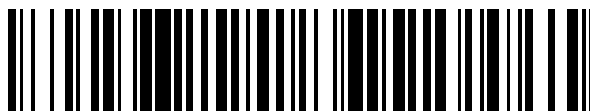


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 729 610**

51 Int. Cl.:

B01J 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.11.2015 PCT/EP2015/076718**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.05.2016 WO16079069**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.11.2015 E 15797965 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2019 EP 3221042**

54 Título: **Procedimiento de preparación de una solución coloidal de nanopartículas de un óxido mixto de vanadio y europio o de un óxido mixto de vanadio, europio e itrio**

30 Prioridad:

17.11.2014 FR 1461067

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

05.11.2019

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (50.0%)
25, Rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D"
75015 Paris, FR y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (50.0%)**

72 Inventor/es:

**AMBARD, CHRYSTEL;
DUEE, NATACHA;
VALLE, KARINE;
PORTEHAULT, DAVID y
SANCHEZ, CLÉMENT**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 729 610 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de una solución coloidal de nanopartículas de un óxido mixto de vanadio y europio o de un óxido mixto de vanadio, europio e itrio

5 **Campo técnico**

10 La invención se refiere al campo de la detección de moléculas diana y, en particular, a peróxidos tales como peróxido de hidrógeno, mediante sensores ópticos basados en las propiedades de fluorescencia de un material sensible.

15 Más específicamente, la invención se refiere a un procedimiento de preparación por vía sol-gel de una solución coloidal o "sol" de nanopartículas de un óxido mixto de vanadio y europio o de un óxido mixto de vanadio, europio e itrio, que, además de ser simple, rápido y muy reproducible, permite obtener nanopartículas con propiedades mejoradas, en concreto en términos de fotoestabilidad (es decir, estabilidad bajo irradiación luminosa) y rendimiento cuántico de fluorescencia, en comparación con las que presentan las nanopartículas del mismo tipo propuestas hasta la fecha.

20 La invención también se refiere a un procedimiento de preparación de nanopartículas tales como se ha definido previamente.

25 Esta solución coloidal se puede utilizar, ya sea en forma de una película delgada, como material sensible en un sensor óptico de fluorescencia destinado a detectar la presencia de moléculas diana en un medio gaseoso o líquido, la invención también se refiere a un procedimiento que permite preparar una película delgada a partir de esta solución coloidal.

La invención es de particular interés en la detección de peróxidos y en concreto peróxido de hidrógeno.

30 El peróxido de hidrógeno es un compuesto a partir del cual es posible preparar a mano explosivos como triperóxido de triacetona (TATP) o triperóxido de hexametilendiamina (HM DT). También es un producto de descomposición de estos explosivos. Además, la invención encuentra una aplicación particular en la lucha contra el terrorismo.

35 Los peróxidos son, además, compuestos muy inestables que se descomponen fácilmente al liberar, para un cierto número de ellos, vapores inflamables, la invención también encuentra aplicación en la vigilancia, por motivos de seguridad, de instalaciones en las que se fabrican, almacenan y/o utilizan peróxidos o compuestos peroxidables, es decir, compuestos que, inicialmente, no son peróxidos pero que probablemente se conviertan al menos parcialmente en peróxidos debido a un fenómeno de autooxidación, también denominado peroxidación, así como en la vigilancia de la contaminación del aire.

40 **Estado de la técnica anterior**

45 Para la detección de peróxidos, y en concreto, peróxido de hidrógeno, en forma de vapores, se ha propuesto en la solicitud internacional PCT WO 2013/045646 (en adelante referencia [1]) el uso de películas delgadas obtenidas a partir de soluciones coloidales de nanopartículas de un óxido mixto de vanadio y europio o de un óxido mixto de vanadio, europio e itrio, como materiales sensibles en sensores ópticos de fluorescencia.

50 Estas soluciones coloidales se obtienen mediante un procedimiento sol-gel en el que se agrega una solución acuosa de ortovanadato de sodio a una solución acuosa de nitrato de europio o a una solución acuosa que comprende nitrato de europio y nitrato de itrio, y la mezcla resultante se agita durante 30 minutos a 60 °C. Luego se realiza una diálisis contra el agua para eliminar las soluciones coloidales, obteniendo así el exceso de iones presentes en estas soluciones.

55 En la referencia [1] se muestra que los sensores ópticos de fluorescencia que comprenden películas delgadas preparadas a partir de estas soluciones coloidales como materiales sensibles permiten detectar vapores de peróxido de hidrógeno con buena sensibilidad y buena especificidad frente a disolventes orgánicos como etanol, acetona y tolueno, y proporcionan una respuesta rápida y fiable. También se muestra que estos sensores tienen una buena resistencia al envejecimiento y sin que sea necesario tomar precauciones especiales para preservarlos.

60 Sin embargo, en la perspectiva de proporcionar sensores ópticos de fluorescencia para la detección de peróxidos que son incluso más eficientes que los descritos en la referencia [1], los inventores se han propuesto el objetivo de mejorar las propiedades de las nanopartículas de óxido mixto de vanadio y europio o de óxido mixto de vanadio, europio e itrio descritas en esta referencia y, en concreto, su fotoestabilidad, lo que permite brindar a los sensores una mayor durabilidad y su rendimiento cuántico de fluorescencia, ya que condiciona la intensidad de la fluorescencia emitida por los sensores y, por lo tanto, la eficacia de la detección de las moléculas diana.

65 También se fijaron el objetivo de que la mejora de las propiedades de dichas nanopartículas se pueda obtener al

mismo tiempo que se sintetiza estas nanopartículas mediante un procedimiento sol-gel, teniendo en cuenta numerosas ventajas que presenta este tipo de procedimiento, y que esta síntesis sea lo más reproducible posible.

Descripción de la invención

5 Estos objetos se logran mediante la invención que propone, en primer lugar, un procedimiento de preparación de una solución coloidal S2 de nanopartículas de un óxido mixto de fórmula $Y_xEu_{1-x}VO_4$ en la que x es tal que $0 \leq x < 1$, que comprende:

10 a) la formación de una solución coloidal S1 por reacción, en un medio acuoso o hidroalcohólico, de un precursor P1 de óxido de vanadio con un precursor P2 de óxido de europio si $x = 0$, o bien con un precursor P2 de óxido de europio y un precursor P3 de óxido de itrio si $x \neq 0$, obteniéndose la reacción por adición fraccionada de P2 o P2 y P3 a una solución que comprende P1, o por adición fraccionada de P1 a una solución que comprende P2 o P2 y P3, teniendo el medio un valor inicial de pH, denotado pH_i ; y

15 b) la maduración de la solución coloidal S1 formada en la etapa a), con lo que se obtiene la solución coloidal S2; y que se caracteriza por que:

1°) en la etapa a):

- 20 - bien pH_i es igual a un valor umbral de pH, denotado pH_s , previamente seleccionado y al menos igual a 8, en cuyo caso el pH del medio se mantiene a pH_i durante toda la duración de la etapa a);
- o pH_i es superior a pH_s y se reduce por adición de P2 o P2 y P3 a la solución que comprende P1, o por adición de P1 a la solución que comprende P2 o P2 y P3, o bien pH_i es inferior a pH_s y se aumenta por la adición de P2 o P2 y P3 a la solución que comprende P1, o por adición de P1 a la solución que comprende P2 o P2 y P3, en cuyo caso se permite que el pH del medio cambie hasta que alcanza pH_s , luego el pH del medio se mantiene a pH_s hasta el final de la etapa a);
- 25 - o pH_i es superior a pH_s y se aumenta o permanece inalterado por adición de P2 o P2 y P3 a la solución que comprende P1, o por adición de P1 a la solución que comprende P2 o P2 y P3, en cuyo caso el pH del medio desciende hasta que alcance pH_s , y luego el pH del medio se mantiene a pH_s hasta el final de la etapa a);
- 30 - o además pH_i es inferior a pH_s y desciende o permanece inalterado por adición de P2 o P2 y P3 a la solución que comprende P1, o por adición de P1 a la solución que comprende P2 o P2 y P3, en cuyo caso el pH del medio se aumenta hasta que alcanza pH_s , y luego el pH del medio se mantiene a pH_s hasta el final de la etapa a); y por que

35 2°) la etapa b) comprende el calentamiento de la solución coloidal S1 en un horno de microondas.

