

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **240997**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **432712**

(22) Data zgłoszenia: **27.01.2020**

(51) Int.Cl.

C09K 11/77 (2006.01)

C09K 11/81 (2006.01)

C09K 11/78 (2006.01)

D06H 1/00 (2006.01)

(54) **Nanokrystaliczne fosforany itru, lantanu, gadolinu lub lutetu domieszkowane jonami Yb³⁺, Tm³⁺ i Eu³⁺, wykazujące emisję pod wpływem promieniowania ultrafioletowego i podczerwonego, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako znaczniki luminescencyjne do zabezpieczania odzieży**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

02.08.2021 BUP 18/21

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

11.07.2022 WUP 28/22

(73) Uprawniony z patentu:

**UNIWERSYTET IM. ADAMA MICKIEWICZA
W POZNANIU, Poznań, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**TOMASZ GRZYB, Skórzewo, PL
ARTUR TYMIŃSKI, Nowa Sól, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Barbara Urbańska-Łuczak

PL 240997 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są nanokrystaliczne fosforany itru, lantanu, gadolinu lub lutetu domieszkowane jonami Yb^{3+} , Tm^{3+} i Eu^{3+} , wykazujące emisję pod wpływem promieniowania ultrafioletowego i podczerwonego, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako znaczniki luminescencyjne do zabezpieczania odzieży.

Nanoluminoforami nazywa się wszystkie (nieorganiczne) związki chemiczne tworzące materiały o rozmiarach poszczególnych krystalitów składających się na materiał, mniejszych niż 100 nm, o wysokiej krystaliczności i homogeniczności, wykazujące emisję światła pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego z zakresu od ultrafioletu do podczerwieni. Składają się one z nieemitujących związków tworzących materiał, domieszkowanych jonami wykazującymi luminescencję, np. jonami lantanowców (Ln^{3+}).

Fosforany pierwiastków ziem rzadkich (PZRz), np. YPO_4 , LaPO_4 , LuPO_4 są dobrymi matrycami dla domieszek będących jonami lantanowców. Są to materiały stabilne chemicznie i termicznie, słabo rozpuszczalne w wodzie oraz zapewniające wysoką intensywność luminescencji jonów emitujących. Ze względu na unikalne właściwości spektroskopowe, m.in. przejścia f-f elektronowe, jony Ln^{3+} wykazują emisję pod wpływem wzbudzenia w ultrafiolecie czy bliskiej podczerwieni. Z tego powodu znane są zastosowania związków lantanowców w laserach, źródłach światła i diodach luminescencyjnych, wyświetlaczach kineskopowych (CRT – cathode ray tubes) i PDP (plasma display panels), ogniwach słonecznych, a także jako środki kontrastowe w bioobrazowaniu czy obrazowaniu metodą magnetycznego rezonansu (MRI).

Materiały o rozmiarach krystalitów lub cząstek nieprzekraczających 100 nm i wzbudzanych w bliskiej podczerwieni oraz ultrafiolecie są szczególnie istotne ze względu na możliwość wzbudzenia wieloma długościami fali jednego rodzaju nanomateriału oraz braku konieczności syntezy wielu związków lub związków typu rdzeń-powłoka, a także mieszania wielu materiałów o różnych właściwościach dających uśredniony, pożądany efekt. Możliwa jest także obserwacja procesów konwersji energii w dół (down-conversion, DC) i w górę (up-conversion, UC), przestrajalność barwy emisji, a także wykorzystanie większego zakresu widmowego. Powszechnie znane są podobne układy wykorzystujące tylko jeden rodzaj emisji – DC albo UC.

Związki o podobnym profilu przedstawił Hu [1] – ceramiki złożone z jednoskośnego GdPO_4 domieszkowanego jonami 1% Yb^{3+} /0,5% Tb^{3+} i wykazujące zieloną emisję przy wzbudzeniu zarówno w UV (368 nm), jak i NIR (975 nm). Thao [2] z kolei ujawnił przydatne w bioobrazowaniu tetragonalne mikrosfery YVO_4 potrójnie domieszkowane jonami 18% Yb^{3+} /2% Er^{3+} /x% Eu^{3+} (x = max. 2) emitujące intensywnie i wielokolorowo przy wzbudzeniu w 254 nm (Eu^{3+}) i 980 nm ($\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$). Zgodnie z wynikami Singh [3] intensywną luminescencję DC i UC wykazywały także jednoskośne matryce YNbO_4 domieszkowane 2% Yb^{3+} /0,3% Er^{3+} wzbudzane przy 262 nm ($[\text{NbO}_4]^{3-}$, pasmo przeniesienia ładunku, ang. charge transfer) i 379 nm (emisja niebieska Er^{3+}) oraz 976 nm (zielona i czerwona emisja Er^{3+}). Domieszkę 20% Yb^{3+} /2% Er^{3+} /z% Eu^{3+} (z = 0,5; 2,5 i 3,5) również stosował Li [4] w regularnych BaGdF_5 wzbudzanych przy 274 i 980 nm i emitujących w kolorze pomarańczowym (Eu^{3+}) i zielonym (Er^{3+}). Potrójną domieszkę x% Yb^{3+} /y% Tb^{3+} /z% Eu^{3+} (x = 5–25, y = 1–10, z = 1–6) tetragonalnych matryc $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$ przedstawił Sun [5] i uzyskał emisję zieloną (Tb^{3+}) i czerwoną (Eu^{3+}), wzbudzając materiał zarówno w 302 nm, jak i 980 nm. Ponadto w pracy tej badano właściwości temperaturowe tego związku przy wzbudzeniu w UV i NIR oraz identyfikowano odciski linii papilarnych (wzbudzenie 254 nm).

