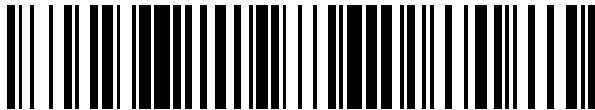


(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 957 359**

(21) Número de solicitud: 202230478

(51) Int. Cl.:

**C30B 29/00** (2006.01)  
**B82Y 30/00** (2011.01)  
**B82Y 40/00** (2011.01)  
**C09K 11/00** (2006.01)

(12)

## SOLICITUD DE PATENTE

A1

(22) Fecha de presentación:

**02.06.2022**

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

**17.01.2024**

(71) Solicitantes:

**UNIVERSITAT JAUME I (100.0%)**  
Av/ De Vicent Sos Baynat, s/n  
12071 Castellón de la Plana (Castellón) ES

(72) Inventor/es:

**MORA SERÓ, Iván;**  
**SANS SANGORRÍN, Víctor;**  
**RECALDE RUIZ,, Ileana Beatriz;**  
**GUALDRÓN REYES, Andrés Fabián y**  
**DAS ADHIKARI, Samrat**

(74) Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

(54) Título: **NANOCRISTALES DE PEROVSKITA CON SUPERFICIE PASIVADA Y SU USO**

(57) Resumen:

Nanocristales de perovskita con superficie pasivada y su uso.

La presente invención proporciona nanocristales de perovskita (PNC) con superficie pasivada que muestran propiedades fotoluminiscentes (PL) y de estabilidad excelentes. Concretamente, comprenden un nanocristal de perovskita a base de halógenos de fórmula  $ABI_3$  y  $A_2B(I)B'(III)X_6$  y un ligando unido a la superficie de dicho nanocristal de perovskita a base de halógenos, donde el ligando es un miembro de la familia de los tocoferoles (TCP), tocoferoles (alfa, beta, gamma y delta) y tocotrienoles (alfa, beta, gamma y delta). La invención también hace referencia al método de preparación de dichos PNC y a su uso, principalmente, en la fabricación de tintas de impresión de elevada emitancia y estabilidad.

**DESCRIPCIÓN****Nanocristales de perovskita con superficie pasivada y su uso**

- 5 La presente invención proporciona nanocristales de perovskita con superficie pasivada que muestran propiedades fotoluminiscentes (PL, por sus siglas en inglés) y estabilidades excelentes. La invención también hace referencia a su uso, principalmente, en la fabricación de tintas de impresión de elevada emitancia y estabilidad.
- 10 Por tanto, la presente invención tiene una aplicación en el campo de los dispositivos optoelectrónicos.

**ESTADO DE LA TÉCNICA**

15 Después de seis años desde su primera síntesis, publicada por Kovalenko y sus colaboradores (Kovalenko, M. V. et al. *Nano Letters* **2015**, 15 (6), 3692-3696), los nanocristales de perovskita (PNC, por sus siglas en inglés; también denominados *puntos cuánticos*) siguen siendo los materiales luminiscentes más atractivos, gracias a sus propiedades intrínsecas (Dey, A. et al *ACS Nano* **2021**, 15 (7), 10775-10981). Entre

20 las características más destacadas que se han estudiado en optoelectrónica y energía fotovoltaica, se incluyen un rendimiento cuántico de fotoluminiscencia (PLQY, por sus siglas en inglés) de hasta el 100 %, una anchura a media altura estrecha de PL, una estructura con alta tolerancia a defectos, una química de superficie dinámica, fabricación sencilla mediante distintos protocolos sintéticos e ingeniería de

25 composición/dimensiones para modular la banda energética prohibida. Lo que resulta más interesante de todo es el régimen de nanoconfinamiento que presentan los PNC y que se han aprovechado para estabilizar las fases cristalinas fotoactivas en atmósfera ambiental. Es por ello que los PNC han ganado preferencia sobre las perovskitas tipo másico, en las que existe una mayor tendencia a la formación de la fase δ cristalina

30 inactiva (Masi, S. et al. *ACS Energy Letters* **2020**, 1974-1985). Este es el caso de los PNC a base de yodo (I-PNC, por sus siglas en inglés), como el CsPbI<sub>3</sub> y el FAPbI<sub>3</sub>, que muestran una banda energética prohibida óptica de entre ~1,7 y 1,4 eV, respectivamente, al obtenerse la fase α negra. Mediante la estabilización de esta estructura cristalina, se ha calculado una eficiencia de fotoconversión (PCE, por sus siglas en inglés) máxima teórica del 32,3 % (en el caso del FAPbI<sub>3</sub> másico) (Shockley, W. et al. *Journal of Applied Physics* **1961**, 32 (3), 510-519), que es superior al registro

real de la PCE de ~25,6 % (Jeong, J. et al. *Nature* **2021**, 592 (7854), 381-385), cercano al límite teórico de Shockley–Queisser. Incluso la PCE de los I-PNC sigue estando alejada del valor anterior, para los que en los últimos dos años se ha logrado un rápido incremento de hasta el 18,1 % con una estabilidad a largo plazo. Estrategias como el  
5 lavado de los PNC con antisolventes de baja polaridad y la fabricación de películas de PNC mediante deposición capa por capa han resultado adecuados para extraer algunas fracciones de ligandos de encapsulación de cadena larga que actúan a modo de aislantes y reducen la densidad de defectos estructurales, con lo que se mejora el funcionamiento de los dispositivos (Han, R. et al. *The Journal of Physical Chemistry C*  
10 **2021**, 125 (16), 8469-8478; Sanehira, E. M. et al. *Science Advances* **2017**, 3 (10), eaa04204).

A pesar de que en el régimen de nanoconfinamiento se puede ampliar la estabilidad en la fase negra de las perovskitas de yodo, el proceso de envejecimiento proporciona el  
15 suficiente tiempo para que algunos ligandos de encapsulación, como el ácido oleico (OA, por sus siglas en inglés) y la oleilamina (OLA, por sus siglas en inglés), se desprendan de la superficie de los PNC (Zhang, Y. et al. *Chemistry of Materials* **2020**, 32 (13), 5410-5423). Con ello se facilita la formación de defectos de superficie, en especial, la deficiencia de haluros, que deterioran las propiedades de PL de los  
20 materiales. En la mayoría de los casos, la pérdida de especies de amonio, como el yoduro de oleilamonio (OLAm-I), es el motivo principal para generar vacantes de haluro (Pb no coordinado) que provoquen la inclinación octaédrica de la red cristalina de los PNC y, de ese modo, se acelere la transformación de la fase  $\alpha$  a la fase  $\delta$ , así como la aparición de una elevada densidad de trampas de portadores no radiativos. Llegado a  
25 este punto, como posibles alternativas para la fabricación de I-PNC de gran calidad y con una mayor estabilidad se han estudiado la modificación de los procesos sintéticos, la ingeniería de ligandos, el dopado con metales y la encapsulación matricial.

Principalmente, la incorporación de un elevado contenido en OA/OLA del protocolo  
30 convencional interviene en la formación de suficientes especies de OLAm-I, disuelve el precursor de haluro y promueve la estabilización de los PNC (Hassanabadi, E. et al. *Nanoscale* **2020**, 12, 14194-14203). Por otra parte, la sustitución de  $Pb^{2+}$  por una fracción reducida de cationes  $Bi^{3+}$  o  $Sr^{2+}$  ha conducido a la supresión de la dinámica de recombinación no radiativa, tanto en los PNC de  $CsPbI_3$  y  $FAPbI_3$ , centrada en la  
35 compensación de los defectos de Schottky (vacantes de Pb y I) (Gualdrón-Reyes, A.F. et al. *Journal of Materials Chemistry C* **2021**, 9 (5), 1555-1566). Mientras tanto, el empleo

- de ligandos de encapsulación con una capacidad de unión más fuerte a la superficie de los nanocristales, por ejemplo, la adición de trioctilfosfina (TOP, por sus siglas en inglés) o el tratamiento con azufre-oleilamina, puede reducir la densidad de defectos de haluros en el material recién preparado (Liu, F. et al. *ACS Nano* **2017**, 11 (10), 10373-10383).
- 5 En el caso de la TOP, se puede obtener un PLQY del 100 %, con una estabilidad de alrededor de un mes. Lo más interesante es que este ligando también se ha añadido a soluciones coloidales de PNC de CsPbBr<sub>3-x</sub>I<sub>x</sub> envejecido para recuperar sus propiedades de PL (Wang, H. et al. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2018**, 9 (15), 4166-4173). En este caso, la formación de enlaces Pb-P es decisiva para reducir la cantidad  
10 de Pb no coordinado, con lo que se eliminan las trampas de electrones portadores para mejorar la recombinación radiativa y prolongar la vida del material. No obstante, las fosfinas y la mayor parte de los ligandos de encapsulación más recientes que se han utilizado en la estabilización de los PNC poseen una toxicidad inherente, lo que obstaculiza sus posibles aplicaciones industriales.
- 15 Incluso la integridad estructural de los PNC se ve favorecida por la ingeniería de ligandos, su combinación con determinados disolventes para elaborar formulaciones idóneas en la creación de estructuras de forma libre supone un gran reto hoy en día. Este es el objetivo de la fabricación aditiva, que usa algunos aditivos, como los  
20 surfactantes y las matrices poliméricas, para modificar las propiedades de tintas basadas en materiales nanoestructurados, tales como la tensión superficial, la viscosidad, la composición química de la disolución y la calidad de los objetos reales impresos en 3D. Esta característica se emplea de forma adecuada en atractivas aplicaciones como la impresión por inyección, para la configuración de micro y macroestructuras, y la tinta litográfica, en la que la tinta se deposita en sustratos tanto rígidos como flexibles para fabricar una nueva generación de transistores y circuitos de  
25 película fina, lo que abre las puertas a la optoelectrónica en 3D. No obstante, el empleo de disolventes en la elaboración de tintas, como el dimetilsulfóxido, la γ-butirolactona y la N-metil-2-pirrolidona, entre otros, suelen disolver los precursores de haluros de plomo,  
30 lo que puede deteriorar de inmediato las propiedades de PL de los PNC. Por consiguiente, no se ha explotado ampliamente una metodología versátil para estabilizar los PNC emisores de luz roja sin disolventes corrosivos en la formulación de la tinta y la conservación de sus propiedades de PL tras el proceso de impresión.
- 35 Por tanto, existe la necesidad de ofrecer PNC sumamente estables con propiedades de PL óptimas para emplearlos en el campo de los dispositivos optoelectrónicos, como, por

ejemplo, la elaboración de tintas de impresión, entre otras aplicaciones. La presente invención describe con este objetivo nuevos nanocristales de perovskita con superficie pasivada que reúnen las características necesarias.

## 5 DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

Los autores de la presente invención muestran por primera vez el uso de compuestos no tóxicos y de bajo coste que pertenecen a la familia de los tocoferoles (TCP, por sus siglas en inglés), tocoferoles (alfa, beta, gamma y delta) y a la de los tocotrienoles (alfa, 10 beta, gamma, delta), para mejorar las propiedades fotofísicas y la estabilidad de los nanocristales de perovskita (PNC) con y sin plomo, mediante la pasivación de superficie postsintética a través de ligandos. Estas nuevas estrategias resultaron válidas en distintos tipos de PNC con y sin plomo. Además, se ha desarrollado un nuevo protocolo de síntesis para la preparación de PNC de dobles haluros con vacancias ordenadas.

15

El uso de distintas relaciones de una única combinación de polímeros acrílicos, entrecruzantes y un fotoiniciador UV ha permitido la fabricación de dispositivos fotoluminiscentes mediante la impresión 3D y la elaboración de tintas para el proceso de impresión por inyección.

20

Mediante la adición de vitaminas, como los α-tocoferoles (α-TCP, vitamina E), en un intervalo de concentración comprendido entre 0,01 y 0,5 M, el PLQY en PNC nuevos y envejecidos, se obtienen los valores más elevados de ~98 % y el 100 %, respectivamente, y una reducción de esta propiedad de alrededor del 8 % y el 23 %, 25 respectivamente, transcurridos dos meses, en condiciones ambientales y una humedad relativa del 60 %. El α-TCP pasiva la superficie de los PNC y media en la restauración de las propiedades de PL y la reducción de trampas de portadores no radiativos, además de mejorar la dinámica de recombinación radiativa con la reducción de los defectos de superficie. La combinación de TCP y PNC (denominada: TCP@PNC o PNC pasivados 30 con TCP), facilita la formulación química para fabricar materiales compuestos de PNC-polímeros acrílicos mediante impresión 3D, con formas complejas y características luminiscentes mejoradas, una estabilidad a largo plazo de más de 4 meses, lo que no se consigue con los PNC no modificados. En el material compuesto se obtuvo un PLQY de ~92 %. En el caso de los materiales emisores de luz roja, este es el mayor valor obtenido en un sólido impreso en 3D hasta la fecha. La cubierta de pasivación que 35 ofrece el TCP logra que las tintas de PNC no sufran ningún proceso de degradación,

evitando el contacto con el ambiente, y conserva las propiedades tras la mezcla con monómeros polares durante la fabricación del material compuesto. Esta contribución ofrece la posibilidad de estabilizar PNC sumamente inestables y permite su procesamiento mediante impresión en 3D, con una posible aplicación en dispositivos optoelectrónicos redimensionables y sólidos.

Además, un primer aspecto de la presente invención hace referencia a los nanocristales de perovskita de superficie pasivada (TCP@PNC), que comprenden:

- 10 - un nanocristal de perovskita a base de haluros (X-PNC, por sus siglas en inglés) con la siguiente fórmula seleccionada:  $ABX_3$  (no dopado) y  $A_2BX_6$  dopado con  $Bi^{3+}$  o  $Te^{4+}$ , donde,  
A se selecciona de entre: Cs, metilamonio ( $H_3C(NH_2)$ , abreviado como MA), formamidinio ( $HC(NH_2)_2$ , abreviado como FA),  
15 B se selecciona de entre Pb y Sn,  
X es un halógeno seleccionado de entre cloro, bromo o yodo; y  
- un ligando unido a la superficie de dicho nanocristal de perovskita a base de haluros, donde el ligando se trata de un tocoferol (TCP).
- 20 La expresión "nanocristales de perovskita" (PNC, también denominados puntos cuánticos (QD, por sus siglas en inglés), cuando se alcanza el régimen de confinamiento cuántico) son nanopartículas semiconductoras que poseen una estructura de perovskita con un tamaño de partícula de 5-100 nm.
- 25 En los PNC de superficie pasivada de la presente invención, existe un enlace entre la superficie del PNC a base de yodo, PNC a base de cloro o PNC a base de bromo y la vitamina TCP. El término "enlace" que se emplea en el presente documento es un concepto que incluye un enlace covalente, un enlace iónico, un enlace coordinado o uno similar.
- 30 Preferiblemente, la unión a la superficie de los PNC se forma a través del anillo OH-fenólico de la vitamina TCP.
- 35 El término "tocoferol" que se emplea en el presente documento incluye cualquier compuesto de la familia de los tocoferoles seleccionados de entre alfa-, beta-, gamma- y delta-tocoferol y alfa-, beta-, gamma- y delta-tocotrienol.

En una realización preferida, el nanocristal de perovskita a base de haluros posee la fórmula  $ABX_3$  (este PNC no está dopado). Más preferiblemente, se trata de un PNC a base de yodo ( $X = I$ ).

5

En una realización preferida, A se selecciona de entre FA y Cs; más preferiblemente, A es Cs en la fórmula  $ABX_3$ .

En otra realización preferida, B es Pb en la fórmula  $ABX_3$ .

10

En una realización más preferida, el nanocristal de perovskita a base de haluros posee la fórmula  $CsPbI_3$ .

15

En una realización preferida, el nanocristal de perovskita a base de haluros posee la fórmula  $A_2BX_6$  dopado con  $Bi^{3+}$  y/o  $Te^{4+}$ . Esta fórmula se corresponde con una perovskita de dobles haluros con vacantes ordenadas, donde los octaedros  $BX_6$  comparten los vértices con octaedros virtuales vacantes, de hecho, cada uno de los  $BX_6$  están aislados entre sí.

20

En una realización preferida, A es Cs en la fórmula  $A_2BX_6$ .

En otra realización preferida, B es Sn en la fórmula  $A_2BX_6$ .

En otra realización preferida, X es Cl en la fórmula  $A_2BX_6$ .

25

En una realización más preferida, el nanocristal de perovskita a base de haluros posee la fórmula:  $Cs_2SnCl_6$  dopado con  $Bi^{3+}$  (perovskita emisora de luz azul),  $Cs_2SnCl_6$  dopado con  $Te^{4+}$  (perovskita emisora de luz amarilla).

30

En una realización preferida, el TCP es la vitamina E o el  $\alpha$ -tocoferol ( $\alpha$ -TCP).

35

En una realización preferida, el nanocristal de perovskita a base de haluros con la fórmula  $ABX_3$  presenta un tamaño de partícula de entre 10 y 11 nm, y las perovskitas dobles ( $A_2BX_6$  dopado con  $Bi^{3+}$  y/o  $Te^{4+}$ ) presentan tamaños de partícula de entre 50 y 70 nm. Los tamaños de partícula se cuantifican mediante microscopía electrónica de transmisión.

