

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **240571**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **432711**

(22) Data zgłoszenia: **27.01.2020**

(51) Int.Cl.

C09K 11/81 (2006.01)

C01F 17/30 (2020.01)

C01F 17/20 (2020.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(54) **Dwuzakresowo wzbudzone nanokrystaliczne fosforany itru, lantanu, gadolinu i lutetu domieszkowane jonami Yb³⁺, Tm³⁺, Tb³⁺, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako znaczniki luminescencyjne do zabezpieczania dokumentów szczególnego przeznaczenia**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

02.08.2021 BUP 18/21

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

02.05.2022 WUP 18/22

(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:

rzecz. pat. Barbara Urbańska-Łuczak

PL 240571 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są dwuzakresowo wzbudzone nanokrystaliczne fosforany itru, lantanu, gadolinu i lutetu domieszkowane jonami Yb^{3+} , Tm^{3+} oraz Tb^{3+} , sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako znaczniki luminescencyjne do zabezpieczania dokumentów szczególnego przeznaczenia.

Nanoluminoforami nazywa się 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 brak 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 $1\% \text{Yb}^{3+}/0,5\% \text{Tb}^{3+}$ 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 $18\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Er}^{3+}/x\% \text{Eu}^{3+}$ ($x = \text{max. } 2$) 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 matryce YNbO_4 domieszkowane $2\% \text{Yb}^{3+}/0,3\% \text{Er}^{3+}$ wzbudzone 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 $20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Er}^{3+}/z\% \text{Eu}^{3+}$ ($z = 0,5; 2,5 \text{ i } 3,5$) 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 $x\% \text{Yb}^{3+}/y\% \text{Tb}^{3+}/z\% \text{Eu}^{3+}$ ($x = 5-25$, $y = 1-10$, $z = 1-6$) 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. $x\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Er}^{3+}$ ($x = 18 \text{ i } 50$) i $10\% \text{Er}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$ – wzbudzone przy 365/980 nm jako materiały kompozytowe zawierające kropki węglowe [6], stabilizowane kwasem oleinowym nanoluminofory NaYF_4 domieszkowane $18\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Er}^{3+}$, $25\% \text{Yb}^{3+}/0,3\% \text{Tm}^{3+}$ i $\text{NaYbF}_4:2\% \text{Er}^{3+}$ [7] lub mieszane układy typu rdzeń-powłoka (core-shell) NaYF_4 domieszkowane $20\% \text{Yb}^{3+}/1\% \text{Tm}^{3+}$ lub NaYF_4 pokryte dodatkowo NaLuF_4 domieszkowanym $x\% \text{Yb}^{3+}/y\% \text{Er}^{3+}$ ($x = 20, 40, 60, 80$ i $y = 0,5 \text{ i } 2$) lub $20\% \text{Yb}^{3+}/1\% \text{Tm}^{3+}$ j pokryte SiO_2 zawierającą kompleksy jonów Eu^{3+} lub Tb^{3+} (wzbudzone 354/980 nm) [8]. Badano także matryce NaGdF_4 domieszkowane $18\% \text{Yb}^{3+}/1\% \text{Tm}^{3+}$ (rdzeń) i $x\% \text{Eu}^{3+}$, $z = 1, 5 \text{ i } 10$ (powłoka), wzbudzone odpowiednio przy 976 i 273 nm [9], a także w skomplikowanym układzie zawierającym wiele powłok, m.in. z NaYF_4 i domieszkowanym $0,5\% \text{Yb}^{3+}$, $0,15\% \text{Ce}^{3+}$, $0,2\% \text{Tb}^{3+}$ i $0,2\% \text{Eu}^{3+}$ cechującym się wielobarwną emisją przy wzbudzeniu w 254 i 980 nm [10].

Istotą wynalazku są nanoluminofory w postaci nanokryształów fosforanu itru lub lantanu lub gadolinu lub lutetu domieszkowanych 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 terbu Tb^{3+} od 0,001% do 20% korzystnie 2%.