Así, de acuerdo con la invención, es por la combinación de una regulación del pH del medio en el que los precursores de óxidos metálicos reaccionan entre sí, y de una maduración por calentamiento por microondas de la solución coloidal S1 resultante de la reacción de estos precursores, que se obtienen las nanopartículas de un óxido mixto de fórmula $Y_xEu_{1-x}VO_4$ con propiedades mejoradas, en concreto en términos de fotoestabilidad y rendimiento cuántico de fluorescencia.

45 Cabe señalar que el uso de microondas en la preparación de nanopartículas de un óxido mixto de vanadio y europio ya se ha descrito en la literatura, por Vanetsev *et al.* (Doklady Chemistry 2011, 441(1), 325-329, en adelante referencia [2]), por una parte, y por Huong *et al.* (Journal of Rare Earths 2011, 29(12), 1137-1141, en adelante referencia [3]), por otra parte. El uso de microondas en la preparación de nanopartículas de un óxido de europio ya ha sido descrito por HU Jung *et al.* (Material Letters 2014, 140 20-22).

50 Sin embargo, aparte del hecho de que, en estas referencias, el tratamiento con microondas interviene en una solución coloidal que se ha sometido previamente a maduración (de 30 minutos a una temperatura no especificada en la referencia [2] y de 120 minutos a 80 °C en el referencia [3]) - que no es el caso en el procedimiento de acuerdo con la invención - resulta que sus autores no mencionan ninguna regulación del pH a la cual se lleva a cabo la reacción de los precursores de óxidos, al igual que no proporcionan información alguna sobre los posibles efectos de un tratamiento con microondas sobre la fotoestabilidad y el rendimiento cuántico de fluorescencia de las nanopartículas obtenidas.

En lo que precede y en lo que sigue:

- 60 - el término "nanopartículas" designa partículas cuyas tres dimensiones se encuentran en la escala nanométrica, es decir, están comprendidas entre 1 nm y 100 nm;
- el término "acuoso(a)" caracteriza un medio o una solución cuyo disolvente es agua;
- el término "alcohólico" caracteriza un medio o una solución cuyo disolvente es un alcohol o una mezcla de alcoholes miscibles en agua, normalmente metanol, etanol, *n*-propanol o isopropanol; mientras que
- 65 - el término "hidroalcohólico" caracteriza un medio o una solución cuyo disolvente es una mezcla de agua y de uno o más alcoholes miscibles en agua, normalmente metanol, etanol, *n*-propanol o isopropanol.

Además, en lo que precede y en lo que sigue, los términos "solución coloidal" y "sol" son equivalentes y perfectamente intercambiables.

5 Las expresiones "de ... a ...", "que va de ... a ..." y "comprendido(a) entre ... y ..." también son equivalentes y significan que están incluidos los límites.

De acuerdo con la invención, los precursores de óxidos metálicos utilizados en la etapa a) pueden ser:

- 10 - sales tales como ortovanadato de sodio o metavanadato de sodio para el precursor P1, nitrato de europio, cloruro de europio, fluoruro de europio, sulfato de europio, acetato de europio, oxalato de europio o un carbonato de europio para el precursor P2, y nitrato de itrio, cloruro de itrio, fluoruro de itrio, sulfato de itrio, acetato de itrio, oxalato de itrio o un carbonato de itrio para el precursor P3;
- 15 - compuestos organometálicos, es decir, compuestos que comprenden al menos un enlace covalente entre un átomo de carbono y un átomo metálico, tales como alcóxidos metálicos del tipo etóxido, isopropóxido o *n*-butóxido de europio para el precursor P2, y etóxido, isopropóxido o *n*-butóxido para el precursor P3; o incluso
- 20 - compuestos metalorgánicos, es decir, compuestos que comprenden iones metálicos coordinados con ligandos orgánicos, tales como los conocidos por el acrónimo MOFs (de "Metal-Organic Frameworks"); los MOF a base de europio o itrio se describen en particular por Chen y Ma en Reviews in Inorganic Chemistry 2012, 32(2-4), 81-100, en adelante referencia [4], a la que puede referirse el lector para mayor información sobre este tipo de compuestos.

En el contexto de la invención, los precursores de óxidos metálicos utilizados en la etapa a) son preferentemente sales que se utilizan ventajosamente en forma de soluciones que se añaden entre sí, estas soluciones pueden ser independientemente entre sí acuosas, alcohólicas o hidroalcohólicas con la condición, sin embargo, de que el medio en el que reaccionan estos precursores sea un medio acuoso o hidroalcohólico. A este respecto, se observará que, cuando el medio es hidroalcohólico, preferentemente tiene un contenido volumétrico de alcohol(es) que no excede del 80 %.

30 Entre las sales mencionadas anteriormente, se prefiere más particularmente utilizar un ortovanadato de sodio como un precursor P1, un nitrato de europio como precursor P2 y un nitrato de itrio como precursor P3.

Además, la etapa a) se lleva a cabo preferentemente a una temperatura que va de 5 °C a 95 °C y más preferentemente a 60 °C a presión atmosférica.

35 En cuanto al pH umbral, pH_s , está preferentemente comprendido entre 8,5 y 10 y, más preferentemente, entre 8,8 y 9,2.

40 El mantenimiento del pH del medio a pH_s se puede llevar a cabo mediante la adición a este medio de cualquier base orgánica o inorgánica, tal como hidróxido de tetrametilamonio o hidróxido de sodio, en el caso de que la adición de P2 o de P2 y P3 a la solución que comprende P1 o la adición de P1 a la solución de P2 o P2 y P3 tenga el efecto de disminuir el pH_i , o, por el contrario, mediante la adición a dicho medio de cualquier ácido orgánico o inorgánico, tal como ácido clorhídrico o ácido acético, en el caso de que la adición de P2 o P2 y P3 a la solución que comprende P1 o la adición de P1 a la solución de P2 o P2 y P3 tenga el efecto de aumentar el pH_i .

45 Un dispersante tal como un dispersante iónico de tipo citrato o silicato de sodio, o un dispersante polimérico, que puede ser catiónico, aniónico o no iónico, en función del valor seleccionado para pH_s , tal como polivinilpirrolidona, poliacrilato de tipo poliacrilato de sodio, o un poliol del tipo Pluronic™ F-127, puede estar presente opcionalmente en el medio a fin de limitar el crecimiento de las nanopartículas y/o para facilitar su dispersión.

