

**Nanocząstki fosforanów metali ziem rzadkich i przejściowych typu  $M_xA_{1-x}PO_4$  i sposób ich wytwarzania.**

- 5 Przedmiotem wynalazku są nanocząstki fosforanów metali ziem rzadkich i przejściowych typu  $M_xA_{1-x}PO_4$  oraz sposób ich wytwarzania.

Nanocząstki to według ISO [ International Organization for Standardization i UE [European Union] dyskretne obiekty w zakresie od 1 do 100 nm [1nm =  $10^{-9}$  m] co najmniej w jednym wymiarze. Z uwagi na swój rozmiar nanocząstki mogą znaleźć potencjalne wykorzystanie w medycynie, gdyż związki o takiej  
10 wielkości mogą swobodnie dyfundować przez błony komórkowe i co więcej, zostać wydalone z organizmu, co jest niemożliwe już w przypadku o rząd większych cząstek.<sup>1</sup> Warto nadmienić, że istnieje korelacja między własnościami fizykochemicznymi, optycznymi oraz magnetycznymi, a morfologią nanocząstek, ze względu na większy stosunek powierzchni do objętości ziarna. Co więcej, mając na uwadze potencjalne zastosowania biologiczne, to właśnie morfologia ziaren, a więc ich stopień agregacji, kształt,  
15 dyspersyjność, jest kamieniem milowym w dziedzinie nanoskalowych materiałów. Wobec tego kluczową kwestią pozostaje uzyskanie materiału o żądanej wielkości i kształcie.<sup>2</sup> Na przestrzeni ostatnich lat otrzymano wiele materiałów poniżej 100 nm, na przykład fluorki typu  $NaYF_4$ , granaty typu YAG oraz fosforany metali.<sup>3</sup> Niemniej, w przypadku dwóch ostatnich, stopień agregacji cząstek często wyklucza ich zastosowanie biologiczne. Natomiast wszystkie stanowią bardzo wydajne matryce dla jonów aktywnych  
20 optycznie, w związku z tym od wielu lat są obiektami wielu rzetelnych badań mających na celu wykorzystanie ich jako znaczniki luminescencyjne, nośniki leków czy nanotermometry.<sup>4</sup>

Dostępne w stanie techniki sposoby otrzymywania nanocząstek fosforanów w postaci niezagregowanej otrzymuje się obecnie poprzez dekompozycję termolityczną, w której wykorzystuje się wysokowrzące i  
25 toksyczne rozpuszczalniki.<sup>5</sup> Co więcej tak otrzymane związki posiadają na swojej powierzchni hydrofobowe ligandy pochodzące od organicznych rozpuszczalników, co powoduje, że nie są dyspergowalne w wodzie, dlatego związki te wymagają dodatkowych modyfikacji powierzchni w celu otrzymania hydrofilowej powłoki. Natomiast w przypadku metod typu zielonej chemii (m.in. synteza hydrotermalna, metoda mikroemulsji) pomimo uzyskania fosforanów w postaci materiału  
30 dyspergowalnego i stabilnego w wodzie, istotnym mankamentem jest jego wysoki stopień agregacji i szeroka dystrybucja rozmiarów ziaren. Ponadto, produkt otrzymany z wykorzystaniem syntezy hydrotermalnej często poddaje się wygrzewaniu w wysokich temperaturach sięgających  $900^\circ C$ , celem polepszenia jego własności spektroskopowych oraz stopnia krystaliczności, kosztem pogorszenia jego dyspergowalności w wodzie i morfologii (powiększenie ziaren, możliwość agregacji).<sup>6 7 8</sup>

5 Celem wynalazku jest zapewnienie fosforanów metali ziem rzadkich i przejściowych typu  $RE_xA_{1-x}PO_4$  w postaci niezagregowanych nanocząstek, które nadawałyby się do zastosowań biologicznych zwłaszcza w medycynie.

Przedmiotem wynalazku jest związek fosforanowy o wzorze ogólnym  $M_xA_{1-x}PO_4$ , gdzie M oznacza metal z grupy metali ziem przejściowych; A oznacza domieszkę metalu z grupy metali ziem rzadkich lub metali  
10 przejściowych lub ich mieszaniny; x oznacza liczbę w zakresie 0,01 do 1 charakteryzujący się tym, że związek ma postać niezagregowanych cząstek o średnim rozmiarze cząstek w zakresie 30-50 nm, o biokompatybilnej powierzchni i stabilności w roztworach wodnych i płynach ustrojowych.

Korzystnie, związek według wynalazku ma średni rozmiar niezagregowanych cząstek  
15 w zakresie 32-45 nm, korzystniej w zakresie 32-36 nm.

Korzystnie, związek według wynalazku ma wysoką stabilność w roztworach wodnych i płynach ustrojowych, o czym świadczy potencjał zeta cząstek związku fosforanowego, który wynosi od -44 do -46 mV, korzystnie -45,8 mV.