El nanocristal de perovskita a base de haluros de fórmula  $ABX_3$  o  $A_2BX_6$  dopado con  $Bi^{3+}$  y/o  $Te^{4+}$  puede ser un nanocristal nuevo o envejecido. Por nanocristal nuevo se hace referencia al material recién preparado obtenido después de la síntesis, mientras que el nanocristal envejecido se refiere al mismo material envejecido previamente, preferentemente, durante 1 mes en condiciones ambientales y una humedad relativa del 60 %.

Un segundo aspecto de la presente invención hace referencia a un procedimiento para la producción de nanocristales de perovskita de superficie pasivada, que ya se ha descrito en el primer aspecto de la invención a partir de PNC a base de haluros. Dicho procedimiento comprende:

La pasivación de la superficie de los PNC a base de haluros, mediante su puesta en contacto con TCP en una solución acuosa, donde la concentración de los nanocristales de perovskita a base de haluros incorporados a la solución es de 100 mg/ml, y la concentración de TCP en la solución está comprendida entre 0,01 M y 0,5 M. La pasivación de los nanocristales tiene lugar cuando los PNC a base de haluros entran en contacto con la solución de TCP.

En una realización preferida, la concentración de TCP de la disolución es de 0,15 M.

La solución final PNC-TCP es estable durante más de tres meses y, mediante centrifugado, se puede separar el precipitado de PNC de la solución.

Por otra parte, los PNC a base de haluros que se emplean como material de partida se pueden generar siguiendo los pasos siguientes, tal como se describe en la bibliografía (Kovalenko, M.V. et al. *Nano Letters* **2015**, 15 (6), 3692-3696):

- La solución de oleato con el catión de posición A se sintetiza mediante la mezcla de una sal con un catión de posición A (sal de carbonato o acetato), ácido oleico (OA) y 1-octadeceno (1-ODE), con agitación fuerte y en vacío/purga con  $N_2$ . La solución de oleato con el catión de posición A se calienta a un intervalo de temperatura de 80-120 °C, con lo que la solución está lista para su inyección en la solución de  $BX_2$  (véase a continuación).

- El contenido estequiométrico de  $BX_2$  se mezcla con 1-ODE, con agitación fuerte y en vacío/purga de  $N_2$ . A continuación, a la mezcla se incorpora una mezcla de OA y

oleilamina en una relación molar de 1:1 y se calienta en un intervalo de temperaturas comprendido entre 85 °C-180 °C, donde se inyecta rápidamente el oleato con el catión en la posición A calentado previamente para obtener PNC de ABX<sub>3</sub>. Después de enfriar la reacción en un baño de hielo, se forman los PNC luminiscentes.

5

Los PNC de perovskita sin plomo dopados con Bi<sup>3+</sup> y Te<sup>4+</sup> se pueden sintetizar siguiendo los pasos siguientes, tal como se describe en la bibliografía (Mora-Seró *et al. Nanoscale*, 2022, 14, 1468–1479):

- Se mezclan cantidades estequiométricas de acetato con el catión de posición A (I), acetato con el catión de posición B (IV) y distintas cantidades de acetato de bismuto (III) y/o telurio (IV) (para el dopado con Bi<sup>3+</sup> y/o Te<sup>4+</sup>) con ácido oleico y 1-ODE en vacío/purga de N<sub>2</sub> y a 120 °C durante 1 hora. La solución precursora de metales se enfriá hasta temperatura ambiente, y la solución se transfiere a un vaso de precipitados con HX (en medio acuoso). La temperatura del medio de reacción se mantiene entre 25 °C-50 °C. Se añade acetona al vaso de precipitados y se introduce en un baño de ultrasonidos durante 10 minutos. De esta manera, se forman los PNC dopados.

Los PNC recién preparados (nuevos) se pueden pasivar con un TCP, como, por ejemplo, vitamina E, inmediatamente después de su preparación. Otra opción es 20 envejecer los PNC nuevos y, a continuación, emplearlos en la etapa de pasivación.

Un tercer aspecto de la invención hace referencia al uso de los PNC con superficie pasivada que se han descrito en el primer aspecto de la invención para la elaboración de tintas de impresión. Más preferentemente, las tintas de impresión poliméricas e, 25 incluso más preferiblemente, las tintas de impresión acrílicas (tintas producidas a partir de polímeros o monómeros acrílicos).

En una realización preferida del uso de la invención, las tintas de impresión se refieren 30 a tintas de impresión 3D.

En una realización preferida, la tinta de impresión acrílica se obtiene mediante la polimerización de los monómeros seleccionados de la lista, que comprende: butilacrilato (BA), isobornilacrilato (IBA), 1,4-butanodioldiacrilato (DBA) o combinaciones de estos, en presencia de los PNC de la presente invención.

35

Preferiblemente, la polimerización tiene lugar en presencia de un iniciador UV, como el óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina (TPO). Más preferentemente, el iniciador UV tiene una concentración al 3 % en peso como máximo en la mezcla de la reacción.

- 5 Para preparar tintas de impresión acrílica, es preferible el uso de perovskitas de plomo con la fórmula  $ABX_3$  ( $B = Pb$ ) y/o PNC de perovskita sin plomo dopado con  $Bi^{3+}$  y  $Te^{4+}$  con la fórmula  $A_2BX_6$  ( $B$  que no sea Pb) en combinación con el polímero acrílico. La mezcla obtenida tras la polimerización tiene como resultado la formulación de un material compuesto de PNC de tinta de impresión estable y sumamente luminiscente.
- 10 Preferiblemente, la mezcla, una vez sometida a agitación magnética constante durante 30 min, se coloca en nevera durante al menos 15 min antes del tratamiento UV.

- 15 En una realización preferida, las tintas de impresión contienen una concentración al 6,0 % en peso como máximo de PNC pasivados, basados en perovskita de plomo con la fórmula  $ABX_3$  o al 12,0 % en peso como máximo de perovskita pasivada basada en perovskita sin plomo dopada con  $Bi^{3+}$  y  $Te^{4+}$  con la fórmula  $A_2BX_6$ .

- 20 En una realización preferida de la tinta de impresión acrílica, obtenida mediante la polimerización de BA, IBA, DBA o combinaciones de los mismos, el porcentaje de los monómeros acrílicos BA + IBA, en la tinta, varía entre el 80 y 100 % en moles, (es posible tener tan solo un tipo de estos monómeros), y la cantidad de DBA es del 0-20 % en moles en el polímero.

- 25 Las formulaciones enfriadas de las tintas de impresión acrílicas se pueden depositar en un depósito de impresión para impresión MSLA (aparato de estereolitografía enmascarada, estereolitografía (SLA, por sus siglas en inglés) o procesamiento digital de luz (DLP, por sus siglas en inglés). La impresión MSLA funciona sobre el concepto de resinas que se tratan mediante la exposición a la luz ultravioleta. Para ello, las impresoras MSLA emplean una gran fuente de luz UV y, luego la enmascaran con una pantalla de cristal líquido. Las estructuras en 3D se pueden obtener siguiendo el diseño digital que se ha descargado a la impresora. Una vez impresa la estructura en 3D, el objeto se extrae de la plataforma, se lava y se trata con luz UV.
- 30

- 35 También se pueden obtener dispositivos con unas propiedades ópticas excelentes y una gran estabilidad mediante impresión por inyección de tinta, proceso de recubrimiento o procesos de depósitos de películas.

Para llevar a cabo la impresión por inyección de tinta, las formulaciones enfriadas se pueden depositar sobre portaobjetos de vidrio, hojas de acetato u otros substratos con una impresora de inyección de tinta que esté equipada con cartuchos con cabezales de inyección de tinta de alta resolución sin contacto y un puente de tratamiento con luz UV.

Para realizar los procesos de depósitos de película y los procesos de recubrimientos, las formulaciones enfriadas se pueden colocar dentro de un molde, usando la gravedad para llenar la cavidad, y dejando que la formulación polimérica se endurezca, o bien sobre portaobjetos de vidrio, hojas de acetato, películas metálicas u otros sustratos con un aplicador de arrastre tipo varilla o una cuchilla reguladora. A continuación, las muestras se deben exponer a la radiación UV (Form Cure, Formlabs, EE. UU.), para su tratamiento adicional. Se pueden realizar múltiples pasadas de recubrimiento hasta obtener el grosor deseado.

15

En resumen, la presente invención describe por primera vez el uso de vitaminas no tóxicas y de bajo coste como estrategia muy eficaz para mejorar no solo las características intrínsecas de PNC con haluros sintetizados, sino, además, recuperar las propiedades perdidas de los PNC envejecidos. Se ha empleado α-tocoferol (α-TCP), que es la forma de la vitamina E más activa desde el punto de vista biológico y que se emplea con mayor frecuencia como antioxidante. Mediante la pasivación de ligandos de superficie de PNC de haluros, la presente invención, tal como se demuestra en los ejemplos de la invención: 1) proporciona una pasivación eficiente para alcanzar un PLQY de fotoluminiscencia cercano a la unidad; 2) recupera las propiedades de PL de los materiales y mantiene estable la fase negra durante 2 meses en condiciones ambientales; 3) recupera el 28 % del PLQY de los PNC de haluros envejecidos; y 4) estabiliza los I-PNC en películas poliméricas, en especial, los formulados para la impresión tridimensional. Teniendo en cuenta los cálculos teóricos, los inventores proponen la unión de α-TCP a la superficie de los PNC a través del anillo OH-fenólico, con lo que se compensan las vacantes de haluros mediante la pasivación de oxígeno. De este modo, el anillo fenólico-cromanol es capaz de proteger los PNC de las condiciones ambientales y aumentar su estabilidad. Además, las tintas de PNC modificadas con vitamina conservan sus propiedades intrínsecas cuando se combinan con monómeros acrílicos, como el isobornilacrilato y el butilacrilato, y se forman materiales compuestos poliméricos tridimensionales emisores de luz roja con características de PL excepcionales. En este estado, las dos especies de acrilato se

polimerizan con el  $\alpha$ -TCP, lo que inducen el transporte de portadores de carga a los PNC a través del anillo aromático. Se cree que este es el motivo principal para potenciar la recombinación radiativa en el sólido. Además, la presente invención ofrece una alternativa valiosa para (i) producir tintas de elevada emitancia, estables y compatibles, 5 a base de PNC de haluros, para procesos de impresión por inyección de tinta; y (ii) facilitar la fabricación de dispositivos fotoluminiscentes mediante la impresión 3D con distintas y más complejas geometrías.

Salvo que se haya definido de otro modo, todos los términos técnicos y científicos que 10 se emplean en el presente documento poseen el mismo significado que los empleados y comprendidos con frecuencia por cualquier persona cualificada en la técnica a la que pertenece esta invención. Los métodos y los materiales semejantes o equivalentes a los descritos en el presente documento se pueden emplear en la práctica de la presente invención. A lo largo de la descripción y en las reivindicaciones, la palabra "comprender" 15 y sus variantes no tiene por finalidad excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Otros objetos, ventajas y características adicionales de la invención resultarán evidentes para los expertos en la materia tras la evaluación de la descripción, o podrán adquirirse mediante la práctica de la invención. Los ejemplos y los dibujos siguientes se proporcionan a modo de ilustración y no pretenden limitar la 20 presente invención.

### BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Figura 1. Imágenes típicas de microscopía de electrones de transmisión (TEM) de (a) 0-T@PNC-1 el día 0 y (b) 0,15-T@PNC-1 a los 60 días (d). (c) Espectros fotoluminiscentes de las muestras de PNC en distintos puntos temporales de envejecimiento en condiciones ambientales, con y sin  $\alpha$ -TCP. (d) Patrones de difracción 25 de rayos X (XRD) de PNC-1 el día 0 y X-T@PNC-1 después de 60 días, mediante la adición de distintas concentraciones de  $\alpha$ -TCP.

Figura 2. Patrones de difractometría electrónica de área seleccionada (SAED) obtenidos 30 en muestras de (a) 0-T@P1 el día 0 y (b) 0,15-T@P1 después de 60 días de envejecimiento.

Figura 3. Imagen típica de TEM de 0-T@P1 después de 20 días de envejecimiento. El insertado de la figura 3 muestra la fotografía del material con una transformación parcial de la fase  $\alpha$  a la  $\delta$ .

5 Figura 4. Histogramas para calcular el tamaño de partícula de (a) 0-T@P1 el día 0 y (b) 0,15-T@P1 después de 60 días de envejecimiento.

Figura 5. Espectros de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X de alta resolución (HR-XPS) de (a) Cs 3d, (b) I 3d y (c) Pb 4f, y (d) proporciones calculadas de oxígeno total respecto a haluro/oxígeno total respecto a plomo de muestras de 0 T@P1 (P1) y X-T@P1 ( $X = 0,15\text{ M}$ ) en distintos puntos temporales de envejecimiento (0 y 60 días).

Figura 6. Espectro de encuesta de XPS de muestras de 0-T@P1 (P1) y X-T@P1 ( $X = 0,15\text{ M}$ ) en distintos puntos temporales de envejecimiento (0 y 60 días).

15 Figura 7. Valores del PLQY como una función de los días de envejecimiento de soluciones coloidales de (a) X-T@P1 y (b) X-T@P2, en ausencia o presencia de distintas concentraciones de  $\alpha$ -TCP. Comportamiento de las constantes de desintegración de recombinaciones (c) radiativas ( $k_r$ ) y no radiativas ( $k_{nr}$ ) y sus correspondientes (d) relaciones  $k_{nr}/k_r$  de las muestras de X-T@P1,  $X = 0$  (P1),  $0,15\text{ M}$  ( $0,15\text{ M-1}$ ) y (b) X-T@P2  $X = 0$  (P2),  $0,15\text{ M}$  ( $0,15\text{ M-2}$ ) a los 0 y 60 días, en condiciones ambientales, con y sin la adición de la vitamina.

25 Figura 8. Comparación de la estabilidad de las soluciones coloidales de X-T@P1 (línea morada) y X-T@P2 (línea rosa) ( $X = 0,15\text{ M}$ ), después de 60 días de envejecimiento.

Figura 9. PLQY de soluciones coloidales de (a) X-T@P1 y (b) X-T@P2, mediante la variación de la concentración de  $\alpha$ -TCP después de 60 días de envejecimiento.

30 Figura 10. Mediciones de decaimiento de PL con resolución temporal de soluciones coloidales de (a) X-T@P1 y (b) X-T@P2, en ausencia y presencia de  $\alpha$ -TCP  $0,15\text{ M}$ , el día 0 y después de 60 días.

35 Figura 11. Representación de los ligandos orgánicos unidos a la superficie del PNC: (a) ácido oleico a través de especies de carboxilato, (b) molécula de  $\alpha$ -TCP a través del oxígeno del anillo fenólico (caso de unión I), (c) molécula de  $\alpha$ -TCP a través del oxígeno

del anillo epoxídico (caso de unión II). Contribución química de especies atómicas de Pb (verde), I (rojo), Cs (azul) y oxígeno (negro) para los orbitales moleculares calculados en PNC que muestran niveles energéticos de espín ascendente (positivo) y espín descendente (negativo) (d) en ausencia y (e) en presencia de  $\alpha$ -TCP en el caso de unión I. En la representación anatómica (a, b, c): los puntos de color gris, morado y verde representan átomos de Pb, I y Cs, respectivamente. (f) Espectros de resonancia magnética nuclear de protones ( $^1\text{H}$  RMN) ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C) de PNC de  $\text{CsPbI}_3$ , con y sin  $\alpha$ -TCP. Las características de las resonancias RMN de las muestras de ligandos de encapsulación también se obtuvieron con fines comparativos. (g) Estructura molecular del  $\alpha$ -TCP y los ligandos de encapsulación que estabilizan los PNC.

Figura 12. (a) Estructuras atómicas de las moléculas de  $\alpha$ -TCP y ácido oleico tras la relajación geométrica llevada a cabo con CP2K, donde los puntos rojos representan los átomos de oxígeno. Representación atómica de (b) un nanocrystal cúbico de  $\text{CsPbI}_3$  (3,1 nm) con un ligando de ácido oleico en su superficie y (c) el mismo cristal y la misma molécula sin contacto, alejado uno de la otra (12 Å de distancia para reducir al máximo las interacciones).

Figura 13. (a) Material compuesto 3D de PNC acrílicos estabilizados con  $\text{CsPbI}_3$ . Características de PL de (b) materiales compuestos acrílicos 3D de 0-T@P1 y (c) 0,15-T@P1 recién preparados y expuestos a condiciones ambientales en distintos puntos temporales: día 0 (línea negra), 20 y 120 días de los materiales compuestos en ausencia y presencia de  $\alpha$ -TCP, respectivamente (línea magenta). (d) Contribución química de especies atómicas de Pb (verde), I (rojo), Cs (azul) y oxígeno (negro) para los orbitales moleculares calculados en un material compuesto de 0,15-T@P1-acrilato, donde se muestran niveles de energía de espín ascendente (positivo) y espín descendente (negativo). (e) Espectros de  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C) de los sistemas BA/IBA, BA/IBA- $\alpha$ -TCP y BA/IBA-0,15-T@P. (g) Estructuras típicas de los monómeros BA e IBA.