50 De una manera preferida:

- la reacción entre los precursores de óxidos metálicos se obtiene mediante la adición fraccionada de una solución que comprende P2 o P2 y P3 a una solución que comprende P1;
- pH_i es superior a pH_s ; y
- 55 - la adición de la solución que comprende P2 o P2 y P3 a la solución que comprende P1 tiene el efecto de disminuir el pH_i , de modo que se permite que el pH del medio caiga hasta que alcance pH_s , y luego se mantiene el pH del medio a pH_s hasta el final de la etapa a).

60 Esto se lleva a cabo, por ejemplo, introduciendo, en un reactor, una solución acuosa que comprende P1, por ejemplo, un ortovanadato de sodio, con un pH de preferentemente comprendido entre 12,3 y 13. Luego, se añade a esta solución, por ejemplo gota a gota, una solución acuosa que comprende P2, por ejemplo, un nitrato de europio, o una solución acuosa que comprende P2 y P3, por ejemplo, un nitrato de europio y un nitrato de itrio mientras se mide continuamente el pH del medio presente en el reactor por medio de un aparato de titulación de pH métrico.

65 Esta adición está acompañada por una caída del pH del medio presente en el reactor (el valor inicial de pH, pH_i , de este medio correspondiente al valor de pH que presenta la solución acuosa del precursor P1 antes de que se le

añada la solución que comprende P2 o P2 y P3), este pH se deja caer hasta que alcanza el valor umbral de pH, pH_s , que se ha seleccionado previamente y que, por ejemplo, está comprendido entre 8,8 y 9,2. Una vez que se alcanza el pH_s , el pH del medio presente en el reactor se mantiene luego agregando cantidades apropiadas de una base a pH_s hasta que toda la solución acuosa que comprende P2 o P2 y P3 se haya introducido en el reactor.

5 De acuerdo con la invención, la etapa b) se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de 100 °C a 300 °C y, más preferentemente, de 150 °C a 200 °C, y bajo una presión que va de 1 bar a 85 bar y, más preferentemente, de 4,7 bar a 15,5 bar, en cuyo caso su duración está ventajosamente comprendida entre 1 minuto y 60 minutos y, más preferentemente, entre 10 minutos y 20 minutos.

10 Preferentemente, el procedimiento comprende además una purificación de la solución coloidal S2 (es decir, la eliminación de todos los iones y el exceso de moléculas presentes en esta solución), que se lleva a cabo ventajosamente por diálisis, por medio de una membrana semipermeable.

15 Dependiendo del uso al que se destine la solución coloidal S2, la purificación también puede servir para reemplazar la totalidad o parte del disolvente de esta solución con otro solvente.

20 De este modo, especialmente en el caso de que la solución coloidal S2 sea una solución acuosa, la purificación puede servir para reemplazar la totalidad o parte del agua de esta solución con un disolvente orgánico, que puede, por ejemplo, seleccionarse entre alcoholes, tales como metanol, etanol, *n*-propanol o isopropanol, acetonitrilo, tetrahidrofurano (THF), tolueno y mezclas de los mismos.

25 Alternativamente, la purificación de la solución coloidal S2 y el reemplazo de la totalidad o parte del disolvente de esta solución se pueden llevar a cabo sucesivamente, en cuyo caso la purificación de la solución coloidal S2 se puede realizar, por ejemplo, mediante diálisis contra el agua, mientras que el reemplazo de la totalidad o parte del disolvente puede llevarse a cabo, por ejemplo, por otra diálisis contra el solvente de reemplazo o por la concentración de la solución coloidal S2 seguida de una dilución del concentrado obtenido por el disolvente de reemplazo.

30 El procedimiento puede comprender además, si es necesario, un ajuste del contenido de nanopartículas de la solución coloidal S2, ya sea por dilución o por evaporación de una parte del disolvente presente en esta solución.

35 En todos los casos, se obtiene una solución coloidal estable de nanopartículas de un óxido mixto de fórmula $\text{Y}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$, cuyas dimensiones están normalmente comprendidas entre 2 nm y 50 nm.

Preferentemente, las nanopartículas son nanopartículas de un óxido mixto de fórmula $\text{Y}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$, en la que x es igual o inferior a 0,5 y, más particularmente, nanopartículas de VO_4Eu (en cuyo caso x es igual a 0) o de $\text{Y}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{VO}_4$ (en cuyo caso x es 0,5).

40 La invención también tiene por objeto un procedimiento de preparación de nanopartículas de un óxido mixto de fórmula $\text{Y}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$, en la que x es tal que $0 \leq x < 1$, que comprende la separación de las nanopartículas de una solución coloidal S2 que se obtiene por el procedimiento descrito anteriormente, el solvente de esta solución coloidal. Esta separación se puede llevar a cabo mediante cualquier procedimiento de separación de nano-objetos suspendidos en un disolvente de este disolvente, tal como nanofiltración, evaporación del disolvente, etc.

45 Como se ha indicado anteriormente, la solución coloidal S2, de acuerdo con se obtiene mediante el procedimiento que se acaba de describir, se puede utilizar, ya sea en forma de una película delgada, como un material sensible en un sensor óptico de fluorescencia destinado a detectar la presencia de moléculas diana en un medio gaseoso o líquido.

50 Asimismo, la invención también tiene por objeto un procedimiento de preparación de una película delgada de nanopartículas de un óxido mixto de fórmula $\text{Y}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$, en la que x es tal que $0 \leq x < 1$, que comprende:

- 55 - a deposición sobre un sustrato de al menos una capa de una solución coloidal S2 de acuerdo con se obtiene por el procedimiento descrito anteriormente, teniendo esta solución preferentemente un contenido másico de nanopartículas que varía de 0,1 % a 10 % y, más preferentemente, del 2 % al 4 %; y
- el secado de esta(s) capa(s).

60 La deposición de la(s) capa(s) de la solución coloidal S2 sobre el sustrato se puede lograr mediante una cualquiera de las técnicas utilizadas convencionalmente para depositar un sol sobre un sustrato como, por ejemplo, pulverización (o "*spray-coating*" en inglés), recubrimiento por centrifugado (o "*spin-coating*" en inglés), deposición de gotas (o "*drop-coating*" en inglés), recubrimiento por inmersión (o "*dip-coating*" en inglés), recubrimiento laminar (o "*meniscus-coating*" en inglés), recubrimiento por rodillos (o "*roll-to-roll process*" en inglés), recubrimiento de pintura (o "*painting-coating*" en inglés), dispersión (o "*soak-coating*" en inglés), inyección de tinta (o "*inkjet printing*" en inglés), o el colada por goteo (o "*drop casting*" en inglés).

65

Entre estas técnicas, se prefieren el recubrimiento por inmersión y el recubrimiento por centrifugado ya que permiten obtener películas delgadas de espesor homogéneo.

5 Cualquiera que sea la técnica de deposición utilizada, el secado de la(s) capa(s) de la solución coloidal S2 depositada(s) sobre el sustrato se puede realizar de forma natural al aire libre o puede facilitarse, por ejemplo, mediante la aplicación de un flujo gaseoso, por calentamiento térmico o radiativo, o por medios mecánicos tales como la rotación del sustrato como en una deposición por recubrimiento por centrifugado.

10 La película delgada así obtenida presenta preferentemente un espesor de 2 nm a 10 μm y, más preferentemente, de 2 nm a 1 μm .