W korzystnym wariantcie związku według wynalazku metalem z grupy metali ziem przejściowych jest  
20 metal wybrany z grupy obejmującej Y, La, Cr, Cu, Mn, Fe oraz Ti, natomiast metalem ziem rzadkich jest metal wybrany z grupy obejmującej Nd, Eu, Tb. Korzystnie w związku według wynalazku M oznacza metal wybrany z grupy obejmującej Y, La ; A oznacza metal wybrany z grupy obejmującej Nd, Eu, Tb, Cr, V, Cu, Mn, Fe, Ti; zaś x oznacza liczbę w zakresie 0,9 do 1, korzystnie 0,98 do 1.

25 Cechą wyróżniającą fosforany metali według wynalazku jest ich biokompatybilność oraz nietoksyczność, przy zachowaniu wąskiej dystrybucji rozmiaru cząstek w zakresie 30-50 nm, średnim wymiarze cząstek wynoszącym 40 nm co zapewnia ujednoczenie rozmiaru nanocząstek i ich monodysersyjność w wodzie oraz innych nośnikach fizjologicznych. Z uwagi na domieszkowanie nanofosforanów według wynalazku jonami aktywnymi optycznie są one wydajnymi luminoforami, które potencjalnie można wykorzystać  
30 w technikach bio-obrazowania, hipertermii, leczeniu nowotworów, podczas wychwytu neutronów czy systemów ukierunkowanego dostarczania leków.

Kolejnym przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania związku fosforanowego o wzorze ogólnym  $M_xA_{1-x}PO_4$ , gdzie M oznacza metal z grupy metali ziem przejściowych; A oznacza domieszkę  
35 metalu z grupy metali ziem rzadkich lub metali przejściowych lub ich mieszaniny; x oznacza liczbę w zakresie 0,01 do 1 przy czym związek ma postać niezagregowanych cząstek o średnim rozmiarze cząstek w zakresie 30-50 nm, o biokompatybilnej powierzchni i stabilności w roztworach wodnych i płynach ustrojowych, sposób charakteryzuje się tym, że obejmuje następujące po sobie kolejno etapy, gdzie:

- 5 **w etapie a)** przygotowuje się osobno roztwory mocznika o stężeniu w zakresie od 2 do 5 mol na 1L wody demineralizowanej oraz roztwór soli metali ziem przejściowych i/lub metali rzadkich w wodzie destylowanej o stężeniu w zakresie od 5 do 10 mmol na 1L wody demineralizowanej;
- w etapie b)** w naczyniu reakcyjnym wyposażonym w mieszadło magnetyczne łączy się roztwory przygotowane w etapie a) i ogrzewa się mieszaninę reakcyjną w temperaturze od 75 do 95°C, przy ciągłym
- 10 mieszanii do czasu wystąpienia zmętnienia dotychczas klarownej mieszaniny, które oznacza wytrącanie się hydroksywęglanów;
- w etapie c)** odwirowuje się osad hydroksywęglanów z mieszaniny reakcyjnej przy parametrach 6000 rpm (obroty na minutę) przez 3 minuty, po czym czynność powtarza się trzykrotnie, każdorazowo przemywając odwirowany osad wodą demineralizowaną;
- 15 **w etapie d)** osad hydroksywęglanów metali przenosi się do szklanej zlewki i zawiesza się w 15 do 30 cm<sup>3</sup> wody demineralizowanej;
- w etapie e)** do mieszaniny reakcyjnej z etapu d) wkrapla się wodny roztwór kwasu nieorganicznego lub organicznego obniżając poziom pH mieszaniny do poziomu w zakresie od 3 do 5, przy czym proces obniżania pH prowadzi się w temperaturze pokojowej, przy ciągłym mieszanii, przez cały czas kontrolując
- 20 poziom pH mieszaniny (np. papierkiem lakmusowym lub inną znaną znawcom metodą), przy czym obniżanie pH należy prowadzić do momentu uzyskania opalizującego roztworu, co świadczy o otrzymaniu hydroksywęglanów metali na granicy ich rozpuszczalności; kontrolowane obniżanie pH wodnego roztworu hydroksywęglanów metali do odczynu kwaśnego, tak aby hydroksywęglany metali utrzymywać na granicy ich rozpuszczalności i ustalić równowagę między hydroksywęglanami metali, a jonami fosforanowymi.
- 25 W takich warunkach następuje powolne strącanie fosforanów metali co jest kluczowym etapem, który wpływa na wielkość uzyskiwanych cząstek (skala nanometryczna), gdyż czynniki te mają determinujący wpływ na kinetykę wzrostu nanocząstek  $M_x A_{1-x}PO_4$ , a przez to na ich końcowy rozmiar i kształt.
- W etapie f)** mieszaninę reakcyjną z ustalonym pH z etapu e) przenosi się ilościowo do naczynia reakcyjnego zaopatrzonego w rdzeń magnetyczny, po czym dodaje się wodny roztwór fosforanu o
- 30 stężeniu od 1 do 5 mmol na 30 cm<sup>3</sup> wody destylowanej i ogrzewa się naczynie reakcyjne w temperaturze od 150 do 200°C przez okres od 2 do 24 h, a po zakończeniu ogrzewania naczynie reakcyjne pozostawia się do samoistnego ochłodzenia do temperatury pokojowej, następnie z mieszaniny reakcyjnej odwirowuje się osad przemywając trzykrotnie wodą demineralizowaną po czym odwirowany osad pozostawia się w temperaturze otoczenia do wysuszenia.