Szeroko badaną grupą związków były mieszane fluorki pierwiastków ziem rzadkich wykazujące absorpcję w zakresach UV i NIR, takie jak znane układy NaYF_4 domieszkowane m.in. x% Yb^{3+} /2% Er^{3+} (x = 18 i 50) i 10% Er^{3+} /2% Tm^{3+} – wzbudzane przy 365/980 nm jako materiały kompozytowe zawierające kropki węglowe [6], stabilizowane kwasem oleinowym nanoluminofory NaYF_4 domieszkowane 18% Yb^{3+} /2% Er^{3+} , 25% Yb^{3+} /0,3% Tm^{3+} i NaYbF_4 : 2% Er^{3+} [7] lub mieszane układy typu rdzeń-powłoka (core-shell) NaYF_4 domieszkowane 20% Yb^{3+} /1% Tm^{3+} lub NaYF_4 pokryte dodatkowo NaLuF_4 domieszkowanym x% Yb^{3+} /y% Er^{3+} (x = 20, 40, 60, 80 i y = 0,5 i 2) lub 20% Yb^{3+} /1% Tm^{3+} i pokryte SiO_2 zawierającą kompleksy jonów Eu^{3+} lub Tb^{3+} (wzbudzane 354/980 nm) [8]. Badano także matryce NaGdF_4 domieszkowane 18% Yb^{3+} /1% Tm^{3+} (rdzeń) i x% Eu^{3+} , z = 1, 5 i 10 (powłoka), wzbudzane odpowiednio przy 976 i 273 nm [9], a także w skomplikowanym układzie zawierającym wiele powłok, m.in. z NaYF_4 i domieszkowanym 0,5% Yb^{3+} , 0,15% Ce^{3+} , 0,2% Tb^{3+} i 0,2% Eu^{3+} cechującym się wielobarwną emisją przy wzbudzeniu w 254 i 980 nm [10].

Istotą wynalazku są nanoluminofory w postaci nanokryształów fosforanu itru, lantanu, gadolinu lub lutetu domieszkowane jonami iterbu Yb^{3+} w ilości 0,5% do 99,998%, korzystnie 20%, tulu Tm^{3+} w ilości 0,001% do 5%, korzystnie 0,1% oraz europu Eu^{3+} od 0,001% do 20%, korzystnie 0,5%.

Sposób ich otrzymywania polega na tym, że w pierwszym etapie przygotowuje się wodne roztwory chlorków lub azotanów (V) itru lub lantanu, lub gadolinu, lub lutetu oraz iterbu, tulu i europu poprzez rozтворzenie tlenków, odpowiednio Y_2O_3 lub La_2O_3 , lub Gd_2O_3 lub Lu_2O_3 i Yb_2O_3 , Tm_2O_3 oraz Eu_2O_3 w stężonym azotowym (V) do uzyskania roztworów o stężeniach od 0,5 do 1 M, korzystnie 1 M; w drugim etapie otrzymane sole dodaje się do mieszaniny, którą stanowi woda i gliceryna zmieszane w stosunku objętościowym od 5 do 8 objętości wody zmieszane z od 2 do 5 objętości gliceryny, korzystnie 6 do 4, po czym całość miesza się magnetycznie i ogrzewa do temperatury 20–80°C, korzystnie 50°C; w trzecim etapie do tak otrzymanej mieszaniny dodaje wodny roztwór fosforanu amonu, korzystnie diwodoroortofosforanu amonu w ilości 50–500% nadmiaru w stosunku do stechiometrii, korzystnie 100%, w kolejnym etapie całość miesza się przez 30 minut, utrzymując temperaturę 20–80°C, korzystnie 50°C, a następnie mieszaninę odwirowuje się, a otrzymany osad przemywa kilkakrotnie wodą i na końcu etanolem, po czym osad suszy się w temperaturze pokojowej lub podwyższonej, korzystnie 80°C, dalej wypala w temperaturach 600–1200°C, korzystnie 1000°C, w atmosferze powietrza, a w końcowym etapie osad uciera się do uzyskania nanoproszku.

Zastosowanie nanoluminoforów jako znacznika luminescencyjnego.

Dzięki zastosowaniu rozwiązania według wynalazku uzyskano następujące efekty techniczno-użytkowe:

- synteza jest wydajna i jednocześnie prosta i szybka, wykorzystująca tanie i dostępne surowce chemiczne oraz niewymagająca skomplikowanej aparatury,
- możliwość otrzymania stabilnych chemicznie nanoluminoforów domieszkowanych jonami Ln^{3+} zdolnymi do emisji światła widzialnego pod wpływem wzbudzenia w ultrafiolecie i podczerwieni,
- synteza nieorganicznych dwuzakresowych fosforanów itru, lantanu, gadolinu i lutetu z użyciem metody współstrącenia jest szybka i nieskomplikowana. Po domieszkowaniu trzema różnymi i odpowiednio dobranymi jonami Ln^{3+} wykazują one intensywną emisję pod wpływem wzbudzenia w bliskiej podczerwieni (długość fali, $\lambda_{\text{ex}} = 975 \text{ nm}$) za sprawą transferu energii pomiędzy jonami Yb^{3+} i Tm^{3+} oraz w ultrafiolecie ($\lambda_{\text{ex}} = 375 \text{ nm}$) i barwną emisją jonów Eu^{3+} ,
- możliwość równoczesnego wzbudzenia oboma długościami fali i obserwacja wielobarwnej emisji oraz rejestracja pasm emisyjnych pochodzących od wszystkich jonów emiterów,
- możliwość zastosowania nanoluminoforów w zabezpieczeniach odzieży przed podrabianiem i kradzieżą.