Figura 14. Termogramas obtenidos mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), de muestras poliacrílicas con un 7 % en peso de entrecruzante, 1,5 % en peso de iniciador UV, 1,5 % en peso de PNC de  $\text{CsPbI}_3$  2,5 % en peso de  $\alpha$ -TCP (0,15 M en la solución del nanocrystal), después del tratamiento a 50 °C durante 60 min.

Figura 15. Efecto del  $\alpha$ -TCP en las características de PL de los materiales compuestos acrílicos 0-T@P1 y 0,15-T@P1 recién preparados el día 0.

Figura 16. Espectros de  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C) de combinaciones a base de (a) BA e (b) IBA con y sin la presencia de  $\alpha$ -TCP y 0,15-T@P, respectivamente. Los recuadros de la figura 16a,b muestran las señales de RMN características de  $\text{CH}_3$  unido al anillo fenólico de  $\alpha$ -TCP (2'',3'',4'').

## EJEMPLOS

### Ejemplo 1: Síntesis de nanocristales de perovskita de $\text{CsPbI}_3$ con superficie pasivada

Los PNC de  $\text{CsPbI}_3$  se obtuvieron mediante un protocolo sintético de inyección en caliente a través de la mezcla estequiométrica de las soluciones tanto de Cs-oleato como de  $\text{PbI}_2$ , tal como se describe en otras publicaciones, con algunas modificaciones (Hassanabadi, E. et al. *Nanoscale* **2020**, *12*, 14194-14203). Para obtener la disolución de Cs-oleato, se mezclaron 0,61 g de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (202126, 99,9 %, Sigma-Aldrich) y 2 ml de ácido oleico (OA, 364525, 90 %, Sigma-Aldrich) en 30 ml de 1-ODE (O806, 90 %, Sigma-Aldrich) en un matraz de tres bocas de 50 ml, en condiciones de vacío durante 30 min a 120 °C y mantenido en condiciones de vacío durante 30 min. La mezcla se calentó hasta llegar a 150 °C en condiciones de purga con  $\text{N}_2$  para disolver el  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  por completo. Para evitar el precipitado del Cs-oleato para producir  $\text{Cs}_2\text{O}$ , la solución resultante se conservó a 120 °C en condiciones de vacío.

Para sintetizar  $\text{CsPbI}_3$  puro se mezcló 1 g de  $\text{PbI}_2$  (ABCR; AB111058, 99,999 %) con 50 ml de 1-ODE dentro de un matraz de tres bocas de 100 ml de volumen y, a continuación, se desgasificó a 120 °C en condiciones de agitación fuerte durante 1 h. A continuación, al matraz se incorporaron 5 ml de OA y oleilamina precalentados (HT-OA100, 98 %, Sigma-Aldrich) y se calentó de nuevo a 170 °C. De forma simultánea, se inyectaron rápidamente 4 ml de Cs-oleato precalentado a esta temperatura dentro de la solución de  $\text{PbI}_2$  amarilla, con lo que se obtuvo un precipitado rojo en la solución coloidal. El matraz se sumergió inmediatamente en un baño de hielo durante 5 s para enfriar la reacción. En el caso del procedimiento de aislamiento, los PNC dispersados se centrifugaron a 5000 r.p.m. durante 5 min con acetato de metilo (MeOAc, 296996, 99,5 %, Sigma Aldrich) (todos los licores de PNC fueron lavados con 120 ml de MeOAc). Los PNC precipitados se recuperaron del sobrenadante y se redispersaron en 5 ml de hexano (CHROMASOLV, 34859, 99,7 %, Honeywell). La solución de PNC con  $\text{CsPbI}_3$

se secó y se volvió a dispersar en hexano para obtener una concentración final de 100 mg/ml. Con objetivo de analizar el efecto del tocoferol ( $\alpha$ -TCP, 97 %, Alfa Aesar) en las propiedades fotofísicas y la estabilidad de los PNC de CsPbI<sub>3</sub> recién preparados y envejecidos, se añadieron distintas concentraciones de la vitamina de alrededor de 0,04, 5 0,05, 0,08, 0,15, 0,35 y 0,50 M a 0,3 g de CsPbI<sub>3</sub> a 100 mg/ml. Para el proceso de envejecimiento, los PNC se expusieron a condiciones ambientales durante 1 mes, con una humedad relativa del 60 %.

**Ejemplo 2: Síntesis de nanocristales de perovskita de Te:Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub> con superficie pasivada**

Nanocristales de Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub> dopados con Te<sup>4+</sup>: en un matraz de tres bocas, se añadieron 46 mg de acetato de estaño (II) y 76 mg de acetato de cesio, junto con 1 ml de ácido oleico y 10 ml de 1-ODE, y se desgasificó en condiciones de vacío a 120 °C durante 1 h 15 (Mora-Seró *et al. Nanoscale*, 2022, 14, 1468–1479). Una vez que se observó una solución límpida del precursor metálico, el matraz de reacción se cargó con nitrógeno y la temperatura se bajó hasta la temperatura ambiente. En un vaso de precipitados, se disolvieron 4,8 mg de TeO<sub>2</sub> en 1 ml de HCl, y sobre esta mezcla se vertió la solución del precursor metálico. La solución se sometió a ultrasonido durante 10 minutos, seguido 20 de la adición de acetona, y se agitó durante 1 h en condiciones ambientales. La solución se volvió de color negro justo después de la adición de acetona, y poco a poco cambió el color a amarillo claro a lo largo de una hora con un calentamiento suave (~50 °C). El procedimiento de purificación y la recuperación de los nanocristales siguieron el mismo procedimiento que el descrito anteriormente.

**Ejemplo 3: Preparación de películas de materiales compuestos poliméricos de PNC de CsPbI<sub>3</sub> pasivados con TCP, estables y muy luminiscentes**

Se emplearon monómeros de butilacrilato (BA, Sigma-Aldrich) e isobornilacrilato (IBA, 30 Sigma-Aldrich), como matriz de los especímenes compuestos, y 1,4-butanodioldiacrilato (DBA, Sigma-Aldrich), como agente entrecruzante, así como el iniciador UV óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina (TPO, Sigma-Aldrich), sin una purificación posterior. En un vial oscuro se secó una disolución de tolueno y PNC de CsPbI<sub>3</sub>, en condiciones de vacío y a temperatura ambiente, para extraer el disolvente. Se incorporaron los 35 porcentajes de  $\alpha$ -TCP seguido de una vigorosa agitación vortical para obtener una mezcla homogénea. Con el fin de realizar el tratamiento con luz UV, se preparó el

material compuesto acrílico de PNC con CsPbI<sub>3</sub> de acuerdo con el procedimiento siguiente: una vez secados, los PNC con CsPbI<sub>3</sub> se pasivaron con α-TCP, la mezcla se dispersó en IBA a temperatura ambiente con agitación constante y suave hasta que se obtuvo una disolución transparente. A continuación, se añadió a la mezcla el monómero

- 5 BA con el peso preseleccionado, con una última agitación suave. Los monómeros acrílicos se mezclaron con la cantidad necesaria del agente entrecruzante y el fotoiniciador (PI, por sus siglas en inglés). Las mezclas se sometieron a agitación magnética constante durante 30 min. A continuación, las dispersiones obtenidas se colocaron en la nevera durante al menos 15 min antes del tratamiento.

10

Las formulaciones enfriadas se depositaron en un depósito de impresión para impresión MSLA (Elegoo MARS 2P). Se obtuvieron las estructuras en 3D del diseño digital que se había descargado en la impresora. Una vez impresas las estructuras en 3D, se extrajo el objeto de la plataforma, se lavó con alcohol isopropílico y se trató con luz UV a la temperatura de tratamiento (seleccionada dentro del intervalo de 30-60 °C), con un tiempo de permanencia seleccionado (de 40 a 90 min). Las matrices monoméricas acrílicas modificadas que contienen 0-20 % molar de agente entrecruzante y 0-5,0 % en peso de perovskita pasivada se mezclaron con 0,3-3,0 % en peso del iniciador UV.

15

20

Las formulaciones enfriadas también se colocaron sobre portaobjetos de vidrio con una impresora de inyección de tinta equipada con un puente de tratamiento UV (Süss Microtec). Se emplearon cartuchos DMC-Dimatrix, y se establecieron las condiciones de trabajo en 300 ppp, 200 mm/s, λ = 365 nm y 80 % de intensidad. Las formulaciones se depositaron en una capa fina y, por último, se trataron con luz UV.

25

30

Las soluciones enfriadas también se extendieron sobre portaobjetos de vidrio con un aplicador de varilla (grosor de la película: alrededor de 50 μm), y se depositaron en el interior de moldes rectangulares transparentes de 1 mm x 2 mm. A continuación, se expusieron a la radiación UV de una unidad UV-Fore Cure, con luz de 405 nm, control de tratamiento del sistema de calentamiento (Formlabs, EE. UU.), en condiciones de trabajo estáticas.

35

En una cabina UV, se colocó un conjunto de moldes de vidrio transparente, cada uno de ellos con 1 ml de la mezcla enfriada, a la temperatura de tratamiento (seleccionada dentro del intervalo de 30 a 60 °C). Transcurrido el tiempo de permanencia seleccionado (40 min a 90 min), se trajeron los moldes de la cabina. Las películas tratadas con luz

UV obtenidas se separaron de los portaobjetos de vidrio y del molde y se utilizaron en distintas caracterizaciones. El diagrama de flujo 1 muestra el procedimiento esquemático de la preparación de películas de materiales compuestos poliméricos de PNC con  $\text{CsPbI}_3$  estables y sumamente luminiscentes. Se etiquetaron las muestras 5 poliméricas preparadas según el porcentaje de cada componente de la mezcla, con el código de etiquetado (BA:IBA: DBA:FI:NCP: $\alpha$ -TCP).

Se caracterizaron las películas de poliacrilato resultantes que contenían distintos porcentajes (% en peso) de n-butilacrilato e isobornilacrilato y que contenían perovskita 10 pasivada ( $\text{TCP@CsPbI}_3$ ) o perovskita no pasivada ( $\text{CsPbI}_3$ ). Los mejores resultados se obtuvieron para el material polimérico con un 7 % en peso de entrecruzante, 1,5 % en peso de iniciador UV y perovskita pasivada (1,5 % en peso de PNC con  $\text{CsPbI}_3$  y 0,15 M de  $\alpha$ -TCP (0,15 M en el interior de los nanocristales)).

15 **Ejemplo 4: Preparación de películas de materiales compuestos poliméricos de PNC de Te: $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$  pasivados con TCP estables y muy luminiscentes**

Se emplearon monómeros de butilacrilato (BA, Sigma-Aldrich) e isobornilacrilato (IBA, Sigma-Aldrich), como matriz de los especímenes compuestos, y 1,4-butanodioldiacrilato 20 (DBA, Sigma-Aldrich), como agente entrecruzante, así como el iniciador UV óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina (TPO, Sigma-Aldrich), sin una purificación posterior. En un vial oscuro, los **PNC de Te: $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$**  se secaron en condiciones de vacío y a temperatura ambiente para eliminar el disolvente y se volvieron a dispersar en metanol (MeOH) y posteriormente, fueron secados nuevamente en condiciones de vacío para 25 eliminar el disolvente. Se incorporaron porcentajes de  $\alpha$ -TCP seguido de una vigorosa agitación vortical para obtener una mezcla homogénea. Con el fin de realizar el tratamiento con luz UV, se preparó el material compuesto acrílico siguiendo el procedimiento siguiente: una vez que los PNC de **Te: $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$**  estuvieron secos y se pasivaron con  $\alpha$ -TCP, la mezcla se dispersó en BA con agitación continua suave. A 30 continuación, se añadió a la mezcla un peso preseleccionado de monómero IBA, y la nueva disolución se mantuvo en agitación magnética constante durante 30 min a 40 °C. Los monómeros acrílicos se mezclaron con la cantidad necesaria del agente entrecruzante y el fotoiniciador (PI) con la ayuda de un agitador magnético durante 30 min a temperatura ambiente. A continuación, las dispersiones obtenidas se 35 guardaron en la nevera durante un mínimo de 15 minutos antes del tratamiento.

Las matrices monoméricas acrílicas que contienen 0-20,0 % molar del agente entrecruzante y 0,3-3,0 % en peso del iniciador UV se mezclaron con 0-10,0 % en peso de perovskita seca sin plomo: **Te:Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub>** (perovskita emisora de luz amarilla). La solución enfriada se trató con UV mediante distintos procedimientos: impresión 3D  
5 MSLA, impresión de inyección de tinta y procedimiento de deposición de película.

Las formulaciones enfriadas se depositaron en un depósito de impresión para impresión MSLA (Elegoo MARS 2P). Las matrices monoméricas acrílicas modificadas que contenían un 0-20 % molar de agente entrecruzante y un 0-5,0 % en peso de perovskita  
10 pasivada se mezclaron con un 0,3-3,0 % de iniciador UV.

Los mejores resultados se obtuvieron con el material polimérico que contenía un 5 % en peso de entrecruzante, 2,0 % en peso de iniciador UV y un 1,0 % en peso de PNC con CsPbI<sub>3</sub>, en presencia de un 6,0 % en peso de perovskita pasivada sin plomo.  
15

Las formulaciones enfriadas también se colocaron sobre portaobjetos de vidrio con una impresora de inyección de tinta equipada con un puente de tratamiento UV (Süss Microtec). Las formulaciones se depositaron en una capa fina y, por último, se trataron con luz UV. Los mejores resultados se obtuvieron a partir del material polimérico que  
20 contenía un 2,5 % en peso de entrecruzante, 1,5 % en peso de iniciador UV y un 2,5 % en peso de PNC con CsPbI<sub>3</sub>, en presencia de TCP (TCP@PNC).

Las películas de poliacrilatos resultantes, que contenían distintos porcentajes (% en peso) de n-butilacrilato e isobornilacrilato, en presencia de perovskita pasivada  
25 (TCP@**Te:Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub>**) o perovskita no pasivada (**Te:Cs<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub>**) también se trataron a la temperatura seleccionada (en un intervalo de 30 °C a 60 °C), con un tiempo de permanencia seleccionado (40 min a 90 min) y caracterizado. Los mejores resultados se obtuvieron a partir del material polimérico que contenía un 7 % en peso de entrecruzante, 2,0 % en peso de iniciador UV y un 4,5 % en peso de perovskita  
30 pasivada.

### Cálculos teóricos

Se estudiaron teóricamente las nanopartículas y los ligandos con CP2k, un programa informático diseñado para llevar a cabo los cálculos de la teoría del funcional de la  
35 densidad (DFT, por sus siglas en inglés), basada en una combinación de ondas planas y funciones gaussianas (Hutter, J. et al. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational*

Molecular Science **2014**, *4* (1), 15-25; Giansante, C. et al. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2017**, *8* (20), 5209-5215). En concreto, para generar los pseudopotenciales, se usó el enfoque de Perdew-Burke-Ernherhof (PBE) (Perdew, J. P. et al. *Physical Review Letters* **1996**, *77* (18), 3865-3868), un conjunto de bases de valencia doble-zeta aumentada con funciones de polarización (DZVP, por sus siglas en inglés) y polarización de espín. Se relajaron geométricamente con este código las posiciones atómicas en todos los sistemas, hasta que las fuerzas de cada núcleo llegaron a reducirse a menos de  $0,003 \text{ Ha/a}_0$ , donde 0 es el radio de Bohr. Además, se separaron los nanocristales cúbicos unos de otros con espacios vacíos de  $12 \text{ \AA}$  para reducir al máximo las interacciones recíprocas. La fórmula química balanceada electrónicamente de la nanopartícula neta, de  $31 \text{ \AA}$  de tamaño, es  $(\text{CsPbI}_3)_{125} (\text{CsI})_{75}$ , que produce bandas energéticas prohibidas puras sin estados de atrapamiento en la superficie (Giansante, C. et al. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2017**, *8* (20), 5209-5215; Voznyy, O.; Thon, S. M. et al. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2013**, *4* (6), 987-992).

#### Caracterización de soluciones coloidales de PNC de $\text{CsPbI}_3$ pasivados con TCP

La morfología de los PNC se analizó mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM, por sus siglas en inglés), con la utilización de un equipo LaB6 Jeol JEM 2100plus, que aplicó un sesgo de 200 kV, mientras se observaba la estructura cristalina de los PNC mediante patrones de difractometría electrónica de áreas seleccionadas (SAED). El tamaño de partícula medio de los PNC se obtuvo a partir de las imágenes de TEM con el programa informático ImageJ. Los perfiles de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) de los materiales se obtuvieron mediante un difractómetro D4 Endeavor de Bruker-AXS, con una fuente de radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ). Las mediciones de fotoluminiscencia (PL) en estado de equilibrio y con resolución temporal se llevaron a cabo en soluciones compuestas y coloidales de PNC mediante un espectrofotómetro de fotoluminiscencia (Fluorolog 3-11, Horiba). Para obtener la PL en el estado de equilibrio se empleó una excitación de la longitud de onda de 420 nm. La concentración de las muestras se estableció en  $2 \text{ mg/ml}^{-1}$  en hexano, con una cubeta de cuarzo de  $10 \times 10 \text{ mm}$ . Las mediciones de la PL con resolución temporal se llevaron a cabo con láser pulsado a 405 nm (NanoLED-405L, <100 ps de amplitud de pulso, 1 MHz de frecuencia). El rendimiento cuántico de fotoluminiscencia (PLQY) absoluto de los PNC se calculó con el equipo PLQY Absolute QY Measurement System C9920-02 de Hamamatsu, equipado con una esfera integradora, a una excitación de longitud de onda de 400 nm. Antes de realizar las mediciones, la absorbancia se

estableció en un intervalo de alrededor de 0,4-0,5, en el que estos valores son adecuados para lograr el PLQY máximo en las muestras. La composición química y el estado electrónico de la superficie de PQD se determinaron mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, ESCA-2R, Scienta-Omicron). Los espectros se registraron con Al K $\alpha$  monocromático = 1486,6 eV. Se registró la siguiente secuencia de espectros: espectros de análisis, C 1s, Pb 4f, I 3d, O 1s y N 1s. Los espectros de análisis y de alta resolución se registraron con una energía de paso de 150 y 20 eV, respectivamente. La referencia para la escala de energía de enlace fue el carbono adventicio (284,8 eV). Para analizar los datos se empleó el programa de procesamiento CasaXPS (Casa software Ltd), y el análisis cuantitativo se efectuó con los factores de sensibilidad proporcionados por el fabricante. Las soluciones coloidales de PNC se analizaron con espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN), con el espectrómetro Bruker Avance III HD a una frecuencia  $^1\text{H}$  de funcionamiento de 400 MHz, a 298 K. Los espectros  $^1\text{H}$  se analizaron con el programa MestReNova.