35

W korzystnym wariantcie sposobu według wynalazku **w etapie a)** przygotowuje się roztwór mocznika o stężeniu w zakresie od 2 do 3 mol oraz roztwór soli metali ziem przejściowych i/lub metali rzadkich w wodzie destylowanej o stężeniu w zakresie od 9 do 10 mmol; **w etapie b)** ogrzewa się mieszaninę reakcyjną w temperaturze 85-90°C, korzystnie 90°C; **w etapie c)** odwirowuje się osad

5 hydroksywęglanów z mieszaniny reakcyjnej przy parametrach 6000 rpm przez 3 minuty, po czym czynność  
powtarza się trzykrotnie, każdorazowo przemywając odwirowany osad wodą demineralizowaną; **w etapie**  
**d)** osad hydroksywęglanów metali zawiesza się w 15 do 30 cm<sup>3</sup> wody demineralizowanej; **w etapie e)** do  
mieszaniny reakcyjnej z etapu d) wkrapla się wodny roztwór kwasu nieorganicznego lub organicznego  
wybrany z grupy obejmującej kwas azotowy, kwas solny, kwas octowy, obniżając poziom pH mieszaniny  
10 do poziomu w zakresie od 3 do 5, przy czym proces obniżania pH prowadzi się w temperaturze pokojowej,  
przy ciągłym mieszaniu, przez cały czas kontrolując poziom pH mieszaniny; **w etapie f)** mieszaninę  
reakcyjną z ustalonym pH z etapu e) przenosi się ilościowo do naczynia reakcyjnego (butelki teflonowej)  
zaopatrzonego w rdzeń magnetyczny, po czym dodaje się wodny roztwór fosforanu (wodorofosforanu  
15 amonu lub fosforanu sodu); o stężeniu od 1 do 5 mmol na 30 cm<sup>3</sup> wody destylowanej i ogrzewa się  
naczynie reakcyjne w temperaturze od 180 do 200°C przez okres od 2 h, a po zakończeniu ogrzewania  
naczynie reakcyjne pozostawia się do samoistnego ochłodzenia do temperatury pokojowej, następnie z  
mieszaniny reakcyjnej odwirowuje się osad przelewając mieszaninę reakcyjną do kolby wirówkowej i  
odwirowując w wirówce wysokoobrotowej najpierw przy parametrach 6000rpm przez czas 10 minut,  
następnie supernatant odwirowuje się ponownie przy obrotach 14000 rpm przez 20 min, przy czym  
20 uzyskany osad przemywa się wodą demineralizowaną powtarzając czynność trzykrotnie, po czym  
odwirowany osad pozostawia się w temperaturze otoczenia do wysuszenia. Opcjonalnie ostatnie  
przemywanie osadu można przeprowadzić przy użyciu acetonu, co przyspiesza schnięcie osadu.

W celu porównania parametrów uzyskiwanych cząstek związków fosforanowych uzyskiwanych  
25 sposobami według wynalazku z tymi dostępnymi w stanie techniki, twórcy wynalazku przeprowadzili  
syntezy według Chen'a i wsp.<sup>9</sup> [przykład 10] i Paulo C. de Sousa Filho i wsp.<sup>10</sup> [przykład 11].

Synteza kryształów  $Y(P_{0,5}V_{0,5})O_4$  domieszkowanego trójwartymi jonami europu oraz parą jonów iterb,  
erb wg Chena umożliwiła uzyskanie ziaren związku o wielkości 9 nm [dla strącania hydroksywęglanów przy  
pH=7,5] i 1 μm [dla strącania hydroksywęglanów przy pH=10]. Z kolei synteza wg Paulo C. de Sousa Filho  
30 pozwala na otrzymanie mieszanego materiału  $YPO_4/VO_4$ , gdzie produkt końcowy ma ziarna  
o wielkości około 1 μm w postaci zagregowanej.

