**Joanna Zakrzewska**

Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk

Tytuł pracy: *Koloidalne nanokryształy metali szlachetnych i ich bimetaliczne stopy o kontrolowanym składzie i strukturze: synteza, charakterystyka, właściwości*

**Streszczenie**

Ciągły rozwój nanotechnologii stale poszerza zakres syntetyzowanych nanocząstek (NCz) o różnych rodzajach rdzeni, i stabilizujących je związków. Projektowanie i synteza NCz
o kontrolowanym składzie i strukturze, w szczególności układów wieloskładnikowych,
jest nadal otwartym zadaniem. Już najprostsze układy bimetaliczne charakteryzują się nowymi szczególnymi cechami fizycznymi nieobecnymi w układach jednoskładnikowych, determinującymi np. ich strukturę krystaliczną i elektronową. Ważnym aspektem otrzymania stabilnych, nieaglomerujących koloidów o określonych właściwościach jest użycie odpowiednich ligandów (np. karboksylanów, amin, tioli, fosfin), które mogą oddziaływać
z NCz w specyficzny sposób.

W niniejszej pracy skupiono się na syntezie nanokryształów srebra, palladu
oraz ich stopów Pd/Ag. Otrzymywano je z odpowiednio do tego celu syntetyzowanych alifatycznych karboksylanowych soli tych metali oraz ich aminowych adduktów,
które scharakteryzowano za pomocą szeregu badań, między innymi metodami spektroskopowymi FTIR, UV-Vis, NMR, XRD, oraz termicznymi DSC i TGA.

Za pomocą spektroskopii w podczerwieni FTIR określono koordynację charakterystycznych grup funkcyjnych ligandów. Wyniki dotyczące kompleksów srebra wskazują, że laurynian srebra ma strukturę o koordynacji mostkowej bidentnej (dimerycznej), natomiast w przypadku bis(amino) karboksylanu srebra koordynacja ulega zmianie
na chelatującą. Badania spektroskopowe 1H i 13C NMR w roztworze umożliwiły dodatkowo stwierdzenie, iż w kompleksie bis(amino) karboksylanu srebra znajdują się dwa rodzaje ligandów aminowych (słabo i silnie oddziałujących z karboksylanem srebra), które mogą ulegać szybkiej wymianie. Informację o budowie przestrzennej kompleksów, tj. warstwowym ułożeniu i wzajemnym przenikaniu łańcuchów alifatycznych otrzymano na podstawie badań dyfrakcji rentgenowskiej XRD. Charakterystyka termiczna potwierdziła otrzymanie czystych produktów, które można efektywnie wykorzystać w syntezie nanocząstek.

W analogiczny sposób otrzymano nieznane dotąd w literaturze kompleksy karboksylanów palladu (II) i ich odpowiednie addukty bis(amino) karboksylanowe, których strukturę zaproponowano między innymi na podstawie badań w podczerwieni. Sugerują one powstanie koordynacji monodentnej. Dopełnieniem analizy strukturalnej były badania NMR, szczególnie eksperymenty 1H-1H COSY, dzięki którym uszczegółowiono schemat budowy otrzymanych kompleksów. Wyniki badań NMR w ciele stałym (13C CP-MAS NMR) potwierdziły, że w otrzymanych kompleksach jon palladu ma koordynację kwadratowo-płaską, którą tworzą atomy azotu grup aminowych i atomy tlenu dwóch grup karboksylanowych. Wyniki badań krystalograficznych świadczą natomiast o warstwowym ułożeniu i wzajemnym przenikaniu łańcuchów alifatycznych zarówno w kompleksach karboksylanów palladu (II), jak i w ich aminowych adduktach, podobnie jak ma to miejsce w analogicznych kompleksach srebra.

Synteza i szczegółowa charakterystyka prekursorów Ag i Pd miała na celu poznanie warunków otrzymywania jednoskładnikowych nanocząstek srebra i palladu,
oraz bimetalicznych NCz stopowych Pd/Ag, metodą rozkładu termicznego. Odpowiednia funkcjonalizacja powierzchni nanocząstek słabo oddziałującymi alifatycznymi grupami karboksylanowymi oraz aminowymi okazała się kluczowa do ich potencjalnego wykorzystania. Uzyskana wiedza pozwoliła na otrzymywanie bimetalicznych stopów Pd/Ag o zadanym składzie, które umożliwiły konstrukcję czujnika wodoru działającego efektywnie
w temperaturze pokojowej w funkcji stężenia wodoru. Dodatek srebra powoduje dobrą stabilność w kolejnych cyklach absorpcji i desorpcji wodoru oraz zmienia zakres czułości sensora przez blokadę nadmiernego pochłaniania H2.