcO})_6$ ), Trifluoroacetato de paladio(II) Cloruro de bis(trietilfosfina)paladio(II) bis(dimethylgioximato) de paladio (II), ( $\text{Pd}(\text{dmg})_2$ , Dímero de cloruro de alipaladio(II) Diacetato de bis(trifenilfosfina)paladio(II)), acetilacetonato de paladio (II) ( $\text{Pd}(\text{acac})_2$ ) Dicloro(etilendiamina)paladio(II), en un disolvente polar (p.e. Alcoxialcoholes (Metoxietanol, Etoxyetanol), dimetilformamida (DMF),) o apolar (tolueno, xileno, cloroformo, Acetato de etilo) en presencia o no de agentes estabilizantes (p.e. MEA, DEA o TEA).
- II. Envejecimiento de la disolución en un baño termostatizado o bloque seco a 30-70°C durante varios minutos (10-60 min) con agitación para la síntesis de mezclas complejas de Pd (II).
- III. Alternativamente, a la disolución del paso II se puede añadir una disolución de foto y termoiniciadores que favorezcan la formación de  $\text{PdO}_x$

1. Foto iniciadores:

- a. Catiónicos (fotoácidos): Difeniliodonio Trifluorometano sulfonato, 2-(4-Metoxifenil)-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazina, Tri-p-tolylsulfonio Hexafluorofosfato
- b. Aniónicos (fotobases): Nifedipina, Acetophenona O-Benzoiloxima
- c. Radicalarios (fotoradicales) Benzofenona

2. Termo iniciadores:

- a. Catiónicos: Difenil(metil)sulfonio Tetrafluoroborato, Difeniliodonio Trifluorometanosulfonato

b. Radicalarios (fotoradicales) 2,2'-Azobisisobutironitrilo (AIBN), 1,1'-Azobis(ciclohexancarbonitrilo)

IV. Alternativamente, a la disolución del paso II se puede añadir una disolución de sales metálicas, que actúen como percusores de nanopartículas metálicas (Au, Ag, Pt, Pd...) y de

5 óxidos metálicos ( $\text{NiO}_x$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{VO}_x$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{FeO}_x$ ,  $\text{CoO}_x$ ,  $\text{InO}_x$ ) así como una combinación de estas sales para la formación de óxidos mixtos y sus nanocomposite.

V. Deposición de disolución líquida del paso II, III o IV por distintas técnicas de deposición

(p.e. *spin-coating*, *dip-coating*, *spray coating*, Dr. Blade, *ink-jet printing*) sobre sustratos

flexibles (p.e. PET-ITO, PET-FTO, PEN, PP, PC, poliimida), rígidos (vidrio, acero) y

10 semirrígidos (láminas, espuma, papel de Ni, Al) para la formación de un film húmedo.

VI. Curado por calentamiento, a una temperatura entre 30 y 500°C, preferiblemente <200°C, y más preferiblemente entre 100-175°C para la eliminación de los restos de disolventes y la síntesis *in-situ* del  $\text{PdO}_x$ .

VII. Alternativamente, se aplica un curado por ultravioleta (UV) o un curado térmico

15 preferiblemente <200°C combinado simultáneamente con un curado por UV para la eliminación de los compuestos orgánicos (disolventes y contraiones) y la síntesis *in-situ* del  $\text{PdO}_x$ .

VIII. Alternativamente, en el caso del uso de disolución del paso III cuando se utiliza Nifedipina

como fotoiniciador aniónico, se aplica un curado térmico preferiblemente a 200°C combinado

20 simultáneamente con un curado por UV a tiempos cortos (2 a 4 min) para la síntesis *in-situ* del capas de  $\text{Pd}(0)$  metalico.

IX. Alternativamente, en el caso del uso de disolución del paso IV, se realiza un segundo curado a  $T > 200^\circ\text{C}$  para la generación de nanopartículas metálicas y óxidos metálicos en el interior del  $\text{PdOx}$ .

25 La invención que se presenta, por lo tanto, consiste en la síntesis directa tipo *in-situ* de una capa ultra delgada (<50nm) de  $\text{PdOx}$  conductor transparente a partir de la deposición por

spicoating de una disolución de una sal organometálica de paladio (II) con la posibilidad de formularse junto con un iniciador térmico y/o un fotoiniciador. La disolución precursora está

formulada en disolventes orgánicos tanto polares (metoxietanol, DMF) como apolares

30 (tolueno, cloroformo, clorobezeno, xileno) con buenas propiedades reológicas (viscosidad y

tensión superficial) que proporciona una gran mojabilidad para la formación de capas conductoras transparentes con una alta homogeneidad y excelente adhesión al sustrato.

Una vez formado el film, se aplica un curado térmico a baja temperatura combinado (o no) con un curado UV. Durante tratamiento térmico a baja temperatura (< 180°C) y/o a luz UV los iniciadores se descomponen para formar un radical o un ácido fuerte que aceleran la reacción de formación del PdO<sub>x</sub>. De esta manera se obtienen films con una elevada conductividad eléctrica (100 Scm-1) del PdO<sub>x</sub> con una composición de Pd(II) y Pd(IV) (no se observa la presencia de Pd(0)) cuando se deposita desde disolventes apolares (cloroformo, tolueno) con una alta transparencia (transparencia ≥ 85% entre 400nm ≤ λ ≤ 1000 nm) debido a la formación de una capa homogénea y continua con espesores ultra finos (espesor <50nm) y con excelentes propiedades mecánicas. El film resultante es homogéneo y continuo (no se forman islas) cuando se emplean temperaturas <200°C. Para la generación de capas ultrafinas homogéneas y continuas es necesario que no se produzca Pd(0) sino PdO (d = 8,3 g/mL) y PdO<sub>2</sub> (d = 6,8 g/mL) que tienen una densidad menor que la del Pd(0) (d = 12,0 g/mL) y más cercana a la de Pd(AcO)<sub>2</sub> (d = 2,3 g/mL). Esto tiene un efecto positivo en la generación de un film continuo film de PdO<sub>x</sub> (II, IV) ya que durante el secado el film no se contrae abruptamente. De lo contrario se generarían films discontinuos con formación de islas. Las capas deben de ser homogéneas y continuas ya que de lo contrario esto tendría un efecto perjudicial para la fabricación de células solares pues podría generar *pin-holes* (pequeños cráteres que se forman en el film durante su proceso de secado) dando lugar a cortocircuitos en el dispositivo.

