

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 242066 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **430670**

(22) Data zgłoszenia: **2019.07.19**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2020.08.24 BUP 18/2020**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.01.16 WUP 03/2023**

(51) MKP:

**C09K 11/77** (2006.01)

**G01K 11/20** (2006.01)

**C01B 25/45** (2006.01)

(30) Pierwszeństwo:

**P.429024 2019.02.22 PL**

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT NISKICH TEMPERATUR I BADAŃ  
STRUKTURALNYCH IM. WŁODZIMIERZA  
TRZEBIATOWSKIEGO POLSKIEJ AKADEMII  
NAUK, Wrocław, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**KAMILA MACIEJEWSKA, Kalisz, PL  
ŁUKASZ MARCINIAK, Wrocław, PL**

(74) Pełnomocnik:

**Iwona Płodzich-Hennig, Warszawa, PL**

(54) Tytuł:

**Sposób wytwarzania związków typu  $RE_xA_{1-x}P_5O_{14}$  oraz ich zastosowanie**

**PL 242066 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania związków typu  $RE_xA_{1-x}P_5O_{14}$  oraz ich zastosowanie, zwłaszcza do bezkontaktowego odczytu temperatury obiektów.

Ultrafosforany metali typu  $MP_5O_{14}$  (M-metale przejściowe i lantanowce) to klasa materiałów o znaczącym potencjale technologicznym. Związki te są materiałami o wysokiej stabilności fizycznej i chemicznej w roztworach wodnych, odporności na warunki silnie kwasowe i zasadowe oraz znikomej cytotoxyczności. Ultrafosforany domieszkowane jonami aktywnymi optycznie mogą mieć zastosowanie jako lasery, sensory, jako materiały żaroodporne w związku z ich wysoką stabilnością fizykochemiczną, a ponadto w aplikacjach biologicznych; dla przykładu jako termometry luminescencyjne.

Wiadomo, że własności fizykochemiczne tych materiałów są silnie związane z metodą ich otrzymywania. W stanie techniki znane są sposoby syntezy ultrafosforanów metodą zol-żelową oraz w wyniku syntezy w ciele stałym. W zależności od zastosowanej metody otrzymuje się ziarna w skali mikro do sub-mikronowej.

W przypadku syntezy związków  $MP_5O_{14}$  metodą zol-żel konieczne jest stosowanie wysokich temperatur powyżej  $800^\circ\text{C}$ , co pozwala na uzyskanie nanocząstek. Jednak wadą tej metody jest to, że uzyskane nanocząstki są trudno rozpraszalne w wodzie i roztworach wodnych, na przykład roztworach fizjologicznych, gdyż powierzchnia nanocząstek jest zaafektowana przez wysoką temperaturę.

Natomiast w przypadku związków  $MP_5O_{14}$  metodą syntezy w ciele stałym uzyskuje się materiał o szerokiej dystrybucji ziaren oraz o wysokiej polidispersyjności i wysokim stopniu agregacji nanocząstek, co utrudnia aplikację do zastosowań biologicznych, czy w termometrii luminescencyjnej.

W patencie PL165634B ujawniono sposób otrzymywania metafosforanu sodowo-itrowego w postaci proszku metodą syntezy w ciele stałym. Sposób wymaga długotrwałego ogrzewania mieszaniny reakcyjnej (łącznie 82 godziny), nie ujawniono wielkości otrzymanych cząstek.

W patencie PL146746 ujawniono sposób otrzymywania krystalicznego ultrafosforanu lantanu, gdzie polifosforan sodowo-lantanowy ogrzewa się z nadmiarem dwuwodorofosforanu amonowego, po czym oddziela się zanieczyszczenia i prowadzi dalsze wygrzewanie w fazie stałej, nie ujawniono wielkości otrzymanych cząstek.

Ponadto istniejące metody syntezy ultrafosforanów metali wymagają albo drastycznych temperatur albo toksycznych prekursorów, w związku z tym istnieje potrzeba opracowania procedury syntezy  $MP_5O_{14}$ , która będzie realizowana w ramach zielonej chemii, a zarazem będzie wysokiej jakości produktem. [1]

Wiadomo, że związki typu  $MP_5O_{14}$  są wydajnymi matrycami dla jonów aktywnych optycznie. Związki z resztą fosforanową domieszkowane jonami ziem rzadkich to jedne z najlepiej poznanych luminoforów. Natomiast w literaturze, jak dotąd, nie odnotowuje się wielu przykładów zastosowania metali przejściowych w fosforanach.

Zarówno metale przejściowe jak i lantanowce wykazują luminescencję w szerokim zakresie spektralnym. Wyróżnia się trzy biologiczne okna optyczne (I. 650–1000 nm, II. 1000–1400 nm, III. <2000), w których tkanki żywych organizmów są najbardziej przezroczyste. Dla przykładu jony  $\text{Cr}^{3+}$  wykazują emisję w bliskiej podczerwieni w tzw. pierwszym biologicznym oknie optycznym, a na przykład jony  $\text{Ni}^{3+}$  charakteryzują się emisją w zakresie dalekiej podczerwieni w tzw. drugim biologicznym oknie optycznym, z kolei lantanowce, dla przykładu jony  $\text{Nd}^{3+}$  i  $\text{Er}^{3+}$  również charakteryzują się luminescencją kolejno w pierwszym i drugim biologicznym oknie optycznym. Różnorodne spektrum emisji oraz jej silna zależność temperaturowa powoduje, że metale przejściowe i lantanowce mogą znaleźć zastosowanie w termometrii luminescencyjnej.

Termometria luminescencyjna to dziedzina nauki zajmująca się bezkontaktowym pomiarem temperatury, gdzie wykorzystuje się odpowiedź spektroskopową jonu wrażliwego na zmiany temperatury. Jak dotąd, w termometrii luminescencyjnej jonami aktywnymi optycznie, które stanowią rodzaj sensorów wrażliwych na zmianę temperatury, były lantanowce.

Matryce termometrów luminescencyjnych do zastosowań biologicznych muszą odznaczać się wysoką czułością pomiaru oraz niską cytotoxycznością.

W toku prac badawczych prowadzonych przez twórców rozwiązania, stanowiących kontynuację metody ujawnionej w zgłoszeniu P.429024 oraz w publikacji L. Marciniak i wsp. "Synthesis and up-conversion luminescence of  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  codoped nanocrystalline tetra-( $\text{KLaP}_4\text{O}_{12}$ ) and pentaphosphates ( $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ )"; *J. Chem. Phys.* 143, 094701 (2015) okazało się że pewna modyfikacja stosunków

molowych substratów prowadzi nieoczekiwanie do otrzymania ultrafosforanów mających właściwości przydatne do zastosowań w termometrii luminescencyjnej.