Proces syntezy według wynalazku polega na strąceniu pożądanego osadu z mieszaniny odpowiednich soli lantanowców, np. chlorków lub azotanów (V) stanowiących matrycę i domieszkę na drodze reakcji z odczynnikiem strącającym, np. fosforanem amonowym w obecności środka stabilizującego wielkość produktu, np. kwasu cytrynowego. W kolejnym etapie konieczne jest wysokotemperaturowe wypalenie materiału w piecu w atmosferze powietrza. Podczas syntezy do mieszaniny podstawowego lantanowca dodaje się sole odpowiednich lantanowców, głównie azotany (V) lub chlorki. Stężenia stosowanych domieszek jonów emitujących, tj. Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Eu^{3+} czy Tb^{3+} z reguły nie przekraczają 0,01–10%, a w przypadku opisywanych tu Tm^{3+} czy Eu^{3+} korzystnie jest stosować ilości 0,1–2% Tm^{3+} oraz 0,1–5% jonów Eu^{3+} przy ilości 20% jonów Yb^{3+} . Reakcję prowadzi się w środowisku wodnym, w obecności środka zapobiegającego nadmiernej aglomeracji nanocząstek i stabilizującego ich rozmiar. Korzystnie jest używać w tym celu glicerynę lub kwas cytrynowy, choć spotyka się również EDTA (kwas etylenodiaminatetraoctowy), polietylenoiminę (PEI) czy poli(winylopirolidon), PVP. Stosuje się różne odczynniki strącające, zależne od pożądanego produktu i mogą to być np. sole amoniowe. W przypadku matryc fosforanowych można też stosować różne sole zawierające resztę fosforanową, jednak najkorzystniej jest stosować diwodoroortofosforan amonu [11][12][13][14].

W pierwszym etapie syntezy prowadzi się reakcję do momentu uzyskania nanocząstek o pożądanym wielkości, następnie układ chłodzi się i mieszaninę odwirowuje. Uzyskany osad suszy się na powietrzu i w kolejnym etapie wypala się w temperaturach z przedziału 600–1200°C w ciągu 0,5–24 h celem usunięcia części organicznych i uzyskania pożądanego fazy fosforanu. Po utarciu, finalnie otrzymuje się produkt stały (nanoproszek), jednofazowy i nanokrystaliczny. Rozmiary i formę krystalitów można kontrolować poprzez czas wkrapiania odczynnika strącającego i czas wypalenia w piecu, a także poprzez dobór stężeń procentowych domieszkowanych jonów.

Wynalazek został uwidoczniiony w przykładach wykonania.

Przykład 1

W celu otrzymania 1,5 g (6,2 mmol) fosforanu lantanu domieszkowanego jonami iterbu (20%), tulu (0,5%) i europu (0,5%), przygotowano najpierw wodne roztwory azotanów (V) lantanu, iterbu, tulu i europu. W tym celu rozтворzono spektralnie czyste tlenki – odpowiednio 8,167 g La_2O_3 , 9,877 g Yb_2O_3 , 5,002 g Tm_2O_3 i 4,431 g Eu_2O_3 w stężonym kwasie azotowym (V) – 63%, uzyskując w ten sposób roztwory o stężeniach odpowiednio 0,5 M (0,1 L), 0,5 M (0,1 L), 1 M (0,025 L) i 1 M (0,025 L).

Do zlewki dodano 75 mL wody destylowanej, 25 mL gliceryny oraz 9,810 mL $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, 2,480 mL $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$, 0,030 mL $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$ i 0,031 mL $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, mieszano magnetycznie i ogrzewano do osiągnięcia temperatury 50°C. W reakcji zastosowano glicerynę jako środek zapobiegający nadmiernej aglomeracji nanocząstek oraz stabilizujący ich rozmiar.

Równocześnie przygotowano roztwór odczynnika strącającego – diwodoroortofosforanu amonu poprzez rozpuszczenie 1,43 g soli (50% nadmiar stechiometryczny) w 50 mL wody destylowanej. Gdy roztwór wyjściowy osiągnął 50°C, wkroplono odczynnik strącający w czasie 15 minut. Otrzymano białą zawiesinę i roztwór dalej mieszano przez 30 minut, utrzymując temperaturę 50°C.

Roztwór odwirowano 4 razy (RPM: 9000 min^{-1}), przemywając go 3 razy wodą destylowaną i raz etanolem. Uzyskany w ten sposób osad suszono w suszarce elektrycznej w temperaturze 80°C przez 2 dni. Następnie produkt umieszczono w tyglu i wypalono w piecu muflowym w atmosferze powietrza i w temperaturze 1000°C przez 2 godziny. Na końcu proszek utarto w moździerzu agatowym. Otrzymano LaPO_4 : 20% Yb^{3+} /0,5% Tm^{3+} /0,5% Eu^{3+} w formie nanoproszku.

Wyniki zostały zilustrowane na wykresach, gdzie:

fig. 1. przedstawia widmo wzbudzenia (długość fali emisji 616 nm, lampa ksenonowa) i emisji (wzbudzenie przy długości fali 405 nm, laser ciągły) dla domieszkowanego jonami Yb^{3+} , Tm^{3+} oraz Eu^{3+} nanokrystalicznego LaPO_4 otrzymanego według przykładu 1. Na widmie emisji widać charakterystyczne dla jonu Eu^{3+} intensywne pasma emisyjne w widzialnym zakresie, tj. tu 550–730 nm, a

fig. 2. przedstawia widma emisji (wzbudzenie przy długości fali 975 nm, laser tytanowo-szafirowy) nanokrystalicznej próbki LaPO_4 domieszkowanej jonami Yb^{3+} , Tm^{3+} i Eu^{3+} otrzymanej odpowiednio według przykładu 1. Na widmie widać pasma emisji charakterystyczne dla jonów Tm^{3+} pasma emisyjne w zakresie ok. 350–860 nm oraz pasmo emisyjne pochodzące od jonów Eu^{3+} (wstawka).