15

### **Caracterización de materiales compuestos de CsPbI<sub>3</sub> pasivados con TCP**

La temperatura de transición vítreo (T<sub>g</sub>) de las muestras poliméricas se evaluó mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Las medidas de DSC se llevaron a cabo en un equipo Mettler Toledo DSC2, y los resultados se analizaron con el programa STARE versión 6.01. El calibrado del equipo DSC se realizó con indio y zinc de gran pureza. Se pesaron entre seis y ocho miligramos de las muestras en crisoles de aluminio de DSC con tapas herméticamente selladas y perforadas de aluminio, de todos los experimentos se analizaron tres replicados. Los experimentos se realizaron bajo flujo de nitrógeno de 50 ml/min. Todas las muestras se sometieron a un barrido de DSC dinámico desde -70 hasta 250 °C a 10 °C/min, para determinar la temperatura de transición vítreo de los materiales tratados. Como valor de la T<sub>g</sub> se tomó la temperatura correspondiente al inicio de la transición.

### **Resultados y exposición**

30 Con el fin de abordar el modo en el que el  $\alpha$ -TCP afecta a las propiedades intrínsecas y la estabilidad de los PNC, añadimos distintas concentraciones molares de esta vitamina a dos tipos distintos de muestras de PNC de CsPbI<sub>3</sub>: (i) PNC recién preparados (P1) y (ii) el mismo material envejecido previamente durante 1 mes (P2), en el que se preveía el deterioro de sus características de PL (a partir de ahora denominados X-T@P1 y X-T@P2, respectivamente, donde X es la concentración molar del  $\alpha$ -TCP utilizado en la preparación de los PNC pasivados). En la figura 1a,b se muestran las imágenes típicas

de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de la muestra de P1 en ausencia de α-TCP (0-T@P1) el día 0 y 0,15-T@P1 trascurridos dos meses, respectivamente. Los dos materiales muestran una morfología nanocúbica, con un tamaño de partícula medio de alrededor de 11,7 y 10,1 nm, respectivamente. Este dato es indicativo de que las 5 muestras de PNC se encuentran en un régimen de confinamiento cuántico, teniendo en cuenta que el diámetro de Bohr del CsPbI<sub>3</sub> es de 12 nm (Kovalenko, M. V. et al. *Nano Letters* **2015**, *15* (6), 3692-3696). Las mediciones de TEM de alta resolución (HR, por sus siglas en inglés) revelan información de la estructura cristalina de los PNC después de la adición de la vitamina, en concreto, los patrones de difractometría de las áreas 10 seleccionadas (SAED) (figura 2). En los dos casos, se identificaron las distancias interplanares características de la fase cúbica (ICSD 161481) de la estructura de perovskita, lo que indica que la presencia de α-TCP no promueve ninguna transformación de la fase. Se observó el 0-T@P1 en transición de la fase α a la δ en ausencia de α-TCP después de 20 días de exposición a condiciones ambientales (véase 15 la figura 3). Por lo tanto, la inclusión de α-TCP estabiliza de forma eficiente la fase cúbica fotoactiva. Es más, un tamaño de partícula menor que se observó en la muestra de 0,15-T@P1 sugiere que el α-TCP facilitó la pasivación de un ligando de superficie, lo que explica una mejor monodispersión y una menor distribución del tamaño, en comparación con los nanocrstales en estado primario (figura 4). Además, en la figura 1C se muestra 20 el espectro de fotoluminiscencia (PL) de 0-T@P1 (el día 0) y 0,15-T@P1 expuesto a condiciones ambientales durante 2 meses. En este caso, la intensidad de PL es mayor en el caso de los PNC en presencia de la vitamina. Esta característica indica que se ve favorecida la recombinación radiativa del portador, por lo que se puede inducir que algunos defectos de superficie provocados por la extracción de los ligandos anteriores 25 pueden interactuar con el α-TCP y, de este modo, potenciar las características fotofísicas de los nanocrstales.

En la figura 1D se muestran los patrones típicos de XRD de X-T@P1 después de 2 meses de exposición a condiciones ambientales. También se obtuvo el perfil de XRD de 30 0-T@P1 con fines comparativos. Todos los materiales mostraron dos picos máximos principales, asociados a los planos (100) y (200). Estas señales se corresponden con la fase cúbica de la perovskita de yodo, lo que coincide con los patrones SAED obtenidos mediante HR-TEM (figura 2). Al comparar la fase inactiva amarilla del material (véase más adelante), que muestra la fase δ ortorrómbica (ICSD 27979) sin la adición de la 35 vitamina, la presencia de la fase α negra en las muestras modificadas envejecidas es indicativo de que el α-TCP inhibe la transformación rápida de la fase α a la δ. Además,

los picos máximos de XRD están desplazados hacia ángulos de Bragg más altos en presencia de  $\alpha$ -TCP, atribuidos a una contracción reticular. En esta etapa, podemos concluir que el retraso de la transición de la fase cristalina se ve favorecida por la obstaculización de la inclinación octaédrica por parte de la estructura de perovskita, mediada por el recubrimiento del ligando por parte del  $\alpha$ -TCP.

Mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) se investigó la influencia del  $\alpha$ -TCP en las propiedades, el medio químico y la composición de la superficie de PNC de  $\text{CsPbI}_3$  emisores de luz roja. Para ello, se realizaron mediciones de XPS en muestras de 0-T@PNC-1 y 0,15-T@PNC-1 en distintos puntos temporales de envejecimiento (a los 0 y los 60 días). Mediante la obtención de los espectros de análisis de los materiales, los inventores pudieron identificar la presencia de C, N, O, Cs, Pb y I (figura 6). En la tabla 1 se muestra la composición química correspondiente:

15

**Tabla 1.** Composición químico-atómica de las muestras de 0-T@P1 y 0,15-T@P1 en distintos puntos temporales de envejecimiento (0 y 60 días).

Perovskita	C (%) at.)	O (%) at.)	I (%) at.)	Pb (%) at.)	Cs (%) at.)	N (%) at.)	I/Pb	O/(I+O)	Cs/(Cs+Pb)
0-T@P1, D 0	79,8 3	10,1 2	5,3 7	1,5 3	1,3 2	1,8 2	3,5 1	0,65	0,87
0-T@P1, D 60	80,6 5	17,9 0	0,4 8	0,1 9	0,0 7	0,7 1	2,5 3	0,97	0,99
0,15-T@P1 , D 0	83,9 7	10,0 9	3,4 7	0,9 7	0,8 3	0,6 7	3,5 8	0,74	0,91
0,15-T@P1 , D 60	88,3 7	11,1 1	0,3 4	0,1 0	0,0 9	-	3,4 0	0,97	0,99

En la figura 5a se muestra el espectro 3d de XPS de alta resolución (HR) del Cs de las muestras de 0-T@P1 y 0,15-T@P1, donde se representan dos dobletes característicos de  $\sim 724/738$  eV. Estas señales son representativas de los niveles centrales de  $\text{Cs } 3d_{5/2}$  y  $\text{Cs } 3d_{3/2}$  de las especies de  $\text{Cs}^+$  que se encuentran dentro de la estructura  $\text{CsPbI}_3$ . Además, los dobletes Cs 3d se desplazaron a energías de enlace (BE, por sus siglas en inglés) superiores tras la adición de  $\alpha$ -TCP. Sugerimos que esta tendencia está relacionada con la compensación de la deficiencia de haluros por el oxígeno procedente

del  $\alpha$ -TCP. Es más, las muestras de 0-T@P1 y 0,15-T@P1 con distintos tiempos de envejecimiento muestran una deficiencia de  $Cs^+$ , surgida como resultado de las reacciones producidas durante la síntesis de los PNC y que tiene como resultado una alteración de la estequiometría de la superficie de los PNC. Esta deficiencia se complementa con la presencia de especies de yoduro de oleilamonio generadas en la reacción de la mezcla, que media la estabilización de los PNC. No obstante, la creación de este tipo de defectos podría explicar por qué el 0-T@P1 tiene tendencia a sufrir la transformación de la fase  $\alpha$  a la  $\delta$  en un par de días, con lo que pierde sus características ópticas. Cabe destacar el hecho de que 0,15-T@P1 sigue presentando las 10 características de emisión de luz roja transcurridos 2 meses, lo que indica que el  $\alpha$ -TCP mejora la estabilidad frente a las condiciones ambientales tras el proceso de pasivación con el ligando.

En la figura 5b se muestran los espectros de HR-XPS I 3d de los materiales a base de 15 0-T@P1 y 0,15-T@P1. Se observa la presencia de la típica escisión de I 3d<sub>5/2</sub> de la órbita del espín y los picos máximos de I 3d<sub>3/2</sub> a ~618,3/630 eV, que corresponden a las especies de yodo de la composición octaédrica [PbI<sub>6</sub>] de los PNC. De igual modo que los dobletes de Cs 3d, también se observó un desplazamiento a BE más altas en los 20 picos máximos de I 3d en presencia de  $\alpha$ -TCP. Puesto que el oxígeno muestra una mayor electronegatividad que el yodo, este hecho permite deducir de nuevo que las especies de oxígeno procedentes del  $\alpha$ -TCP ocupan las vacantes de haluros de los PNC, creando nuevos enlaces O-Pb-I. Además, el contenido de yodo de 0,15-T@P1 después de 2 meses de envejecimiento disminuye ligeramente con respecto a 0-T@P1 tras el mismo período de tiempo. Este hecho permite deducir que el  $\alpha$ -TCP impide la 25 escisión de las especies de yodo de los PNC, lo que es fundamental para ofrecer estabilidad a la estructura de los nanocristales.

En la figura 7c se muestra los espectros de HR-XPS 4f para las muestras de 0-T@P1 y 30 0,15-T@P1, tanto el día 0 como transcurridos 2 meses de envejecimiento. Queda demostrado que los niveles característicos del núcleo de Pb 4f<sub>7/2</sub> y Pb 4f<sub>5/2</sub> alcanzaron ~138/143 eV, respectivamente, lo que muestra una variación de las BE hacia valores energéticos más altos como consecuencia de la incorporación dentro de los PNC de especies más electronegativas. Si nos fijamos en la composición química que se muestra en la tabla 1, 0-T@P1 el día 0 muestra un contenido inicial de oxígeno, además 35 de la ausencia de Pb no coordinado. Esto se ha relacionado con el empleo de MeOAc como antidisolvente durante el lavado de los PNC, que elimina especies sin reaccionar

tras la síntesis y la pasivación de algunos defectos en los haluros de la perovskita a través de los aniones  $\text{COO}^-$ . Por consiguiente, todas las muestras de PNC con o sin  $\alpha$ -TCP deben presentar la misma densidad de oxígeno inicial, entendida como las relaciones de oxígeno respecto al yodo total y de oxígeno respecto al plomo total ( $O_{\text{total}}/(I+O_{\text{total}})$  y  $O_{\text{total}}/(Pb+O_{\text{total}})$ , respectivamente (figura 7d). No obstante, la adición de  $\alpha$ -TCP provoca el aumento de estas relaciones respecto de sus valores iniciales correspondientes, y la más elevada en el caso de 0,15-T@P1 se alcanza a los 2 meses. En este punto, incluso la relación  $O_{\text{total}}/(Pb+O_{\text{total}})$  presenta una ligera variación transcurridos 60 días de envejecimiento, la relación  $(O_{\text{total}}/(I+O_{\text{total}}))$  aumenta ampliamente, de modo semejante a lo que le sucedería un 0-T@P1 degradado durante el mismo período de tiempo de envejecimiento. No obstante, parece ser que el  $\alpha$ -TCP conserva la integridad estructural de los PNC, retrasando la liberación de yodo de la superficie del material. Esta tendencia nos permite confirmar que todo el entorno químico de los PNC se modifica por la incorporación de un grupo oxigenado procedente de un  $\alpha$ -TCP, por lo que se constata que este ligando está unido a la superficie de los PNC durante el tratamiento postsintético. Tal como se muestra a continuación, el anión fenolato del  $\alpha$ -TCP es la especie de preferencia con la que esta vitamina se une a la superficie del material.

Teniendo en cuenta que los ligandos de encapsulación de cadena larga se liberan de los PNC durante el proceso de envejecimiento, se prevé que se forme un material muy defectuoso, lo que provoca la distorsión estructural y la posible pérdida de las características ópticas. Por tanto, la adición de un posible ligando que proporcione una pasivación adecuada del ligando a los PNC recién preparados y restaure las propiedades intrínsecas de los envejecidos es fundamental para producir muestras de alta calidad y estabilidad prolongada. Con esta premisa en mente, se estudió la influencia del  $\alpha$ -TCP en las propiedades fotofísicas de los PNC de  $\text{CsPbI}_3$  mediante la adición de diferentes concentraciones de esta vitamina a muestras recién preparadas y envejecidas (denominadas anteriormente X-T@P1 and X-T@P2, respectivamente).

Posteriormente, se midió su rendimiento cuántico de fotoluminiscencia (PLQY) correspondiente en condiciones ambientales y una humedad de alrededor del 60 %. Tal como se puede apreciar en las figuras 3a, b, las muestras de PLQY de X-T@P1 and X-T@P2 alcanzan el valor máximo de ~98 y 100 %, respectivamente, después de 6 días en presencia de  $\alpha$ -TCP. Estos valores se obtuvieron aumentando el contenido de esta vitamina hasta un máximo de 0,15 M en los dos casos. A continuación, el PLQY disminuye tras la adición de un exceso de este compuesto orgánico. Teniendo en cuenta

el hecho de que la muestra de 0-T@P1 presenta un PLQY inicial elevado de alrededor del 91 %, se puede deducir que el  $\alpha$ -TCP no solo restringe la transformación de la fase  $\alpha$  a la  $\delta$  en el material, sino que, además, maximiza la recombinación radiativa como ruta principal para guiar la relajación de portador. Este efecto se ha observado previamente 5 con el uso de otros ligandos orgánicos, como los ligandos zwitteriónicos bidentados de bromuro de didodecildimetilamonio (DDAB), que compensan o suprimen defectos estructurales de la superficie de los PNC. No obstante, estas especies no poseen la capacidad de restaurar las propiedades intrínsecas de los PNC emisores de luz roja envejecidos en un tratamiento postsintético, a parte de la existencia de un cierto grado 10 de toxicidad. Por consiguiente, proponemos que la vitamina  $\alpha$ -TCP, que puede aislar a partir de fuentes naturales, como frutas, verduras, semillas, etc., no solo es capaz de promover la pasivación de los defectos de superficie en los PNC recién preparados mediante la creación de un recubrimiento de la superficie del material, sino que también 15 restaura la vida útil de las propiedades de PL de las muestras envejecidas compensando los defectos estructurales (con la supresión de trampas de recombinación no radiativa). El efecto de pasivación de ligandos con  $\alpha$ -TCP resulta más evidente al destacar el PLQY de las muestras X-T@P2, que se mejoró con respecto al material 0-T@P2, que presentaba un valor inicial bajo de alrededor del 48 %. Este hecho nos permite inferir de nuevo que el  $\alpha$ -TCP media en la restauración de la superficie de los PNC (planteamos 20 que la vitamina compensa la deficiencia de yodo), lo que resulta en una estructura menos defectuosa desde su propio núcleo. No obstante, el exceso de vitamina también podría alterar la estequiometría de la perovskita y, con ello, afectar a su propia estructura y propiedades fotofísicas.