Cambiando las condiciones de reacción se pueden obtener también capas de Pd(0) con propiedades conductoras metálicas. Para ello se necesita combinar simultáneamente un curado térmico a 200 °C con curado UV utilizando una fotobase (nifedipina) para acelerar notablemente la reacción. Así, en tan solo 3 minutos a 200°C se obtienen films de Pd altamente conductores de hasta 3000 Scm<sup>-1</sup>. Esto puede tener interés como electrodos transparentes así como catalizadores para aplicaciones en electroquímica.

La presente invención deriva en un conjunto de ventajas. En particular, los MO<sub>x</sub> tipo p han demostrado el gran potencial como HTM. Además presentan ventajas importantes en comparación con los HTM orgánicos, debido a que los MO<sub>x</sub> muestran mejor estabilidad inherente del material a largo plazo, una mayor resistencia a condiciones ambientales y bajo coste que los convierten en materiales ideales para mejorar el rendimiento de los las PSC y mejorar su estabilidad. Dado que los materiales de perovskita son sensibles a la humedad y al oxígeno, la degradación del dispositivo ocurre principalmente en el área donde la película de perovskita está directamente expuesta al aire. Por lo tanto, los HTM no solo desempeñan

el papel de extracción del huecos de las perovskita y el transporte del huecos, sino que también protegen la película de perovskita del contacto directo con el electrodo de metal y el aire, lo que retarda su degradación. Es bien conocido que los óxidos metálicos presentan mejores propiedades barrera frente al O<sub>2</sub> y la humedad que los materiales orgánicos.

## 5 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Las anteriores y otras características y ventajas se comprenderán más plenamente a partir de la siguiente descripción detallada de unos ejemplos de realización, meramente ilustrativa y no limitativa, con referencia a los dibujos que la acompañan, en los que:

FIG. 1: Esquema de proceso de síntesis *in-situ* de PdO<sub>x</sub>.

10 FIG 2: Conductividad eléctrica y transparencia (400-1000 nm) de capas de PdO<sub>x</sub> preparadas a partir de 0,05 M Pd(AcO)<sub>2</sub> en metoxietanol y calentado a diferentes temperaturas durante 10 min.

FIG 3: A) Análisis termogravimétrico (TGA) de Pd(AcO)<sub>2</sub> en metoxietanol desde 50 a 300°C.  
B) TGA a 150, 200 y 300°C.

15 FIG. 4: A) Conductividad y B) Transparencia de PdO<sub>x</sub> calentado a 150 y 200°C.

FIG. 5: Estudio de la estabilidad de disoluciones de Pd(AcO)<sub>2</sub> 0,05 M en metoxietanol y DMF para la síntesis de films de PdO<sub>x</sub> preparados a 200°C.

FIG. 6: A) Pd(AcO)<sub>2</sub> en tolueno a 175°C. B) Pd(AcO)<sub>2</sub> en cloroformo a 175°C.

20 FIG. 7: Comparación entre dos precursores de PdO<sub>x</sub>: A) 0.05 M Pd(AcO)<sub>2</sub> y B) 0.017 M Pd<sub>3</sub>(AcO)<sub>6</sub> en cloroformo a 175°C.

FIG. 8: Comparación entre PdO<sub>x</sub> a partir de una disolución de 0.05 M Pd(AcO)<sub>2</sub> en cloroformo con curado térmico y curado térmico + UV: A) Conductividad vs tiempo de curado y B) conductividad vs temperatura de curado térmico con y sin exposición al UV para 40 min de curado.

25 FIG. 9: Capas de PdO<sub>x</sub> sintetizadas con curado térmico con y sin curado UV durante 40 min. A) Pd(AcO)<sub>2</sub> 0.05 M en cloroformo con b) Pd(AcO)<sub>2</sub> 0.05 M en cloroformo con un termooiniciador (Difenil(metil)sulfonio Tetrafluoroborato 0.005 M), c) Pd(AcO)<sub>2</sub> 0.05 M en

cloroformo con un fotoácido (Difeniliodonio Trifluorometano sulfonato 0.0025 M) y d) Pd(AcO)<sub>2</sub> en cloroformo con una fotobase (nifedipina 0.01M).

FIG.10: Difractograma de rayos x de PdO<sub>x</sub> depositados a partir de Pd(AcO)<sub>2</sub> en metoxietanol y calentado a varias temperaturas durante 30 min.

5 FIG. 11: Espectro de XPS de PdO<sub>x</sub> depositados a partir de Pd(AcO)<sub>2</sub> en metoxietanol y tolueno calentado a 175°C durante 30 min.

FIG. 12: PdO<sub>x</sub> films sintetizados a partir de 0,05 M Pd(AcO)<sub>2</sub> en cloroformo con una fotobase (nifedipina 0.01M) con curado térmico a 200°C con y sin curado UV.

10 FIG. 13: Difractograma de rayos x de PdO<sub>x</sub> depositados a partir de Pd(AcO)<sub>2</sub> 0.1M y nifedipina 0.01M (PBG) en cloroformo y calentado a 200°C durante 5 min con y sin curado UV.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE UNOS EJEMPLOS DE REALIZACIÓN

A continuación, se describe un ejemplo de funcionamiento de la invención basado en la obtención de capas de óxido de paladio no estequiométrico.

15 En este ejemplo, se procede a la formulación de la disolución precursora de PdO<sub>x</sub>. Un procedimiento estándar consiste en la disolución 0.05 M de Acetato de Paladio (II) (2.2 g) en metoxietanol (10 mL). La mezcla se agita inicialmente y una parte del Pd(AcO)<sub>2</sub> se disuelve. A continuación, la mezcla se calienta en bloque seco a 30-70°C durante 10-60 min. Se pudo comprobar que tras 5 min todo el Pd(AcO)<sub>2</sub> se disuelve. A partir de los datos extraídos de los 20 espectros de absorbancia, se decidió emplear como disolución precursora de PdO<sub>x</sub> una disolución de Pd(AcO)<sub>2</sub> de 0.05 M envejecida 60 min. Inicialmente se procedió a la deposición de una película delgada de Pd(AcO)<sub>2</sub> sobre un sustrato de vidrio mediante *spincoating* a una velocidad de 2000 rpm durante 20 s y se sometió a un tratamiento entre 150 y 500 °C durante 30 min. La FIG. 1 muestra el procedimiento de síntesis *in-situ*.

25 Tras el calentamiento, se obtiene una capa uniforme y homogénea de PdO<sub>x</sub> que, inesperadamente, muestra buenas conductividades (10 S/cm) y alta transparencia a temperaturas bajas (<200 °C). A diferencia de otros acetatos metálicos, la mejor conductividad (10 S/cm) se alcanza entre 175 y 200 °C (FIG. 2). La transparencia óptica entre 400 y 1000 nm permanece constante alrededor del 85% con la temperatura de calentamiento. Esta 30 evolución está muy bien correlacionada con la análisis termogravimétrico (TGA) de PdO<sub>x</sub> con

la temperaturas (FIG. 3), donde la mayor parte del peso de  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  se pierde entre 125 y 200 °C, por la descomposición (o evaporación) a la pérdida principalmente del acetato. Este comportamiento es ciertamente inusual para los acetatos metálicos que típicamente necesitan temperaturas más elevadas (>300°C) para la descomposición de los acetatos metálicos y 5 formación de los óxidos metálicos correspondientes.