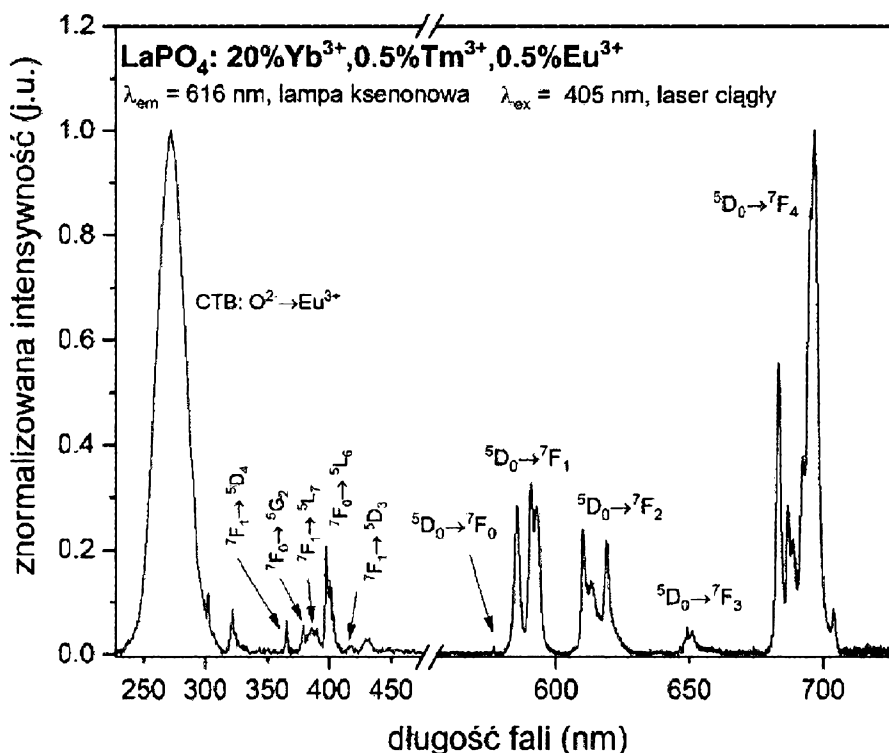


Fig. 1

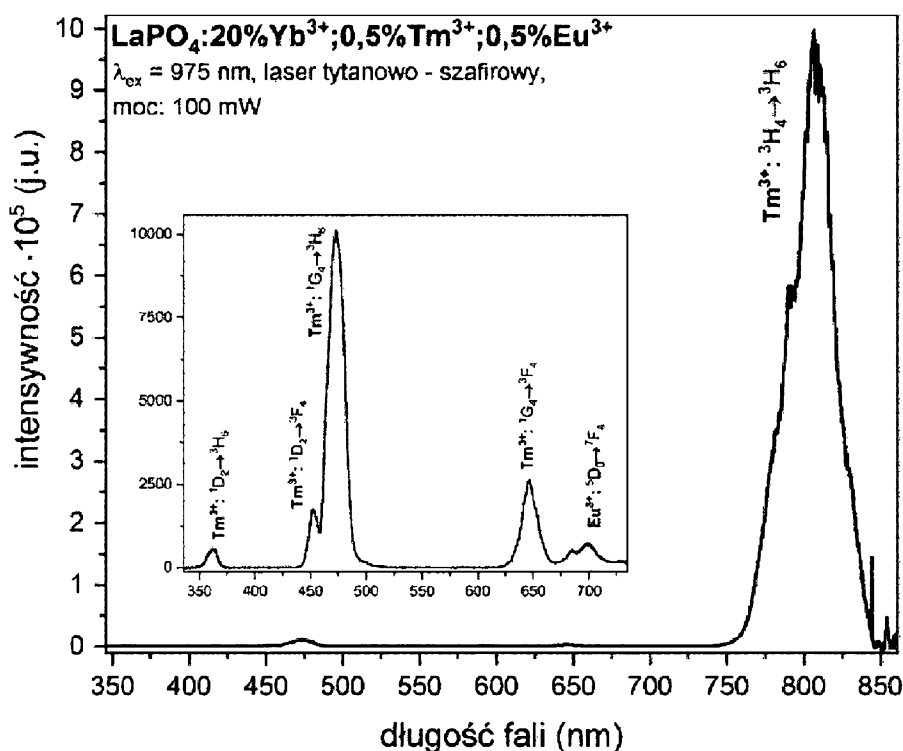


Fig. 2

Przykład 2

W celu otrzymania 1,5 g (5,9 mmol) fosforanu gadolinu zawierającego domieszki jonów Ln³⁺ w ilości: 1% Yb³⁺, 0,05% Tm³⁺ i 0,1% Eu³⁺, przygotowano najpierw wodne roztwory azotanów (V) gadolinu, iterbu, tulu i europu. W tym celu roztworzono spektralnie czyste tlenki – odpowiednio 9,098 g Gd₂O₃, 9,877 g Yb₂O₃, 5,002 g Tm₂O₃ i 4,431 g Eu₂O₃ w stężonym kwasie azotowym (V) – 63%, uzyskując w ten sposób roztwory o stężeniach odpowiednio 0,5 M (0,1 L), 0,5 M (0,1 L), 1 M (0,025 L) i 1 M (0,025 L).