25 Se prevé que se prolongue la estabilidad de los materiales mediante la pasivación del ligando de los PNC de CsPbI<sub>3</sub>. En los dos casos, X-T@P1 y X-T@P2 con la mejor composición de  $\alpha$ -TCP (0,15 M) presentan una reducción del PLQY de ~8 y 23 % respecto a su valor inicial, respectivamente, transcurridos 2 meses (figura 8). La tendencia del PLQY estimado de las muestras de X-T@P1 y X-T@P2 se puede demostrar en la figura 9, donde se logró un comportamiento vulcaniano, con un PLQY 30 máximo alcanzado con  $\alpha$ -TCP 0,15 M. Con la restricción de la aparición de vacantes de haluros (supresión de la vía no radiativa), se puede inhibir la inclinación octaédrica, conservando la fase negra, a diferencia de los PNC en ausencia de  $\alpha$ -TCP, donde la transformación de la fase  $\alpha$  a la  $\delta$  se corrobora con el mismo período de tiempo de 35 envejecimiento por una característica de emisión prácticamente inexistente. Estos resultados concuerdan favorablemente con los patrones de XRD obtenidos en los PNC

en ausencia y presencia de  $\alpha$ -TCP durante este período de tiempo, donde se estableció la estabilización de la fase negra en los PNC modificados con la vitamina. Por otra parte, analizamos el mecanismo de las dinámicas recombinantes de X-T@P1 y X-T@P2 en presencia de  $\alpha$ -TCP antes y transcurridos 60 días en condiciones ambientales, mediante

5 las mediciones de la PL con resolución temporal (TRPL). Recopilamos sus tiempos de vida media de los electrones,  $\tau_{avg}$ , mediante el ajuste de los espectros de decaimiento de PL con una ecuación biexponencial,  $y = y_0 + A_1 e^{-x/\tau_1} + A_2 e^{-x/\tau_2}$ . Tras la adición de la vitamina a la solución coloidal de los PNC y promover el proceso de envejecimiento, la  $\tau_{avg}$  más prolongada indica la demora de la recombinación del portador (figura 10, tabla 2). Posteriormente, dado el PLQY estimado y los valores de la  $\tau_{avg}$ , calculamos las constantes de decaimiento de la recombinación no radiativa,  $k_r$  y  $k_{nr}$ , respectivamente. Tal como se detalla en la tabla 2,  $k_r$  se reduce por la presencia de  $\alpha$ -TCP (figura 7c). Planteamos que este comportamiento está provocado por la compensación de las vacantes de yodo a través de los enlaces de oxígeno de la vitamina. De este modo,

10 15 cuando las especies de oxígeno ayudan a la pasivación de los estados del atrapamiento formados por la aparición de vacantes de yodo, los estados O 2p se introducen en las cercanías de la banda de valencia máxima. Esto puede explicar el decrecimiento en la recombinación radiativa. Cabe destacar que, en comparación con una muestra 0-T@P2 envejecida el día 0 de las mediciones de estabilidad ( $k_{nr}$  más elevada), la adición de la

20 25 vitamina a este tipo de material mejora su canal radiativo. Esto último está corroborado por la obtención de una  $k_{nr}$  (figura 7c) y una relación  $k_{nr}/k_r$  (figura 7d) más bajas en 0,15-T@P2 en el mismo punto temporal de envejecimiento, que se aproxima a la  $k_{nr}$  más baja demostrada en el caso de 0,15-T@P1. Este hecho indica que el  $\alpha$ -TCP reduce la densidad de los atrapamientos del portador no radiativo mediante la pasivación del

30 oxígeno. Este resultado concuerda en gran medida con el aumento de las relaciones ( $O_{total}/(I+O_{total})$  y  $O_{total}/(Pb+O_{total})$ ) tras la adición del  $\alpha$ -TCP (calculadas mediante XPS), lo que permite confirmar la compensación de la deficiencia de haluros por la introducción de oxígeno. Por consiguiente, concluimos que la pasivación de la superficie de los PNC con el tratamiento con  $\alpha$ -TCP se lleva a cabo a través del enlace de oxígeno, que es capaz de fijar la estructura tan defectuosa de los PNC recién preparados y los envejecidos y que impide la transformación de la fase  $\alpha$  a la  $\delta$  y restaurar sus características intrínsecas.

**Tabla 2.** Determinación de las constantes de la velocidad de decaimiento de la recombinación radiativa y no radiativa ( $k_r$  y  $k_{nr}$ , respectivamente) mediante el ajuste de los decaimientos de PL con resolución temporal de los PNC de  $CsPbI_3$  recién

preparados y envejecidos, en ausencia y presencia del  $\alpha$ -TCP de la figura 8 para una función biexponencial. Expresiones empleadas en los cálculos:  $T_{avg} = (\sum A_i t_i^2 / \sum A_i t_i)$ ,  $T_{avg} = 1/(k_r + k_{nr})$  y  $k_r = (PLQY/T_{avg})$ . Los valores del PLQY se usaron en el intervalo 0-1.

Muestra de perovskita	$A_1$ (%)	$T_1$ (ns)	$A_2$ (%)	$T_2$ (ns)	PLQY	$T_{avg}$ (ns)	$k_r$ ( $10^7$ s <sup>-1</sup> )	$k_{nr}$ ( $10^7$ s <sup>-1</sup> )	$k_{nr}/k_r$
P1, D0	0,67	3,81	0,33	23,80	0,91	10,41	8,74	0,86	0,099
0,15M-1, D0	0,65	64,3	0,35	14,28	0,94	46,80	2,01	0,13	0,064
0,15M-2, D0	0,64	66,45	0,36	16,72	0,92	48,54	1,90	0,16	0,087
0,15M-2, D60	0,59	125,82	0,41	25,04	0,67	84,50	0,79	0,39	0,49
P2, D0	0,54	200,80	0,46	39,40	0,48	126,5	0,38	0,41	1,08

- 5 A fin de proponer un mecanismo de pasivación del ligando de superficie mediado por el  $\alpha$ -TCP, realizamos cálculos teóricos mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT), basados en una combinación de ondas planas y funciones gaussianas. Hemos investigado la capacidad del  $\alpha$ -TCP para pasivar la superficie de los PNC con  $CsPbI_3$ , en comparación con el ácido oleico convencional, mediante el cálculo de sus BE en la  
10 superficie del cristal en presencia de una vacante de yodo. En el caso de la molécula de  $\alpha$ -TCP mostrada en la figura 12a, hemos considerado dos situaciones de unión: en el primer caso, el ligando se une a un catión Pb de superficie por el átomo de oxígeno terminal del anillo fenólico (etiquetado como "I"), que libera su átomo de hidrógeno y ocupa la posición de una vacante de yodo; en el segundo caso, el ligando se aproxima  
15 al catión Pb de superficie por el átomo de oxígeno procedente del sitio epoxídico (etiquetado como "II"). En el caso de la estructura del ácido oleico, planteamos que los átomos de oxígeno se enlazan al mismo catión Pb de superficie a través de los aniones de carboxilato tras la liberación de su átomo de hidrógeno. Además, hemos calculado dos sistemas para cada una de las moléculas y situaciones de unión, compuestos por  
20 un nanocristal con una vacante de yodo más un ligando: en el primero, la molécula se sitúa por el punto cuántico (figura 12b); mientras que, en el segundo, el ligando está alejado de la superficie del punto (figura 12c).

25 A partir de las energías totales de los dos sistemas anteriores,  $E_{contact}$  y  $E_{no\_contact}$ , respectivamente, hemos calculado las BE como  $E_b = E_{no\_contact} - E_{contact}$ . En el caso de la

molécula de ácido oleico (figura 11a),  $E_b = 2,91$  eV. A continuación, el ligando  $\alpha$ -TCP del caso de enlace "I" mostró una  $E_b = 1,96$  eV y se formó un enlace covalente (figura 11b). No obstante, en el caso del ligando  $\alpha$ -TCP del caso de enlace "II",  $E_b$  es negativa, y el proceso de pasivación es desfavorable desde el punto de vista termodinámico (figura 11c). El hecho de que la  $E_b$  de la molécula de ácido oleico unido a la superficie de los PNC sea superior a la del  $\alpha$ -TCP del caso I es previsible dada su naturaleza alifática, que está asociada a un menor impedimento estérico en la superficie de los PNC, en comparación con la vitamina. No obstante, las BE calculadas sugieren, por una parte, que los PNC de  $CsPbI_3$  se pueden cubrir con los dos ligandos orgánicos y, por la otra, que el proceso de pasivación no implica el intercambio del ácido oleico por la vitamina. Esto se deduce porque el ácido oleico se acopla más fuertemente al cristal que el  $\alpha$ -TCP y, por lo tanto, el intercambio del ligando resultaría desfavorable desde el punto de vista termodinámico. Una vez lograda la contribución química correspondiente de los PNC en ausencia (figura 11d) y presencia del  $\alpha$ -TCP unido a la perovskita en el caso I (figura 11e), observamos que los estados O 2p son los nuevos niveles de energía de las bandas energéticas prohibidas intrabanda surgidas en los nanocristales. Estos estados se encuentran a 0,73 eV de la VB máxima, lo que demuestra que el oxígeno se introduce en las posiciones de los haluros.

A fin de contrastar los cálculos teóricos anteriores, llevamos a cabo una espectroscopía por resonancia magnética nuclear (RMN)  $^1H$ , en la que se observaron variaciones en el entorno químico de los PNC tras la introducción de  $\alpha$ -TCP (la información detallada de la asignación de resonancias se describe en la información complementaria). Tal como se muestra en la figura 11f, se obtuvieron espectros de  $^1H$  RMN de la mezcla OA/OLA (espectro negro), la muestra de  $\alpha$ -TCP (espectro amarillo) y los PNC en ausencia (espectro morado) y presencia de  $\alpha$ -TCP (espectro rojo oscuro). La estructura molecular de los ligandos de encapsulación implicados en el proceso de pasivación se muestra en la figura 11g, en la que se asignan números a los protones que intervienen en el acoplamiento espín-espín. Mientras que el pico a  $\delta = 4,16$  ppm asignado al H unido al O del anillo fenólico del  $\alpha$ -TCP (1") desaparece en la muestra 0,15-T@P1, en las señales de  $^1H$  RMN características de OA/OLA en los PNC en ausencia de la vitamina. Acto seguido se registra una señal amplia a  $\delta = 3,32$  ppm. La ausencia de esta señal permite deducir la desprotonación del OH fenólico del  $\alpha$ -TCP, que induce la formación de las especies de fenolato y que es fundamental para la pasivación de la superficie de los PNC. Por otra parte, teniendo en cuenta que las otras señales de  $^1H$  RMN del  $\alpha$ -TCP (en especial, las relacionadas con 2", 3" y 4"(CH<sub>3</sub>) 5"(CH<sub>2</sub>)), presentan las misma

multiplicidad y valores de desplazamiento químico, afirmamos que el oxígeno procedente del anillo epoxídico no media en la pasivación con el ligando de los PNC, lo que coincide en gran medida con los cálculos teóricos. A partir de estos resultados, podemos concluir que el  $\alpha$ -TCP se une a la superficie de los PNC de  $\text{CsPbI}_3$  por el oxígeno procedente del componente del anillo fenólico y, de este modo, se compensa la deficiencia de yodo, siendo esta la razón para potenciar las propiedades de PL y la estabilidad de los nanocristales. En cuanto al oxígeno que se muestra en el anillo epoxídico, este es el sitio activo que favorece la reacción con los monómeros de acrilato, que es el factor fundamental para mejorar las propiedades de PL de los materiales compuestos poliméricos 3D, tal como se describe más adelante.

Una vez que se estableció la capacidad del  $\alpha$ -TCP para estabilizar los PNC inestables, se estudió la posibilidad de trasferir rápidamente los materiales a materiales sólidos, con la capacidad de poder ser impresos mediante impresión 3D en fases con geometrías complejas y capas de películas finas. De ahí que se emplearan tintas de 0,15-T@P1 para preparar compuestos acrílicos poliméricos. Cabe destacar que la adición de  $\alpha$ -TCP a los monómeros acrílicos, como las especies de butilacrilato (BA) e isobornilacrilato (IBA) permite la plastificación de la matriz polimérica final, lo que sustenta el desarrollo de materiales más versátiles desde el punto de vista mecánico. Esto se demostró mediante el aumento/reducción de la  $T_g$  observada en el análisis por DSC (figura 14). Se demostró la impresión de las tintas de PNC de  $\text{CsPbI}_3$  modificadas con la vitamina con tecnología MSLA, al generar un material compuesto polimérico con  $\text{CsPbI}_3$  emisor de luz roja (figura 13a), con propiedades de PL mejoradas, en comparación con los experimentos de control sin  $\alpha$ -TCP (figura 15). De acuerdo con los estudios llevados a cabo en la solución, la presencia de  $\alpha$ -TCP aumenta el PLQY de los PNC introducidos en las matrices poliméricas del 36 % (sin vitamina) al 59 %. Cabe destacar que, en comparación con el decrecimiento esperado de la característica de PL de los PNC integrados en el material compuesto acrílico en ausencia de  $\alpha$ -TCP observado a los 20 días ( $\text{PLQY} \sim 3\%$ ) (figura 13b, tabla 3), el material compuesto modificado con  $\alpha$ -TCP resultante es sumamente estable con el paso del tiempo (4 meses) y muestra un aumento de su característica de PL inicial (figura 13c, tabla 3) y alcanza un PLQY de  $\sim 92\%$ . Este valor es el mayor valor obtenido hasta la fecha para un sólido impreso en 3D emisor de luz roja.

**Tabla 3.** Comparación de los parámetros de PL con el paso del tiempo de los materiales compuestos acrílicos 0-T@P1 y 0,15-T@P1 en ausencia y presencia de  $\alpha$ -TCP. Los valores de PLQY se obtuvieron dentro del intervalo 0-1.

Muestras	Campo cuántico	Pico de PL máximo
<b>0-T@P1</b>		
1 día	0,36	684,4
20 días	0,03	676,2
<b>0,15-T@P1</b>		
1 día	0,59	687,7
120 días	0,92	695,5

- 5 La fabricación de un material compuesto acrílico en 3D con propiedades de PL mejoradas se puede explicar mediante los cálculos de DFT (figura 13d), donde se observa que los estados de energía O 2p rellenos introducidos por el  $\alpha$ -TCP se desplazan hacia la cercanía de la banda de conducción, mientras surgen niveles de energía O 2p vacíos, los dos en presencia de especies de acrilato. En teoría, el grupo 10 epoxídico funcional del  $\alpha$ -TCP puede reaccionar con especies ricas en electrones (p. ej., el oxígeno con una carga formal negativa) con la apertura del anillo. El epóxido Ca (carbono  $sp^3$ ) es un posible reactivo electrófilo que se ve influenciado por la elevada electronegatividad del oxígeno del interior del anillo. El producto de la descomposición del anillo es la formación de especies de alcoholato. Esta hipótesis debería explicar el 15 aumento de la energía en los estados de energía O 2p rellenos, que se puede asociar a la desestabilización de la estructura del  $\alpha$ -TCP mediante la reacción de apertura del anillo o la potente interacción con el acrilato, con lo que los electrones se deslocalizan para formar los aniones alcoholato o una carga negativa parcial. Cabe destacar que en la formación de especies de alcoholato se observa una gran afinidad por el  $Cs^+$  de la 20 superficie de los PNC (observado en cálculos computacionales) y la transferencia de electrones a este metal. Así pues, proponemos que los electrones vacían los orbitales O 2p y se generan niveles de energía vacíos. En este contexto, dentro de los PNC se pueden acumular más electrones procedentes de la interacción Cs-O, lo que facilita la transmisión electrónica a niveles energéticos vacíos a una energía inferior. Esto podría 25 estar relacionado con el aumento de la intensidad de PL (un orden de magnitud) del sólido 3D con  $\alpha$ -TCP y un PLQY superior (casi el doble) al del material compuesto sin  $\alpha$ -TCP.

Para evaluar la teoría de la descomposición del anillo epoxídico, también tomamos espectros de  $^1\text{H}$  RMN de los PNC combinados con BA (figura 16a), IBA (figura 16b) y la mezcla de estos monómeros acrílicos (figura 13e). Los datos detallados de la asignación de señales se describen en la información complementaria. Los estudios de RMN 5 también se llevaron a cabo en la mezcla BA/IBA sin PNC con fines comparativos. Teniendo en cuenta que los PNC están incluidos dentro de una matriz de acrilato, se espera que muestre las señales de RMN características de cada monómero (figura 13f), en especial, las procedentes de los protones unidos a C=C, y multipletes procedentes de los protones contenidos en los sustituyentes butilo e isobornilo de BA e IBA, 10 respectivamente. No obstante, se observaron variaciones en las señales principales del  $\alpha$ -TCP. En especial, uno de los singletes correspondientes a los componentes de metilo unidos al anillo fenólico (3'',4'') ( $\delta = 2,11$  ppm) se convirtió en un doblete, con una variación ascendente hasta  $\delta = 2,05$  y 2,03 ppm, respectivamente. Este hecho indica que el medio químico de los dos sustituyentes se ha modificado (acoplamiento de dos 15 tipos de protones). Además, el triplete de  $\text{CH}_2$  en posición 5'' también se desplazó hacia arriba, de  $\delta = 2,60$  a 2,53 ppm. En este contexto, los resultados sugieren que el anillo epoxídico se puede abrir en la condición específica que se ha expuesto aquí. Esto podría explicar el cambio del acoplamiento espín-espín en los sustituyentes  $\text{CH}_3$  unidos al anillo fenólico.

