



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

Project : Novel and simple route to synthesize gold decorated carbon nanotubes using electro- and electroless deposition
(MRG5280095)

โครงการ การพัฒนาวิธีการแบบใหม่ที่ง่ายและมีประสิทธิภาพสูงสำหรับการสังเคราะห์อนุภาคของทองที่มีโครงสร้างอยู่ในระดับนาโนเมตรบนพื้นผิวของคาร์บอนนาโนทิวป์ (MRG5280095)

โดย ดร. ชมพูนุท วรากุลวิทย์

สัญญาเลขที่ MRG5280095

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การพัฒนาวิธีการแบบใหม่ที่ง่ายและมีประสิทธิภาพสูงสำหรับการ
สังเคราะห์อนุภาคของทองที่มีโครงสร้างอยู่ในระดับนาโนเมตรบนพื้นผิวของ
คาร์บอนนาโนทิวบ์

ดร. ชมพูนท วรากุลวิทย์

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา
และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว.
ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

จากการศึกษา วิจัยและพัฒนาวิธีการแบบใหม่ที่ง่ายและมีประสิทธิภาพสูงสำหรับการสังเคราะห์อนุภาคของทองที่มีโครงสร้างอยู่ในระดับนาโนเมตร (gold nanoparticles) บนพื้นผิวของคาร์บอนนาโนทิวบ์ (carbon nanotubes) พบว่าเทคนิค dismutation ของ gold(I) ซึ่งเป็นองค์ประกอบใน gold sulfite plating bath ในสารละลายของ carbon nanotubes ใน polyoxometalate เป็นวิธีแบบ one pot (กล่าวคือ ใช้สารละลาย polyoxometalate ในการ 1. ทำความสะอาดพื้นผิวของ carbon nanotubes ที่ได้จากการสังเคราะห์ 2. ปรับปรุงเคมีพื้นผิวของ carbon nanotubes ทำให้กระจายตัว ละลายอยู่ในสารละลาย 3. เป็น stabilizer ในการสังเคราะห์อนุภาคของทอง) ที่ทำได้ง่าย สะดวก ไม่จำเป็นต้องใช้ความร้อน ตัวทำละลายอินทรีย์ เครื่องมือและอุปกรณ์ที่มีราคาแพง และสามารถสังเคราะห์ gold nanoparticles บนพื้นผิวของ carbon nanotubes ได้อย่างจำเพาะเจาะจง อย่างไรก็ดีเนื่องจากความว่องไวของปฏิกิริยาที่สูงจะทำให้ได้ gold nanoparticles ที่มีขนาดใหญ่กว่า 10 นาโนเมตรซึ่งไม่เหมาะสมนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีต่อไป ดังนั้น ผู้วิจัยจึงจำเป็นต้องปรับเปลี่ยนแผนการทดลอง โดยทำการศึกษา gold nanostructures อื่นซึ่งยังมีผู้ทำการศึกษาไม่กว้างขวางเกี่ยวกับคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีและเคมีไฟฟ้า คือ เส้นลวดของทองที่มีระดับนาโนเมตรที่มีขนาดบางมาก (ultrathin gold nanowires) กล่าวคือ มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่ำกว่า 2 นาโนเมตร ซึ่งมีคุณสมบัติคาดว่าจะสามารถนำไปใช้ประยุกต์ในหลายๆด้านได้ เช่น ตัวเชื่อมต่อนำไฟฟ้าของเครื่องมือที่มีขนาดระดับนาโนเมตร (interconnecting nano-scale devices) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (catalysts) เป็นตัวตรวจจับสาร (sensors) เป็นต้น โดย ultrathin gold nanowires นี้สามารถสังเคราะห์ขึ้นได้จากปฏิกิริยาทางเคมีซึ่งเกิดขึ้นได้โดยง่ายเช่นเดียวกับวิธี dismutation ที่ใช้ในการสังเคราะห์จากการศึกษาพบว่า gold nanowires ที่เกิดขึ้นนี้มีความเสถียรทางโครงสร้างต่อความร้อนและปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าต่ำ เนื่องจากโครงสร้างของ gold nanowires ประกอบด้วยอะตอมพื้นผิว (surface atom) ซึ่งเป็นอะตอมที่มีพลังงานสูงจำนวนมากเมื่อเทียบกับจำนวนอะตอมทั้งหมดในโครงสร้าง จะทำให้ gold nanowires ไม่สามารถรักษาเสถียรภาพทางโครงสร้างเอาไว้ได้นาน โดยปราศจากสาร stabilizer โดยเมื่อนำเอา gold nanowires ที่ล้างเอา stabilizer ออกไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ (60°C) พบการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างไปเป็น spherical gold nanoparticles ภายในเวลาน้อยกว่า 24 ชั่วโมง เมื่อทำการศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าของ gold nanowires สำหรับปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่สำคัญ ได้แก่ ปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอล เอทานอล กรดฟอร์มิก ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน พบว่า gold nanowires จะสามารถเร่งได้เฉพาะปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน ซึ่งเมื่อพิจารณาของช่วงศักย์ไฟฟ้าที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ พบว่าช่วงศักย์ไฟฟ้าง่ายๆอยู่นอกช่วงการใช้งาน (potential window) ของขั้ว ดังนั้นจากปฏิกิริยาที่ทำการศึกษาทั้งหมดพบว่า gold nanowires เหมาะจะนำไปใช้เป็นตัวเร่ง

ปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนเท่านั้น จากการทดสอบปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน พบว่า gold nanowires สามารถเร่งปฏิกิริยาได้โดยมีจำเป็นต้องพึ่ง binder เช่น Nafion[®] มาช่วยในการเกาะยึดและสร้าง ohmic contact กับ electrode อันเนื่องมาจาก affinity ที่ดีกับ carbon electrode ของ gold nanowires แต่เนื่องด้วยความเสถียรทางโครงสร้างที่ต่ำของ gold nanowires ดังที่ได้ศึกษามาข้างต้นแล้ว ทำให้ electrocatalytic stability ของ gold nanowires สูญเสียไปอย่างรวดเร็วหลังจากใช้เร่งปฏิกิริยาเพียง 30 รอบ ทั้งนี้เนื่องจาก gold nanowires ได้เปลี่ยนโครงสร้างเป็น bulk gold อันจะสังเกตได้จากผิวหน้าที่แวววาวของขั้วหลังจากใช้ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องทำการศึกษาและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา gold nanowires โดยทำการเกาะยึดตัว stabilizer ที่มีประสิทธิภาพไปที่พื้นผิวของ gold nanowires หรือทำการปรับปรุงเคมีของพื้นผิวของ gold nanowires ให้มีหมู่ ligand ที่มีประสิทธิภาพช่วยในการเกาะยึด surface atom ของ gold nanowires ไว้ หรือทำการ support gold nanowires ไว้ด้วยตัว support ที่มีประสิทธิภาพอย่างใดอย่างหนึ่ง เพื่อที่จะรักษาเสถียรภาพทางโครงสร้างของ gold nanowires ระหว่างการประยุกต์ใช้งานต่อไป

Abstract

In this work, we initially aim to find out a novel and simple route to decorate carbon nanotubes with gold nanoparticles for catalysis/electrocatalysis application. We first prepared a carbon nanotubes/polyoxometalate suspension by sonicating multiwalled-carbon nanotubes, which were synthesized by a template enhanced CVD method using AAO as a template, in a phosphomolydic acid solution (prepared in a diluted sulfuric acid solution) for one hour. The resultant was used as a starting material for gold deposition without any further purification. After adding a commercial gold sulphite plating solution, ECF-77A, and sulfuric acid, we can obtain a hybrid material of gold nanoparticles-carbon nanotubes. Thus, this preparative method can be considered as one-pot simple route for decorating carbon nanotubes with gold nanoparticles without using any organic solvent, high-cost equipment or heat. Transmission electron microscopy (TEM) characterization of the obtained samples further indicated that this synthetic method can generate gold nanoparticles specifically on the surface of the tubes without any by-product formation when the synthetic condition is well optimized. However, due to fast dismutation reaction occurring (reaction time can be less than one minute), this method leads gold nanoparticles with size larger than 10 nm, thus, it finds difficulty for reaching the catalysis application. Afterward, we investigated experimentally for first time the thermal stability and electrocatalysis of the ultrathin AuNWs (diameter less than 2 nm). These nanowires can be synthesized by a chemical reaction which is simple as much as dismutation reaction studied in the former case. The study of the structural stability of the synthesized gold nanowires revealed that the wires exhibited very low structural stability at the temperature closed to room temperature of 60 °C when the surface stabilizer was removed. The structure of the wires completely changes to spherical particle within 24 hours of the heat treatment. This result shows that, in order to reach practical applications, it is required to prior stabilize the wires surface by a stabilizer that has potential high enough to retain the wires surface or do chemical modification of the wires surface or find a suitable supporting material for the wires. Later, the survey on the electrochemical catalysis of gold nanowires revealed that gold nanowires (here they can supported on a glassy carbon electrode without using of any binder e.g. Nafion[®]) can not catalyze most of important electrochemical reactions, the methanol oxidation, the ethanol oxidation and the formic acid oxidation, investigated here while they are electrochemically active for the H₂O₂ oxidation-reduction and the oxygen reduction (ORR). However, for the H₂O₂ oxidation-reduction, we found that the

potential range corresponding to the reaction is out of range of the electrode potential window, thus, it can not use suitably for the reaction. In conclusion, the electrode fabricated by using gold nanowires showed good characteristics only for the ORR reaction. The ORR reaction detections indicated that gold nanowires can catalyze the ORR reaction and the reaction occurs so quickly that the reaction rate is the rate of transport of the reactants through the reaction medium (diffusion-controlled reaction). The investigation of the electrochemical stability of the electrode showed that the wires exhibited good stability for the ORR reaction only for 30 first run of the reaction (more than 95% in current density was retained). After the stability of the wires toward the reaction was dramatically decreased, only 60% in current density was reserved after 100 run. Thus, it is expected that the ultrathin AuNWs could be a new candidate electrode material for other electrochemical reactions and/or detection if they could be stabilized by an effective stabilizer or a suitable supporting materials.