Choć przedstawione metody syntezy pozwalają na otrzymanie fosforanów metali o wielkości w zakresie  
w skali nano oraz mikro, jednakże do ich otrzymania wykorzystuje się wysokie temperatury (powyżej 600°  
C), przez co ziarna związków po obróbce termicznej nie są stabilne w roztworach wodnych. Z tego też  
35 powodu sposób według wynalazku zapewnia innowacyjne podejście do syntezy nanocząstek fosforanów,  
umożliwiające otrzymanie związku fosforanowego o wąskim rozkładzie wielkości ziaren w zakresie od 32  
do 50 nm i średnim rozmiarze cząstek 40 nm, mieszczącym się w zakresie związków nanoskalowych.  
Dodatkowo, sposób według wynalazku pozwala na uzyskanie niezagregowanych nanocząstek związku  
fosforanowego bez konieczności użycia agresywnego środowiska reakcji, co jest szczególnie korzystne w

5 przypadku zastosowań biologicznych, zwłaszcza w kontekście stabilności nanocząstek w wodzie i roztworach fizjologicznych. Ponadto eliminacja agresywnych warunków syntezy nanocząstek związku fosforanowego, zwłaszcza długotrwałego grzania próbki w wysokiej temperaturze pozwala także znacząco obniżyć koszty syntezy.

10 Dodatkowo, dla próbek materiału uzyskanego sposobem według wynalazku (przykład 1) oraz sposobem z przykładu 11 (przykład odniesienia) zmierzono potencjał zeta, zawieszając każdą z próbek w wodzie demineralizowanej. Wyniki przedstawiono na fig.1 i 2, odpowiednio. Potencjał zeta, nazywany także potencjałem elektrokinetycznym jest potencjałem występującym na powierzchni ciała stałego (badanego materiału), które styka się z roztworem elektrolitu. Parametr ten wykorzystuje się do oceny stabilności cząstek w cieczy.

15 Potencjał zeta otrzymanych nanocząstek zmierzono za pomocą urządzenia Zeta Seizer Malvern. Badane były zawiesiny każdej z próbek w wodzie demineralizowanej (stężenie każdej próbki 1 ul/ml), po wcześniejszym poddaniu ich działaniu ultradźwięków przez 5 minut.

20 W przypadku próbki z przykładu 1 potencjał zeta wynosi  $-45,8$  mV, natomiast dla próbki z przykładu 11 potencjał zeta wynosi  $14,4$  mV, co oznacza, że cząsteczki materiału z próbki z przykładu 1 są stabilne w wodzie, tworząc stabilny koloid, podczas gdy cząsteczki materiału z próbki z przykładu 11 nie są stabilne w wodzie.

25 Dodatkowo, dla każdej z próbek przeprowadzono test stabilności, umieszczając badane roztwory we fiolkach i pozostawiając je na 3 tygodnie w temperaturze pokojowej.

30 Po 3 tygodniach przeprowadzono pomiar potencjału zeta dla próbki z przykładu 1, bez poddawania jej działaniu ultradźwięków. Pomiar potencjału zeta wynosił  $-45,8$  mV, a więc idealnie taki sam jak dla próbki sporządzonej w dniu 0. Oznacza to, że sposób według wynalazku pozwala na uzyskanie fosforanów, które tworzą wysoce stabilne układy, co jest szczególnie w zastosowaniach biologicznych.

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

fig.1 przedstawia potencjał zeta próbki z przykładu 1

fig. 2 przedstawia potencjał zeta próbki z przykładu 11

35 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

5 fig. 8 przedstawia diagram rozkładu cząstek dla próbki otrzymanej według przykładu 6

### Bibliografia

1. Guo, X. *et al.* LaPO<sub>4</sub>:Eu fluorescent nanorods, synthesis, characterization and spectroscopic studies on interaction with human serum albumin. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **198**, 248–256 (2018).  
10
2. Anu Mary Ealia, S. & Saravanakumar, M. P. A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **263**, 032019 (2017).
3. Riwotzki, K. & Haase, M. Wet-Chemical Synthesis of Doped Colloidal Nanoparticles: YVO<sub>4</sub>:Ln (Ln = Eu, Sm, Dy). *J. Phys. Chem. B* **102**, 10129–10135 (1998).
- 15 4. Zhang, L. *et al.* Nanoparticles in Medicine: Therapeutic Applications and Developments. *Clin. Pharmacol. Ther.* **83**, 761–769 (2008).
5. Haase, M., Riwotzki, K., Meyssamy, H. & Kornowski, A. Synthesis and properties of colloidal lanthanide-doped nanocrystals. *J. Alloys Compd.* **303**, 191–197 (2000).
6. de Oliveira, R. S., de Brito, B. S., Kulesza, J., Alves-Jr, S. & Barros, B. S. Tunable photoluminescence of nanostructured LaPO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup> synthesized via a microwave-assisted ethylene glycol route. *Ceram. Int.* **43**, 8276–8283 (2017).  
20
7. Lin, S., Dong, X., Jia, R. & Yuan, Y. Controllable synthesis and luminescence property of LnPO<sub>4</sub> (Ln = La, Gd, Y) nanocrystals. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **21**, 38–44 (2010).
8. Gavrilović, T. *et al.* Particle size effects on the structure and emission of Eu<sup>3+</sup>:LaPO<sub>4</sub> and EuPO<sub>4</sub> phosphors. *J. Lumin.* **195**, 420–429 (2018).  
25
9. Zhang, J., Zhai, Z. & Chen, G. Hydrothermal synthesis of Y(V, P)O<sub>4</sub>:Ln<sup>3+</sup> (Ln=Eu, Yb, and Er) with shape- and size-controlled morphologies. *J. Alloys Compd.* **610**, 409–415 (2014).
10. de Sousa Filho, P. C., Larquet, E., Dragoë, D., Serra, O. A. & Gacoin, T. Lanthanoid-Doped Phosphate/Vanadate Mixed Hollow Particles as Ratiometric Luminescent Sensors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 1635–1644 (2017).  
30