A partir del TGA, se puede obtener la composición final del film a 250 °C, que en este caso corresponde  $\text{PdO}_{0,8}$ , lo que significa que hay un defecto de átomos de O con respecto a Pd. Esto indica que bajo este tratamiento térmico no se forma exclusivamente  $\text{PdO}$  sino  $\text{Pd}(0)$  también. El óxido de paladio es por tanto no estequiométrico.

- 10 Cabe destacar que el TGA se hace con un gradiente de temperatura de 10°C/min que no representa fielmente las condiciones que se dan en el proceso de síntesis *in-situ*. En el proceso de la invención, una vez depositado el film, se calienta en una placa cerámica directamente a la temperatura de trabajo, alcanzándose el equilibrio térmico a los pocos segundos. Por tanto, si el análisis termogravimétrico se realiza a una temperatura fija 15 (análisis termogravimétrico isotérmico) se reproducen mejor la condiciones de trabajo reales. La figura 3B muestra el TGA isotérmico a 200 y 300°C. Lo que se observa es que a 200 °C se forma  $\text{PdO}$  ( $\text{Pd}(\text{II})$ ) mientras que a 300°C se forma principalmente  $\text{Pd}(0)$  metálico.

La FIG. 4 muestra la cinética de la síntesis *in-situ* de  $\text{PdO}_x$  a diferentes temperaturas. Para 20 seguir la reacción, se representa la conductividad y transparencia de los films de  $\text{PdO}_x$  calentado a 150 y 200°C y su evolución con el tiempo. Se puede ver que para 200°C el máximo de conductividad se alcanza prácticamente con un minuto de calentamiento mientras que para 150°C se necesitan al menos 5 minutos para que el film muestre conductividad y es al cabo de los 15-20 min cuando alcanza el máximo de conductividad. Las cinéticas de reacción tal y 25 como se esperaba dependen de la temperatura de calentamiento: a 200°C la reacción es más rápida que a 150°C, pero se obtienen mejores conductividades a 150°C, lo cual es una ventaja pues uno de los objetivos perseguidos es crear capas conductoras de la electricidad a la menor temperatura posible. Cabe destacar que a 200°C a partir de los 45 minutos la conductividad empieza a disminuir. Esto puede ser debido a la formación de  $\text{Pd}(0)$ , que puede 30 dar lugar a contracción de la capa de  $\text{PdO}$  debido a su gran densidad generando discontinuidad en el film. En cuanto a la transparencia, se ve que ambas temperaturas dan resultados muy parejos con transparencias entre 400 y 1000 nm del 80 % aproximadamente.

Uno de los inconvenientes de utilizar metoxietanol como disolvente es que la disolución precursora muestra cierta inestabilidad con el tiempo. En la FIG. 5 se muestra la conductividad y transparencia de un film de PdO<sub>x</sub> formado a partir de una disolución con distintos días de preparación. A partir del tercer día de preparación de la disolución de Pd(AcO)<sub>2</sub> en 5 metoxietanol, la conductividad cae abruptamente unos 5 órdenes de magnitud. Sin embargo en DMF, la disolución de Pd(AcO)<sub>2</sub> es estable a lo largo de al menos 21 días, generando films de PdO<sub>x</sub> con una conductividad y transparencia estables durante ese intervalo de tiempo. Cabe destacar que la máxima conductividad con DMF es de un orden de magnitud menor que con metoxietanol. Ésta es otra de las ventajas del método, se puede cambiar de disolvente 10 según interese mejorar ciertas propiedades.

De la misma manera, otra de las ventajas de esta invención es que el Pd(AcO)<sub>2</sub> es soluble en disolventes apolares, algo muy inusual en compuestos iónicos. Así, se puede formular la disolución precursora de Pd(AcO)<sub>2</sub> en tolueno, xileno, clorobenceno y cloroformo a las concentraciones de interés. Los films resultantes son también homogéneos y muestran 15 buenas propiedades conductoras y transparencia. La FIG. 6 muestra datos de conductividad y transparencia para films de PdO<sub>x</sub> preparados a partir de disoluciones de 0,05 M de Pd(AcO)<sub>2</sub> en tolueno (FIG. 6A) y cloroformo (FIG. 6B). En cloroformo se obtienen mejores conductividades, pero peores transparencias. Esto es debido a que se generan films más gruesos de unos 80 nm de espesor. Sin embargo para disoluciones de Pd(AcO)<sub>2</sub> en tolueno, 20 se generan films de 40 nm. Esto es conocido que a menor punto de ebullición del disolvente se forman espesores más gruesos cuando se deposita por *spincoating*.

La síntesis *in situ* de PdO<sub>x</sub> a partir de disoluciones en disolventes apolares es muy importante porque éstos son totalmente compatibles con las perovskitas de haluros de plomo y permiten su uso en células solares tanto p-i-n como n-i-p. Los disolventes polares, como los alcoholes 25 o el DMF, degradan fuertemente a las perovskitas de haluros de plomo (las disuelven) por lo que no se pueden depositar sobre ellas ninguna disolución formulada en disolventes polares.

Cabe destacar que se puede utilizar también Pd<sub>3</sub>(AcO)<sub>6</sub> como precursor de PdO<sub>x</sub> con resultados satisfactorios tal y como se muestra en la FIG. 7. El Pd<sub>3</sub>(AcO)<sub>6</sub> es soluble tanto en disolventes polares como apolares.

30 Una mejora del proceso es combinar el curado térmico con un curado por UV simultáneamente. En la FIG. 8 se muestra como el curado UV mejora sustancialmente las conductividades obtenidas. Se puede observar que en general la exposición a luz UV da lugar a PdO<sub>x</sub> con una mejora de la conductividad de más de 3 órdenes de magnitud. Se puede

observar que la cinética de la reacción se mejora enormemente con la presencia de curado UV.

Si además se formulan las disoluciones con fotoiniciadores (fotoácidos y fotobases) y termoiniciadores se acelera la reacción de formación de  $\text{PdO}_x$  especialmente a bajas 5 temperaturas. En la FIG. 9 se muestran capas de  $\text{PdO}_x$  sintetizadas a partir de disoluciones de  $\text{Pd}(\text{AcO})_2$  en cloroformo con un termoinciador (Difenyl(metil)sulfonio Tetrafluoroborato), un fotoácido (Difeniliodonio Trifluoromethano sulfonato) y una fotobase (Nifedipina).