Sposób ich otrzymywania polega na tym, że w pierwszym etapie przygotowuje się wodne roztwory azotanów (V) itru lub lantanu lub gadolinu lub lutetu oraz iterbu, tulu i terbu poprzez rozтворzenie tlenków, odpowiednio Y_2O_3 lub La_2O_3 lub Gd_2O_3 lub Lu_2O_3 oraz Yb_2O_3 , Tm_2O_3 i Tb_4O_7 w stężonym kwasie azotowym (V) do uzyskania roztworów o stężeniach od 0,5 do 1 M korzystnie 1 M, w drugim etapie otrzymane azotany 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 20–60°C korzystnie 50°C. W trzecim etapie do tak otrzymanej mieszaniny dodaje się w przeciągu co najmniej 15 minut wodny roztwór diwodorooortofosforanu amonu – 50–500% nadmiar w stosunku do stechiometrii, korzystnie 100%, dalej całość miesza się przez 30 minut utrzymując temperaturę 45–60°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 700–1200°C korzystnie 1000°C w atmosferze powietrza, a w końcowym etapie osad uciera się do uzyskania nanoproszku.

Przedmiotem wynalazku jest również 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 nanoluminoforów – $REPO_4$ 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, $\lambda_{ex} = 975$ nm) za sprawą transferu energii pomiędzy jonami Yb^{3+} i Tm^{3+} oraz w ultrafiolecie ($\lambda_{ex} = 375$ nm) i barwną emisją jonów Tb^{3+} ,
- możliwość równoczesnego wzbudzenia obiema długościami fali i obserwacja wielobarwnej emisji oraz rejestracja pasm emisyjnych pochodzących od wszystkich jonów emiterów,
- możliwość zastosowania nanoluminoforów w zabezpieczeniach dokumentów szczególnego przeznaczenia, zwłaszcza: dowodów osobistych, legitymacji, paszportów, banknotów lub odzieży.

Wynalazek został zilustrowany na wykresach, gdzie fig. 1. przedstawia widmo wzbudzenia (długość fali emisji 545 nm, lampa ksenonowa) i emisji (wzbudzenie przy długości fali 375 nm, laser ciągły) dla domieszkowanego jonami Yb^{3+} , Tm^{3+} oraz Tb^{3+} nanokrystalicznego $LaPO_4$, fig. 2. przedstawia widmo emisji (wzbudzenie przy długości fali 975 nm, laser tytanowo-szafirowy) nanokrystalicznej próbki $LaPO_4$ domieszkowanej jonami Yb^{3+} , Tm^{3+} i Tb^{3+} , fig. 3. przedstawia widmo wzbudzenia (długość fali emisji 545 nm, lampa ksenonowa) i emisji (wzbudzenie przy długości fali 375 nm, laser ciągły) dla domieszkowanego jonami Yb^{3+} , Tm^{3+} oraz Tb^{3+} nanokrystalicznego $LaPO_4$ otrzymanego, fig. 4. przedstawia widmo emisji (wzbudzenie przy długości fali 975 nm, laser tytanowo-szafirowy) nanokrystalicznej próbki $LaPO_4$ domieszkowanej jonami Yb^{3+} , Tm^{3+} i Tb^{3+} , fig. 5. przedstawia widmo wzbudzenia (długość fali emisji 545 nm, lampa ksenonowa) i emisji (wzbudzenie przy długości fali 375 nm, laser ciągły) dla domieszkowanego jonami Yb^{3+} , Tm^{3+} oraz Tb^{3+} , a fig. 6. przedstawia widmo emisji (wzbudzenie przy długości fali 975 nm, laser tytanowo-szafirowy) nanokrystalicznej próbki $LaPO_4$ domieszkowanej jonami Yb^{3+} , Tm^{3+} i Tb^{3+} .

Przedmiotem wynalazku są nanoluminofory w postaci nanokryształów fosforanu litru lub lantanu lub 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 terbu Tb^{3+} od 0,001% do 20% korzystnie 2%.

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 odczynnikami strącającymi, 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 Tb^{3+} korzystnie jest stosować ilości 0,1–2% Tm^{3+} oraz 0,1–5% jonów Tb^{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, albo EDTA (kwas etylenodiaminotetraoctowy), 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 stosuje się 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 rozmiarze, następnie układ chłodzi się i mieszaninę odwirowuje. Uzyskany osad suszy się na powietrzu i w kolejnym etapie wypala się w temperaturach z przedziału 700–1200°C w ciągu 1–2 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 wkraplania odczynnika strącającego i czas wypalenia w piecu, a także poprzez dobór stężeń procentowych domieszkowanych jonów.

Przykłady:

Wynalazek został uwidoczniiony w przykładach wykonania.