Wynalazek przedstawiono bliżej w przykładach wykonania, które nie ograniczają jego zakresu.

### Przykład 1

35 Synteza nanocząstek YPO<sub>4</sub> o średnim rozmiarze 32 nm otrzymanych w pH równym 4, potencjał zeta cząstek związku fosforanowego wynosi -45,8 mV.

40 W szklanej zlewce umieszcza się 0,337 g C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>Y\*3H<sub>2</sub>O. Sól rozpuszcza się w 10 cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Następnie odważa się 24 g CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O i przenosi się do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne oraz dodaje się 190 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

5 trójrotnie wodą destylowaną po czym osad z przenosi się do szklanej zlewki z mieszadłem magnetycznym i osad zawiesza się w 25 cm<sup>3</sup> wody. Następnie do mieszaniny reakcyjnej wkrapla się 1M kwas octowy, jednocześnie kontrolując pH papierkiem lakmusowym przez cały czas dodawania kwasu octowego, aż do ustalenia się pH mieszaniny na poziomie 4. Następnie mieszaninę przenosi się do butelki teflonowej i umieszcza się na mieszadle magnetycznym. W szklanej zlewce odważa 0,1321 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> i rozpuszcza

10 w 5 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O, potem całość energicznie dodaje się do butelki teflonowej z mieszaniną hydroksywęglanów i pozostawia na około 5 min. Po tym czasie butelkę umieszcza się w reaktorze metalowym i pozostawia w piecu na 2h w temperaturze 200°C. Potem, otrzymany osad przemywa się dwa razy wodą demineralizowaną i trzeci raz acetonem, a następnie pozostawia się osad do wyschnięcia.

### 15 **Przykład 2**

Synteza nanocząstek La<sub>0,98</sub>Eu<sub>0,01</sub>Tb<sub>0,01</sub>PO<sub>4</sub> o średnim rozmiarze 36 nm otrzymanych w pH równym 3.

W szklanej zlewce umieszcza się 0,3097 g C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>La\*3H<sub>2</sub>O, 0,00033 g C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>Eu\*3H<sub>2</sub>O oraz 0,00034 g C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>Tb\*3H<sub>2</sub>O. Sole rozpuszcza się w 10 cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Następnie odważa się 24 g CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O i przenosi do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i dodaje się 190 cm<sup>3</sup> wody

20 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 po czym osad z przenosi się do szklanej zlewki z mieszadłem magnetycznym i osad zawiesza się w 25 cm<sup>3</sup> wody. Następnie do

25 mieszaniny reakcyjnej wkrapla się 1M kwas octowy, jednocześnie kontrolując pH papierkiem lakmusowym przez cały czas dodawania kwasu octowego, aż do ustalenia się pH mieszaniny na poziomie 3. Następnie mieszaninę przenosi się do butelki teflonowej i umieszcza się na mieszadle magnetycznym. W szklanej zlewce odważa 0,6667 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> i rozpuszcza w 5 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O, potem całość energicznie dodaje się do butelki teflonowej z mieszaniną hydroksywęglanów i pozostawia na około 5 min.

30 Po tym czasie butelkę umieszcza się w reaktorze metalowym i pozostawia w piecu na 2h w temperaturze 200°C. Potem, otrzymany osad przemywa się dwa razy wodą demineralizowaną i trzeci raz acetonem, a następnie pozostawia się osad do wyschnięcia.

### **Przykład 3**

Synteza nanocząstek Y<sub>0,98</sub>Eu<sub>0,01</sub>Tb<sub>0,01</sub>PO<sub>4</sub> o średnim rozmiarze 50 nm otrzymanych w pH równym 5.