15 Una solución coloidal S2 o una película delgada, tal como se obtiene como se describe anteriormente, se puede utilizar como un material sensible en un sensor óptico de fluorescencia destinado a detectar la presencia de al menos una molécula diana en un medio gaseoso o líquido.

20 El uso de una solución coloidal S2 como material sensible en un sensor óptico de fluorescencia se puede llevar a cabo poniendo esta solución directamente en contacto con el medio gaseoso o líquido en el que es probable que se encuentre(n) molécula(s) diana que se busca detectar. Si este medio es un medio gaseoso, este contacto puede llevarse a cabo, por ejemplo, vaporizando la solución coloidal S2 en un dispositivo en el que circula el medio gaseoso, o colocando la solución coloidal S2 en un recipiente y burbujeando el medio gaseoso en esta solución. Si este medio es un medio líquido, el contacto puede realizarse, por ejemplo, mediante la adición directa del medio líquido en la solución coloidal. En todos los casos, la solución coloidal S2 presenta preferentemente un contenido másico de partículas de 0,001 % a 4 % y, más preferentemente, de 0,02 % a 0,03 %.

25 El uso de una película delgada como material sensible en un sensor óptico de fluorescencia se puede realizar como es bien conocido en el estado de la técnica.

30 A este respecto, se invita al lector a consultar Molecular Fluorescence: Principles and Applications de B. Valeur, publicado por Ed. WILEY VCH, Nueva York en 2002 [5], que describe el principio de funcionamiento de sensores ópticos de fluorescencia.

La(s) molécula(s) diana que puede(n) ser detectada(s) por el sensor es(son), preferentemente, peróxido(s).

35 A modo de ejemplos de peróxidos que pueden ser detectados por un sensor óptico de fluorescencia como se ha descrito anteriormente, se puede mencionar el peróxido de hidrógeno, hidroperóxidos, tales como, por ejemplo, el hidroperóxido de *t*-butilo, hidroperóxido de α -cumilo o hidroperóxido de 1-fenetilo, y peróxidos de cetonas como, por ejemplo, peróxido de metiletilcetona, peróxido de acetilacetona o peróxido de ciclohexanona, siendo particularmente preferente el peróxido de hidrógeno.

40 Además, la presencia de la(s) molécula(s) diana se detecta preferentemente en un medio gaseoso.

45 Además de proporcionar nanopartículas de fórmula $\text{Y}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$, cuya fotoestabilidad y rendimiento cuántico de fluorescencia son más elevados que los de las nanopartículas de la misma fórmula descritas en la referencia [1], lo que permite aumentar la durabilidad por una parte, y la eficacia de detección, por otra parte, sensores ópticos de fluorescencia que utilizan un sol o una película delgada constituida por estas nanopartículas como material sensible, la invención presenta las siguientes ventajas:

- una mejora en las características estructurales de las nanopartículas (mejor cristalinidad, reducción de defectos estructurales, etc.);
- 50 - una mejora en la estabilidad de la suspensión de nanopartículas y, en consecuencia, una mejora en la calidad de las películas delgadas obtenidas a partir de soles que comprenden estas nanopartículas (difusión más débil, mayor capacidad de absorción, mejor organización de las películas, superficie aumentada accesible a las moléculas diana, etc.);
- 55 - una mejora en la reproducibilidad de las características de las nanopartículas de una síntesis a otra y, en consecuencia, de las características de las soluciones coloidales que comprenden estas nanopartículas así como las de las películas delgadas obtenidas a partir de estas soluciones coloidales;
- un importante ahorro de tiempo en la síntesis de nanopartículas, el uso de un horno de microondas para realizar la etapa de maduración que permite, de hecho, acortar considerablemente el tiempo requerido para realizar esta maduración.

60 Otras características y ventajas de la invención resultarán evidentes tras la lectura de la siguiente descripción adicional.

65 Por supuesto, estos ejemplos se ofrecen solo como a modo de ilustraciones del objeto de la invención y no constituyen en modo alguno una limitación de este objeto.

Breve descripción de las figuras

Las figuras 1A y 1B corresponden a dos imágenes de nanopartículas de EuVO_4 de un sol preparado por el procedimiento de la invención, tomadas con un microscopio electrónico de transmisión, a magnitudes de 67.000 x y 265.000 x, respectivamente.

La figura 2 ilustra el espectro de emisión de fluorescencia de las nanopartículas EuVO_4 mostradas en las figuras 1A y 1B, bajo excitación a la longitud de onda de 270 nm.

La figura 3 ilustra la evolución en función del tiempo, expresada en minutos, de la intensidad de la fluorescencia, expresada en unidades arbitrarias, emitida a la longitud de onda de 617 nm bajo irradiación UV ($\lambda_{\text{excitación}}$: 270 nm) por tres películas delgadas de nanopartículas de $\text{Y}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{VO}_4$; en esta figura, la curva A corresponde a una película delgada obtenida a partir de un sol preparado por el procedimiento de la invención; la curva B corresponde a una película delgada obtenida a partir de un sol preparado por un procedimiento que no comprende una etapa de maduración por microondas, mientras que la curva C corresponde a una película delgada obtenida a partir de un sol preparado por un procedimiento análogo al descrito en la referencia [1].

La figura 4 ilustra la evolución del tiempo, expresado en minutos, de la intensidad de la fluorescencia, expresada en unidades arbitrarias, emitida a la longitud de onda de 617 nm por dos películas delgadas de nanopartículas EuVO_4 cuando estas películas están expuestas al aire ambiente y luego a los vapores de peróxido de hidrógeno, de una concentración de 1 ppm; en esta figura, la curva A corresponde a una película delgada obtenida a partir de un sol preparado por el procedimiento de la invención, mientras que la curva B corresponde a una película delgada obtenida a partir de un sol preparado por un procedimiento que no comprende una etapa de maduración por microondas.

La figura 5 ilustra la evolución del tiempo, expresado en minutos, de la intensidad de la fluorescencia, expresada en unidades arbitrarias, emitida a la longitud de onda de 617 nm por dos películas delgadas de nanopartículas de $\text{Y}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{VO}_4$ cuando estas películas se exponen al aire ambiente y luego a vapores de peróxido de hidrógeno, de una concentración de 1 ppm para una película delgada obtenida a partir de un sol preparado por el procedimiento de la invención (curva A) y de una concentración de 5 ppm para una película delgada obtenida a partir de un sol preparado por un procedimiento que no comprende una etapa de maduración por microondas (curva B).

Descripción detallada de los modos de realización particulares**EJEMPLO 1: Preparación de soles de nanopartículas de EuVO_4 , y de $\text{Y}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{VO}_4$** **1.1 - Preparación sin regulación del pH ni maduración en microondas**

En este ejemplo, se preparan dos soles acuosos, en lo sucesivo denominados "sol 1" y "sol 2", respectivamente, de nanopartículas de EuVO_4 en el caso del sol 1 y de nanopartículas de $\text{Y}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{VO}_4$ en el caso del sol 2, siguiendo un protocolo operativo similar al descrito en la referencia [1].

Para ello, se prepara en primer lugar las soluciones acuosas que contienen los óxidos precursores, a saber, una solución acuosa de ortovanadato de sodio (Na_3VO_4) que tiene un pH comprendido entre 12,3 y 13, una solución acuosa de nitrato de europio ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$) y, para el sol 2, una solución acuosa de nitrato de itrio ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3$).