Przykład 1

W celu otrzymania 1,5 g (6,2 mmol) fosforanu lantanu domieszkowanego jonami iterbu (20%), tulu (0,1%) i terbu (2%) przygotowano wodne roztwory azotanów (V) lantanu, iterbu, tulu i terbu poprzez rozтворzenie odpowiednio 8,167 g La_2O_3 , 9,877 g Yb_2O_3 , 5,002 g Tm_2O_3 i 5,004 Tb_4O_7 w stężonym kwasie azotowym (V) (63%) i uzyskano roztwory o stężeniach odpowiednio 0,5M (0,1L), 0,5M (0,1L), 1M (0,025L) i 1M (0,025L).

Do zlewki o objętości 200 mL dodano 75 mL wody destylowanej, 25 mL gliceryny oraz 9,670 mL $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, 2,480 mL $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$, 0,006 mL $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$ i 0,116 mL $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$. Roztwór mieszano magnetycznie i ogrzewano do osiągnięcia temperatury 50°C. Jako środek zapobiegający nadmiernej aglomeracji nanocząstek oraz stabilizujący ich rozmiar zastosowano glicerynę.

W tym samym czasie przygotowano roztwór diwodoroortofosforanu amonu (odczynnika strącającego) poprzez rozpuszczenie 1,43 g soli (100% 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.

Mieszaninę odwirowano 4 razy (RPM: 9000 min^{-1}), przemywając ją 3 razy wodą destylowaną i raz etanolem. Uzyskany osad suszono w suszarce elektrycznej w temperaturze 80°C przez 2 dni. Następnie, produkt umieszczono w tyglu i wypalono w piecu muflowym w temperaturze 1000°C przez 2 godziny w atmosferze powietrza. Na końcu proszek utarło w moździerzu agatowym. Otrzymano $\text{LaPO}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/0,5\%\text{Tm}^{3+}/0,5\%\text{Eu}^{3+}$ w formie nanoproszku.

Wyniki zostały zilustrowane na wykresach, gdzie

fig. 1. przedstawia widmo wzbudzenia (długość fali emisji 545 nm, lampa ksenonowa) i emisji (wzbudzenie przy długości fali 375 nm, laser ciągły) dla domieszkowanego jonami Yb^{3+} , Tm^{3+} oraz Tb^{3+} nanokrystalicznego LaPO_4 otrzymanego według przykładu 1. Na widmie emisji widać charakterystyczne dla jonu Tb^{3+} wąskie oraz intensywne pasma emisyjne w zakresie widzialnym, tj. tu 422–700 nm,

a

fig. 2. przedstawia widmo emisji (wzbudzenie przy długości fali 975 nm, laser tytanowo-szafirowy) nanokrystalicznej próbki LaPO_4 domieszkowanej jonami Yb^{3+} , Tm^{3+} i Tb^{3+} i otrzymanej według przykładu 1. Na widmie widać pasma emisji charakterystyczne dla jonów Tm^{3+} pasma emisyjne w zakresie ok. 400–860 nm oraz niewielkie pasmo emisyjne jonów Tb^{3+} (wstawka).

Przykład 2

W celu otrzymania 1,5 g (8,1 mmol) fosforanu itru zawierającego domieszki jonów Ln^{3+} w ilości: 1% Yb^{3+} , 0,05% Tm^{3+} i 0,1% Tb^{3+} , przygotowano wodne roztwory azotanów (V) itru, iterbu, tulu i terbu poprzez rozтворzenie odpowiednio 11,320 g Y_2O_3 , 9,877 g Yb_2O_3 , 5,002 g Tm_2O_3 i 5,004 Tb_4O_7 w stężonym kwasie azotowym (V) (63%) i uzyskano roztwory o stężeniach odpowiednio 1M (0,1L), 0,5M (0,1L), 1M (0,025L) i 1M (0,025L).

Do zlewki o objętości 200 mL dodano 65 mL wody destylowanej, 35 mL gliceryny oraz 8,001 mL $Y(NO)_3$, 0,162 mL $Yb(NO)_3$, 0,004 mL $Tm(NO)_3$ i 0,008 mL $Tb(NO)_3$. Roztwór mieszano magnetycznie i ogrzewano do osiągnięcia temperatury $55^\circ C$. W reakcji zastosowano glicerynę jako środek zapobiegający nadmiernej aglomeracji nanocząstek oraz stabilizujący ich rozmiar.