35 W szklanej zlewce umieszcza się 0,327 g C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>Y\*3H<sub>2</sub>O, 0,00033 g C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>Eu\*3H<sub>2</sub>O oraz 0,00067 g C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>Tb\*3H<sub>2</sub>O. Sole rozpuszcza się w 10 cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Następnie odważa się 24 g CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O i przenosi do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i dodaje się 190 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 po czym osad z przenosi się do szklanej zlewki z mieszadłem magnetycznym i osad zawiesza się w 25 cm<sup>3</sup> wody. Następnie do

40 mieszaniny reakcyjnej wkrapla się 1M kwas octowy, jednocześnie kontrolując pH papierkiem lakmusowym przez cały czas dodawania kwasu octowego, aż do ustalenia się pH mieszaniny na poziomie 5. Następnie mieszaninę przenosi się do butelki teflonowej i umieszcza się na mieszadle magnetycznym. W szklanej zlewce odważa 0,1321 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> i rozpuszcza w 5 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O, potem całość energicznie dodaje się do butelki teflonowej z mieszaniną hydroksywęglanów i pozostawia na około 5 min.

45 Po tym czasie butelkę umieszcza się w reaktorze metalowym i pozostawia w piecu na 2h w temperaturze

- 5 200°C. Potem, otrzymany osad przemywa się trzy razy wodą demineralizowaną, a następnie pozostawia się osad do wyschnięcia.

#### Przykład 4

- 10 Synteza nanocząstek  $Y_{0,98}Nd_{0,01}Cr_{0,01}PO_4$  o średnim rozmiarze 50 nm otrzymanych po dwunastogodzinnej reakcji w pH=4. Potencjał zeta cząstek związku fosforanowego wynosi w zakresie -44 mV.

- 15 W szklanej zlewce umieszcza się 0,337 g  $C_6H_9O_6Y \cdot 3H_2O$ , 0,00060 g  $C_8H_{16}Cr_2O_{10}$  oraz 0,00003 g  $C_6H_9O_6Nd \cdot 3H_2O$ . Sole rozpuszcza się w 10 cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Następnie odważa się 24 g  $CH_4N_2O$  i przenosi do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i dodaje się 190 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 po czym osad z przenosi się do szklanej zlewki z mieszadłem magnetycznym i osad zawiesza się w 25 cm<sup>3</sup> wody. Następnie do 20 mieszaniny reakcyjnej wkrapla się 1M kwas octowy, jednocześnie kontrolując pH papierkiem lakmusowym przez cały czas dodawania kwasu octowego, aż do ustalenia się pH mieszaniny na poziomie 4. Następnie mieszaninę przenosi się do butelki teflonowej i umieszcza się na mieszadle magnetycznym. W szklanej zlewce odważa 0,1321 g  $(NH_4)_2HPO_4$  i rozpuszcza w 5 cm<sup>3</sup>  $H_2O$ , potem całość energicznie dodaje się do butelki teflonowej z mieszaniną hydroksywęglanów i pozostawia na około 5 min. 25 Po tym czasie butelkę umieszcza się w reaktorze metalowym i pozostawia w piecu na 12h w temperaturze 200°C. Potem, otrzymany osad przemywa się dwa razy wodą demineralizowaną i trzeci raz acetonem, a następnie pozostawia się osad do wyschnięcia.

#### Przykład 5

- 30 Synteza nanocząstek  $La_{0,99}Nd_{0,1}PO_4$  o średnim rozmiarze 45 nm otrzymanych w pH równym 2.

- 35 W szklanej zlewce umieszcza się 0,4286 g  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  i 0,00044 g  $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ . Sole rozpuszcza się w 10 cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Następnie odważa się 24 g  $CH_4N_2O$  i przenosi do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i dodaje się 190 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 po czym osad z przenosi się do szklanej zlewki z mieszadłem magnetycznym i osad zawiesza się w 25 cm<sup>3</sup> wody. Następnie do mieszaniny reakcyjnej wkrapla się 1M kwas azotowy, jednocześnie kontrolując pH papierkiem lakmusowym przez cały czas 40 dodawania kwasu azotowego, aż do ustalenia się pH mieszaniny na poziomie 2. Następnie mieszaninę przenosi się do butelki teflonowej i umieszcza się na mieszadle magnetycznym. W szklanej zlewce odważa 0,1321 g  $(NH_4)_2HPO_4$  i rozpuszcza w 5 cm<sup>3</sup>  $H_2O$ , potem całość energicznie dodaje się do butelki teflonowej z mieszaniną hydroksywęglanów i pozostawia na około 5 min. Po tym czasie butelkę umieszcza się w reaktorze metalowym i pozostawia w piecu na 2h w temperaturze 200°C. Potem, otrzymany osad 45 przemywa się dwa razy wodą demineralizowaną i trzeci raz acetonem, a następnie pozostawia się osad do wyschnięcia.