Do zlewki dodano 60 mL wody destylowanej, 40 mL gliceryny oraz 11,703 mL Gd(NO₃)₃, 0,119 mL Yb(NO₃)₃, 0,003 mL Tm(NO₃)₃ i 0,006 mL Eu(NO₃)₃, następnie roztwór mieszano magnetycznie i ogrzewano do osiągnięcia temperatury 600°C. W reakcji zastosowano glicerynę jako środek zapobiegający nadmiernej aglomeracji nanocząstek oraz stabilizujący ich rozmiar.

W tym samym czasie przygotowano roztwór odczynnika strącającego – diwodorooortofosforanu amonu poprzez rozpuszczenie 1,37 g soli (100% nadmiar stechiometryczny) w 50 mL wody destylowanej. Gdy roztwór wyjściowy osiągnął 60°C, wkroplono odczynnik strącający w czasie 17 minut. Otrzymano białą zawiesinę i roztwór dalej mieszano przez 30 minut, utrzymując temperaturę ok. 60°C.

Roztwór odwirowano cztery razy (RPM: 9000 min⁻¹), przemywając go trzy razy wodą destylowaną i raz etanolem. Uzyskany w ten sposób osad suszono w suszarce elektrycznej w temperaturze 50°C przez 2 dni. Następnie, produkt umieszczono w tyglu i wypalono w piecu muflowym w atmosferze powietrza i w temperaturze 1000°C przez 2 godziny. Na końcu proszek utarto w moździerzu agatowym.

Wyniki zostały zilustrowane na wykresach, gdzie:

fig. 3. przedstawia widmo wzbudzenia (długość fali emisji 616 nm, lampa ksenonowa) i emisji (wzbudzenie przy długości fali 405 nm, laser ciągły) dla domieszkowanego jonami Yb³⁺, Tm³⁺ oraz Eu³⁺ nanokrystalicznego GdPO₄ otrzymanego według przykładu 2. Na widmie emisji widać charakterystyczne dla jonu Eu³⁺ intensywne pasma emisyjne w widzialnym zakresie, tj. tu 550–730 nm, a

fig. 4. przedstawia widma emisji (wzbudzenie przy długości fali 975 nm, laser tytanowo-szafirowy) nanokrystalicznej próbki GdPO₄ domieszkowanej jonami Yb³⁺, Tm³⁺ i Eu³⁺ otrzymanej odpowiednio według przykładu 2. Na widmie widać pasma emisji charakterystyczne dla jonów Tm³⁺ pasma emisyjne w zakresie ok. 350–860 nm oraz pasmo emisyjne pochodzące od jonów Eu³⁺ (wstawka).

