

Metal nanoparticles

Ex 1 :

Une solution colloïdale est stabilisée par ajout d'un ligand à longue chaîne carbonée qui se lie à la surface des particules. Le diamètre des nanoparticules est de l'ordre de 13nm d'après l'observation TEM. La mesure du rayon hydrodynamique (*en nm*) de ces nanoparticules modifiées dans différents solvants donne les résultats suivants, en fonction du vieillissement des solutions:

durée de vieillissement	THF	Ethanol	Toluène
1h	33	300	35
5h	130	> 1000	36
48h	500	non mesurable	33

- 1) Quelle est l'origine de la différence apparente de taille observée par ces deux techniques ?
- 2) Estimer l'épaisseur de la couche de ligand entourant le cœur métallique des nanoparticules.
- 3) Quel solvant choisiriez-vous si vous deviez utiliser ces nanoparticules en catalyse colloïdale ? Pourquoi ?

Ex 2 :

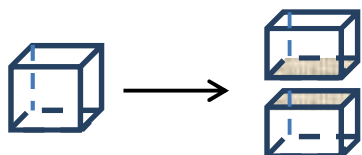
Summarize the paper by Buhro et al. then answer the following questions:

- 1) Heterogenous nucleation was carried out at relatively low temperature, why ?
- 2) Given the densities and molar masses of gold ($d=19.32$; $M= 197 \text{ g.mol}^{-1}$) and bismuth ($d= 9.81$; $M= 209 \text{ g.mol}^{-1}$), explain why bismuth nanoparticles of 6.6nm grown from 1.5 nm gold clusters contain only 2.5 mol% of gold.
- 3) What is the origin for the low $d_{\text{obs}}/d_{\text{th}}$ ratio for sample In/1 ?

Ex 3 :

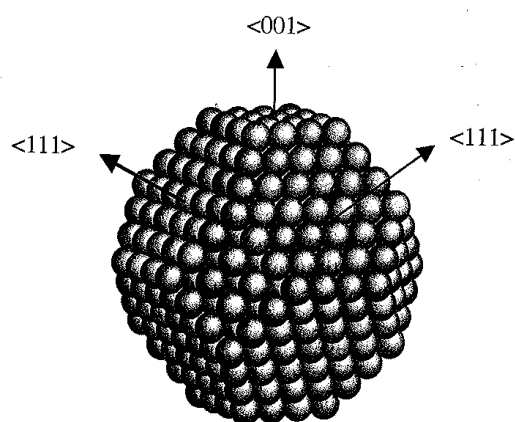
Considérons une particule cubique scindée en deux parties égales ; les atomes positionnés sur les surfaces créées ont tendance à se déplacer vers l'intérieur de la particule car des liaisons sont coupées en surface.

L'énergie nécessaire pour ramener chaque atome à sa position initiale (ou tension de surface) est proportionnelle au nombre de liaisons rompues (N_b) et à l'énergie de liaison (ϵ) ; elle peut être estimée à partir de la relation ci-dessous.



$$\gamma = \frac{1}{2} \epsilon N_b \rho_s \quad \text{avec } \rho_s : \text{la compacité surfacique}$$

Les métaux à l'état de nanoparticules adoptent souvent des formes dérivant du cube par des troncutures faisant apparaître des faces denses de type (111), comme sur l'exemple ci-dessous. Montrer que la formation de faces (111) au détriment des faces (001) du cube initial permet de diminuer l'énergie de la nanoparticule.



Méthode : On calculera la densité surfacique pour chaque type de face ((001) et (111)) ; le nombre de coordination des atomes de ces faces et on en déduira chaque fois le nombre de liaisons manquantes ; on calculera alors le rapport $\gamma(111)/\gamma(001)$.

Ex. 4 :

Le tableau ci-dessous donne les caractéristiques de catalyseurs au Palladium mis en œuvre dans une réaction d'hydrogénation d'arènes.

1) Que représente le TOF ? Quel est le meilleur catalyseur ?

lot	1	2	3
diamètre des particules	4	5.2	6.6
nombre d'atomes	2057	5083	10179
nombre d'atomes de sommets et arêtes	180	252	324
nombre d'atomes de face	642	1212	1962
TOF (mol.nbre d'atomes ⁻¹ .h ⁻¹)	72	52	43

- 2) La réaction met-elle en jeu les atomes localisés sur les faces, ou sur les sommets et les arêtes des particules ? Proposer une explication.
- 3) Serait-il avantageux de préparer des particules encore plus petites dans l'idée d'améliorer encore l'efficacité du catalyseur ?

Ex 5 :

Considérons un métal à l'échelle nanométrique sous forme d'un cluster à couche complète de type « cuboctaèdre ».

- 1) Quelle différence faites-vous entre les terminologies « cluster » et « nanoparticule » ?

- 2) Sachant que pour former un cuboctaèdre d'ordre n , le nombre d'atomes à rajouter au cuboctaèdre d'ordre $(n-1)$ est $n_s=10n^2+2$, calculer le nombre d'atomes total pour des clusters d'ordre 4 et 5 respectivement, et le pourcentage d'atomes de surface dans chaque cas.
- 3) Estimer le diamètre de ces clusters si le métal est : 1) le nickel (structure cfc, $a=0.352$ nm), 2) le ruthénium (structure hc ; $a=0.270$ nm, $c=0.428$ nm) , 3) l'or (structure cfc, $a=0.408$ nm)

Ces clusters ont été préparés par réduction de sels métalliques sous dihydrogène et comportent potentiellement des hydrures à leur surface. Ces clusters mis en présence de norbornène conduisent à la formation de l'alcane correspondant dans les proportions suivantes :

Cluster	Conditions de réaction	Quantité d'alcane formé
Ni (ordre 5)	1eq. Norbornène/Ni	0.34 eq.
Ru (ordre 4)	1eq. Norbornène/Ru	0.39 eq.
Ru(ordre 5)	1eq. Norbornène/Ru	0.25 eq.
Au(ordre 5)	1eq. Norbornène/Au	0 eq.