Estas soluciones se obtienen respectivamente disolviendo Na_3VO_4 , $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en agua desionizada.

La solución de ortovanadato de sodio se introduce en un matraz de dos cuellos calentado a 60 °C, que contiene una barra magnética y se cubre con un refrigerante y un embudo de adición.

Para la preparación del sol 1, la solución de nitrato de europio se coloca en el embudo de adición y se agrega gota a gota a la solución de ortovanadato de sodio, con agitación magnética.

Para la preparación del sol 2, las soluciones de nitrato de europio y de nitrato de itrio se mezclan y la mezcla resultante se coloca en el embudo de adición y se agrega gota a gota a la solución de ortovanadato de sodio, también con agitación magnética.

En ambos casos, los contenidos del matraz se dejan madurar con agitación magnética durante 30 minutos a 60 °C.

De este modo, se forma un sol, cuya temperatura se lleva a temperatura ambiente y se somete a una operación de diálisis (por medio de una membrana semipermeable) contra agua desionizada durante 3 días, cambiando el agua dos veces al día para eliminar el exceso de iones presentes en este sol.

Los volúmenes y las concentraciones de las soluciones utilizadas son los siguientes:

- sol 1: 42,9 ml de solución de ortovanadato de sodio a 0,1 mol/l y 57,1 ml de solución de nitrato de europio a 0,1 mol/l;

- sol 2: 42,9 ml de solución de ortovanadato de sodio a 0,1 mol/l, 28,6 ml de solución de nitrato de europio a 0,1 mol/l y 28,6 ml de solución de nitrato de itrio a 0,1 mol/l.

Los soles 1 y 2 así obtenidos presentan un contenido másico de nanopartículas de 1 a 2,3 %.

5

1.2 - Preparación con regulación del pH pero sin maduración por microondas

En este ejemplo, se preparan dos soles acuosos, en lo sucesivo denominados "sol 3" y "sol 4", respectivamente, de nanopartículas de EuVO_4 en el caso de sol 3 y de nanopartículas de $\text{Y}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{VO}_4$ en el caso de sol 4.

10

Para ello, se procede como en el punto 1.1 anterior para la preparación del sol 1 y 2, con la diferencia de que la solución de ortovanadato de sodio se introduce en un matraz de tres cuellos que, además de ser recubierto con un refrigerante y un embudo de adición, se conecta (a través del tercer cuello) a un aparato de titulación de pH métrico, conectado a un vaso de precipitados que contiene hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH), que permite medir el pH del contenido del matraz durante toda la operación de adición de la solución de nitrato de europio (en el caso de la preparación del sol 3) o de la mezcla de soluciones de nitrato de europio y nitrato de itrio (en el caso de la preparación del sol 4) y agregar al contenido del matraz la cantidad de TMAOH estrictamente necesaria para devolver el pH del contenido del matraz a un valor umbral de pH, pH_s , previamente seleccionado tan pronto como este pH caiga por debajo de este valor umbral.

15

20

De hecho, la adición gota a gota de la solución de nitrato de europio o la mezcla de soluciones de nitrato de europio y nitrato de itrio a la solución de ortovanadato de sodio se acompaña de una caída en el pH del contenidos del matraz (el valor inicial de pH, pH_i , de este contenido correspondiente al pH de la solución de ortovanadato de sodio y, por lo tanto, entre 12,3 y 13) se permite que ocurra hasta que este pH alcanza pH_s , que es igual a 9 en el presente ejemplo, y el pH del contenidos del matraz se mantiene a este valor, mediante la adición de TMAOH, hasta el final de dicha operación de adición.

25

Los soles 3 y 4 así obtenidos presentan un contenido másico de nanopartículas de 1 a 2,3 %.

30

1-3 - Preparación mediante el procedimiento de la invención (regulación del pH + maduración en microondas)

En este ejemplo, se preparan dos soles acuosos, en lo sucesivo denominados "sol 5" y "sol 6", respectivamente, de nanopartículas de EuVO_4 en el caso de sol 5 y nanopartículas de $\text{Y}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{VO}_4$ en el caso de sol 6, procediendo como se describe en el punto 1.2 anterior para la preparación de los soles 3 y 4, con la diferencia de que al final de la operación de adición de la solución de nitrato de europio (en el caso de la preparación 5) o la mezcla de las soluciones de nitrato de europio y nitrato de itrio (en el caso de la preparación del sol 6), el contenido del matraz madura durante 15 minutos en un horno de microondas. (Anton Parr GmbH - Synthos 3000 multimodo) a 150 °C bajo una presión de aproximadamente 4,7 bar y con agitación magnética.

35

40

Los soles 5 y 6 así obtenidos presentan un contenido másico de nanopartículas de 1 a 2,3 %.

La naturaleza de las nanopartículas y las condiciones de preparación de los soles 1 a 6 se resumen en la siguiente tabla:

Sol	Nanopartículas	Regulación del pH	Maduración en microondas
1	EuVO_4	-	-
2	$\text{Y}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{VO}_4$	-	-
3	EuVO_4	+	-
4	$\text{Y}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{VO}_4$	+	-
5	EuVO_4	+	+
6	$\text{Y}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{VO}_4$	+	+

45

A modo de ejemplo, la microestructura, vista bajo un microscopio electrónico de transmisión, de las nanopartículas de EuVO_4 presentes en el sol 5 se muestra en las figuras 1A y 1B, mientras que el espectro de emisión de fluorescencia de estas nanopartículas, en excitación en la longitud de onda de 270 nm, se muestra en la figura 2.

50

Este espectro pone en relieve un pico de emisión de fluorescencia a 617 nm, que es común a todas las partículas de $\text{Y}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ en los que x es inferior a 1.

EJEMPLO 2: Preparación de películas delgadas de nanopartículas de EuVO_4 y $\text{Y}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{VO}_4$

55

En este ejemplo, las películas delgadas se preparan a partir de soles 1 a 6 en portaobjetos de vidrio.

Para ello, es preferible reemplazar una parte del agua presente en estos soles con un disolvente orgánico, preferentemente un disolvente volátil.

En el caso presente, el agua de los soles se reemplaza parcialmente con etanol mediante diálisis de los soles contra este disolvente durante 24 horas.

5 Las películas delgadas se forman luego por recubrimiento por inmersión (velocidad: 15 cm/min) de los portaobjetos de vidrio en los soles a base de hidroetanol así obtenidos, seguido de un secado al aire libre durante 3 minutos para eliminar el agua y el etanol de la capa de sol que se forma en los portaobjetos de vidrio.

EJEMPLO 3: Fotostabilidad de nanopartículas de $Y_{0,5}Eu_{0,5}VO_4$ bajo irradiación UV

10 La evolución en función del tiempo de la intensidad de la fluorescencia emitida a la longitud de onda de 617 nm por las películas delgadas preparadas a partir de los soles 4 y 6 bajo irradiación UV (λ excitación: 270 nm) se mide por medio de un espectrofluorímetro (Horiba Jobin Yvon - Fluoromax™ -P) que se utiliza en modo cinético.

15 Los resultados obtenidos se ilustran en la figura 3, en la que la curva A corresponde a la película delgada preparada a partir del sol 6, la curva B corresponde a la película delgada preparada a partir del sol 4 y la curva C corresponde a la película delgada preparada a partir de sol 2.