Se puede observar que, en líneas generales, el uso de termo- y fotoiniciadores mejora las conductividades alcanzadas. Cabe destacar que tanto los fotoiniciadores se pueden activar 10 con tratamientos térmicos y los termoiniciadores se pueden activar bajo exposición a luz UV aunque no de forma óptima.

#### Caracterización estructural

Como se ha comentado anteriormente,  $\text{PdO}_x$  es un semiconductor tipo p. Es un óxido metálico no estequiométrico ya que el Pd puede tener estados de oxidación Pd(0, II y IV). Sin embargo 15 la presencia de Pd(0), un metal, hace que sus propiedades semiconductoras se puedan ver comprometidas, de ahí que existan ciertas reticencias a utilizar el  $\text{PdO}_x$  como HTL. De hecho, si se busca en la literatura información acerca de sus propiedades físicas, se puede comprobar gran disparidad de valores para su ancho de banda que puede variar en el rango de 0–2.67 eV. (Phys. Chem. Chem. Phys., 2011, 13, 15947–15954. DOI 10.1039/c1cp20923j). Esto es 20 principalmente debido a la presencia de Pd(0, II y IV). Su ancho de banda estrecho hace que el  $\text{PdO}_x$  absorba en el espectro visible por lo que para obtener films transparentes (>80% entre 400-900 nm) hay que emplear espesores ultra finos (< 50 nm). Estas capas ultrafinas deben de ser homogéneas y continuas para evitar la generación de *pin-holes* (pequeños cráteres 25 que se forman en el film durante su proceso de secado) que provocarían cortocircuitos en el dispositivo.

Por tanto, es importante desarrollar un método de síntesis de capas ultra finas de  $\text{PdO}_x$  donde se formen principalmente óxido de Pd(II) y Pd(IV) pero no se forme Pd(0) (o se forme de forma muy minoritaria).

Una forma de conocer la presencia de Pd(0),  $\text{PdO}$  y  $\text{PdO}_2$  es mediante análisis de estructura 30 por difracción de rayos X (DRX). En la FIG. 10 se muestran varios difractogramas RX de  $\text{PdO}_x$  depositados a partir de  $\text{Pd}(\text{AcO})_2$  en metoxietanol y calentado a varias temperaturas durante 30 min. Los films resultantes de  $\text{PdO}_x$  son amorfos hasta 250°C, no se observan picos

característicos de planos cristalinos que se puedan atribuir a Pd, PdO y PdO<sub>2</sub>. A partir de 300°C se observan picos de planos cristalinos de Pd metálicos. Esto no quiere decir que a menores temperaturas no se formen Pd, PdO o PdO<sub>2</sub> sino que los films resultantes son amorfos o formados por nanocristales muy pequeños. Hay que tener en cuenta que se 5 sintetizan films de PdO<sub>x</sub> ultrafinos con espesores <40 nm.

Se han caracterizado también las capas de PdO<sub>x</sub> por espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS), una técnica analítica de superficie que proporciona información sobre la composición superficial, tanto cualitativa como cuantitativa, y que habitualmente se utiliza para estimar la estequiometría (con un error del 10% aproximadamente), estado de 10 oxidación y la estructura electrónica de los elementos que existen en la superficie de un material. Esta técnica es utilizada para caracterización de superficies ya que únicamente se obtiene información de los primeros 10 nm de un material, por lo que es idóneo para para capas ultrafinas de PdO<sub>x</sub> sintetizadas por el método de la invención.

La FIG. 11 muestra los espectros de XPS de dos muestras de PdO<sub>x</sub> depositadas a partir de 15 una disolución de 0,05 M Pd(AcO)<sub>2</sub> en tolueno y en metoxietanol a 175°C durante 30 min. Tras el calentamiento se obtiene principalmente PdO no estequiométrico, con la presencia de diferentes especies de Pd con distintos estados de oxidación (Pd(0), Pd(II) y Pd(IV)) a idénticas condiciones dependiendo del disolvente que se emplea. Para films de PdO<sub>x</sub> depositados a partir de disoluciones de Pd(AcO)<sub>2</sub> en metoxietanol, se obtiene 70% PdO, 20% 20 Pd(0) y 10% PdO<sub>2</sub>. Para films de PdO<sub>x</sub> depositados a partir de disoluciones de Pd(AcO)<sub>2</sub> en tolueno, obtenemos únicamente 50% PdO y 50% PdO<sub>2</sub>. En este caso la presencia de Pd(0) es menor del 1%, tal y como se pretendía para mantener las propiedades semiconductoras de PdO<sub>x</sub>. Esto puede ser debido a la influencia del disolvente: los alcoholes son agentes reductores que pueden facilitar la reacción REDOX de reducción el Pd(II) a Pd(0).

## 25 Síntesis de films de Pd(0)

Como se ha comentado anteriormente, otra de las ventajas de la invención es que cambiando las condiciones de reacción se pueden sintetizar también capas de Pd(0) selectivamente, con propiedades conductoras metálicas. Para ello se necesita combinar simultáneamente un curado térmico a 200°C con curado UV utilizando una fotobase (Nifedipina) para acelerar 30 notablemente la reacción. Así, en tan solo 1.5 minutos se obtienen films de Pd altamente conductores de hasta 3000 Scm<sup>-1</sup>. En la FIG. 12 se muestra cómo varía la conductividad para distintos tiempos de curado térmico + curado UV. Para tiempos mayores de 3 min se observa

cómo la conductividad disminuye probablemente por la oxidación total o parcial de Pd(0) a Pd(II, IV) para formar  $\text{PdO}_x$ .

Si se comparan los resultados en ausencia de exposición al UV se observan valores de conductividad mucho menores debido probablemente a la formación principalmente de capas 5 de  $\text{PdO}_x$  en lugar de Pd metálico. Con UV, la reacción es mucho más rápida lo que confirma que la formación de la fotobase al irradiar con UV tiene un papel importante en la reacción de formación de capas de Pd metálico.

La FIG. 13 muestra que las capas de Pd metálico son también amorfas a 200 °C con y sin curado UV.

10

El alcance de la presente invención está definido en las reivindicaciones adjuntas.