- 4) Calculer le nombre moyen d'hydrures par atome de surface dans chaque cas.
- 5) Sur la base de ces résultats quel lot de clusters choisiriez-vous comme catalyseur d'hydrogénation ?

Semiconducting Nanocrystals - Quantum dots

Ex. 1 :

Calculate the wavelength associated to the gap values of the following semiconductors ($1\text{eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$, $c = 3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$, $h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ m}^2.\text{kg.s}^{-1}$):

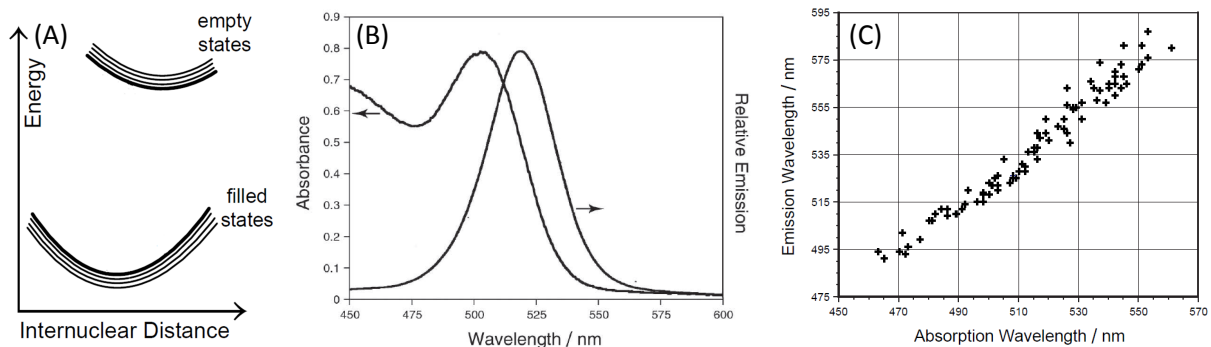
Semiconductor	Gap (eV)	λ (nm)
ZnS	3.8	
ZnO	3.37	
CdS	2.42	
CdSe	1.60	
CdTe	1.50	

Ex. 2 :

- What is the color expected for the following semiconductors: CdTe ($E_g = 1.50 \text{ eV}$), ZnSe ($E_g = 2.67 \text{ eV}$) and ZnS ($E_g = 3.8 \text{ eV}$)?
- Why is $E_g(\text{ZnS}) > E_g(\text{ZnSe})$?

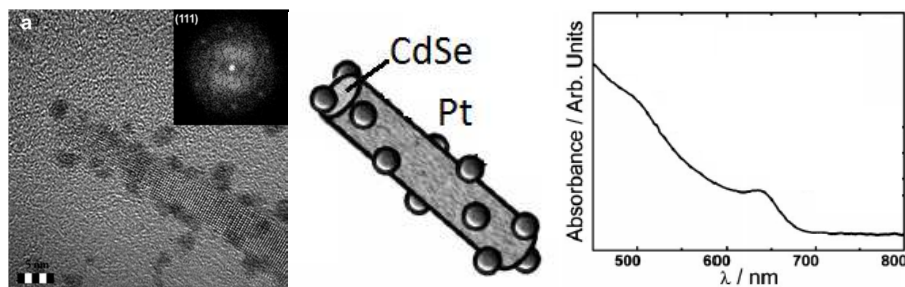
Ex. 3 :

- Given the following energy diagram for semiconductor nanocrystals (NCs) (fig. A), explain the wavelength difference observed between the emission and luminescence maxima for CdSe quantum dots (fig. B).
- What is the name of such phenomenon? How does this difference vary when increasing size of NCs (fig C)?



Ex. 4 :

Hybrid nanocrystals that combine dissimilar material systems into a single particle, have been studied with great interest over the past few years. Photocatalytic processes are, in particular, of interest in metal–semiconductor systems. Following light absorption and the formation of an exciton in the semiconductor region, rapid charge separation can take place at the metal/semiconductor interface and the separated charge can be used to facilitate redox reactions. Here, we are going to study Pt NPs grafted onto CdSe nanorods. (*Elmalem et al. Advanced Materials 2008, 20, 4312-4317*)



I. Synthesis

a) CdSe nanorods were synthesized by high temperature pyrolysis of suitable precursors (dimethylcadmium and selenium) in a mixture of TOPO (**trioctylphosphine oxide**) and phosphonic acids (). What is the role of every chemical?

b) After synthesis they were transferred to an aqueous solution by adding mercapto-undecanoic acid (MUA). Explain the phenomenon involved.

c) The growth of Pt NPs is achieved with PtCl_4 was dissolved in water and mixed vigorously with the CdSe nanorod aqueous solution at room temperature for 2 days. A comparison between TEM images of samples taken before and after the reaction with platinum showed that the mean length of the CdSe nanorods was reduced – from 70 nm to 55 nm. What is the mechanism involved in Pt formation? Give the chemical reaction given that formation of selenium is observed along the formation of Pt NPs.

II. Characterization

a) The UV-Vis absorption spectrum is given above. Why is there a peak at ~ 650 nm? Is this position normal? What is the mechanism involved?

b) What do you expect in terms of color? The solution is black, explain.

III. Photocatalytic application

Methylene blue (electron acceptor) and ethanol (hole acceptor) are used as models for water. Give the chemical reactions that occur are at the surface of CdSe/Pt nanohybrids as schematized in the following figure.