20 Como se muestra en esta figura, la intensidad de la fluorescencia emitida por la película delgada preparada a partir del sol 4 cae aproximadamente un 16 % durante un periodo de 30 minutos, mientras que la intensidad de la fluorescencia emitida por la película delgada preparada a partir del sol 6 permanece constante durante este mismo periodo.

25 La fotoestabilidad de las nanopartículas sintetizadas como se describe en el punto 1.3 del ejemplo 1 anterior es, por lo tanto, mucho mejor que la de las nanopartículas sintetizadas como se describe en el punto 1.2 de este mismo ejemplo y esto se debe a la maduración en microondas.

30 La contribución de la regulación del pH durante la síntesis de las nanopartículas también es importante ya que la intensidad de la fluorescencia emitida por la película delgada preparada a partir del sol 2 cae un 75 % en las mismas condiciones experimentales.

35 Así, es la combinación entre la regulación del pH y la maduración en microondas lo que permite conferir a las nanopartículas una notable fotoestabilidad.

EJEMPLO 4: Detección de vapor de peróxido de hidrógeno por fluorescencia

40 En este ejemplo, se analiza la capacidad de las películas delgadas preparadas a partir de los soles 3 y 5 de detección del vapor de peróxido de hidrógeno mediante fluorescencia utilizando un espectrofluorómetro (Horiba Jobin Yvon - Fluoromax™ -P) que se utiliza en modo cinético.

45 Para ello, se colocan los portaobjetos de vidrio, cuyas dos caras están recubiertas por estas películas delgadas, en el portamuestras del espectrofluorímetro. La medición cinética se inicia exponiendo las películas delgadas al aire ambiente durante 30 minutos para establecer una línea de base, y luego las películas delgadas se exponen a los vapores de peróxido de hidrógeno (que se introducen directamente en la celda de medición del espectrofluorímetro), a una concentración de 1 ppm, durante 10 minutos mientras continúa la medición de la cinética.

50 La longitud de onda de excitación de la fluorescencia utilizada es de 270 nm, mientras que la longitud de onda de medición es de 617 nm.

55 Como se muestra en la figura 4, que representa la evolución a lo largo del tiempo (en minutos) de la intensidad de la fluorescencia (en unidades arbitrarias) emitida por cada una de las películas delgadas probadas, la interacción entre las nanopartículas de $EuVO_4$ y el peróxido de hidrógeno causa una disminución significativa en la intensidad de la fluorescencia emitida por estas películas, pero esta disminución es más marcada para la película delgada preparada a partir del sol 5 (curva A) que para la película delgada preparada a partir del sol 3 (curva B).

60 La maduración por microondas, por lo tanto, mejora el rendimiento de detección de las nanopartículas de $EuVO_4$.

65 Se repite la misma prueba que la que se acaba de describir, pero se exponen las películas delgadas preparadas a partir de los soles 4 y 6 al aire ambiente durante 30 minutos y luego a vapores de peróxido de hidrógeno, con una concentración de 5 ppm para la película delgada preparada a partir del sol 4 y 1 ppm para la película delgada preparada a partir del sol 6 durante 10 minutos.

Como se muestra en la figura 5, que representa la evolución en el tiempo (en minutos) de la intensidad de la fluorescencia (en unidades arbitrarias) emitida por cada una de las películas delgadas analizadas, la disminución en la intensidad de la fluorescencia emitida por la película delgada preparada a partir del sol 6 tras su exposición a los vapores de peróxido de hidrógeno es del 50 % (curva A), pero la disminución en la intensidad de la fluorescencia emitida por la película delgada preparada a partir del sol 4 que continúa con su exposición a los vapores de peróxido

de hidrógeno también es del 50 % (curva B).

Por lo tanto, la detección de vapores de peróxido de hidrógeno es de la misma importancia para las dos películas delgadas, mientras que la concentración de peróxido de hidrógeno a la que están expuestas estas películas es 5 veces menor en el caso de la película delgada obtenida a partir del sol 6.

Estos resultados confirman que la maduración por microondas mejora significativamente el rendimiento de detección de las nanopartículas $Y_xEu_{1-x}VO_4$.

10 Se llevan a cabo pruebas adicionales para evaluar el límite de detección de vapores de hidrógeno para una película delgada obtenida a partir del sol 6. Estas pruebas muestran que este límite es de 0,1 ppm.

EJEMPLO 5: Rendimiento cuántico de fluorescencia de nanopartículas de $EuVO_4$

15 Los rendimientos de fluorescencia cuántica de las nanopartículas $EuVO_4$ de los soles 1, 3 y 5 se determinan por comparación con un compuesto convencional, en este caso rodamina 6G, por medio de la siguiente ecuación (I):

$$Q = Q_R \left(\frac{m}{m_R} \right) \left(\frac{n^2}{n_R^2} \right)$$

20 en la que:

Q y Q_R son los rendimientos cuánticos de nanopartículas y rodamina 6G respectivamente (en este caso, $Q_R = 0,95$)

25 M y m_R son respectivamente las pendientes de las líneas obtenidas del trazo de las integrales de las intensidades de fluorescencia emitidas por las nanopartículas y rodamina 6G en función de su absorbancia en la longitud de onda λ de excitación (aquí, λ_{exc} 280 nm)

n y n_R son respectivamente los índices de refracción de los disolventes en los que se encuentran las nanopartículas y rodamina 6G (aquí, $n = n_R =$ índice de refracción del etanol, es decir, 1.3594 a 25 °C).

30 Para ello, se preparan una serie de soles etanólicos, con diferentes concentraciones de nanopartículas $EuVO_4$, transfiriendo las nanopartículas presentes en los soles 1, 3 y 5 a etanol y diluyendo los soles etanólicos así obtenidos con etanol. En paralelo, se preparan soluciones etanólicas de rodamina 6G de diferentes concentraciones de rodamina 6G. Los espectros de absorbancia y emisión de fluorescencia de estas soluciones se adquieren y se calculan las integrales de las intensidades de fluorescencia emitida por las nanopartículas y rodamina 6G. Se determinan las pendientes de las líneas obtenidas del trazo de estas integrales, lo que permite aplicar la ecuación (I) anterior y conocer el valor de Q.

40 El rendimiento cuántico de fluorescencia así determinado para las nanopartículas de $EuVO_4$ del sol 1 es $3,2 \pm 0,1$ %; el de las nanopartículas del sol 3 es de $3,0 \pm 0,1$ %, mientras que el de las nanopartículas del sol 5 es de $7,8 \pm 0,1$ %.

Esto muestra que la maduración por microondas aumenta significativamente el rendimiento cuántico de fluorescencia de las nanopartículas $Y_xEu_{1-x}VO_4$.