Celem wynalazku jest zapewnienie sposobu otrzymywania ultrafosforanów z domieszką zarówno jonów metali przejściowych jak i jonów lantanowców przeznaczonych do zastosowania w termometrii luminescencyjnej i ich aplikacji w układach biologicznych, zwłaszcza w medycynie.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania ultrafosforanu metali ziem rzadkich i przejściowych o wzorze sumarycznym  $RE_xA_{1-x}P_5O_{14}$  (gdzie RE oznacza pierwiastek ziem rzadkich, A oznacza pierwiastek metali przejściowych i/lub ziem rzadkich, x oznacza liczbę w zakresie 0 do 1) charakteryzujący się tym, że obejmuje następujące po sobie etapy, gdzie:

- a) w etapie pierwszym przygotowuje się roztwór wodny soli azotanu metalu przejściowego i/lub metali ziem rzadkich wybranych z grupy obejmującej Gd, Nd, Cr, Ni, Fe lub ich mieszaninę oraz ustala się pH roztworu na poziomie 5–6 za pomocą 1M wodnego roztworu amoniaku;
- b) w etapie drugim przygotowuje się roztwór mocznika o stężeniu, korzystnie 3M;
- c) w etapie trzecim w naczyniu reakcyjnym wyposażonym w mieszadło magnetyczne łączy się roztwory przygotowane w etapie pierwszym i drugim, przy czym stosuje się czterystakrotny nadmiar mocznika względem roztworu soli, po czym ogrzewa się mieszaninę reakcyjną w temperaturze wrzenia wody, około 90–100°C, przy ciągłym mieszaniu do czasu wystąpienia zmętnienia dotychczas klarownej mieszaniny, które oznacza wytrącanie się hydroksywęglanów, po czym kontynuuje się ogrzewanie przez okres od 2 do 30 minut od wystąpienia pierwszych oznak zmętnienia mieszaniny reakcyjnej, a następnie zatrzymuje się reakcję poprzez wyłączenie źródła ciepła i korzystnie ochłodzenie naczynia reakcyjnego w łaźni wodnej;
- d) w etapie czwartym odwirowuje się osad hydroksywęglanów z mieszaniny reakcyjnej przy parametrach 6000 rpm przez 3 minuty, po czym czynność powtarza się trzykrotnie, każdorazowo przemywając odwirowany osad wodą destylowaną i acetonem;
- e) w etapie piątym powstały osad hydroksywęglanów w postaci suchego proszku uciera się z diwodorofosforanem amonu w postaci proszku o stężeniu w zakresie 1 do 7 mmol, aż do uzyskania jednorodnej mieszanki.
- f) w etapie szóstym proszek uzyskany w etapie piątym przenosi się do tygla i wygrzewa w temperaturze 450–650°C przez okres od 2 do 12 h, a po zakończeniu ogrzewania naczynie reakcyjne pozostawia się do samoistnego ochłodzenia do temperatury pokojowej.

W korzystnym wariantcie sposobu według wynalazku w etapie piątym stosunek molowy osadu hydroksywęglanów do diwodorofosforanu wynosi 1:1.

Związek do zastosowań w termometrii luminescencyjnej powinien mieć rozmiar cząstek w skali nano. Zgodnie z wynalazkiem P.429024 w celu otrzymania ortofosforanów takich właściwościach wymagany był pięciokrotny nadmiar diwodorofosforanu amonu względem hydroksywęglanów (stosunek molowy hydroksywęglany: diwodorofosforan amonu wynosił 1:5. Wydawało się więc, że dla uzyskania ultrafosforanów nadmiar diwodorofosforanu amonu względem hydroksywęglanów powinien być jeszcze większy. Ponadto, z ujawnionego w stanie techniki sposobu według PL146746B wynikało, że do otrzymania czystego polifosforanu sodowo-lantanowego wymagany jest duży nadmiar dwuwodorofosforanu amonowego.

Tymczasem okazało się, że przy zastosowaniu stosunku molowego 1:1 między hydroksywęglanami i diwodorofosforanem amonu otrzymuje się ultrafosforan o wzorze sumarycznym  $MP_5O_{14}$  (M-metal), o średnim rozkładzie wielkości cząstek w zakresie 100 nm. Związek według wynalazku, dzięki swoim rozmiarom i resztom fosforanowym występującym na powierzchni cząsteczki tworzy stabilny układ koloidalny w wodzie albo wodnych roztworach soli fizjologicznych (np. bufor fosforanowy, PBS), nie ulega degradacji oraz jest odporny na zmiany warunków ciśnienia, jednocześnie ultrafosforan według wynalazku odznacza się niską cytotoksycznością.

Okazało się zatem, że etapem kształtującym właściwości ultrafosforanów jest etap piąty, gdzie uciera się na sucho proszki hydroksywęglanów z diwodorofosforanem amonu, w odpowiednim stosunku molowym obu substratów.

W innym korzystnym wariantcie sposobu według wynalazku w etapie drugim stężenie roztworu mocznika wynosi 3M.

W korzystnym wariantcie sposobu według wynalazku w etapie szóstym wygrzewanie prowadzi się w tyglu ceramicznym w temperaturze 500–650°C, korzystnie 550°C przez okres od 2 do 8 godzin, korzystnie 2 godzin.

Matryca uzyskana sposobem według wynalazku charakteryzuje się występowaniem reszt fosforanowych na powierzchni, o ile w trakcie syntezy nie wykorzystano innych ligandów organicznych, w związku z czym tworzy wysoce stabilne układy koloidalne w wodzie, roztworach wodnych, płynach ustrojowych albo pożywkach i zachowuje swoje właściwości w warunkach podwyższonego ciśnienia czy temperatury, albo środowiska silnie kwaśnego czy zasadowego. Metoda syntezy ma istotny wpływ na parametry końcowego produktu. Sposobem według wynalazku otrzymuje się czysty fazowo produkt o średnim rozkładzie wielkości cząstek w zakresie 100 nm. Uzyskane sposobem według wynalazku nanocząstki zachowują swoją morfologię taką jak po etapie piątym, tak więc etap wygrzewania nie zmienia ich kształtu i wielkości. Ponadto sposób według wynalazku mieści się w ramach zielonej chemii, gdyż nie wymaga stosowania toksycznych substratów i długotrwałego wygrzewania, a zatem jest też ekonomicznie opłacalny.

Ponieważ do zastosowań w termometrii luminescencyjnej układów biologicznych, zwłaszcza w medycynie istotne jest aby otrzymać związek o wąskiej dystrybucji rozmiaru, stabilny w roztworach wodnych jak i fizjologicznych, sposób według wynalazku zapewnia otrzymywanie matrycy spełniającej te wymagania.