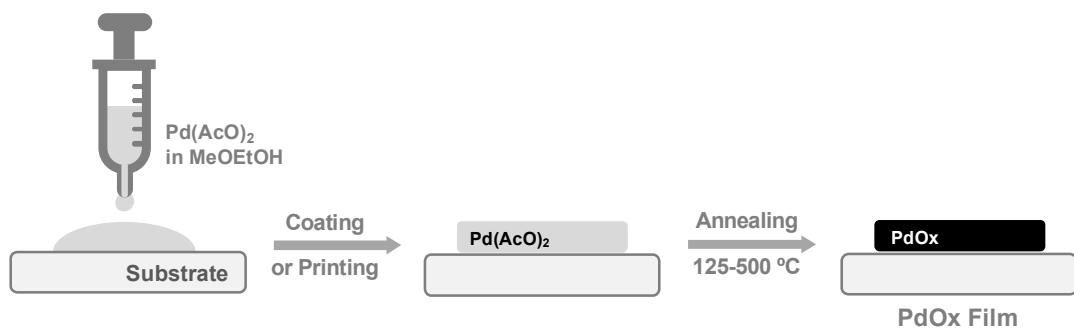
## REIVINDICACIONES

1. Método de preparación de capas de óxido de paladio no estequiométrico que comprende las siguientes etapas:
  - a) disolución de una sal de paladio (II) en un disolvente polar o apolar;
  - 5 b) envejecimiento de la disolución en un baño termostatizado o bloque seco, a una temperatura de 30 a 70°C, durante al menos 10 minutos, sometiendo la disolución a agitación;
  - c) deposición de la disolución envejecida sobre un sustrato para la formación de una capa húmeda;
  - d) curado de la capa húmeda mediante curado térmico o curado por luz ultravioleta.
- 10 2. El método según la reivindicación 1, en donde la etapa de disolución a) comprende un agente estabilizante preferiblemente seleccionado de entre monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina o combinaciones de éstos.
- 15 3. El método según la reivindicación 1 o 2, en donde en la etapa de envejecimiento b) se añade una disolución de fotoiniciadores o termoiniciadores que favorecen la formación de óxido de paladio no estequiométrico.
4. El método según la reivindicación 3, en donde los fotoiniciadores son catiónicos, aniónicos y/o radicalarios y los termoiniciadores son catiónicos y/o radicalarios.
- 20 5. El método según la reivindicación 4, en donde los fotoiniciadores catiónicos se seleccionan del grupo que consiste en sulfonato de trifluorometano difenilodonio, 2-(4-metoxifenil)-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazina y tri-p-tolilsulfonio hexafluorofosfato , los fotoiniciadores aniónicos se seleccionan del grupo que consiste en nifedipina y O-benzoiloxima acetofenona, los fotoiniciadores radicalarios son benzofenona; y en donde los termoiniciadores catiónicos se seleccionan del grupo que consiste en tetrafluoroborato de difenil(metil)sulfonio y sulfonato de trifluorometano difenilodonio, y los termoiniciadores radicalarios se seleccionan del grupo que consiste en 2,2'-azobisisobutironitrilo y 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo).
- 25 6. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde en la etapa de envejecimiento b) se añade:
  - una disolución de sales metálicas que actúan como precursores de nanopartículas metálicas, y/o

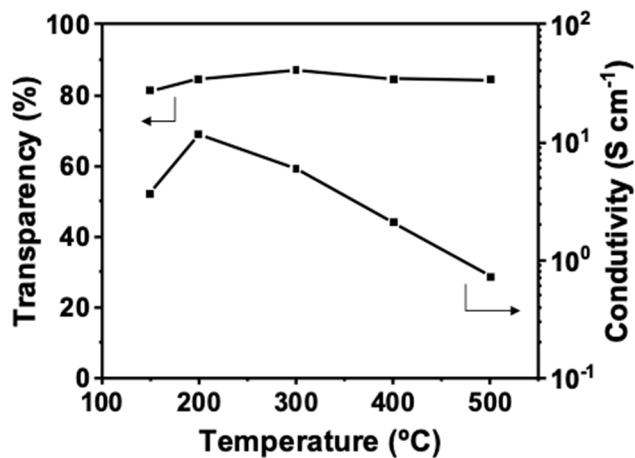
- una disolución de óxidos metálicos para la formación de óxidos mixtos.
7. El método según la reivindicación 6, en donde las sales metálicas son sales de los metales seleccionados del grupo que consiste en oro, plata, platino y paladio, y en donde los óxidos metálicos son óxidos de los metales seleccionados del grupo que consiste en níquel, zinc, vanadio, estaño (IV), titanio (IV), hierro, cobalto e indio.
- 5
8. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la deposición se realiza mediante una de las técnicas seleccionadas de entre recubrimiento por centrifugación, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por pulverización, Dr. Blade o impresión por chorro de tinta.
- 10 9. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el sustrato es flexible, rígido o semirrígido.
10. El método según la reivindicación 9, en donde el sustrato flexible se selecciona del grupo que consiste en tereftalato de polietileno recubierto de óxido de indio y estaño, tereftalato de polietileno recubierto de óxido de estaño dopado con flúor, naftalato de polietileno,
- 15 polipropileno, policarbonato y poliimida, el sustrato rígido es vidrio o acero y el sustrato semirrígido se selecciona del grupo que consiste en láminas, espuma, papel de níquel y aluminio.
11. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el curado térmico se realiza a una temperatura de entre 30 y 500°C, preferiblemente a una temperatura inferior a 200°C, más preferiblemente a una temperatura entre 100 y 175°C.
- 20
12. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el curado por ultravioleta se combina con un curado térmico a temperaturas inferiores a 200°C.
13. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 12, en donde el fotoiniciador es el fotoiniciador aniónico nifedipina y el curado es un curado térmico inferior a 200°C combinado con un curado por ultravioleta en un tiempo de entre 1 y 5 minutos.
- 25
14. El método según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 12, que además comprende un segundo curado térmico a temperaturas superiores a 200°C.
15. Capas de óxido de paladio no estequiométrico obtenidas según el método definido en las reivindicaciones 1 a 14.

16. Célula fotovoltaica que comprende al menos una capa de óxido de paladio según la reivindicación 15.

17. Uso de las capas de óxido de paladio no estequiométrico según la reivindicación 15 en aplicaciones fotovoltaicas, optoelectrónicas, catalíticas o como sensores.