Równocześnie przygotowano roztwór diwodoroortofosforanu amonu (odczynnika strącającego) poprzez rozpuszczenie 1,87 g soli (100% nadmiar stechiometryczny) w 50 mL wody destylowanej. Gdy roztwór wyjściowy osiągnął $51^\circ C$, wkroplono odczynnik strącający w czasie 16 minut. Otrzymano białą zawiesinę i roztwór dalej mieszano przez 30 minut, utrzymując temperaturę ok. $55^\circ C$.

Mieszaninę odwirowano cztery razy (RPM: 9000 min^{-1}), przemywając ją trzy razy wodą destylowaną i raz etanolem. Uzyskany osad suszono w suszarce elektrycznej w temperaturze $80^\circ C$ przez 2 dni. Następnie, produkt umieszczono w tyglu i wypalono w piecu muflowym w temperaturze $900^\circ C$ przez 3 godziny w atmosferze powietrza. Na końcu proszek utarło w moździerzu agatowym.

Wyniki zostały zilustrowane na wykresach, gdzie

fig. 3. przedstawia widmo wzbudzenia (długość fali emisji 545 nm, lampa ksenonowa) i emisji (wzbudzenie przy długości fali 375 nm, laser ciągły) dla domieszkowanego jonami Yb^{3+} , Tm^{3+} oraz Tb^{3+} nanokrystalicznego YPO_4 otrzymanego według przykładu 2. Na widmie emisji widać charakterystyczne dla jonu Tb^{3+} wąskie oraz intensywne pasma emisyjne w zakresie widzialnym, tj. tu 422–700 nm,

a

fig. 4. przedstawia widmo emisji (wzbudzenie przy długości fali 975 nm, laser tytanowo-szafirowy) nanokrystalicznej próbki YPO_4 domieszkowanej jonami Yb^{3+} , Tm^{3+} i Tb^{3+} i otrzymanej według przykładu 2. Na widmie widać pasma emisji charakterystyczne dla jonów Tm^{3+} pasma emisyjne w zakresie ok. 400–860 nm oraz niewielkie pasmo emisyjne jonów Tb^{3+} (wstawka).

Przykład 3

W celu otrzymania 1,5 g (6,3 mmol) fosforanu lantanu zawierającego domieszki jonów Ln^{3+} w ilości: 50% Yb^{3+} , 2% Tm^{3+} i 5% Tb^{3+} , przygotowano najpierw wodne roztwory chlorków lantanu, iterbu, tulu i europu. W tym celu roztworzono spektralnie czyste tlenki – odpowiednio 8,167 g La_2O_3 , 9,877 g Yb_2O_3 , 5,002 g Tm_2O_3 i 5,004 Tb_4O_7 w stężonym kwasie solnym (37%), uzyskując w ten sposób roztwory soli chlorkowych o stężeniach odpowiednio 0,5M (0,1L), 0,5M (0,1L), 1M (0,025L) i 1M (0,025L).

Do zlewki o objętości 200 mL dodano 70 mL wody destylowanej, 30 mL gliceryny oraz 5,095 mL $LaCl_3$, 5,0924 mL $YbCl_3$, 0,115 mL $TmCl_3$ i 0,278 mL $TbCl_3$, następnie roztwór mieszano magnetycznie i ogrzewano do osiągnięcia temperatury $50^\circ C$. W reakcji użyto glicerynę jako środek zapobiegający nadmiernej aglomeracji nanocząstek oraz stabilizujący ich rozmiar.

W tym samym czasie przygotowano roztwór odczynnika strącającego – diwodoroortofosforanu amonu poprzez rozpuszczenie 1,37 g soli (100% nadmiar stechiometryczny) w 50 mL wody destylowanej. Gdy roztwór wyjściowy osiągnął $60^\circ C$, wkroplono odczynnik strącający w czasie 15 minut. Otrzymano białą zawiesinę i roztwór dalej mieszano przez 30 minut, utrzymując temperaturę ok. $60^\circ C$.

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 $75^\circ C$ przez 2 dni. Następnie, produkt umieszczono w tyglu i wypalono w piecu muflowym w atmosferze powietrza i w temperaturze $950^\circ C$ przez 2 godziny. Na końcu proszek utarło w moździerzu agatowym.