Mając na uwadze powyżej opisane właściwości otrzymanych związków, kolejnym przedmiotem wynalazku jest zastosowanie ultrafosforanu metali ziem rzadkich i przejściowych o wzorze sumarycznym  $RE_xA_{1-x}P_5O_{14}$  (gdzie RE oznacza pierwiastek ziem rzadkich, A oznacza pierwiastek metali przejściowych i/lub ziem rzadkich, x oznacza liczbę w zakresie 0 do 1) otrzymanego według wynalazku jako element detekcyjny w termometrze luminescencyjnym.

Z uwagi na biokompatybilność i niską cytotoksyczność związku według wynalazku, korzystnie związki te można zastosować w termometrii luminescencyjnej do aplikacji w układach biologicznych, zwłaszcza w medycynie.

Zastosowanie według wynalazku charakteryzuje się tym, że czułość elementu detekcyjnego, czyli termometru luminescencyjnego jest wyrażana przez zastosowanie domieszki metalu przejściowego, którego intensywność emisji jest niezwykle wrażliwa na zmiany temperatury. Referencją do odczytu zmian intensywności pasma pochodzącego od jonu metalu przejściowego jest jon lantanowca, którego emisja jest w bardzo małym stopniu zależna od temperatury.

Nanocząstki luminescencyjne w materiale według wynalazku po wzbudzeniu wiązką promieniowania elektromagnetycznego o długości w zakresie 266–980 nm emitują widmo, którego intensywność emisji odzwierciedla temperaturę badanego obiektu. Odczyt zmian temperatury następuje poprzez analizę zmiany intensywności wybranych pasm emitowanego widma.

Wynalazek został przedstawiony w poniższych przykładach wykonania oraz na rysunkach, na których:

- fig. 1** przedstawia widma dyfrakcji rentgenowskiej XRD dla próbek z przykładów 1, 2, 3, 4 wygrzewanych w 450, 500, 550 i 600°C oraz widmo wzorca ICSD-084236 pozyskanego z nieorganicznej bazy krystalograficznej;
- fig. 2** przedstawia widmo luminescencji dla próbki z przykładu 5, w kwadratach zaznaczono emisję dla jonów  $Nd^{3+}$  i szerokie pasmo nakładające się częściowo z pasmem  $Nd^{3+}$  odpowiada emisji jonów  $Cr^{3+}$ ;
- fig. 3** przedstawia diagram rozkładu cząstek dla próbki otrzymanej według przykładu 1;
- fig. 4** przedstawia diagram rozkładu cząstek dla próbki otrzymanej według przykładu 2;
- fig. 5** przedstawia diagram rozkładu cząstek dla próbki otrzymanej według przykładu 3;
- fig. 6** przedstawia diagram rozkładu cząstek dla próbki otrzymanej według przykładu 4;
- fig. 7** przedstawia diagram rozkładu cząstek dla próbki otrzymanej według przykładu 5;
- fig. 8** przedstawia diagram rozkładu cząstek dla próbki otrzymanej według przykładu 6;
- fig. 9** przedstawia diagram rozkładu cząstek dla próbki otrzymanej według przykładu 7;
- fig. 10** przedstawia diagram rozkładu cząstek dla próbki otrzymanej według przykładu 8;
- fig. 11** przedstawia diagram rozkładu cząstek dla próbki otrzymanej według przykładu 9;
- fig. 12** przedstawia diagram rozkładu cząstek dla próbki otrzymanej według przykładu 10.

Przedmiot wynalazku został bliżej przedstawiony w przykładach wykonania, które nie ograniczają jego zakresu.

#### **Przykład 1**

Synteza nanocząstek  $GdP_5O_{14}$  o średnim rozmiarze 100 nm wygrzanych w 550°C przez 2 h.

W szklanej zlewce umieszcza się 1 mmol  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ . Sól rozpuszcza się w 20 cm<sup>3</sup> wody destylowanej i ustala pH roztworu na 5.5. Następnie odważa się 540 mmol  $CH_4N_2O$  i przenosi do kolby

okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i dodaje się 180 cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Do wodnego roztworu mocznika dodaje się wcześniej przygotowany roztwór soli. Kolbę umieszcza się w płaszczu grzejnym z funkcją mieszania i ogrzewa się w temperaturze 90°C. Po 4 minutach od pojawienia się pierwszego zmętnienia dotychczas klarownej mieszaniny reakcyjnej syntezę zatrzymuje się. Powstały osad odwirowuje się i przemywa trójrotnie wodą destylowaną i acetonem. Otrzymany produkt w postaci suchego proszku uciera się w moździerzu z (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> w stosunku molowym 1:1. Następnie, jednorodną mieszaninę proszku przesypuje się do tygla ceramicznego i wygrzewa w 550°C przez 2 h.

#### **Przykład 2**

Synteza nanocząstek GdP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> o średnim rozmiarze 100 nm wygrzanych w 450°C przez 2 h.

W szklanej zlewce umieszcza się 1 mmol Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*6H<sub>2</sub>O. Sól rozpuszcza się w 20 cm<sup>3</sup> wody destylowanej i ustala pH roztworu na 5.5. Następnie odważa się 540 mmol CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O i przenosi do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i dodaje się 180 cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Do wodnego roztworu mocznika dodaje się wcześniej przygotowany roztwór soli. Kolbę umieszcza się w płaszczu grzejnym z funkcją mieszania i ogrzewa się w temperaturze 90°C. Po 4 minutach od pojawienia się pierwszego zmętnienia dotychczas klarownej mieszaniny reakcyjnej syntezę zatrzymuje się. Powstały osad odwirowuje się i przemywa trójrotnie wodą destylowaną i acetonem. Otrzymany produkt w postaci suchego proszku uciera się w moździerzu z (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> w stosunku molowym 1:1. Następnie, jednorodną mieszaninę proszku przesypuje się do tygla ceramicznego i wygrzewa w 450°C przez 2 h.

#### **Przykład 3**

Synteza nanocząstek GdP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> o średnim rozmiarze 100 nm wygrzanych w 500°C przez 2 h.

W szklanej zlewce umieszcza się 1 mmol Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*6H<sub>2</sub>O. Sól rozpuszcza się w 20 cm<sup>3</sup> wody destylowanej i ustala pH roztworu na 5.5. Następnie odważa się 540 mmol CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O i przenosi do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i dodaje się 180 cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Do wodnego roztworu mocznika dodaje się wcześniej przygotowany roztwór soli. Kolbę umieszcza się w płaszczu grzejnym z funkcją mieszania i ogrzewa się w temperaturze 90°C. Po 4 minutach od pojawienia się pierwszego zmętnienia dotychczas klarownej mieszaniny reakcyjnej syntezę zatrzymuje się. Powstały osad odwirowuje się i przemywa trójrotnie wodą destylowaną i acetonem. Otrzymany produkt w postaci suchego proszku uciera się w moździerzu z (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> w stosunku molowym 1:1. Następnie, jednorodną mieszaninę proszku przesypuje się do tygla ceramicznego i wygrzewa w 500°C przez 2 h.