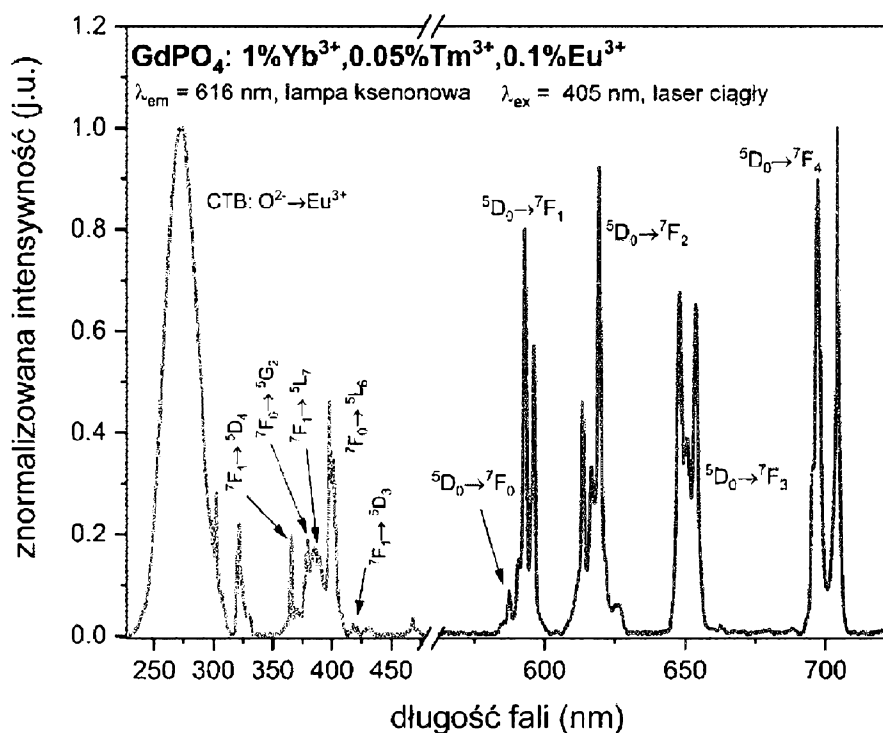


Fig. 3

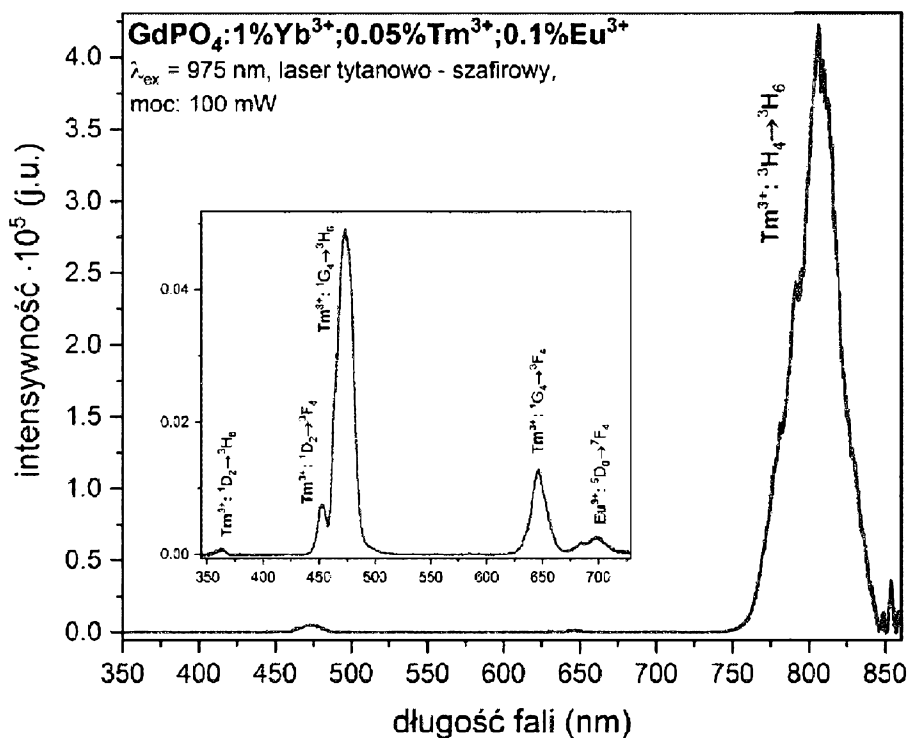


Fig. 4

Przykład 3

W celu otrzymania 1,5 g (6,3 mmol) fosforanu lantanu zawierającego domieszki jonów Ln³⁺ w ilości: 50% Yb³⁺, 2% Tm³⁺ i 5% Eu³⁺, przygotowano najpierw wodne roztwory chlorków lantanu, iterbu, tulu i europu. W tym celu roztworzono spektralnie czyste tlenki – odpowiednio 8,167 g La₂O₃, 9,877 g

Yb_2O_3 , 5,002 g Tm_2O_3 i 4,431 g Eu_2O_3 w stężonym kwasie solnym (37%), uzyskując w ten sposób roztwory soli chlorkowych o stężeniach odpowiednio 0,5 M (0,1 L), 0,5 M (0,1 L), 1 M (0,025 L) i 1 M (0,025 L).

Do zlewki o objętości 200 mL dodano 65 mL wody destylowanej, 35 mL gliceryny oraz 5,102 mL LaCl_3 , 5,932 mL YbCl_3 , 0,115 mL TmCl_3 i 0,295 mL EuCl_3 , następnie roztwór mieszano magnetycznie i ogrzewano do osiągnięcia temperatury 65°C . W reakcji użyto glicerynę jako środek zapobiegający nadmiernej aglomeracji nanocząstek oraz stabilizujący ich rozmiar.

W tym samym czasie przygotowano roztwór odczynnika strącającego – diwodorooortofosforanu amonu poprzez rozpuszczenie 1,37 g soli (100% nadmiar stechiometryczny) w 50 mL wody destylowanej. Gdy roztwór wyjściowy osiągnął 65°C , wkropiono odczynnik strącający w czasie 16 minut. Otrzymano białą zawiesinę i roztwór dalej mieszano przez 30 minut, utrzymując temperaturę ok. 65°C .

Roztwór odwirowano cztery razy (RPM: 9000 min^{-1}), przemywając go trzy razy wodą destylowaną i raz etanolem. Uzyskany w ten sposób osad suszono w suszarce elektrycznej w temperaturze 80°C przez 2 dni. Następnie, produkt umieszczono w tyglu i wypalono w piecu muflowym w atmosferze powietrza i w temperaturze 950°C przez 2,5 godziny. Na końcu proszek utarto w moździerzu agatowym.

Wyniki zostały zilustrowane na wykresach, gdzie:

fig. 5. przedstawia widmo wzbudzenia (długość fali emisji 616 nm, lampa ksenonowa) i emisji (wzbudzenie przy długości fali 405 nm, laser ciągły) dla domieszkowanego jonami Yb^{3+} , Tm^{3+} oraz Eu^{3+} nanokrystalicznego LaPO_4 otrzymanego według przykładu 3. Na widmie emisji widać charakterystyczne dla jonu Eu^{3+} intensywne pasma emisyjne w widzialnym zakresie, tj. tu 550–730 nm, a

fig. 6. przedstawia widma emisji (wzbudzenie przy długości fali 975 nm, laser tytanowo-szafirowy) nanokrystalicznej próbki LaPO_4 domieszkowanej jonami Yb^{3+} , Tm^{3+} i Eu^{3+} otrzymanej odpowiednio według przykładu 3. Na widmie widać pasma emisji charakterystyczne dla jonów Tm^{3+} pasma emisyjne w zakresie ok. 350–860 nm oraz pasmo emisyjne pochodzące od jonów Eu^{3+} (wstawka).