45 Referencias citadas

[1] Solicitud internacional PCT WO 2013/045646

[2] Vanetsev *et al.*, Doklady Chemistry 2011, 441(1), 325-329

[3] Huong *et al.*, Journal of Rare Earths 2011, 29(12), 1137-1141

50 [4] Chen y Ma, Reviews in Inorganic Chemistry 2012, 32(2-4), 81-100

[5] B. Valeur, Molecular Fluorescence: Principles and Applications 2002, Ed. WILEY VCH, Nueva York.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de una solución coloidal S2 de nanopartículas de un óxido mixto de fórmula $Y_xEu_{1-x}VO_4$, en la que x es tal que $0 \leq x < 1$, que comprende:

- 5 a) la formación de una solución coloidal S1 por reacción, en un medio acuoso o hidroalcohólico, de un precursor P1 de óxido de vanadio con un precursor P2 de óxido de europio si $x = 0$, o bien con un precursor P2 de óxido de europio y un precursor P3 de óxido de itrio si $x \neq 0$, obteniéndose la reacción por adición fraccionada de P2 o P2 y P3 a una solución que comprende P1, o por adición fraccionada de P1 a una solución que comprende P2 o P2 y P3, teniendo el medio un valor inicial de pH, denotado pH_i ; y
- 10 b) la maduración de la solución coloidal S1 formada en la etapa a), con lo que se obtiene la solución coloidal S2;
- y

caracterizado por que:

15 1°) en la etapa a):

- bien pH_i es igual a un valor umbral de pH, denotado pH_s , previamente seleccionado y al menos igual a 8, en cuyo caso el pH del medio se mantiene a pH_i durante toda la duración de la etapa a);
- 20 - o pH_i es superior a pH_s y se reduce por adición de P2 o P2 y P3 a la solución que comprende P1, o por adición de P1 a la solución que comprende P2 o P2 y P3, o bien pH_i es inferior a pH_s y se aumenta por la adición de P2 o P2 y P3 a la solución que comprende P1, o por adición de P1 a la solución que comprende P2 o P2 y P3, en cuyo caso se permite que el pH del medio cambie hasta que alcanza pH_s , luego el pH del medio se mantiene a pH_s hasta el final de la etapa a);
- 25 - o pH_i es superior a pH_s y se aumenta o permanece inalterado por adición de P2 o P2 y P3 a la solución que comprende P1, o por adición de P1 a la solución que comprende P2 o P2 y P3, en cuyo caso el pH del medio desciende hasta que alcance pH_s , y luego el pH del medio se mantiene a pH_s hasta el final de la etapa a);
- o además pH_i es inferior a pH_s y desciende o permanece inalterado por adición de P2 o P2 y P3 a la solución que comprende P1, o por adición de P1 a la solución que comprende P2 o P2 y P3, en cuyo caso el pH del medio se aumenta hasta que alcanza pH_s , y luego el pH del medio se mantiene a pH_s hasta el final de la etapa a); y **por que**
- 30

2°) la etapa b) comprende el calentamiento de la solución coloidal S1 en un horno de microondas.

35 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** los precursores de óxidos metálicos son sales, compuestos organometálicos o compuestos metaloorgánicos y, preferentemente, sales que se utilizan en forma de soluciones acuosas, alcohólicas o hidroalcohólicas.

40 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado por que** P1 se selecciona entre ortovanadatos de sodio y metavanadatos de sodio, P2 se selecciona entre nitratos, cloruros, fluoruros, sulfatos, acetatos, oxalatos y carbonatos de europio, mientras que P3 se selecciona entre nitratos, cloruros, fluoruros, sulfatos, acetatos, oxalatos y carbonatos de itrio.

45 4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** la formación de la solución coloidal S1 se consigue a una temperatura de 5 °C a 95 °C.

5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** pH_s está comprendido entre 8,5 y 10.

50 6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que:**

- la reacción entre los precursores de óxidos metálicos se obtiene mediante la adición fraccionada de una solución que comprende P2 o P2 y P3 a una solución que comprende P1;
- pH_i es superior a pH_s ; y
- 55 - la adición de la solución que comprende P2 o P2 y P3 a la solución que comprende P1 tiene el efecto de reducir el pH_i , de modo que se permite que el pH del medio disminuya hasta que alcance pH_s , y luego se mantiene el pH del medio a pH_s hasta el final de la etapa a).

60 7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado por que:**

- P1 es un ortovanadato de sodio, P2 es un nitrato de europio mientras que P3 es un nitrato de itrio;
- la solución que comprende P1 y la solución que comprende P2 o P2 y P3 son soluciones acuosas; y
- pH_i está comprendido entre 12,3 y 13, mientras que pH_s está comprendido entre 8,8 y 9,2.

65 8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** el calentamiento de la solución coloidal S1 se consigue a una temperatura de 100 °C a 300 °C y a una presión de 1 bar

a 85 bares.

- 5 9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** el calentamiento de la solución coloidal S1 se realiza durante 1 minuto a 60 minutos.
- 10 10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** comprende además una purificación de la solución coloidal S2.
- 10 11. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado por que** comprende además el reemplazo total o parcial del disolvente de la solución coloidal S2 con otro disolvente.
- 15 12. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado por que** las nanopartículas son nanopartículas de un óxido mixto de fórmula $Y_xEu_{1-x}VO_4$ en la que x es $\leq 0,5$.
- 15 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado por que** las nanopartículas son nanopartículas de $EuVO_4$ o de $Y_{0,5}Eu_{0,5}VO_4$.
- 20 14. Procedimiento de preparación de nanopartículas de un óxido mixto de fórmula $Y_xEu_{1-x}VO_4$ en la que x es $0 \leq x < 1$, **caracterizado por que** comprende:
 - la preparación de una solución coloidal S2 de nanopartículas de un óxido mixto de fórmula $Y_xEu_{1-x}VO_4$ en la que x es tal que $0 \leq x < 1$ por un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13; y
 - la separación de las nanopartículas de la solución coloidal S2 del disolvente de la solución coloidal S2.
- 25 15. Procedimiento de preparación de una película delgada de nanopartículas de un óxido mixto de fórmula $Y_xEu_{1-x}VO_4$ en la que x es tal que $0 \leq x < 1$, **caracterizado por que** comprende:
 - la preparación de una solución coloidal S2 de nanopartículas de un óxido mixto de fórmula $Y_xEu_{1-x}VO_4$ en la que x es tal que $0 \leq x < 1$ por un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13;
 30 - el depósito sobre un sustrato de al menos una capa de la solución coloidal S2; y
 - el secado de esta(s) capa(s).

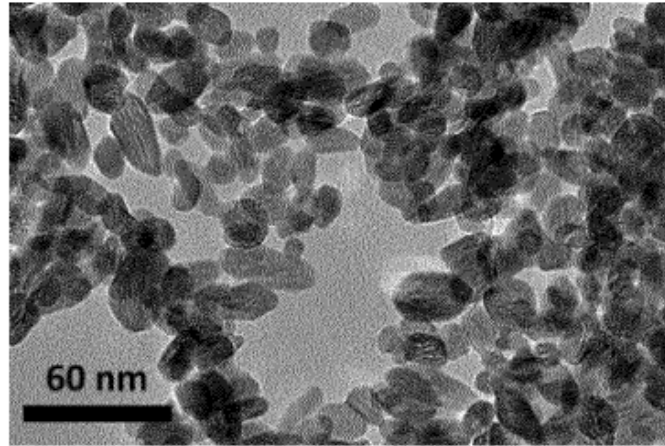


FIG. 1A

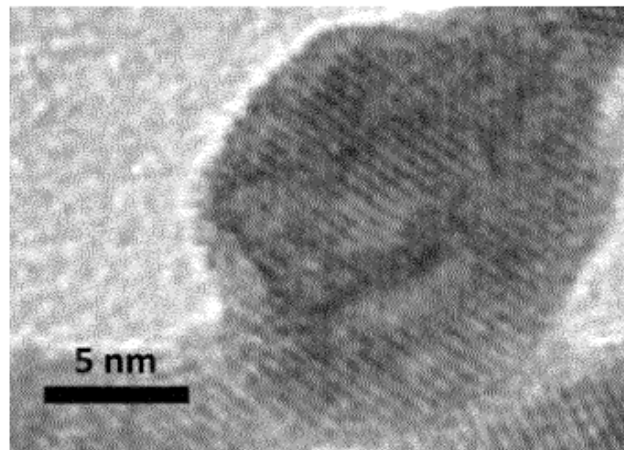


FIG. 1B

Intensidad de luminiscencia (u.a.)