#### **Przykład 4**

Synteza nanocząstek GdP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> o średnim rozmiarze 100 nm wygrzanych w 650°C przez 2 h.

W szklanej zlewce umieszcza się 1 mmol Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*6H<sub>2</sub>O. Sól rozpuszcza się w 20 cm<sup>3</sup> wody destylowanej i ustala pH roztworu na 5.5. Następnie odważa się 400 mmol CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O i przenosi do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i dodaje się 180 cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Do wodnego roztworu mocznika dodaje się wcześniej przygotowany roztwór soli. Kolbę umieszcza się w płaszczu grzejnym z funkcją mieszania i ogrzewa się w temperaturze 90°C. Po 4 minutach od pojawienia się pierwszego zmętnienia dotychczas klarownej mieszaniny reakcyjnej syntezę zatrzymuje się. Powstały osad odwirowuje się i przemywa trójrotnie wodą destylowaną i acetonem. Otrzymany produkt w postaci suchego proszku uciera się w moździerzu z (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> w stosunku molowym 1:1. Następnie, jednorodną mieszaninę proszku przesypuje się do tygla ceramicznego i wygrzewa w 650°C przez 2 h.

#### **Przykład 5**

Synteza nanocząstek Gd<sub>0,98</sub>Fe<sub>0,01</sub>Nd<sub>0,01</sub>P<sub>5</sub>O<sub>14</sub> o średnim rozmiarze 100 nm wygrzanych w 650°C przez 2 h.

W szklanej zlewce umieszcza się Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*6H<sub>2</sub>O, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*9H<sub>2</sub>O, Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*6H<sub>2</sub>O o sumarycznej liczbie 1 mmol. Sole rozpuszcza się w 20 cm<sup>3</sup> wody destylowanej i ustala pH roztworu na 5.5. Następnie odważa się 540 mmol CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O i przenosi do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i dodaje się 180 cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Do wodnego roztworu mocznika dodaje się wcześniej przygotowany roztwór soli. Kolbę umieszcza się w płaszczu grzejnym z funkcją mieszania i ogrzewa się w temperaturze 90°C. Po 4 minutach od pojawienia się pierwszego zmętnienia dotychczas klarownej mieszaniny reakcyjnej syntezę zatrzymuje się. Powstały osad odwirowuje się i przemywa trójrotnie wodą destylowaną i acetonem. Otrzymany produkt w postaci suchego proszku uciera się w moździerzu z (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> w stosunku molowym 1:1. Następnie, jednorodną mieszaninę proszku przesypuje się do tygla ceramicznego i wygrzewa w 650°C przez 2 h.

**Przykład 6**

Synteza nanocząstek  $Gd_{0,98}Ni_{0,01}Nd_{0,01}P_5O_{14}$ , o średnim rozmiarze 100 nm wygrzanych w  $650^\circ C$  przez 2 h z zastosowaniem domieszki  $Ni^{2+}$ .

W szklanej zlewce umieszcza się  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  o sumarycznej liczbie 1 mmol. Sole rozpuszcza się w  $20\text{ cm}^3$  wody destylowanej i ustala pH roztworu na 5.5. Następnie odważa się 540 mmol  $CH_4N_2O$  i przenosi do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i dodaje się  $180\text{ cm}^3$  wody destylowanej. Do wodnego roztworu mocznika dodaje się wcześniej przygotowany roztwór soli. Kolbę umieszcza się w płaszczu grzejnym z funkcją mieszania i ogrzewa się w temperaturze  $90^\circ C$ . Po 4 minutach od pojawienia się pierwszego zmętnienia dotychczas klarownej mieszaniny reakcyjnej syntezę zatrzymuje się. Powstały osad odwirowuje się i przemywa trójrotnie wodą destylowaną i acetonem. Otrzymany produkt w postaci suchego proszku uciera się w moździerzu z  $(NH_4)_2HPO_4$  w stosunku molowym 1:1. Następnie, jednorodną mieszaninę proszku przesypuje się do tygla ceramicznego i wygrzewa w  $650^\circ C$  przez 2 h.

**Przykład 7**

Synteza nanocząstek  $Gd_{0,98}Cr_{0,01}Nd_{0,01}P_5O_{14}$  wygrzanych w  $650^\circ C$  w czasie 8 h, o średnim rozmiarze 100 nm.

W szklanej zlewce umieszcza się  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Cr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  o sumarycznej liczbie 1 mmol. Sole rozpuszcza się w  $20\text{ cm}^3$  wody destylowanej i ustala pH roztworu na 5.5. Następnie odważa się 540 mmol  $CH_4N_2O$  i przenosi do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i dodaje się  $180\text{ cm}^3$  wody destylowanej. Do wodnego roztworu mocznika dodaje się wcześniej przygotowany roztwór soli. Kolbę umieszcza się w płaszczu grzejnym z funkcją mieszania i ogrzewa się w temperaturze  $90^\circ C$ . Po 4 minutach od pojawienia się pierwszego zmętnienia dotychczas klarownej mieszaniny reakcyjnej syntezę zatrzymuje się. Powstały osad odwirowuje się i przemywa trójrotnie wodą destylowaną i acetonem. Otrzymany produkt w postaci suchego proszku uciera się w moździerzu z  $(NH_4)_2HPO_4$  w stosunku molowym 1:1. Następnie, jednorodną mieszaninę proszku przesypuje się do tygla ceramicznego i wygrzewa w  $650^\circ C$  przez 8 h.

**Przykład 8**

Synteza nanocząstek  $Gd_{0,98}Cr_{0,01}Nd_{0,01}P_5O_{14}$  wygrzanych w  $650^\circ C$  w czasie 12 h o średnim rozmiarze 100 nm.

W szklanej zlewce umieszcza się  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Cr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  o sumarycznej liczbie 1 mmol. Sole rozpuszcza się w  $20\text{ cm}^3$  wody destylowanej i ustala pH roztworu na 5.5. Następnie odważa się 540 mmol  $CH_4N_2O$  i przenosi do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i dodaje się  $180\text{ cm}^3$  wody destylowanej. Do wodnego roztworu mocznika dodaje się wcześniej przygotowany roztwór soli. Kolbę umieszcza się w płaszczu grzejnym z funkcją mieszania i ogrzewa się w temperaturze  $90^\circ C$ . Po 4 minutach od pojawienia się pierwszego zmętnienia dotychczas klarownej mieszaniny reakcyjnej syntezę zatrzymuje się. Powstały osad odwirowuje się i przemywa trójrotnie wodą destylowaną i acetonem. Otrzymany produkt w postaci suchego proszku uciera się w moździerzu z  $(NH_4)_2HPO_4$  w stosunku molowym 1:1. Następnie, jednorodną mieszaninę proszku przesypuje się do tygla ceramicznego i wygrzewa w  $650^\circ C$  przez 12 h.