**FIG. 1**



**FIG. 2**

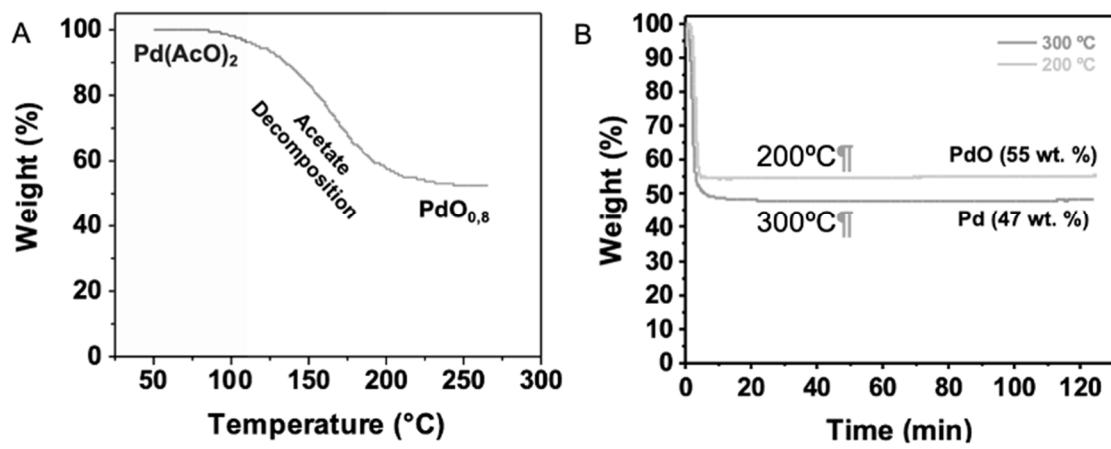


FIG. 3

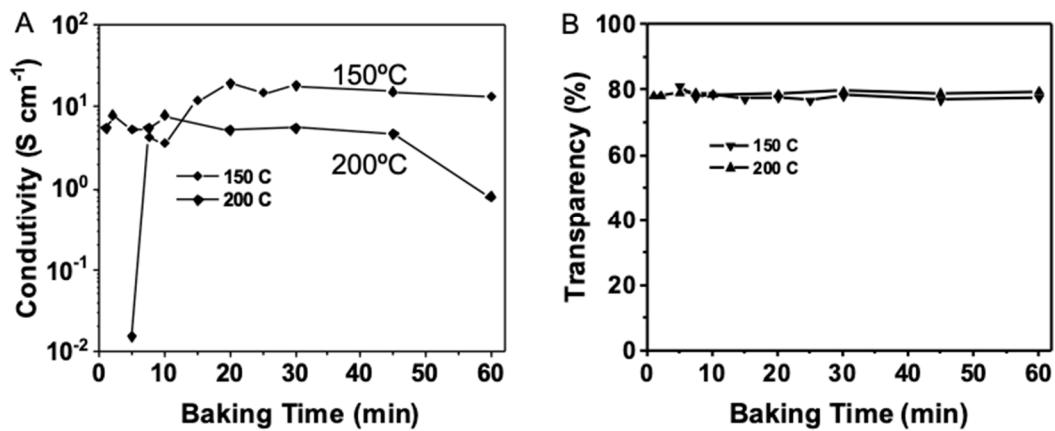
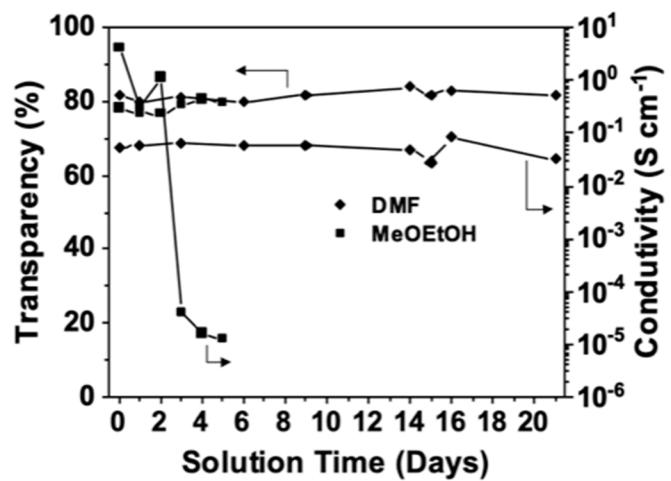
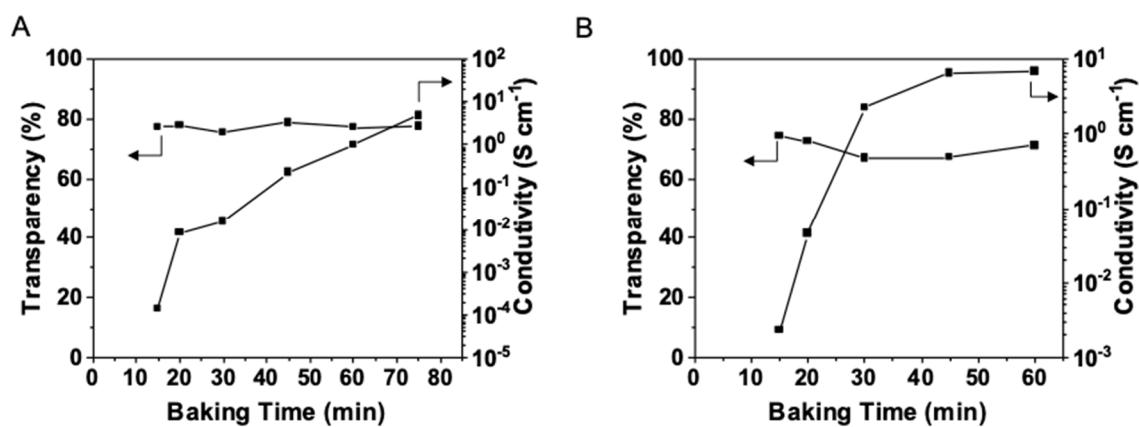