## 5 Przykład 6

Synteza nanocząstek  $\text{La}_{0,99}\text{Nd}_{0,1}\text{PO}_4$  otrzymanych w reakcji 10 mmol azotanów metali w 3 M roztworze mocznika, o średnim rozmiarze ziaren 42 nm.

W szklanej zlewce umieszcza się 4,286 g  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  i 0,0044 g  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Sole rozpuszcza się w 100  $\text{cm}^3$  wody destylowanej. Następnie odważa się 24 g  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  i przenosi do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i dodaje się 900  $\text{cm}^3$  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°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 po czym osad z przenosi się do szklanej zlewki z mieszadłem magnetycznym i osad zawiesza się w 25  $\text{cm}^3$  wody. Następnie do mieszaniny reakcyjnej wkrapla się 1M kwas octowy, jednocześnie kontrolując pH papierkiem lakmusowym przez cały czas dodawania kwasu octowego, aż do ustalenia się pH mieszaniny na poziomie 4. Następnie mieszaninę przenosi się do butelki teflonowej i umieszcza się na mieszadle magnetycznym. W szklanej zlewce odważa 0,1321 g  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  i rozpuszcza w 5  $\text{cm}^3$   $\text{H}_2\text{O}$ , potem całość energicznie dodaje się do butelki teflonowej z mieszaniną hydroksywęglanów i pozostawia na około 5 min. Po tym czasie butelkę umieszcza się w reaktorze metalowym i pozostawia w piecu na 2h w temperaturze 200°C. Potem, otrzymany osad przemywa się dwa razy wodą demineralizowaną i trzeci raz acetonem, a następnie pozostawia się osad do wyschnięcia.

## 25 Przykład 7

Synteza nanocząstek  $\text{La}_{0,99}\text{Nd}_{0,1}\text{PO}_4$  otrzymanych w temperaturze 180°C, o średnim rozmiarze ziaren 36 nm.

W szklanej zlewce umieszcza się 4,286 g  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  i 0,0044 g  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Sole rozpuszcza się w 100  $\text{cm}^3$  wody destylowanej. Następnie odważa się 24 g  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  i przenosi do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i dodaje się 900  $\text{cm}^3$  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°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 po czym osad z przenosi się do szklanej zlewki z mieszadłem magnetycznym i osad zawiesza się w 25  $\text{cm}^3$  wody. Następnie do mieszaniny reakcyjnej wkrapla się 1M kwas azotowy, jednocześnie kontrolując pH papierkiem lakmusowym przez cały czas dodawania kwasu azotowego, aż do ustalenia się pH mieszaniny na poziomie 4. Następnie mieszaninę przenosi się do butelki teflonowej i umieszcza się na mieszadle magnetycznym. W szklanej zlewce odważa 0,1321 g  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  i rozpuszcza w 5  $\text{cm}^3$   $\text{H}_2\text{O}$ , potem całość energicznie dodaje się do butelki teflonowej z mieszaniną hydroksywęglanów i pozostawia na około 5 min. Po tym czasie butelkę umieszcza się w reaktorze metalowym i pozostawia w piecu na 2h w temperaturze 180°C. Potem, otrzymany osad przemywa się trzy razy wodą demineralizowaną, a następnie pozostawia się osad do wyschnięcia.

## Przykład 8

45 Synteza nanocząstek  $\text{La}_{0,99}\text{Nd}_{0,1}\text{PO}_4$  w 15  $\text{cm}^3$   $\text{H}_2\text{O}$ , o średnim rozmiarze ziaren 40 nm.

5 W szklanej zlewce umieszcza się 0,4286 g  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  i 0,00044 g  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Sole rozpuszcza się w  $10 \text{ cm}^3$  wody destylowanej. Następnie odważa się 24 g  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  i przenosi do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i dodaje się  $190 \text{ cm}^3$  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  
10 zmętnienia dotychczas klarownej mieszaniny reakcyjnej syntezę zatrzymuje się. Powstały osad odwirowuje się i przemywa trójrotnie wodą destylowaną po czym osad z przenosi się do szklanej zlewki z mieszadłem magnetycznym i osad zawiesza się w  $15 \text{ cm}^3$  wody. Następnie do mieszaniny reakcyjnej wkrapla się 1M kwas azotowy, jednocześnie kontrolując pH papierkiem lakmusowym przez cały czas dodawania kwasu azotowego, aż do ustalenia się pH mieszaniny na poziomie 4. Następnie mieszaninę  
15 przenosi się do butelki teflonowej i umieszcza się na mieszadle magnetycznym. W szklanej zlewce odważa 0,1321 g  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  i rozpuszcza w  $5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ , potem całość energicznie dodaje się do butelki teflonowej z mieszaniną hydroksywęglanów i pozostawia na około 5 min. Po tym czasie butelkę umieszcza się w reaktorze metalowym i pozostawia w piecu na 2h w temperaturze  $180^\circ\text{C}$ . Potem, otrzymany osad przemywa się trzy razy wodą demineralizowaną, a następnie pozostawia się osad do wyschnięcia.