**Przykład 9**

Synteza nanocząstek  $Gd_{0,98}Cr_{0,01}Nd_{0,01}P_5O_{14}$  o średnim rozmiarze 100 nm otrzymanych przy siedmiokrotnym nadmiarze  $NH_4H_2PO_4$ .

W szklanej zlewce umieszcza się  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Cr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  o sumarycznej liczbie 1 mmol. Sole rozpuszcza się w  $20\text{ cm}^3$  wody destylowanej i ustala pH roztworu na 5.5. Następnie odważa się 540 mmol  $CH_4N_2O$  i przenosi do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i dodaje się  $180\text{ cm}^3$  wody destylowanej. Do wodnego roztworu mocznika dodaje się wcześniej przygotowany roztwór soli. Kolbę umieszcza się w płaszczu grzejnym z funkcją mieszania i ogrzewa się w temperaturze  $90^\circ C$ . Po 4 minutach od pojawienia się pierwszego zmętnienia dotychczas klarownej mieszaniny reakcyjnej syntezę zatrzymuje się. Powstały osad odwirowuje się i przemywa trójrotnie wodą destylowaną i acetonem. Otrzymany produkt w postaci suchego proszku uciera się w moździerzu z siedmiokrotnym nadmiarem (w stosunku molowym)  $(NH_4)_2HPO_4$ . Następnie, jednorodną mieszaninę proszku przesypuje się do tygla ceramicznego i wygrzewa w  $550^\circ C$  przez 2 h.

**Przykład 10**

Synteza nanocząstek  $Gd_{0,98}Cr_{0,01}Nd_{0,01}P_5O_{14}$  o średnim rozmiarze 100 nm otrzymanych przy pięciokrotnym nadmiarze  $NH_4H_2PO_4$ .

W szklanej zlewce umieszcza się  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Cr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  o sumarycznej liczbie 1 mmol. Sole rozpuszcza się w  $20\text{ cm}^3$  wody destylowanej i ustala pH roztworu na 5.5. Następnie odważa się 540 mmol  $CH_4N_2O$  i przenosi do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i dodaje się  $180\text{ cm}^3$  wody destylowanej. Do wodnego roztworu mocznika dodaje się wcześniej przygotowany roztwór soli. Kolbę umieszcza się w płaszczu grzejnym z funkcją mieszania i ogrzewa się w temperaturze  $90^\circ\text{C}$ . Po 4 minutach od pojawienia się pierwszego zmętnienia dotychczas klarownej mieszaniny reakcyjnej syntezę zatrzymuje się. Powstały osad odwirowuje się i przemywa trójrotnie wodą destylowaną i acetonem. Otrzymany produkt w postaci suchego proszku uciera się w moździerzu z pięciokrotnym nadmiarem (w stosunku molowym)  $(NH_4)_2HPO_4$ . Następnie, jednorodną mieszaninę proszku przesypuje się do tygla ceramicznego i wygrzewa w  $550^\circ\text{C}$  przez 2 h.

#### Przykład 11

Bezkontaktowy pomiar temperatury za pomocą  $Gd_{0,98}Cr_{0,01}Nd_{0,01}P_5O_{14}$  na linii komórkowej HeLa.

Na linii komórkowej HeLa inkorporowano  $Gd_{0,98}Cr_{0,01}Nd_{0,01}P_5O_{14}$ , które otrzymano według przykładu 10. Nanocząstki w komórkach HeLa inkubowano przez 20 godzin. Po tym czasie, za pomocą wirówki wysokoobrotowej trzykrotnie przemywano je przez wirowanie (obroty 3000 rpm, czas 2 min.) roztworem soli fizjologicznej. Następnie przy wzbudzeniu 808 nm zarejestrowano widmo emisji przy wykorzystaniu kamery CCD. Na widmie emisji zarejestrowano pasma emisyjne pochodzące od jonów  $Cr^{3+}$  i  $Nd^{3+}$  i na podstawie stosunku intensywności obu pasm zaznaczonych na figurze 1 określono temperaturę panującą w komórkach.

#### Przykład 12

Bezkontaktowy pomiar temperatury za pomocą  $Gd_{0,98}Cr_{0,01}Nd_{0,01}P_5O_{14}$  w zbiorniku chemicznym.

50 mg  $Gd_{0,98}Cr_{0,01}Nd_{0,01}P_5O_{14}$  rozproszono w 50 ml farby wodnej za pomocą ultradźwięków. Następnie element zbiornika chemicznego o wielkości 10 cm:10 cm pomalowano farbą nakładając dwie warstwy farby. Po wyschnięciu farby, za pomocą diody laserowej o wiązce 808 nm wzbudzone pomalowany element i zarejestrowano widmo emisji za pomocą kamery CCD. Na widmie emisji zarejestrowano pasma pochodzące od jonów  $Cr^{3+}$  i  $Nd^{3+}$  i na podstawie stosunku intensywności obu pasm określono temperaturę panującą w zbiorniku chemicznym.

#### Bibliografia

- [1] A. Bednarkiewicz, M. Stefanski, R. Tomala, D. Hreniak, and W. Strek, "Near infrared absorbing near infrared emitting highly-sensitive luminescent nanothermometer based on  $Nd^{3+}$  to  $Yb^{3+}$  energy transfer," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. case ii, pp. 24315–24321, 2015.
- [2] A. Mbarek *et al.*, "Vacuum ultraviolet excited luminescence properties of sol – gel derived  $GdP_5O_{14} : Eu^{3+}$  powders," *J Lumin.*, vol. 145, pp. 335–339, 2014.
- [3] H. Onoda, A. Takenaka, K. Kojima, and H. Nariai, "Influence of addition of urea and its related compounds on formation of various neodymium and cerium phosphates," vol. 82, pp. 194–198, 2003.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania ultrafosforanu metali ziem rzadkich i przejściowych o wzorze sumarycznym  $RE_xA_{1-x}P_5O_{14}$  (gdzie RE oznacza pierwiastek ziem rzadkich, A oznacza pierwiastek metali przejściowych i/lub ziem rzadkich, x oznacza liczbę w zakresie 0 do 1) **znamienny tym**, że obejmuje następujące po sobie etapy, gdzie:
  - a) w etapie pierwszym przygotowuje się roztwór wodny soli azotanu metalu przejściowego i/lub metali ziem rzadkich wybranych z grupy Gd, Nd, Cr, Ni, Fe lub ich mieszaninę oraz ustala się pH roztworu na poziomie 5–6 za pomocą 1M wodnego roztworu amoniaku;
  - b) w etapie drugim przygotowuje się roztwór mocznika o stężeniu 3M;
  - c) w etapie trzecim w naczyniu reakcyjnym wyposażonym w mieszadło magnetyczne łączy się roztwory przygotowane w etapie pierwszym i drugim, przy czym stosuje się czterystakrotny nadmiar mocznika względem roztworu soli, po czym ogrzewa się mieszaninę reakcyjną w temperaturze wrzenia wody, około  $90\text{--}100^\circ\text{C}$ , przy ciągłym mieszaniu do czasu wystąpienia zmętnienia dotychczas klarownej mieszaniny, które oznacza wytrącanie się hydroksywęglanów, po czym kontynuuje się ogrzewanie przez 2–30 minut od wystąpienia pierwszych