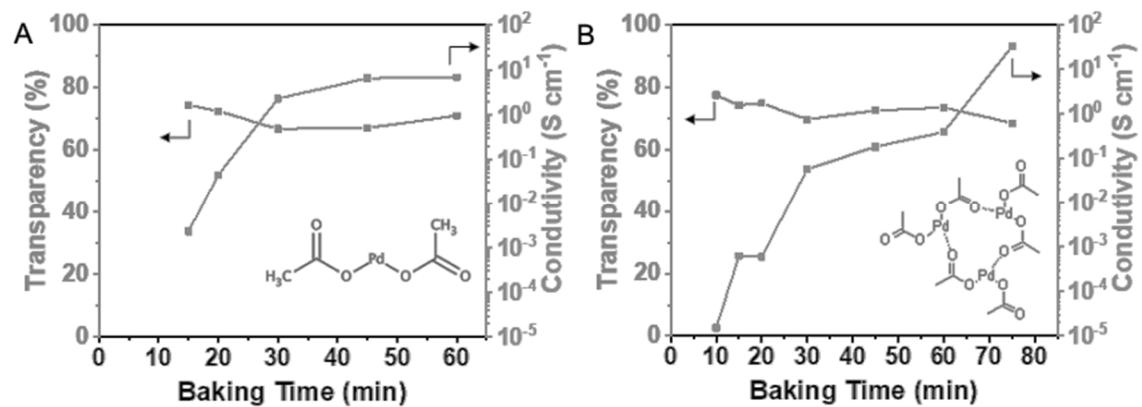
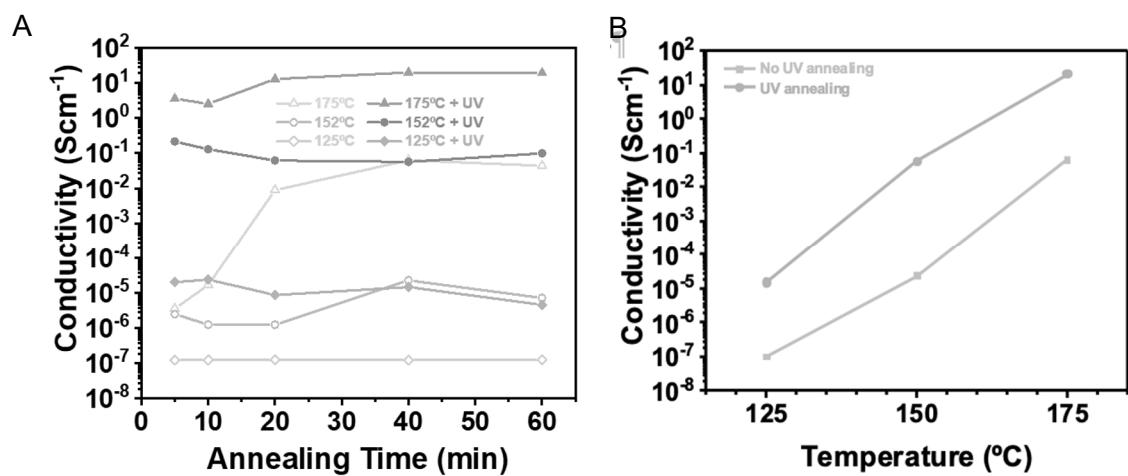
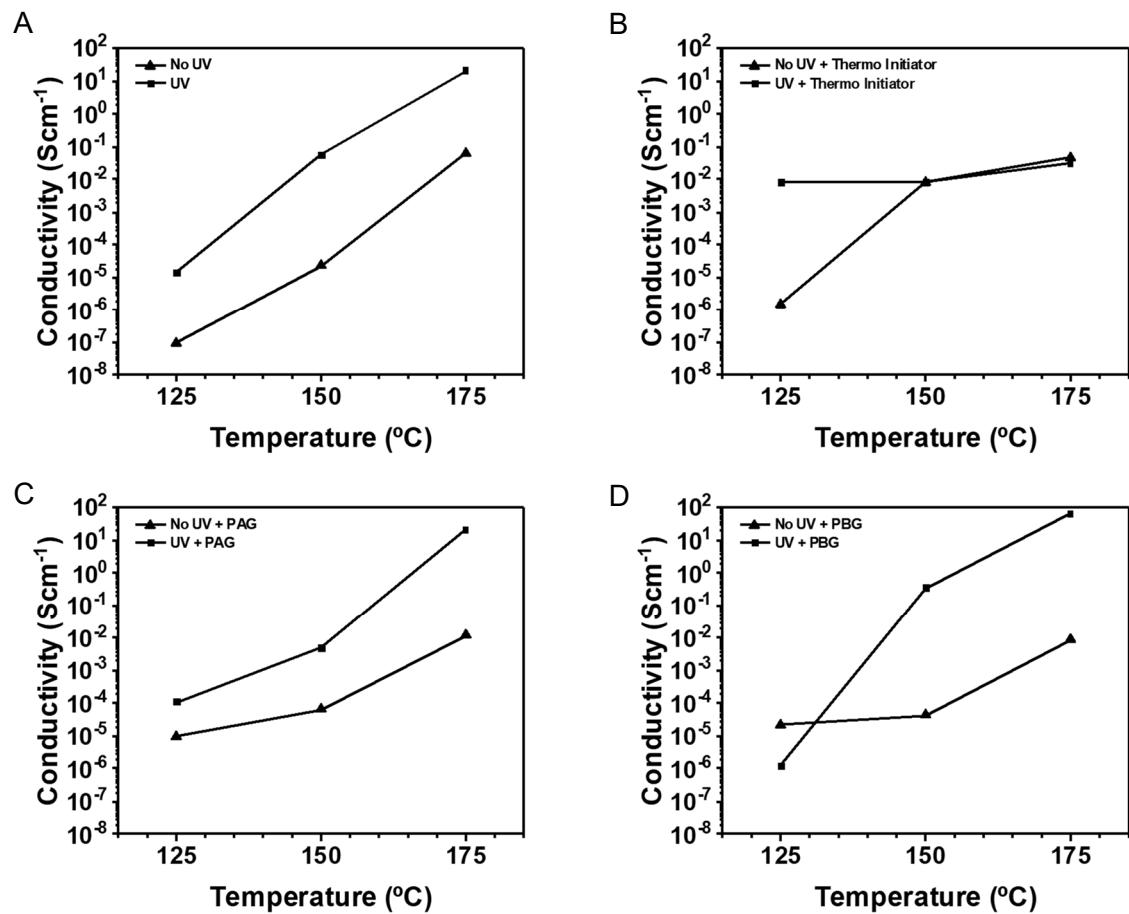
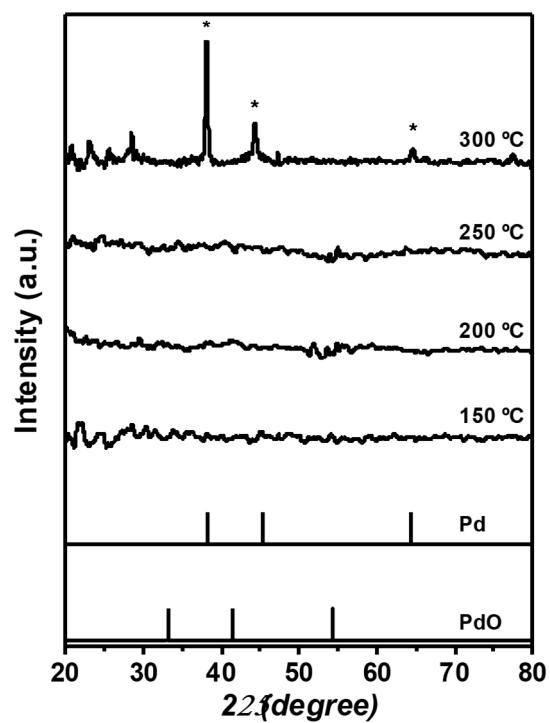