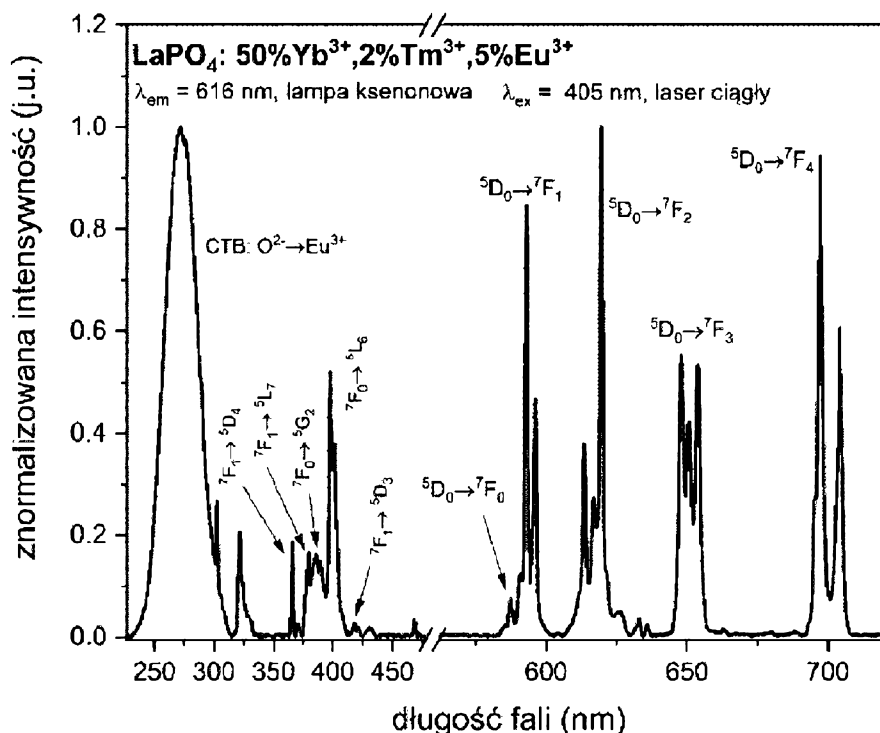


Fig. 5

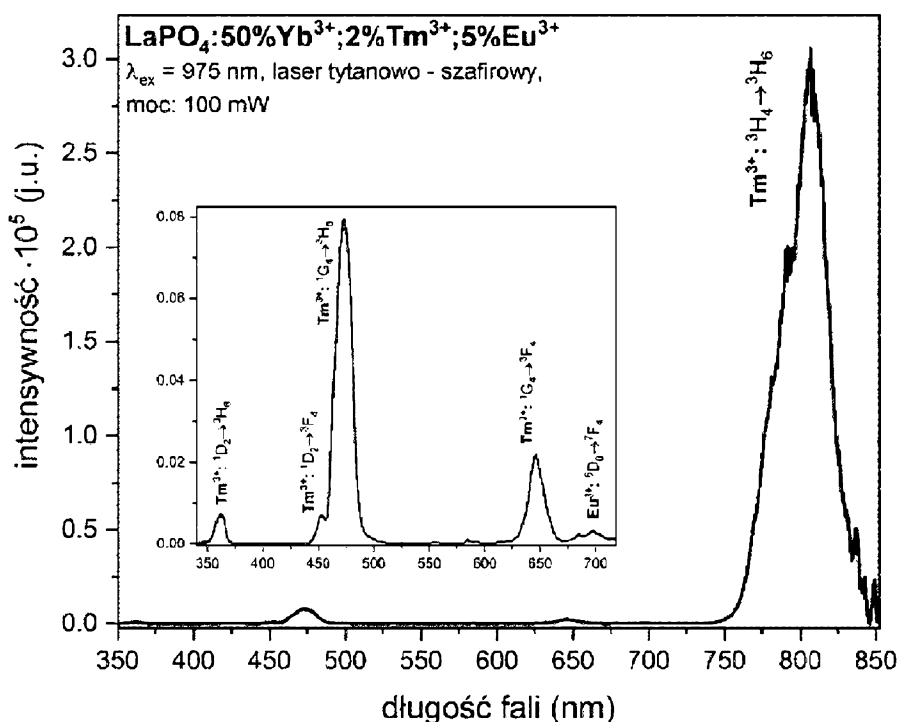


Fig. 6

Przykład zastosowania znacznika luminescencyjnego

Zastosowanie znacznika luminescencyjnego do wytwarzania metki odzieżowej zawierającej nanoluminofor LaPO₄ domieszkowany jonami Yb³⁺/Tm³⁺/Eu³⁺.

W celu zabezpieczenia ubrania przed podrabianiem umieszcza się otrzymane według przykładów 1–3 nanoluminofory w metce żakardowej odzieżowej. W tym celu włókno celulozowe otrzymane w znany sposób i zawierające nanocząstki LaPO₄:Yb³⁺/Tm³⁺/Eu³⁺ umieszcza się na etapie produkcji w materiale, z którego metka ma być wykonana. Mikrometrowe włókno o długości 4 mm i o zawartości 1–2% wagowych materiału luminescencyjnego umieszcza się od wierzchniej strony metki, obok logotypu lub nazwy firmy. Całość wszywa się bezpośrednio w procesie produkcyjnym danej odzieży. Działając na metkę promieniowaniem o odpowiedniej długości fali, tj. 975 lub 405 nm, uzyskuje się emisję włókna (nanoluminoforu) o charakterystycznej barwie i odpowiedniej intensywności (rejestrowaną przez kamerę CCD), zgodną z widmami spektroskopowymi dołączonymi do przykładów 1–3.