- oznak zmętnienia mieszaniny reakcyjnej, a następnie zatrzymuje się reakcję ochładzając naczynie reakcyjne, korzystnie w łaźni wodnej;
- d) w etapie czwartym odwirowuje się osad hydroksywęglanów z mieszaniny reakcyjnej przy parametrach 6000 rpm przez 3 minuty, po czym czynność powtarza się trzykrotnie, każdorazowo przemywając odwirowany osad wodą destylowaną i później acetonem;
  - e) w etapie piątym powstały osad w postaci suchego proszku uciera się z diwodorofosforanem amonu w postaci proszku o stężeniu w zakresie 1 do 7 mmol, aż do uzyskania jednorodnej mieszaniny proszku;
  - f) w etapie szóstym proszek uzyskany w etapie piątym przenosi się do tygla i wygrzewa w temperaturze 450–650°C przez okres od 2 do 12 h, a po zakończeniu ogrzewania naczynie reakcyjne pozostawia się do samoistnego ochłodzenia do temperatury pokojowej.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w etapie piątym stosunek molowy osadu hydroksywęglanów do diwodorofosforanu wynosi 1:1.
  3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że w etapie szóstym wygrzewanie prowadzi się w tyglu ceramicznym w temperaturze 450–650°C przez okres od 2–8 godzin, korzystnie 2 godzin.
  4. Zastosowanie ultrafosforanu metali ziem rzadkich i przejściowych o wzorze sumarycznym  $RE_xA_{1-x}P_5O_{14}$  (gdzie RE oznacza pierwiastek ziem rzadkich, A oznacza pierwiastek metali przejściowych i/lub ziem rzadkich, x oznacza liczbę w zakresie 0 do 1) otrzymanego według zastrzeżeń 1–2 jako element detekcyjny w termometrze luminescencyjnym.
  5. Zastosowanie według zastrz. 4, jako element detekcyjny w termometrii luminescencyjnej układów biologicznych, zwłaszcza w medycynie.

