

LABORATORIUM SYNTEZY NANOMATERIAŁÓW

Ćwiczenie 2 – Synteza metodą co-termolizy nanokryształów fluorkowych współdomieszkowanych lantanowcami – $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$
(v1.0)

1. Celem ćwiczenia jest:

- synteza nanokryształów metodą co-termolizy
- wyznaczenie wydajności syntezy
- zaobserwowanie efektu transferu energii pomiędzy jonami Eu^{3+} i Tb^{3+} na podstawie widm fotoluminescencji (PL)

2. Bezpieczeństwo

Przed przystąpieniem do wykonywania ćwiczenia:

- Upewnij się, że zapoznałeś się z zasadami bezpiecznej pracy w laboratorium
- Znasz zagrożenia wynikające z pracy z urządzeniami laboratoryjnymi oraz odczynnikami chemicznymi
- Przedstaw prowadzącemu uzupełnione tabele I i II z podpunktu 3. **Odczynniki chemiczne** (kolumny oznaczone na czerwono)
- Ubierz:
 - fartuch laboratoryjny
 - okulary ochronne
 - rękawice nitrylowe
- Upewnij się, że pracujesz pod włączonym i sprawnym wyciągiem

3. Odczynniki chemiczne

I. Lista odczynników

l.p.	Nazwa PL	Nazwa ang.	skrót	Nr CAS	Wzór sumaryczny	Toksyczność / zagrożenia
1	Trifluorooctan sodu	sodium trifluoroacetate	NaTFA	2923-18-4		
2	Trójuwodniony trifluorooctan europu (III)	europium(III) trifluoroacetate trihydrate	EuTFA ₃	94079-71-7		
3	Trójuwodniony trifluorooctan terbu (III)	terbium(III) trifluoroacetate trihydrate	TbTFA ₃			
4	Trójuwodniony trifluorooctan itru (III)	yttrium(III) trifluoroacetate hydrate	YTFA ₃	304851-95-4		

5	1-oktadeken	1-octadecene	ODE	112-88-9		
6	Kwas oleinowy	Oleic acid	OA	112-80-1		
7	Kwas oktadecylofosfo nowy	octadecylphosph onic acid	ODPA	4724-47-4		
8	Toluen	Toluene	TOL	108-88-3		
9	Cykloheksan	cyclohexane	CHX	110-82-7		
10	2-propanol (iso-propanol)	2-propanol	2-prop	67-63-0		
11	aceton	acetone	ACT	67-64-1		

II. Odczynniki do syntezy

l.p.	skrót	masa molowa (M _w)	gęstość (g/ml)	ilość (mmol)	masa (mg)	objętość (ml)
1	NaTFA					
2	EuTFA ₃					
3	TbTFA ₃					
4	YTFA ₃					
5	ODE					
6	OA					
7	HDA					
8	TOL					
9	CHX					
10	2-prop					
11	ACT					

Stosunek molory	Na/(Y+Eu+Tb)	Eu/Tb	HPA/OA	(HPA+OA)/ODE
mmol/mmol				

4. Wyposażenie stanowiska

1. Stoper
2. Mieszadło magnetyczne

3. Czasza grzejna z termoparą i kontrolerem temperatury
4. Kolba okrągłodenna 50 ml trójszyjna
5. Dipol magnetyczny
6. Czerwone korki x2
7. Smar
8. Żółty klips do szlifów
9. Pipeta automatyczna 1 ml wraz z końcówkami
10. Pipeta automatyczna 200 μ l wraz z końcówkami
11. Strzykawka 10 ml z igłą 0,4 mm
12. Stojak na próbówki
13. Próbówki Falcon 15 ml x4
14. Szklana pipeta Pasteura ze smoczkiem x2
15. Fiolka 4ml z zakrętką
16. Kuweta fluorymetryczna szklana

Inne urządzenia:

17. Linia azotowo-próżniowa
18. Wirówka
19. Worteks
20. Waga analityczna
21. Układ pomiarowy do fotoluminescencji

5. Procedura syntezy

1. Odmierzyć wszystkie odczynniki i umieścić je w 50 ml okrągłodennej kolbie trójszyjnej.
2. Podłączyć kolbę do linii azotowo-próżniowej.
3. Przeprowadzić odgazowywanie roztworu w temperaturze pokojowej przez 5 minut. W tym czasie 5-krotnie zmieniając atmosferę $N_2 \leftrightarrow V$.
4. Ustawić atmosferę V.
5. Podnieść temperaturę do 100°C i pozostawić na 30 minut.
6. Ustawić atmosferę w kolbie na N_2 .
7. Nastawić temperaturę syntezy na 300°C
8. Od momentu uzyskania pożądanej temperatury odczekać 30 minut.
9. W tym czasie ustawić 4 próbówki Falcon w stojaku i do każdej z nich nalać po ~6 ml 2-propanolu (bezpośrednio z tryskawki).
10. Wyłączyć grzałkę. Podnieść kolbę z kosza (kosz odstawić na bok) i pozwolić, aby kolbą chłodziła się.
11. Gdy temperaturą osiągnie 150°C strzykawką wstrzyknąć 4 ml toluenu.
12. Gdy temperatura roztworu osiągnie 100°C zdjąć jeden czerwony korek i szklaną pipetą Pasteura wstrzyknąć roztwór do 4 próbówek Falcon (do każdej po ~4 ml, czyli 3 „dawki”)
13. Do każdej próbówki Falcone dodać 2 ml acetonu. Zakręcić i dokładnie wymieszać.

14. Wstawić próbówki do wirówki na wirowanie 10 minut, 6 000 rpm.
15. Po zakończonym wirowaniu zlać do zlewek (kanister pod dygestorium) supernatant (roztwór) pozostawiając w próbówce wytrącony osad.
16. Odczekać kilka minut, aż pozostałość supernatantu odparuje i rozdypergować wytrącone nanokryształy dodając do każdej z próbek po 1 ml CHX.
17. W celu przyspieszenia przejścia nanokryształów do roztworu użyć vorteksu.
18. Przenieść szklaną próbkę Pasteura roztwór NCs do fiolki 4 ml.
19. Fiolkę podpisać: LSN17-XX – zgodnie z informacją od prowadzącego.

6. Pomiary

- a. Masa nanokryształów/wydajność syntezy
 1. Zważyć precyzyjnie zieloną podstawkę na wadze analitycznej.
 2. Pipetą automatyczną (żółtą) odmierzyć 50 μ l roztworu nanokryształów i nakropić na zieloną podstawkę. Pozostawić do wyschnięcia na $\sim$ 10 minut.
 3. Zważyć masę podstawki wraz z wyschniętymi nanokryształami.
- b. Pomiar widm PL
 1. Pipetą automatyczną (1 ml) odmierzyć 3 ml CHX do kuwety fluorymetrycznej.
 2. Pipetą automatyczną (200 μ l) dodać do kuwety 50 μ l roztworu nanokryształów.
 3. Z pomocą prowadzącego zmierzyć widma PL roztworu nanokryształów dla dwóch długości fal wzbudzenia: $\sim$ 360 nm i $\sim$ 400 nm.

7. Opracowanie wyników – zadania

- a. Oszacować masę nanokryształów w końcowym roztworze oraz wydajność ich syntezy (stosunek masy nanokryształów do sumy mas pierwiastków Na, Y, Eu, Tb wchodzących w skład prekursorów).
- b. Sporządzić wykres widm PL dla dwóch długości fal wzbudzenia. Na podstawie literatury dopasować użyte długości fal wzbudzenia do pasm absorpcyjnych jonów Eu^{3+} i Tb^{3+} . Oznaczyć na wykresie PL pasma emisyjne pochodzące odpowiednio od jonu Tb^{3+} i Eu^{3+} .

8. Referencje

1. M. Banski, A. Podhorodecki, J. Misiewicz, *NaYF₄ nanocrystals with TOPO ligands: synthesis-dependent structural and luminescent properties*. Phys. Chem. Chem. Phys., **2013**, 15, 19232
2. A. Podhorodecki, M. Banski, J. Misiewicz, M. Afzaal, P. O'Brien, D. Cha, X. Wang, *The Multicolor light emitters based on energy exchange between Tb and Eu ions co-doped into ultrasmall β -NaYF₄ nanocrystals*, J. Mater. Chem., **2012**, 22, 5356