Literatura:

- [1] F. Hu *et al.*, „Yb³⁺/Tb³⁺ co-doped GdPO₄ transparent magnetic glass-ceramics for spectral conversion”, *J. Alloys Compd.*, vol. 674, pp. 162–167, 2016.
- [2] C. T. B. Thao *et al.*, „Yb³⁺, Er³⁺, Eu³⁺-codoped YVO₄ material for bioimaging with dual mode excitation”, *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 75, pp. 990–997, 2017.
- [3] A. K. Singh, S. K. Singh, B. K. Gupta, R. Prakash, and S. B. Rai, „Probing a highly efficient dual mode: Down-upconversion luminescence and temperature sensing performance of rare-earth oxide phosphors”, *Dolt. Trans.*, vol. 42, no. 4, pp. 1065–1072, 2013.
- [4] H. Li, G. Liu, J. Wang, X. Dong, and W. Yu, „Dual-mode, tunable color, enhanced upconversion luminescence and magnetism of multifunctional BaGdF₅:Ln³⁺ (Ln = Yb/Er/Eu) nanophosphors”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 31, pp. 21518–21526, 2016.
- [5] Z. Sun, Z. Fu, and G. Liu, „Designing down- and up-conversion dual-mode luminescence of lanthanide-doped phosphors for temperature sensing”, *J. Lumin.*, vol. 206, no. June 2018, pp. 176–184, 2019.
- [6] M. Li *et al.*, „Facile synthesis and screen printing of dual-mode luminescent NaYF₄:Er, Yb (Tm)/carbon dots for anti-counterfeiting applications”, *J. Mater. Chem. C*, vol. 5, no. 26, pp. 6512–6520, 2017.
- [7] Y. Liu, K. Ai, and L. Lu, „Designing lanthanide-doped nanocrystals with both up- and down-conversion luminescence for anti-counterfeiting”, *Nanoscale*, vol. 3, no. 11, pp. 4804–4810, 2011.

- [8] H. Chen *et al.*, „Dual mode emission of core-shell rare earth nanoparticles for fluorescence encoding”, *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 24, pp. 6314–6321, 2015.
- [9] Y. Liu, D. Tu, H. Zhu, R. Li, W. Luo, and X. Chen, „A strategy to achieve efficient dual-mode luminescence of Eu^{3+} in lanthanides doped multifunctional NaGdF_4 nanocrystals”, *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 30, pp. 3266–3271, 2010.
- [10] Z. Leng, L. Li, D. Zhang, and G. Li, „Tunable green/red dual-mode luminescence via energy management in core-multishell nanoparticles”, *Mater. Des.*, vol. 152, pp. 119–128, 2018.
- [11] M. Lin *et al.*, „Recent advances in synthesis and surface modification of lanthanide-doped up-conversion nanoparticles for biomedical applications”, *Biotechnol. Adv.*, vol. 30, no. 6, pp. 1551–1561, 2012.
- [12] T. Grzyb, A. Gruszczyńska, R. J. Wiglus, Z. Śniadecki, B. Idzikowski, and S. Lis, „Multifunctionality of $\text{GdPO}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ nanocrystals – Luminescence and magnetic behaviour”, *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 43, pp. 22989–22997, 2012.
- [13] A. Tyimiński and T. Grzyb, „Are rare earth phosphates suitable as hosts for upconversion luminescence? Studies on nanocrystalline REPO_4 ($\text{RE} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}, \text{Lu}$) doped with Yb^{3+} and Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} or Tm^{3+} ions”, vol. 181, pp. 411–420, 2017.
- [14] T. Grzyb and S. Lis, „Photoluminescent properties of $\text{LaF}_3 : \text{Eu}^{3+}$ and $\text{GdF}_3 : \text{Eu}^{3+}$ nanoparticles prepared by co-precipitation method”, *J. Rare Earths*, vol. 27, no. 4, pp. 588–592, 2009.

Zastrzeżenia patentowe

1. Nanoluminofory w postaci nanokryształów fosforanu itru, lantanu, gadolinu lub lutetu domieszkowane jonami iterbu Yb^{3+} w ilości 0,5% do 99,998%, korzystnie 20%, tulu Tm^{3+} w ilości 0,001% do 5%, korzystnie 0,1%, oraz europu Eu^{3+} od 0,001% do 20%, korzystnie 0,5%.
2. Sposób otrzymywania nanoluminoforów, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie przygotowuje się wodne roztwory chlorków lub azotanów (V) itru lub lantanu lub gadolinu lub lutetu oraz iterbu, tulu i europu poprzez rozтворzenie tlenków, odpowiednio Y_2O_3 lub La_2O_3 , lub Gd_2O_3 , lub Lu_2O_3 i Yb_2O_3 , Tm_2O_3 oraz Eu_2O_3 w stężonym azotowym (V) do uzyskania roztworów o stężeniach od 0,5 do 1 M, korzystnie 1 M; w drugim etapie otrzymane sole dodaje się do mieszaniny, którą stanowi woda i gliceryna zmieszane w stosunku objętościowym od 5 do 8 objętości wody zmieszane z od 2 do 5 objętości gliceryny, korzystnie 6 do 4, po czym całość miesza się magnetycznie i ogrzewa do temperatury 20–80°C, korzystnie 50°C; w trzecim etapie do tak otrzymanej mieszaniny dodaje wodny roztwór fosforanu amonu, korzystnie diwodoroortofosforanu amonu w ilości 50–500% nadmiaru w stosunku do stechiometrii, korzystnie 100%, w kolejnym etapie całość miesza się przez 30 minut, utrzymując temperaturę 20–80°C, korzystnie 50°C, a następnie mieszaninę odwirowuje się, a otrzymany osad przemywa kilkakrotnie wodą i na końcu etanolem, po czym osad suszy się w temperaturze pokojowej lub podwyższonej, korzystnie 80°C, dalej wypala w temperaturach 600–1200°C, korzystnie 1000°C, w atmosferze powietrza, a w końcowym etapie osad uciera się do uzyskania nanoproszku.
3. Zastosowanie nanoluminoforów określonych zastrzeżeniem 1 jako znacznika luminescencyjnego.