## Rysunki

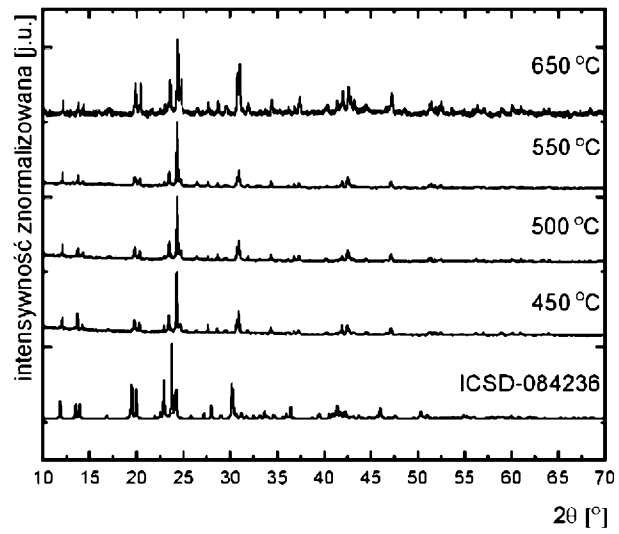


Fig.1

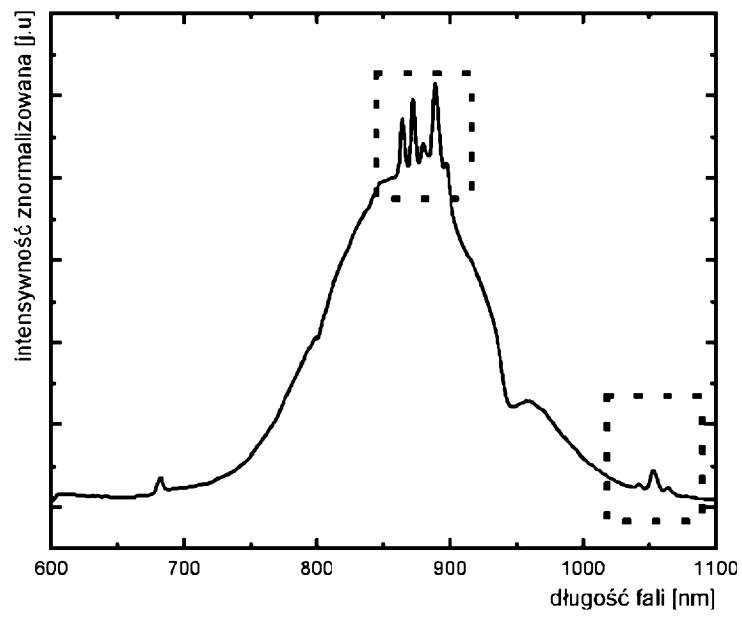


Fig.2

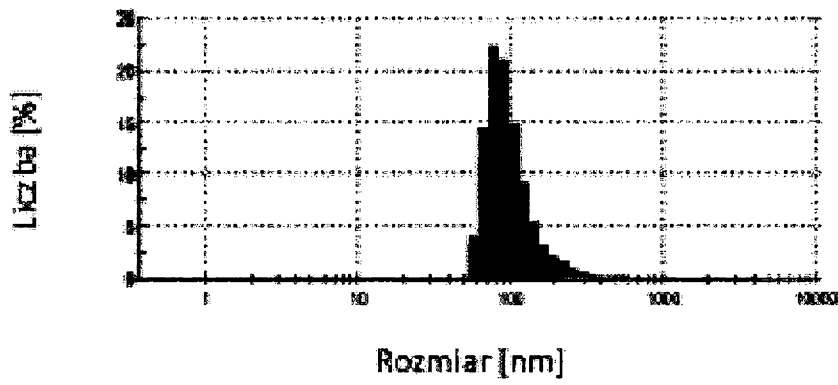


Fig.3

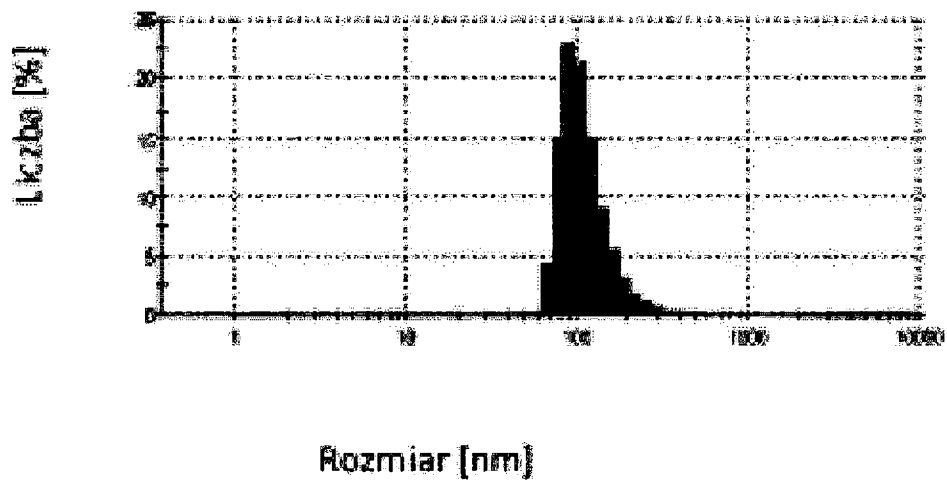


Fig.4

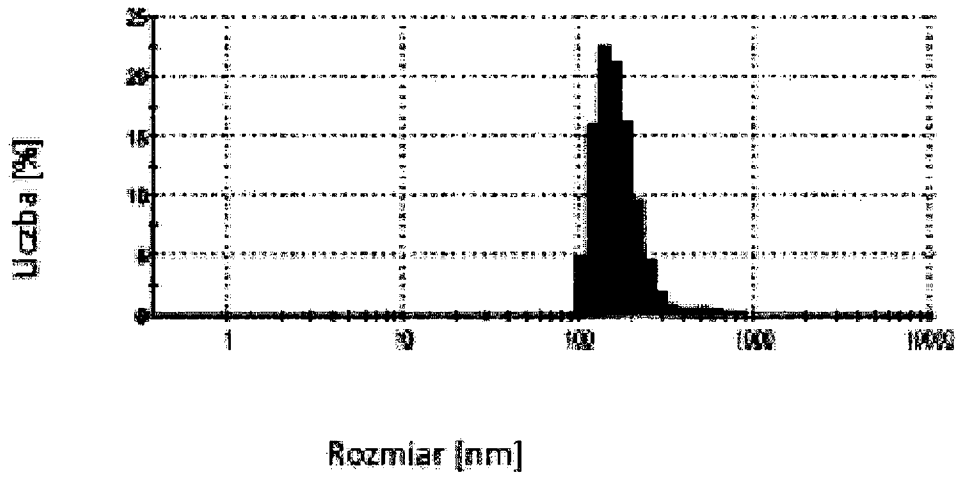


Fig.5

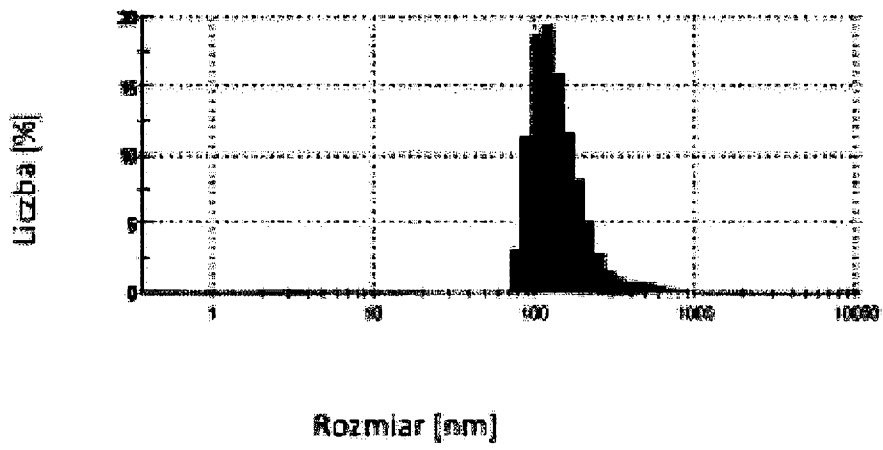