20 Mediante el estudio de la mezcla monomérica sin (espectros negros) y con  $\alpha$ -TCP (espectros morados), las señales posteriores principales mencionadas como doblete  $\text{CH}_3$  (3'',4'') y triplete  $\text{CH}_2$  (5') también se detallan en las características RMN correspondientes. Esto permite inferir que la desintegración de anillo epoxídico se lleva 25 a cabo bajo la coexistencia de las dos especies de acrilato. Cabe destacar que, en presencia de PNC (espectros rosas), aumenta la multiplicidad de algunas de estas señales, principalmente las procedentes del doblete  $\text{CH}_3$  (3'',4''). Esto es un indicio sólido de que el medio químico del  $\alpha$ -TCP se ve ampliamente alterado por la influencia 30 de los PNC, que se podría atribuir, posiblemente, a la interacción que se produce entre la superficie del nanocristal (cationes metálicos o especies de yodo) y los dos monómeros, donde este sistema es una situación excepcional. Planteamos que los PNC actúan como un catalizador para inducir la reacción entre BA, IBA y  $\alpha$ -TCP, hecho este que no se produce cuando el fotomaterial se combina por separado con BA o IBA. Para 35 construir esta hipótesis, en el futuro se realizará un análisis en mayor profundidad. Llegados a este punto, concluimos que el  $\alpha$ -TCP proporciona la preparación de soluciones de PNC de  $\text{CsPbI}_3$  sumamente estables y compatibles para la fabricación de

materiales poliméricos de impresión 3D con buenas características mecánicas y fotofísicas, lo que abre el camino a otras alternativas para la obtención de distintas capas activas para su aplicación sólida en optoelectrónica.

## REIVINDICACIONES

1. Un nanocristal de perovskita con superficie pasivada que comprende:

- un nanocristal de perovskita a base de haluros con la siguiente fórmula seleccionada de entre:  $ABX_3$  y  $A_2BX_6$  dopado con  $Bi^{3+}$  y/o  $Te^{4+}$ , donde,

A se selecciona de entre: Cs, metilamonio y formamidonio,

B se selecciona de entre Pb y Sn,

X es un halógeno seleccionado de entre cloro, bromo o yodo; y

- un ligando unido a la superficie de dicho nanocristal de perovskita a base de halógenos, donde el ligando se trata de un tocoferol (TCP).

2. Un nanocristal de perovskita de superficie pasivada, de acuerdo con la reivindicación 1, donde el nanocristal de perovskita a base de haluros posee la fórmula  $ABX_3$ .

15

3. Un nanocristal de perovskita de superficie pasivada, de acuerdo con la reivindicación 2, donde A se selecciona de entre Cs y formamidonio.

20

4. Un nanocristal de perovskita de superficie pasivada, de acuerdo con la reivindicación 2 o 3, donde B es Pb.

5. Un nanocristal de perovskita de superficie pasivada, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, donde X es yodo.

25

6. Un nanocristal de perovskita de superficie pasivada, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, el nanocristal de perovskita a base de halógenos posee la fórmula  $CsPbI_3$ .

30

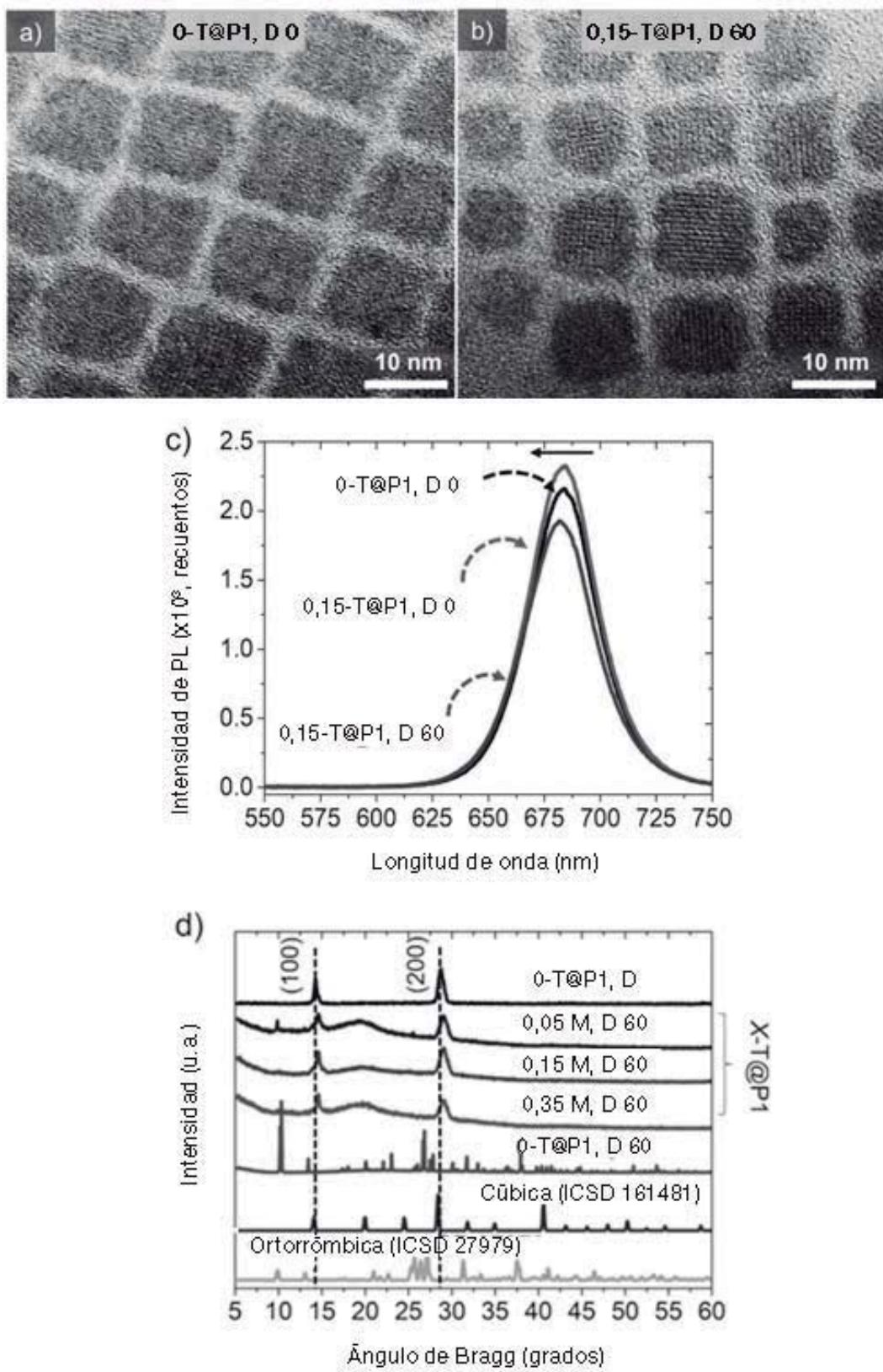
7. Un nanocristal de perovskita de superficie pasivada, de acuerdo con la reivindicación 1, donde el nanocristal de perovskita a base de halógenos posee la fórmula  $A_2BX_6$ , dopado con  $Bi^{3+}$  y/o  $Te^{4+}$ .

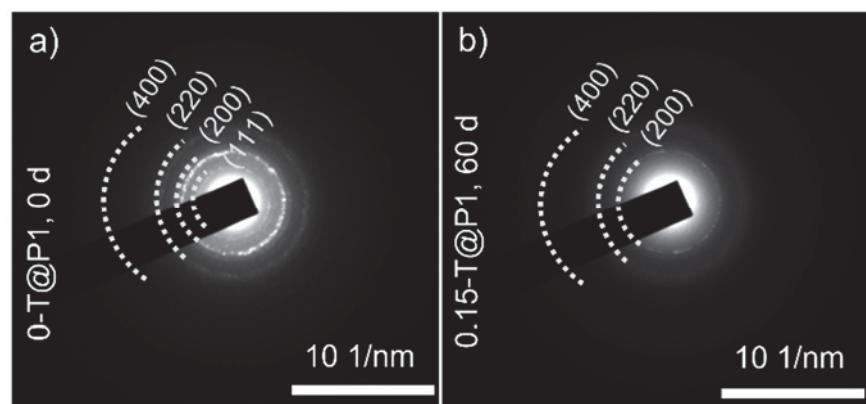
8. Un nanocristal de perovskita de superficie pasivada, de acuerdo con la reivindicación 7, donde B es Sn.

35

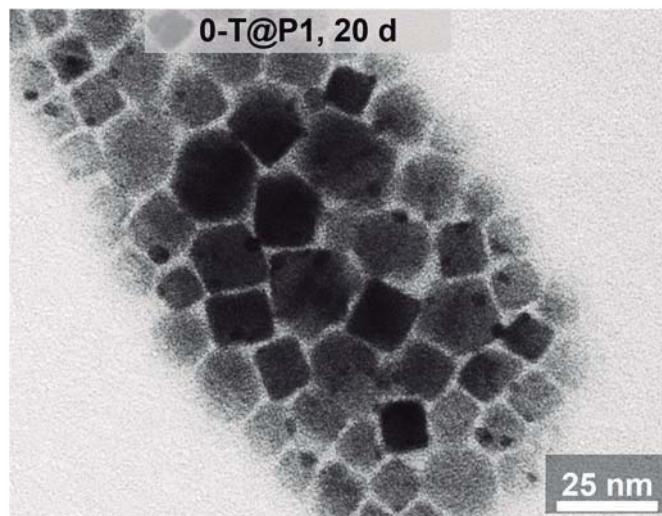
9. Un nanocristal de perovskita de superficie pasivada, de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, donde X es Cl.
- 5        10. Un nanocristal de perovskita de superficie pasivada, de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, donde A es Cs.
- 10      11. Un nanocristal de perovskita de superficie pasivada, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a10, donde el nanocristal de perovskita a base de halógenos posee la fórmula:  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$  dopado con  $\text{Bi}^{3+}$  o  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$  dopado con  $\text{Te}^{4+}$ .
- 15      12. Un nanocristal de perovskita de superficie pasivada, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el tocoferol es vitamina E o  $\alpha$ -tocoferol.
- 20      13. Un nanocristal de perovskita de superficie pasivada, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el nanocristal de perovskita a base de haluros de fórmula  $\text{ABX}_3$  tiene un tamaño de partícula entre 10 y 11 nm, y el nanocristal de perovskita a base de haluros con la fórmula  $\text{A}_2\text{BX}_6$  dopado con  $\text{Bi}^{3+}$  y/o  $\text{Te}^{4+}$  tiene tamaños de partículas comprendidos entre 50 y 70 nm.
- 25      14. El procedimiento para la preparación de los nanocristales de perovskita con superficie pasivada que se describen en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, que comprende:  
la pasivación de la superficie de los nanocristales de perovskita a base de haluros, mediante su puesta en contacto con TCP en una solución acuosa, donde la concentración de los nanocristales de perovskita a base de haluros es de 100 mg/ml, y la concentración de TCP en la solución está comprendida entre 0,04 y 0,5 M.
- 30      15. Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 14, donde la concentración de TCP de la solución es de 0,15 M.
- 35      16. Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 14 o 15, donde los nanocristales de perovskita a base de halógenos empleados en el paso de pasivación están recién preparados o se han envejecido previamente durante 1 mes y un 60 % de humedad relativa antes del paso de pasivación.

17. Uso de nanocristales de perovskita de superficie pasivada descrito en cualquiera de las reivindicaciones 1 a13 para la preparación de tintas de impresión.
18. Uso, de acuerdo con la reivindicación 17, donde la tinta de impresión es una tinta para impresión 3D.  
5
19. Uso, de acuerdo con la reivindicación 17 o 18, donde la tinta de impresión es una tinta acrílica para impresión .
- 10 20. Uso, de acuerdo con la reivindicación 19, donde la tinta acrílica para impresión se obtiene mediante la polimerización de los monómeros seleccionados de entre la lista, que consiste en: butilacrilato (BA), isobornilacrilato (IBA), 1,4-butanodioldiacrilato (DBA) o combinaciones de ellos, en presencia de nanocristales de perovskita de superficie pasivada.
- 15 21. Uso, de acuerdo con la reivindicación 20, donde el porcentaje de los monómeros acrílicos BA e IBA de la tinta está comprendido entre el 80 y el 100 % molar, y la cantidad de DBA está comprendida entre 0-20 % molar.