Wyniki zostały zilustrowane na wykresach, gdzie

fig. 5. przedstawia widmo wzbudzenia (długość fali emisji 545 nm, lampa ksenonowa) i emisji (wzbudzenie przy długości fali 375 nm, laser ciągły) dla domieszkowanego jonami Yb^{3+} , Tm^{3+} oraz Tb^{3+} nanokrystalicznego $LaPO_4$ otrzymanego według przykładu 3. Na widmie emisji widać charakterystyczne dla jonu Tb^{3+} wąskie oraz intensywne pasma emisyjne w zakresie widzialnym, tj. tu 422–700 nm,

a

fig. 6. przedstawia widmo emisji (wzbudzenie przy długości fali 975 nm, laser tytanowo-szafirowy) nanokrystalicznej próbki $LaPO_4$ domieszkowanej jonami Yb^{3+} , Tm^{3+} i Tb^{3+} i otrzymanej według przykładu 3. Na widmie widać pasma emisji charakterystyczne dla jonów Tm^{3+} pasma emisyjne w zakresie ok. 400–860 nm oraz niewielkie pasmo emisyjne jonów Tb^{3+} (wstawka).

Przykład zastosowania:

Wytwarzanie legitymacji papierowych zawierających nanocząstki $LaPO_4$ domieszkowane jonami $Yb^{3+}/Tm^{3+}/Tb^{3+}$.

W celu zabezpieczenia legitymacji zawierającej informacje osobiste i inne dane podlegające ochronie przed fałszerstwem, dodaje się na etapie produkcji dokumentu odcinkowe włókna celulozowe

otrzymane w znany sposób i zawierające nanoluminofory $\text{LaPO}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$. Włókna o długości 1,5 mm i o zawartości 1–2% wagowych materiału luminescencyjnego dodaje się do masy papierniczej i dalej wytwarza się papier w znany sposób. Następnie papier suszy się, nadrukowuje się pożądaną informację metodą offsetową oraz umieszcza zdjęcie i całość poddaje się laminowaniu. Działając na tak otrzymany dokument promieniowaniem o odpowiedniej długości fali (laser lub lampa ksenonowa), tj. 975 (NIR) lub 375 nm (UV) uzyskuje się emisję włókna (nanoluminoforu) o charakterystycznej barwie i odpowiedniej intensywności (rejestrowaną za pomocą kamery CCD), zgodną z widmami spektroskopowymi dołączonymi do przykładów 1–3.

Zastrzeżenia patentowe

1. Nanoluminofory w postaci nanokryształów fosforanu itru lub lantanu lub gadolinu lub lutetu domieszkowanych 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 terbu Tb^{3+} od 0,001% do 20% korzystnie 2%.
2. Sposób otrzymywania nanoluminoforów określonych w zastrzeżeniu 1, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie przygotowuje się wodne roztwory azotanów (V) itru lub lantanu lub gadolinu lub lutetu oraz iterbu, tulu i terbu poprzez rozтворzenie tlenków, odpowiednio Y_2O_3 lub La_2O_3 lub Gd_2O_3 lub Lu_2O_3 oraz Yb_2O_3 , Tm_2O_3 i Tb_4O_7 w stężonym kwasie azotowym (V) do uzyskania roztworów o stężeniach od 0,5 do 1M korzystnie 1M, w drugim etapie otrzymane azotany 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 20–60°C korzystnie 50°C. W trzecim etapie do tak otrzymanej mieszaniny dodaje się w przeciągu co najmniej 15 minut wodny roztwór diwodoroortofosforanu amonu – 50–500% nadmiar w stosunku do stechiometrii, korzystnie 100%, dalej całość miesza się przez 30 minut utrzymując temperaturę 45–60°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 700–1200°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.