Fig.6

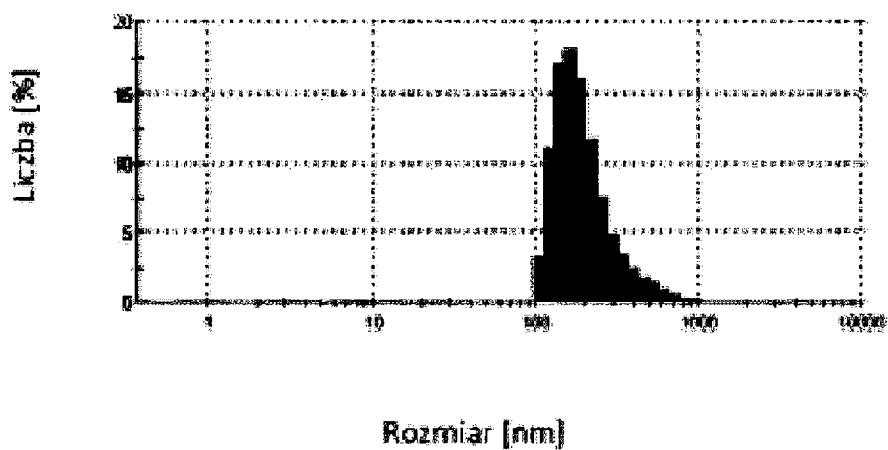


Fig.7

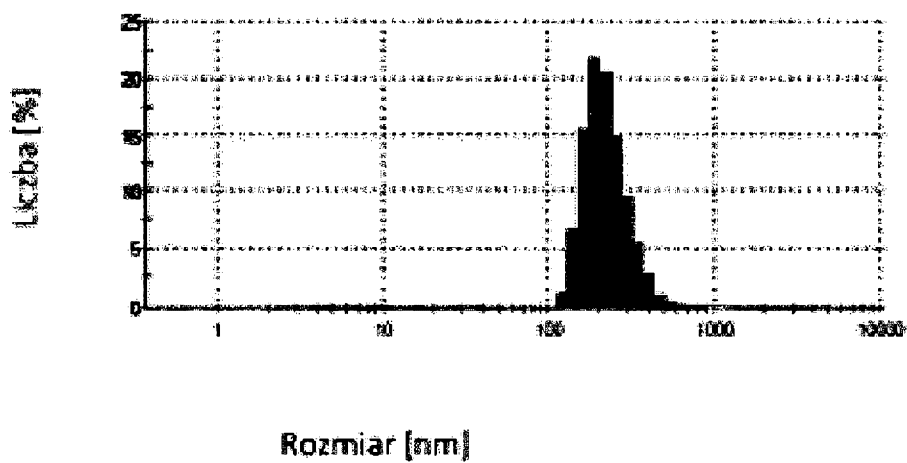


Fig.8

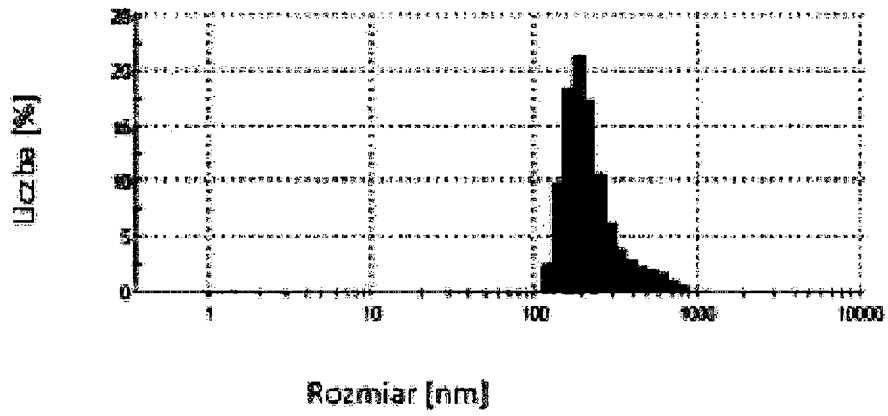


Fig.9

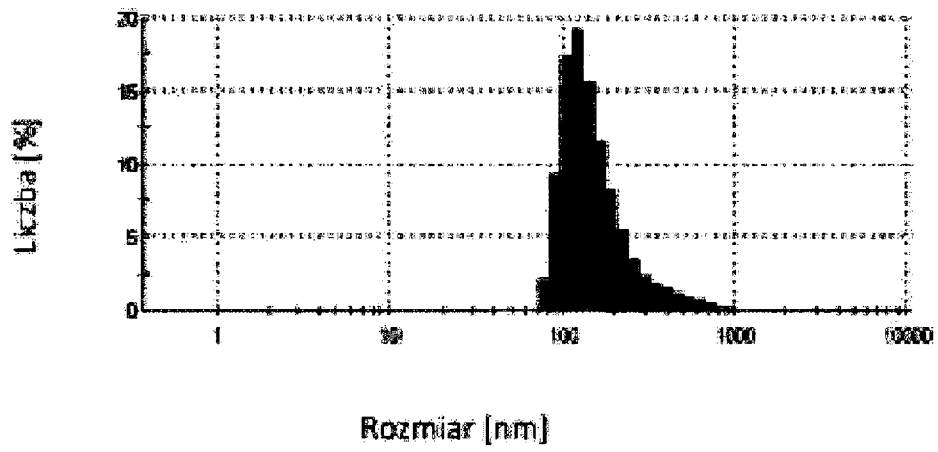


Fig.10

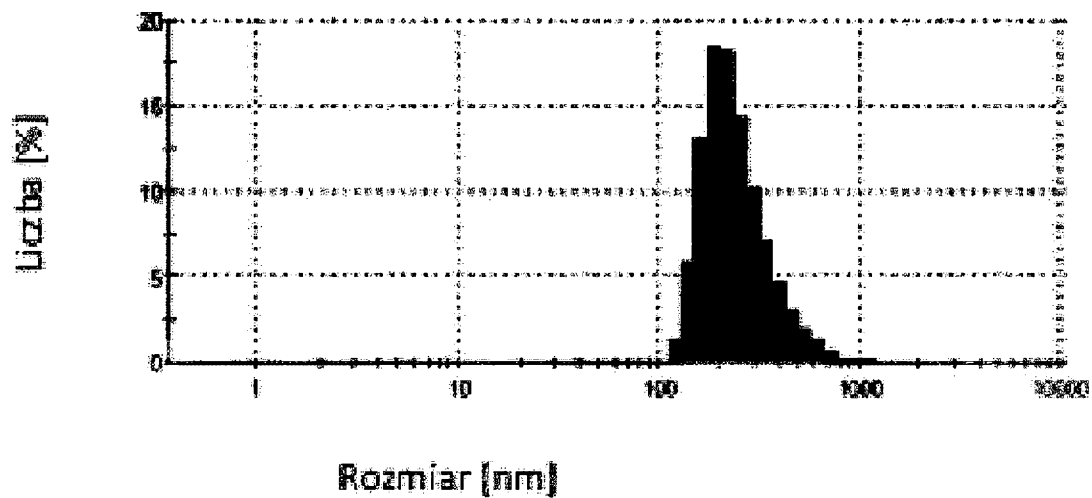


Fig. 11

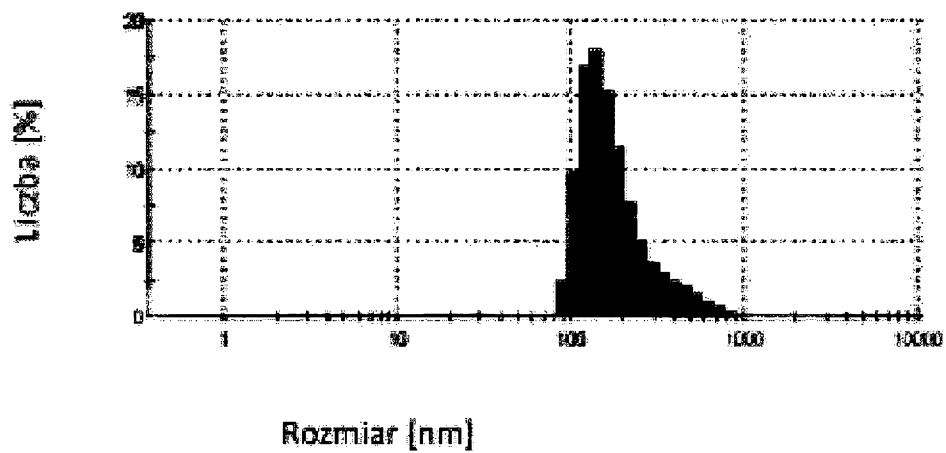


Fig.12