**Fig.1**



**Fig.2**



**Fig.3**

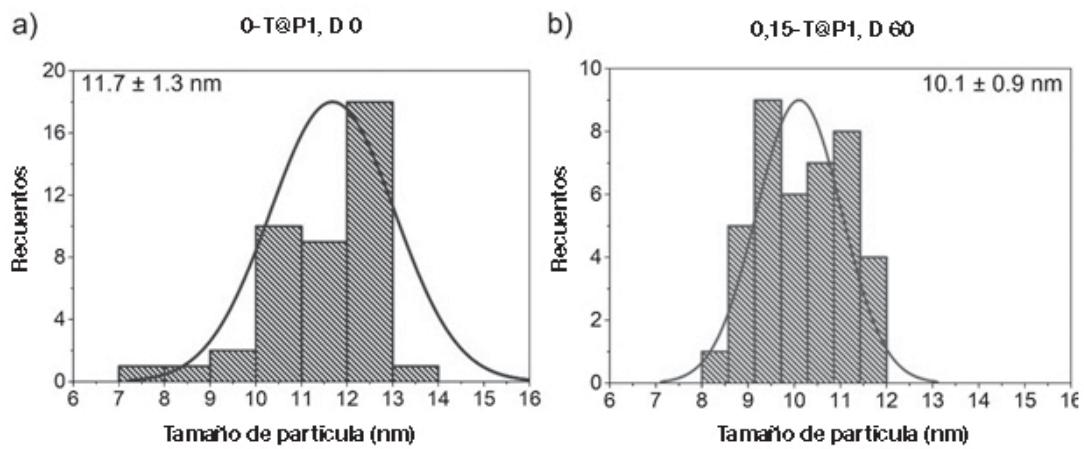


Fig.4

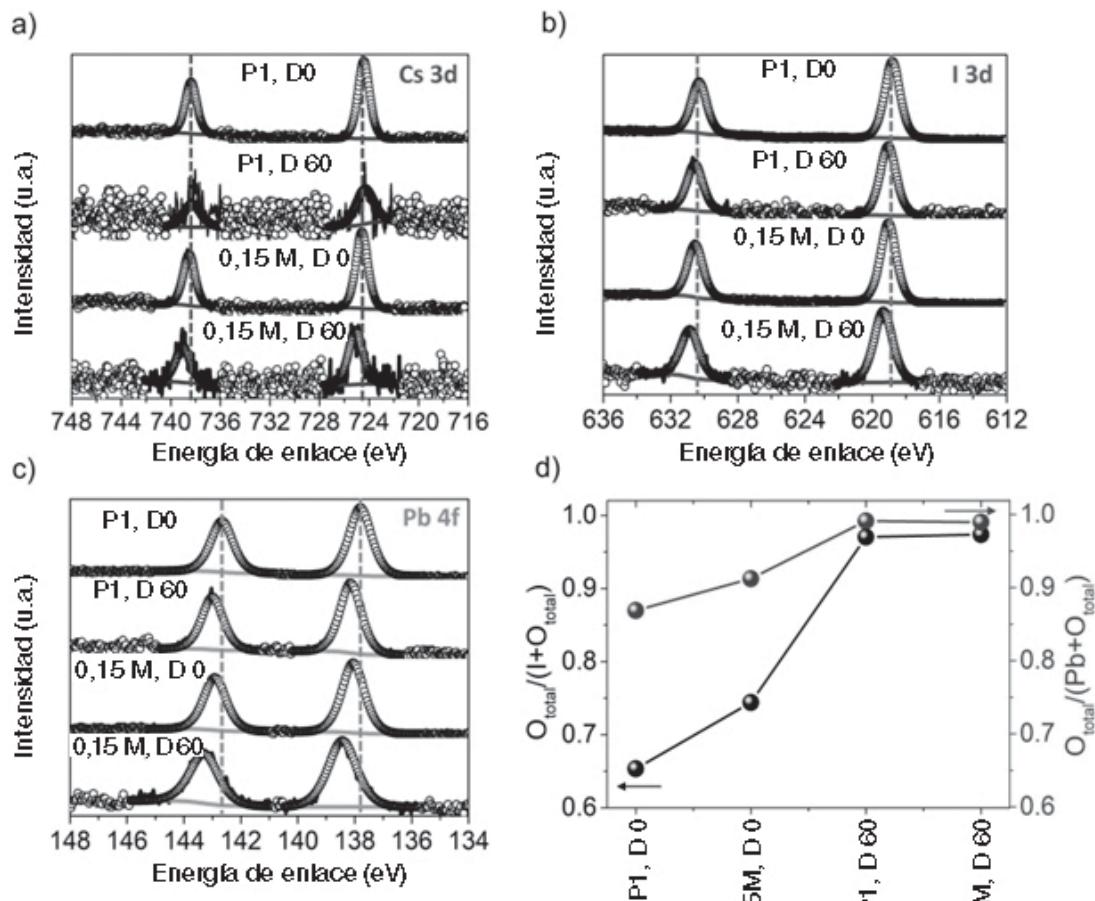


Fig.5

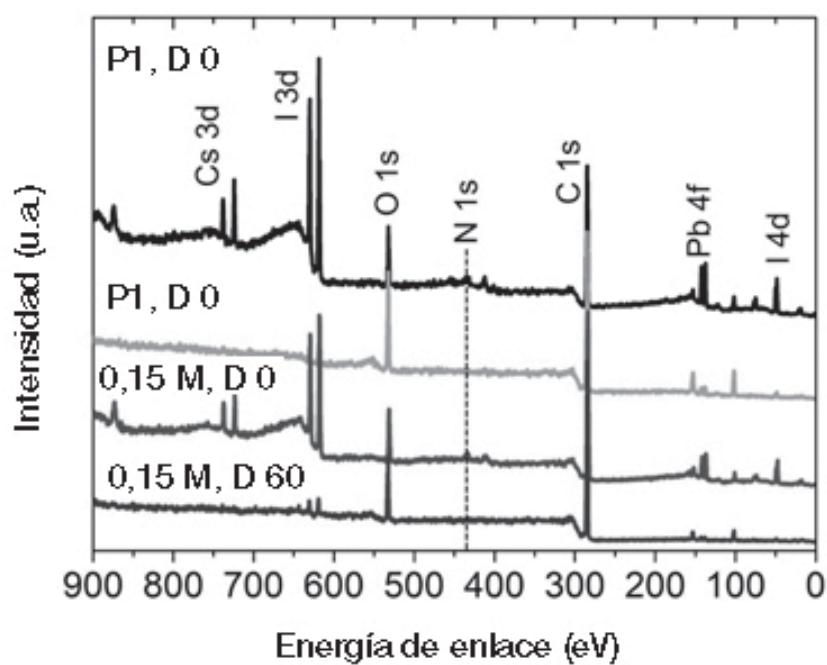


Fig.6

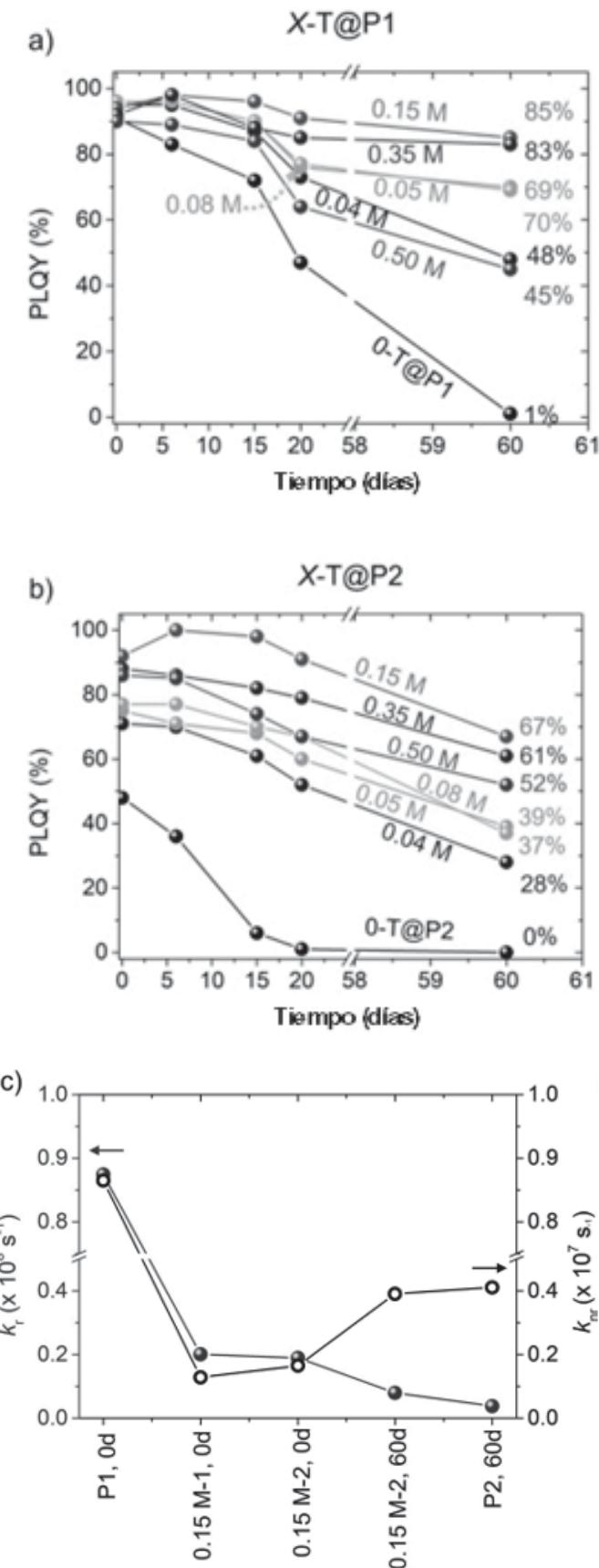


Fig. 7

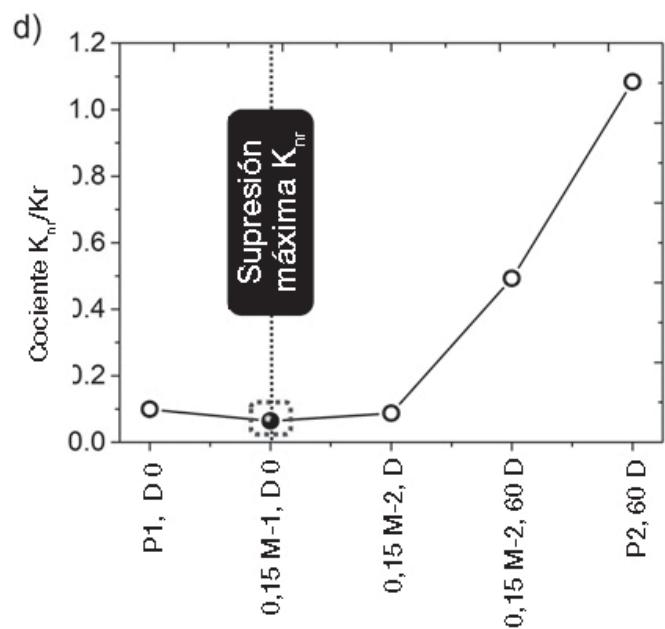


Fig.7 (cont.)

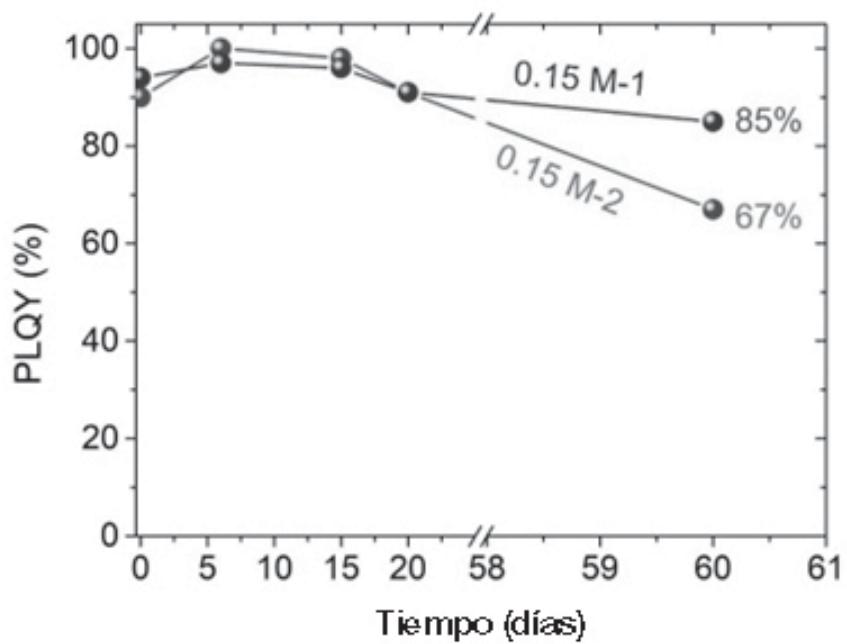


Fig.8

b)