Rysunki

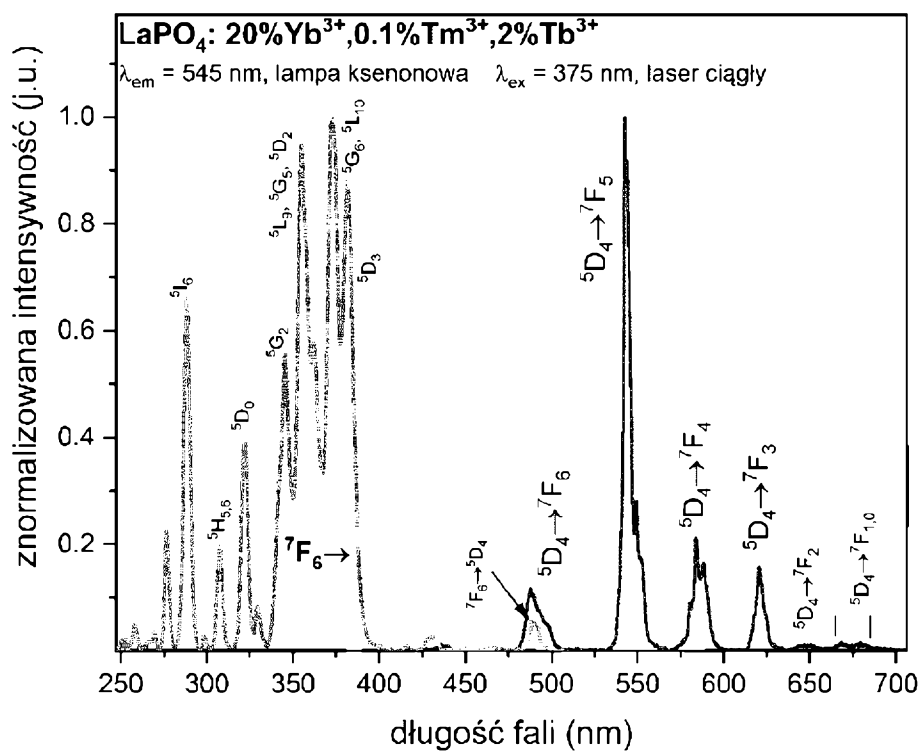


Fig. 1

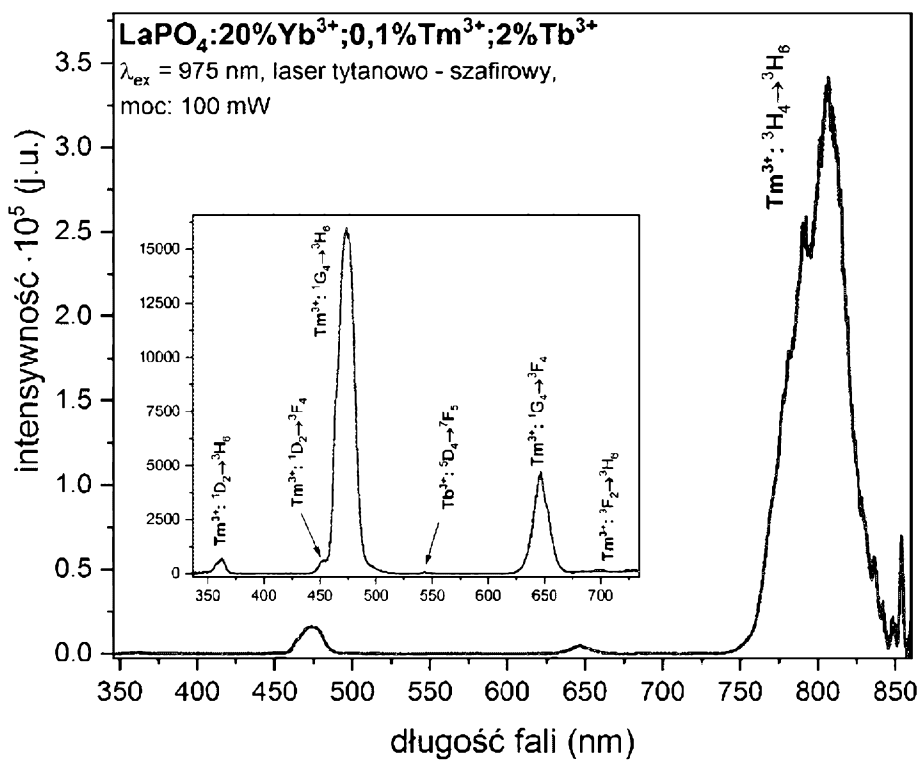