20

### Przykład 9

Synteza nanocząstek  $\text{La}_{0,99}\text{Nd}_{0,1}\text{PO}_4$ , w reakcji otrzymywania hydroksywęglanów metali w temperaturze  $75^\circ\text{C}$ , o średnim rozmiarze ziaren 40 nm.

W szklanej zlewce umieszcza się 0,4286 g  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  i 0,00044 g  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Sole rozpuszcza się w  $10 \text{ cm}^3$  wody destylowanej. Następnie odważa się 24 g  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  i przenosi do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i dodaje się  $190 \text{ cm}^3$  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  $75^\circ\text{C}$ . Po 4 minutach od pojawienia się pierwszego  
25 zmętnienia dotychczas klarownej mieszaniny reakcyjnej syntezę zatrzymuje się. Powstały osad odwirowuje się i przemywa trójrotnie wodą destylowaną po czym osad z przenosi się do szklanej zlewki z mieszadłem magnetycznym i osad zawiesza się w  $15 \text{ cm}^3$  wody. Następnie do mieszaniny reakcyjnej wkrapla się 1M kwas azotowy, jednocześnie kontrolując pH papierkiem lakmusowym przez cały czas dodawania kwasu azotowego, aż do ustalenia się pH mieszaniny na poziomie 4. Następnie mieszaninę  
30 przenosi się do butelki teflonowej i umieszcza się na mieszadle magnetycznym. W szklanej zlewce odważa 0,1321 g  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  i rozpuszcza w  $5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ , potem całość energicznie dodaje się do butelki teflonowej z mieszaniną hydroksywęglanów i pozostawia na około 5 min. Po tym czasie butelkę umieszcza się w reaktorze metalowym i pozostawia w piecu na 2h w temperaturze  $180^\circ\text{C}$ . Potem, otrzymany osad przemywa się trzy razy wodą demineralizowaną, a następnie pozostawia się osad do wyschnięcia.

### 40 Przykład 10-przykład odniesienia

Synteza  $\text{Y}(\text{P}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_4$  na podstawie metody z artykułu Chen'a i wsp.

W pierwszym etapie otrzymano azotany metali ziem rzadkich (RE), które następnie strącono w postaci hydroksywęglanów wykorzystując 1.67 M mocznika na 1 mmol RE w pH 4. Proces strącania prowadzono w  $90^\circ\text{C}$  przez 2h. W drugim etapie roztwór hydroksywęglanów doprowadzono do pH=7,5 lub 10  
45 utrzymując mieszaninę w  $70^\circ\text{C}$  przez 30 min. Następnie dodano diwodorofosforan amonu w stosunku molowym 1:1.

5 Po czym dla próbki strącanej w pH 7,5 mieszaninę reakcyjną umieszczono w autoklawie i ogrzewano w 200°C przez 12 h. Po odfiltrowaniu osadu otrzymano ziarna  $Y(P_{0,5},V_{0,5})O_4$  o wielkości cząstek 9 nm.

Natomiast dla próbki strącanej w pH 10 mieszaninę reakcyjną umieszczono w autoklawie i ogrzewano w 900°C przez 2 h. Po odfiltrowaniu osadu otrzymano ziarna  $Y(P_{0,5},V_{0,5})O_4$  o wielkości cząstek 1µm.

#### 10 **Przykład 11- przykład odniesienia**

Synteza  $YPO_4$  na podstawie metody z artykułu Paulo C. de Sousa Filho i wsp.

15 Twórcy wykorzystali jako prekursor hydroksywęglan itru, otrzymawszy go w reakcji azotanu itru i nadmiaru mocznika w temperaturze 95°C przez 3 h przy intensywnym mieszaniu. W celu otrzymania końcowego produktu do wodnej zawiesiny hydroksywęglanu itru dodano źródło jonów fosforanowych i wanadanowych (po 6h od dodania jonów fosforanowych). Stosunek molowy hydroksywęglanu itru do anionów  $PO_4$  wynosił 2:1. Mieszaninę reakcyjną utrzymywano przy ciągłym mieszaniu przez 30 min w 70°C, następnie przeniesiono zawiesinę do autoklawu prowadząc reakcję w 200°C przez 12 h (6h w obecności jonów fosforanowych i kolejne 6 h w obecności jonów fosforanowych i wanadanowych). Po tym czasie po przemyciu i wysuszeniu otrzymano końcowy produkt o zagregowanych w dużym stopniu  
20 ziaren o wielkości około 1 µm. Zmierzony potencjał Zeta dla próbki wynosi 14,4 mV.