FIG. 4

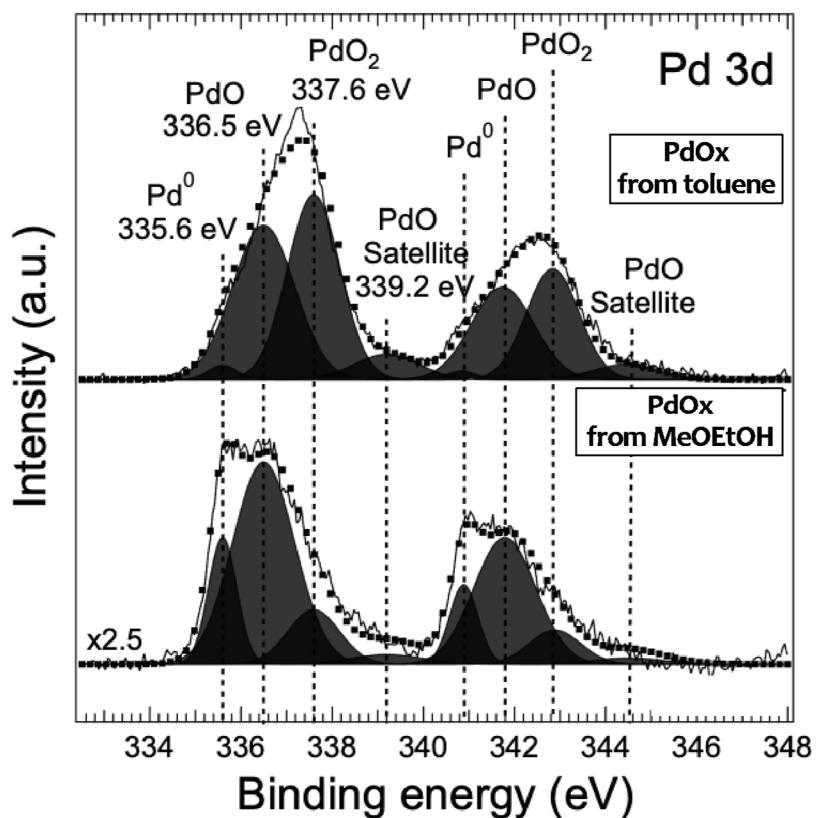
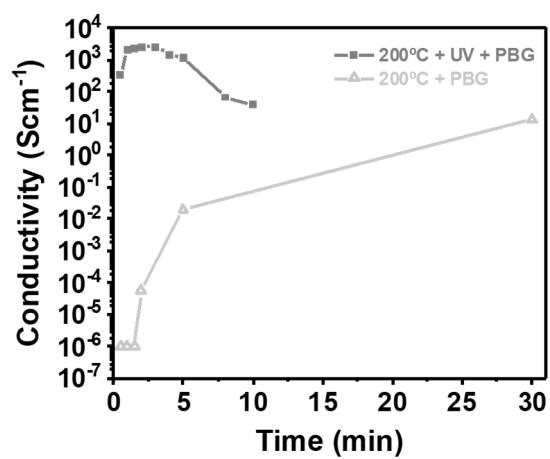
**FIG. 5****FIG. 6**

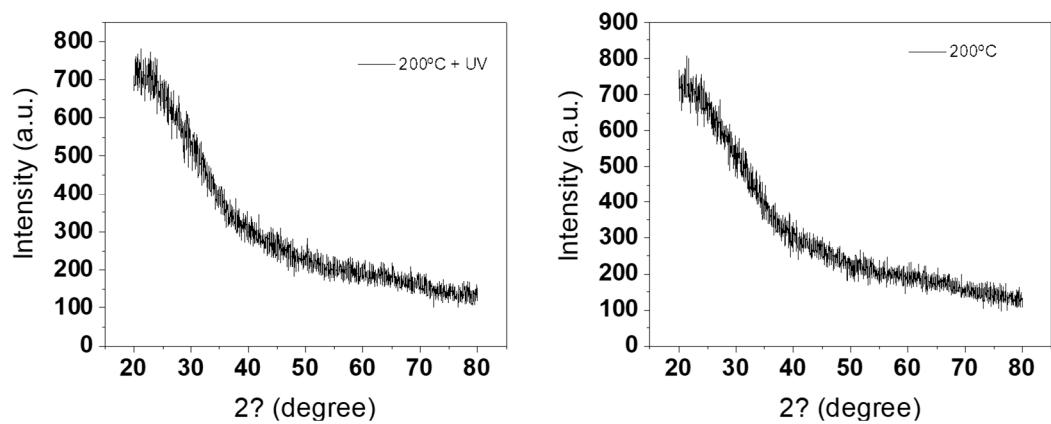
**FIG. 7****FIG. 8**

**FIG. 9**



**FIG. 10**

**FIG. 11****FIG. 12**



**FIG. 13**



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 202330481

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 08.06.2023

(32) Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | 56   | Documentos citados | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|--|--------------------|----------------------------|
| X         | EP 3988208 A1 (UNIV VALENCIA et al.) 27/04/2022; resumen; párrafos [0033-0052].  |                    | 1, 2, 6-11, 14-17          |
| Y         |  |                    | 12                         |
| A         |  |                    | 3-5, 13                    |
| Y         | LEPPÄNIEMI, J. et al.: "Rapid low-temperature processing of metal-oxide thin film transistors with combined far ultraviolet and thermal annealing". Applied Physics Letters, 20140915 American Institute of Physics, 2 Huntington Quadrangle, Melville, NY 11747, 15/09/2014, Vol. 105, Nº 11, ISSN 0003-6951, <DOI: doi:10.1063/1.4895830>. |                    | 12                         |
| A         | EP 2532768 A1 (XEROX CORP) 12/12/2012; resumen; párrafos [0070, 0075-0077].  |                    | 1-17                       |
| A         | ES 2929948 A1 (UNIV VALENCIA) 02/12/2022; resumen; párrafos [0006, 0012, 0025, 0072, 0081, 0082, 0105-0110, 0195-0198].  |                    | 1-17                       |
| A         | CN 106783564 A (UNIV QILU TECHNOLOGY) 31/05/2017; resumen.   |                    | 1-17                       |

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

|  |                                    |               |
|--|------------------------------------|---------------|
| Fecha de realización del informe<br>12.04.2024 | Examinador<br>S. Sánchez Paradinas | Página<br>1/2 |
|--|------------------------------------|---------------|

## CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**C23C18/00** (2006.01)**C01G1/02** (2006.01)**C01G55/00** (2006.01)**H01L21/02** (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C23C, C01G, H01L

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, INTERNET