Fig. 2

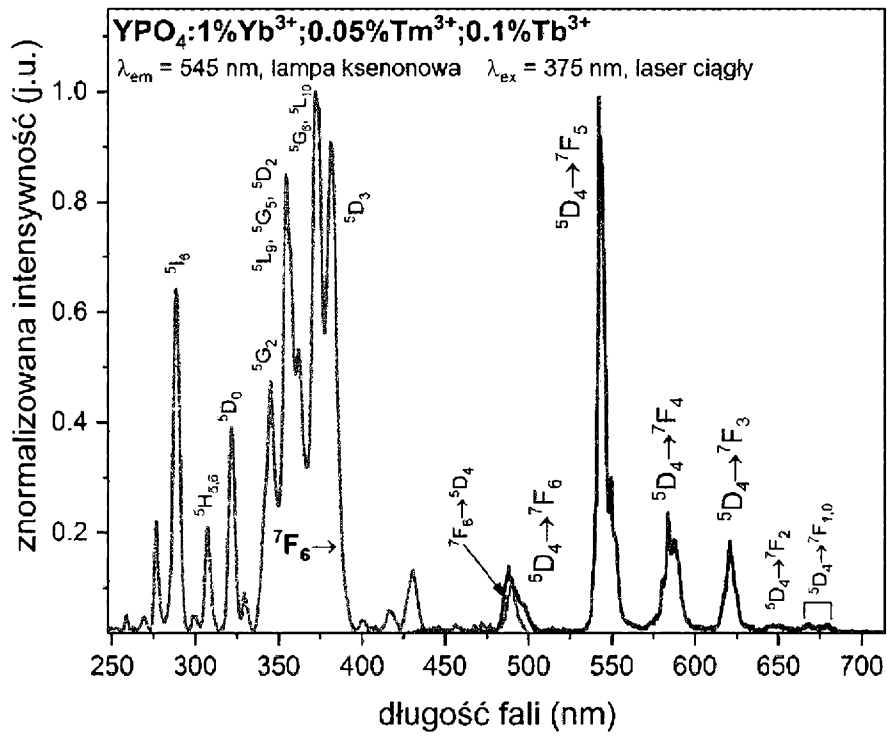


Fig. 3

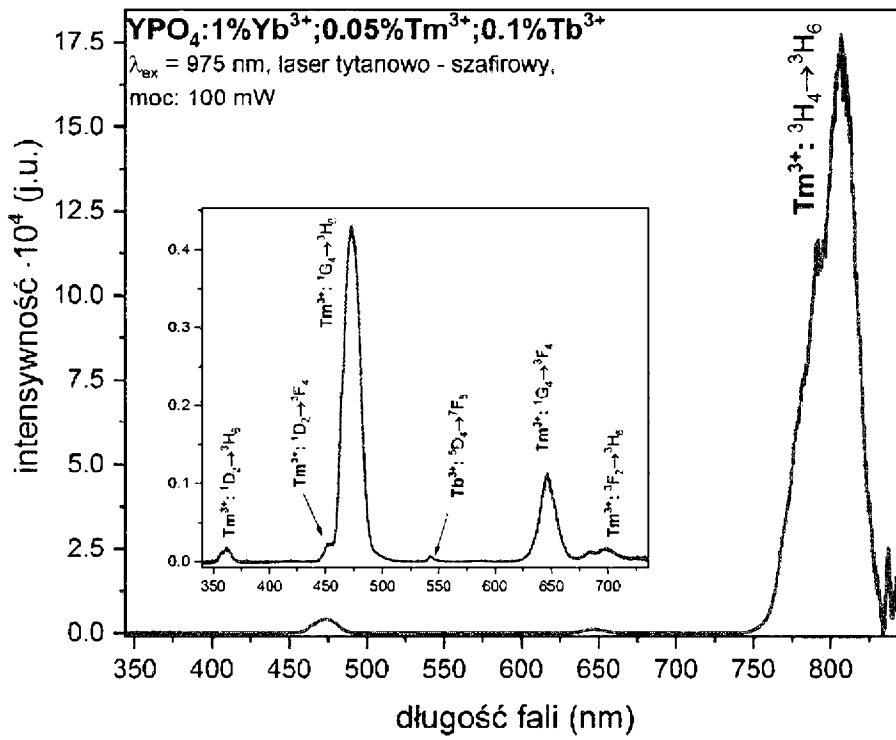