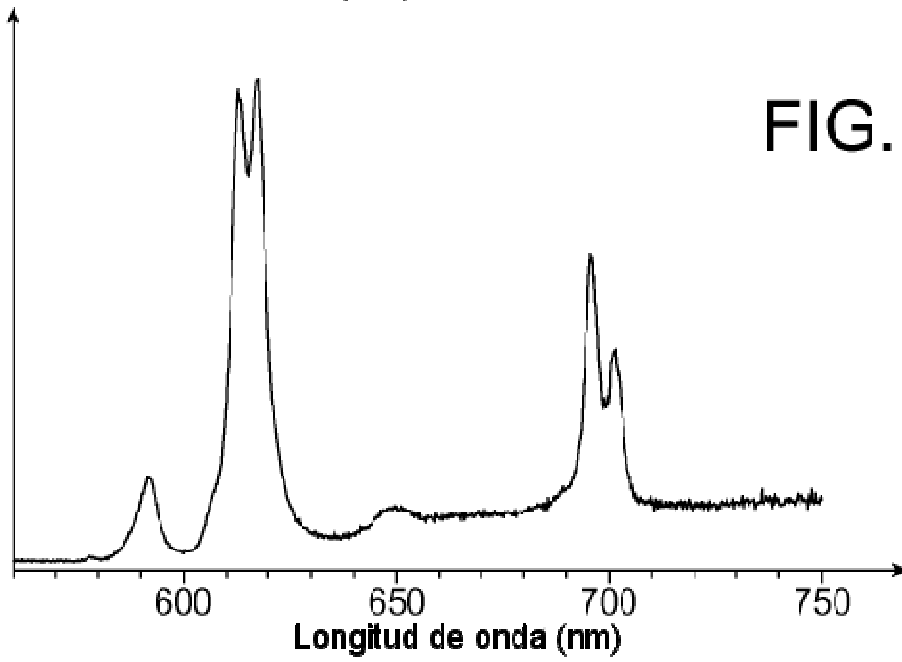


FIG. 2

Intensidad de fluorescencia (u.a.)

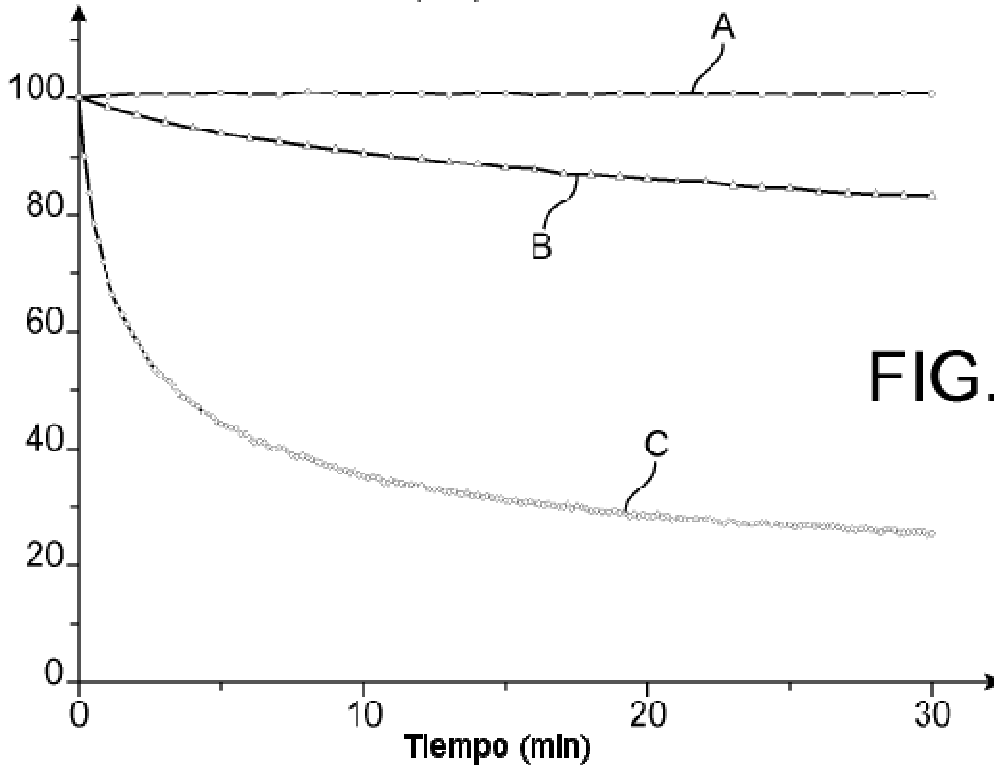
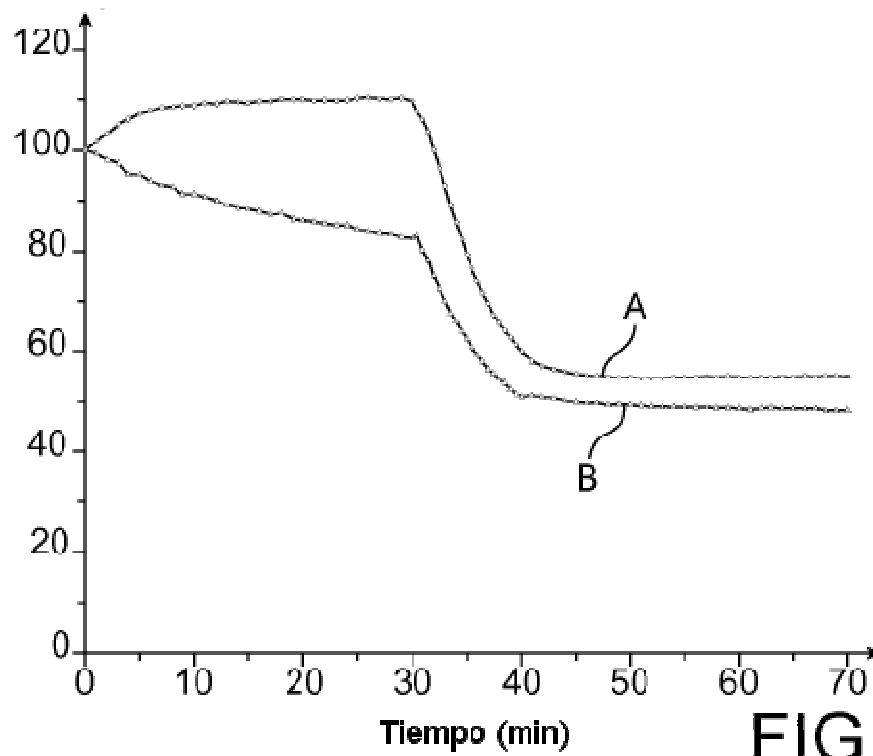


FIG. 3

Intensidad de fluorescencia (u.a.)



Intensidad de fluorescencia (u.a.)