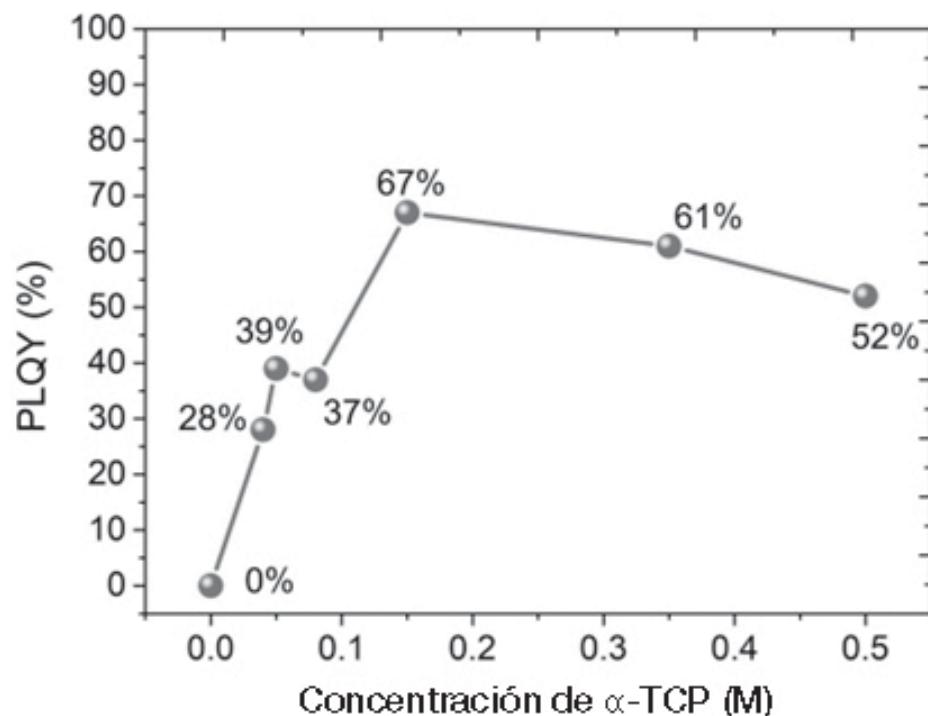
 $X-T@P2$ 

Fig.9

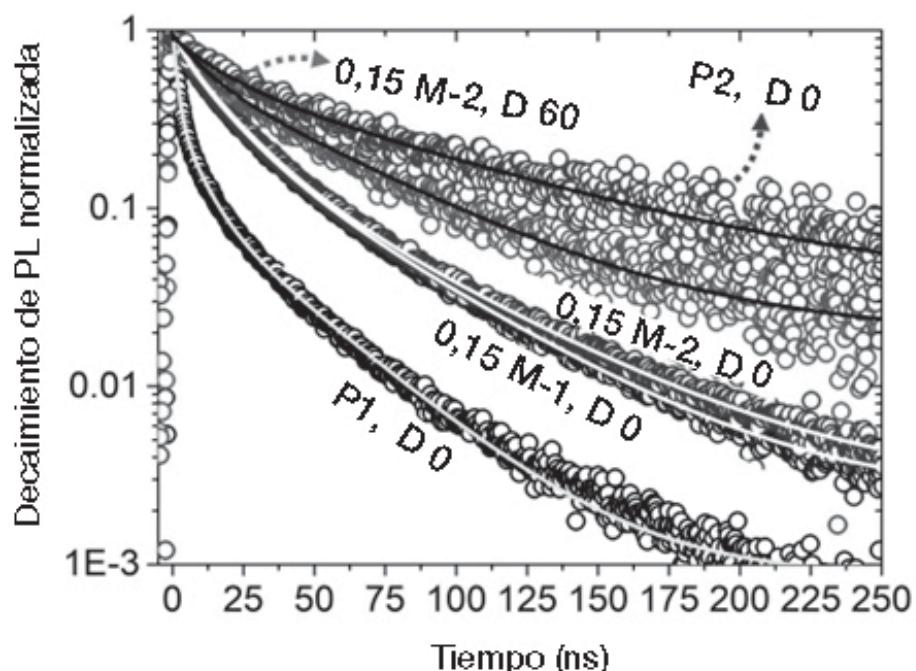


Fig.10

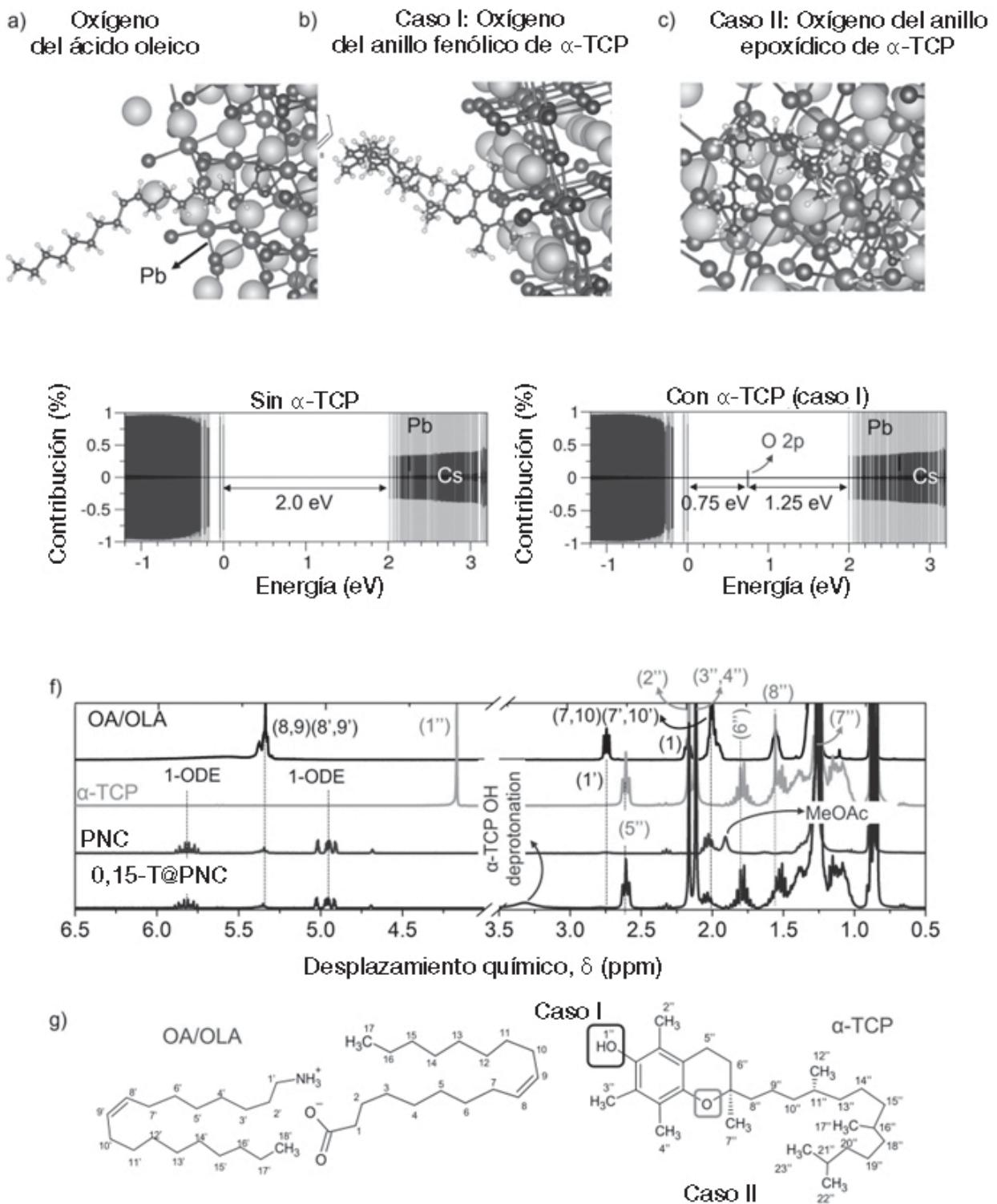


Fig.11

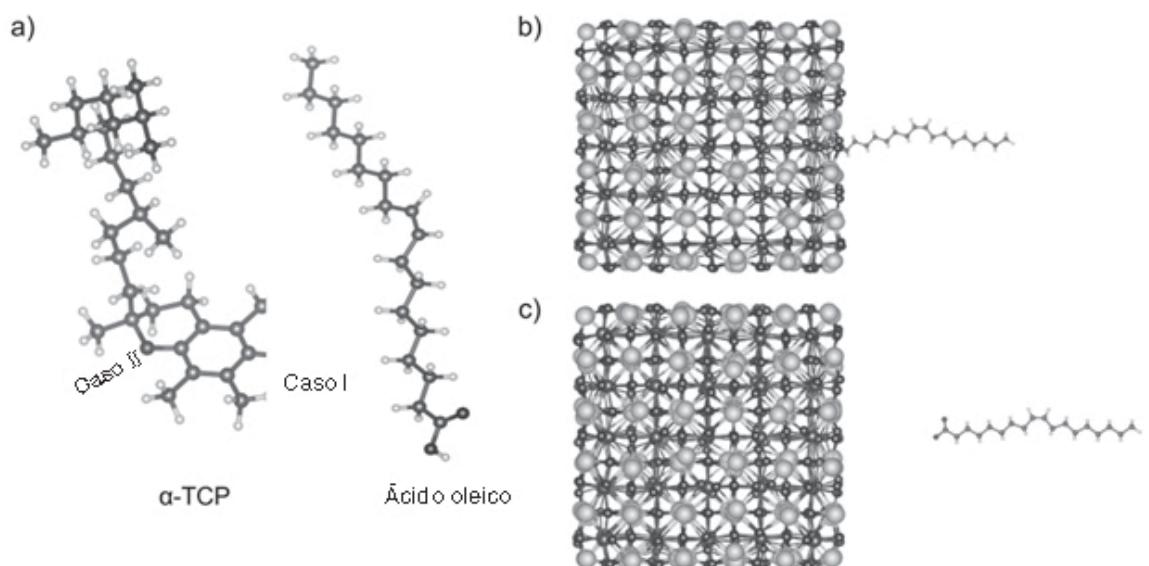
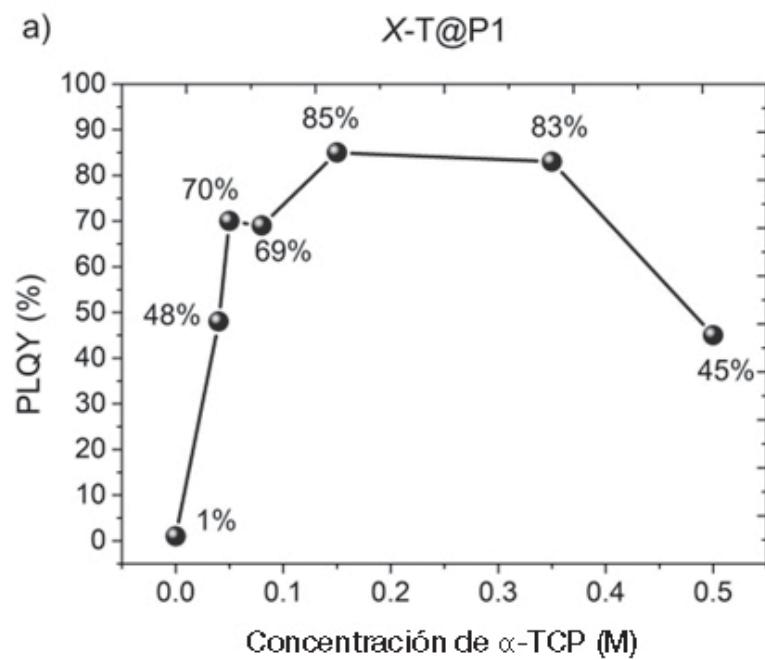
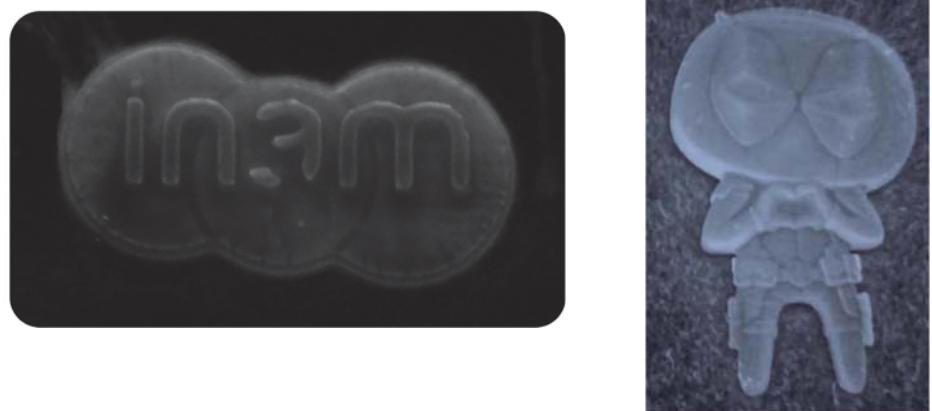
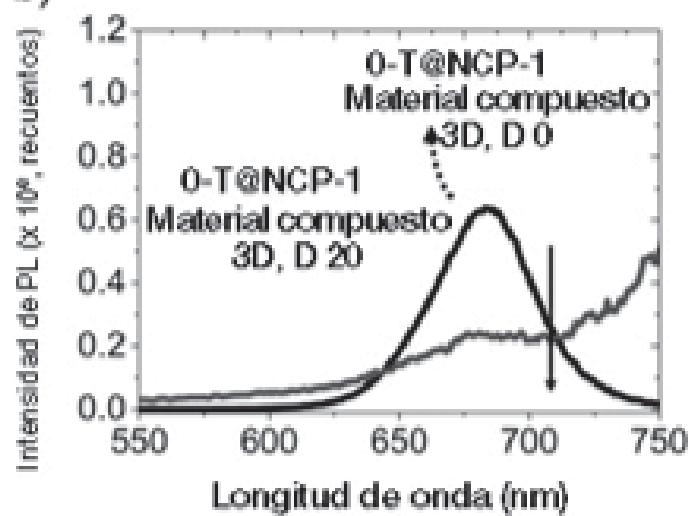


Fig.12

a)



b)



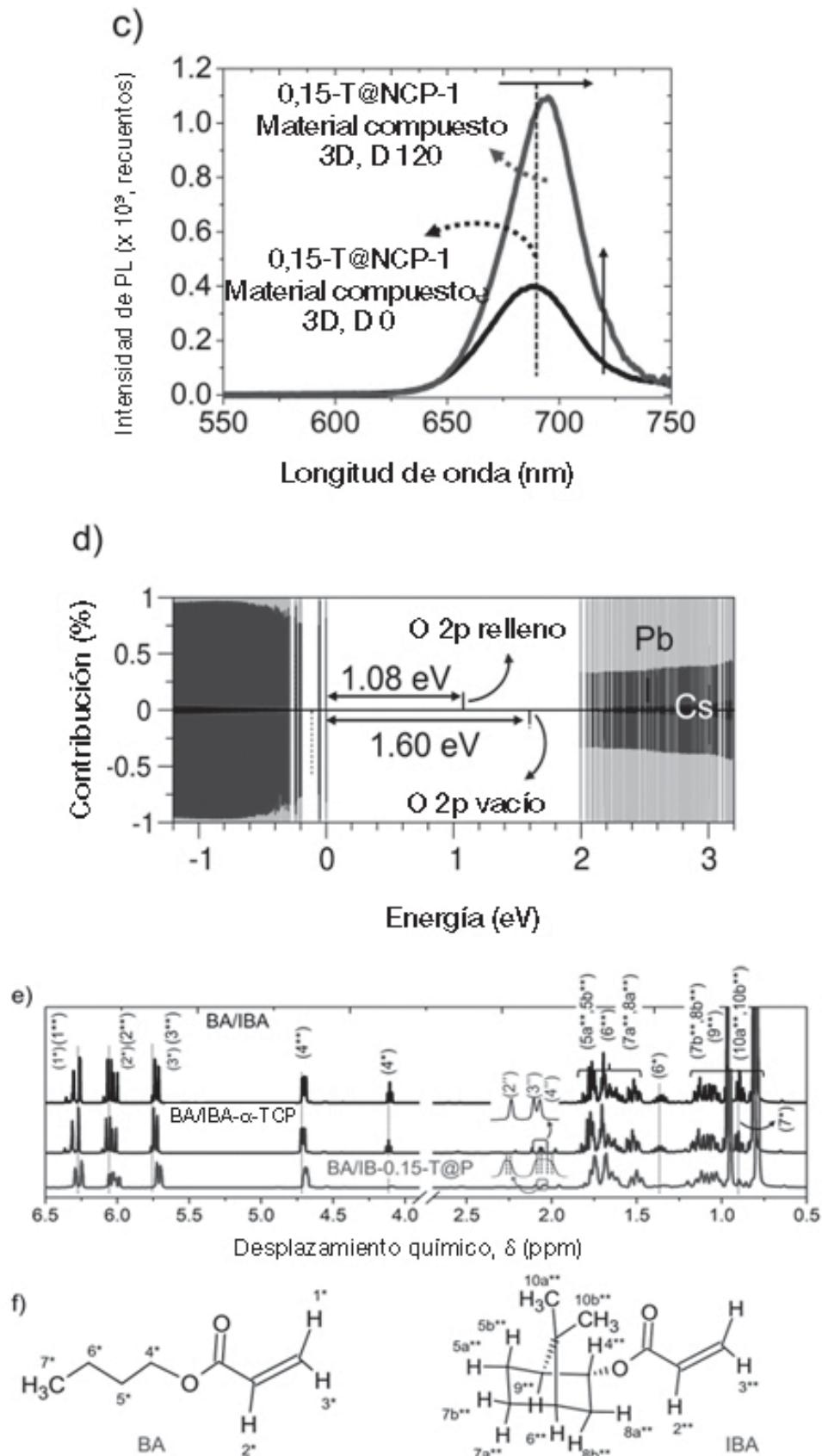


Fig.13

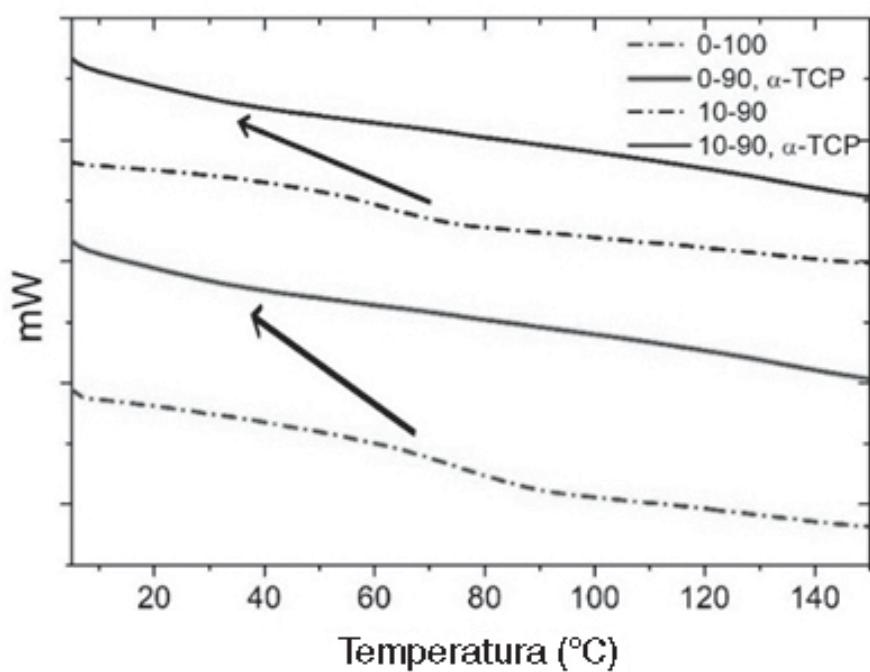


Fig.14

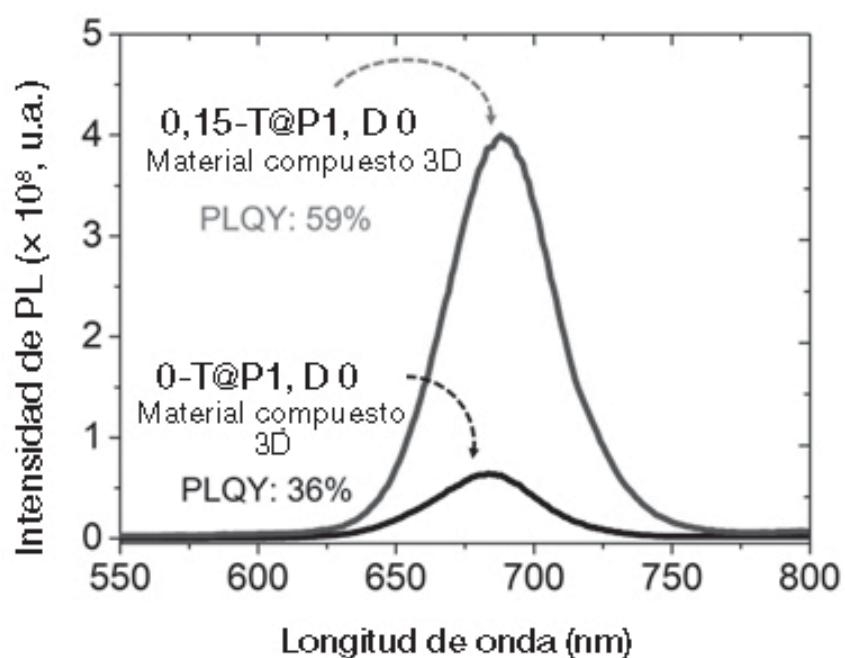


Fig.15

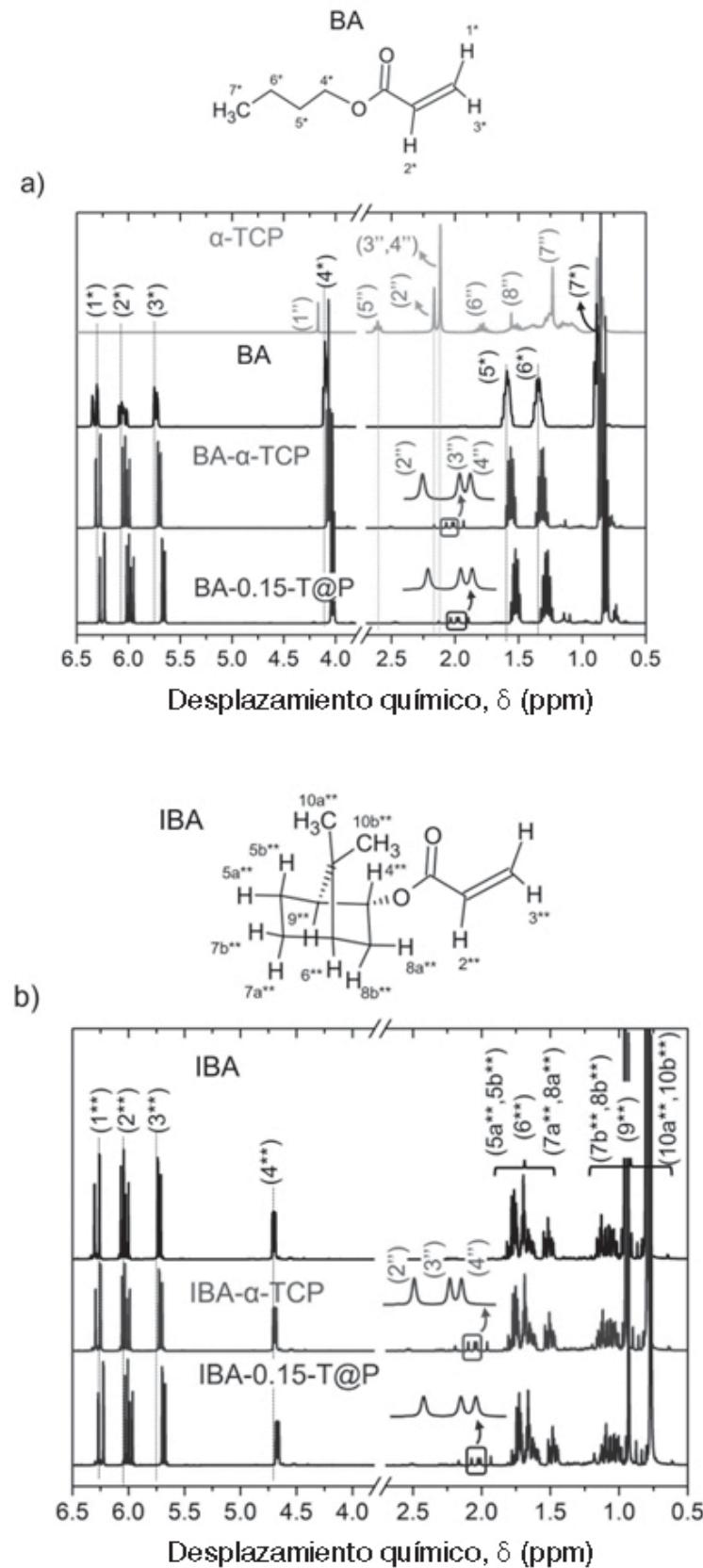


Fig.16



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 202230478

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 02.06.2022

(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
A	CN 114410292 A (BEIJING TRAFFIC UNIV) 29/04/2022, Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE	1-21
A	WO 2020123022 A1 (UNIV PRINCETON) 18/06/2020, resumen.	1-21
A	CN 111081816 A (UNIV HUAZHONG SCIENCE TECH) 28/04/2020, resumen.	1-21
A	XU, L., et al., Ligand-Mediated Release of Halides for Color Tuning of Perovskite Nanocrystals with Enhanced Stability, Journal of Physical Chemistry Letters, 03/10/2019, Vol. 10, páginas 5836 - 5840, ISSN 1948-7185 (electronic), <DOI: doi:10.1021/acs.jpclett.9b02431>; resumen.	1-21
A	BEHERA, R.K., et al., Blue-Emitting CsPbCl <sub>3</sub> Nanocrystals: Impact of Surface Passivation for Unprecedented Enhancement and Loss of Optical Emission, The journal of physical chemistry letters, 06/12/2018, Vol. 9, páginas 6884 - 6891, ISSN 1948-7185 (Electronic), <DOI: doi:10.1021/acs.jpclett.8b03047 pubmed:30475626>; resumen.	1-21

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 06.03.2023	Examinador M. d. García Poza	Página 1/2
--	---------------------------------	---------------

## CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**C30B29/00** (2006.01)

**B82Y30/00** (2011.01)

**B82Y40/00** (2011.01)

**C09K11/00** (2006.01)

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

C30B, B82Y, C09K

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, XPESP