Fig. 4

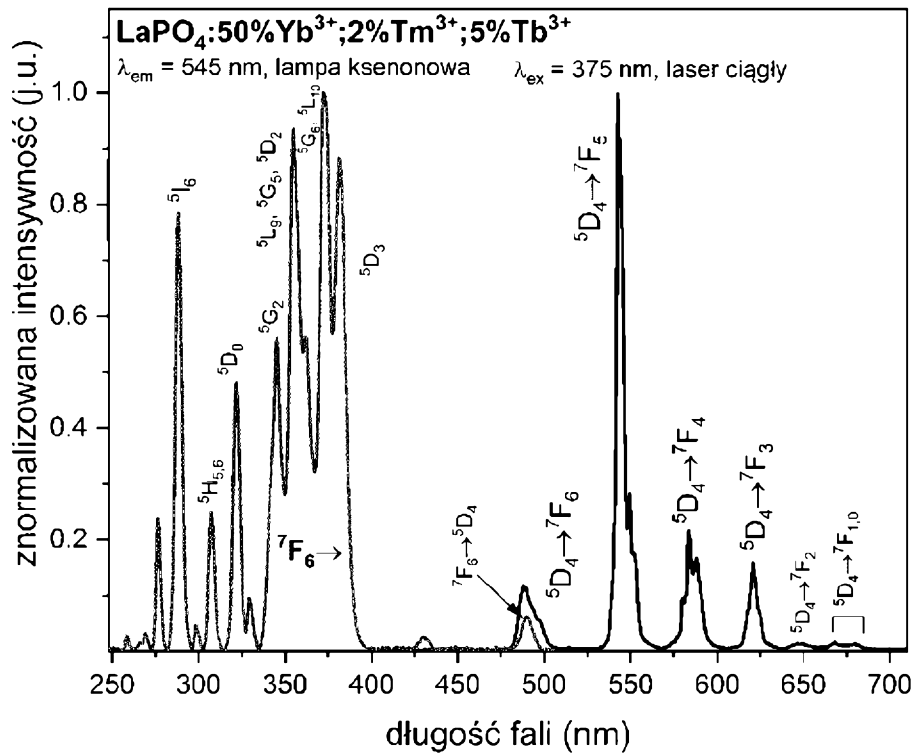


Fig. 5

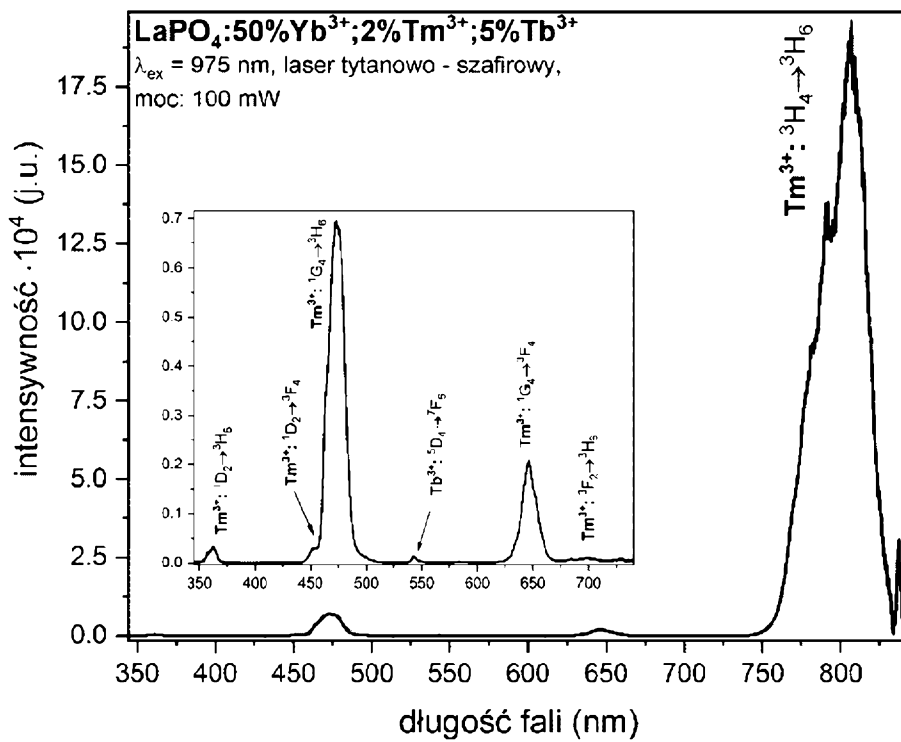


Fig. 6