Project Code : MRG5280095

(รหัสโครงการ)

Project Title : Novel and simple route to synthesize gold decorated carbon

(ชื่อโครงการ) **nanotubes using electro- and electroless deposition**

การพัฒนาวิธีการแบบใหม่ที่ง่ายและมีประสิทธิภาพสูงสำหรับการ
สังเคราะห์อนุภาคของทองที่มีโครงสร้างอยู่ในระดับนาโนเมตรบนพื้นผิว
ของคาร์บอนนาโนทิวบ์

Investigator : น.ส.ชมพูนุท วรากุลวิทย์

(ชื่อนักวิจัย) ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

E-mail Address : fscicpn@ku.ac.th

Project Period : 16 มีนาคม พ.ศ. 2552 ถึงวันที่ 16 กันยายน พ.ศ. 2554

(ระยะเวลาโครงการ)

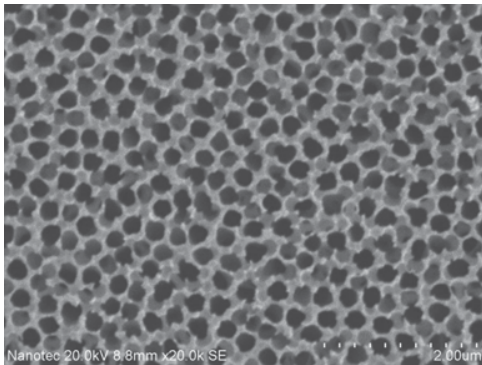
วัตถุประสงค์

-ศึกษาและพัฒนาเทคนิคการสังเคราะห์วัสดุผลานโครงสร้างแบบใหม่ที่มีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตรของคาร์บอนนาโนทิวบ์และทองซึ่งสามารถทำได้โดยง่าย ไม่จำเป็นต้องใช้อุปกรณ์และเครื่องมือที่มีราคาแพง พร้อมทั้งมีประสิทธิภาพในการให้ลักษณะของอนุภาคของทองเกาะอยู่บนพื้นผิวของคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบใหม่เพื่อสร้างความหลากหลายของการนำไปใช้งานของวัสดุผลานระหว่างคาร์บอนนาโนทิวบ์และทอง

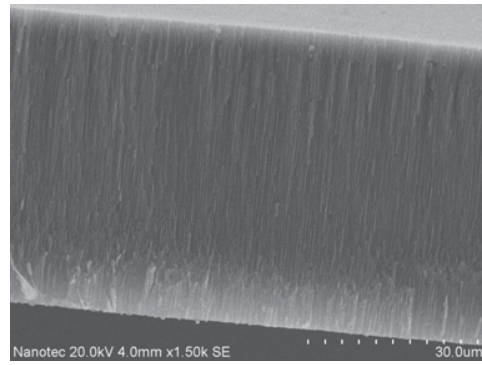
-ศึกษาและวิเคราะห์หาอิทธิพลของปัจจัยของการทดลองต่างๆต่อลักษณะและคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของวัสดุผลานที่ได้รับ เพื่อก่อให้เกิดองค์ความรู้เชิงลึกซึ่งสามารถนำไปพัฒนาและออกแบบการสังเคราะห์ที่มีประสิทธิภาพสูง

วิธีทดลอง ผลการทดลอง สรุปและวิจารณ์ผลการทดลองในแต่ละขั้น

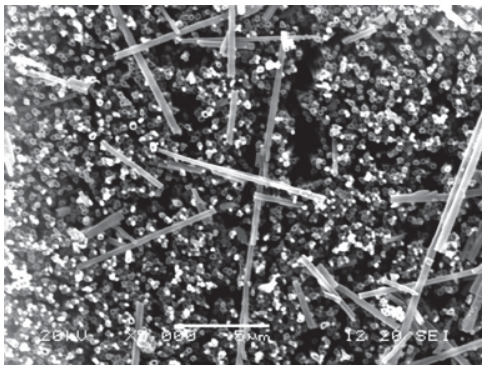
ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์ (carbon nanotubes) ด้วยวิธีการตกตะกอนไอเคมีบนแม่แบบ (Template enhanced chemical vapor deposition) (Kyotani *et al.*, 1995, 1996, 2006) โดยใช้อะลูมิเนียมออกไซด์ (Anodic Aluminum Oxide, AAO) ซึ่งมีผิวเป็นรูพรุน (pore) ปลายเปิด (ดังแสดงในภาพที่ 1a) ยาวลงไปในตัว template ลักษณะเป็นช่อง (channel) ที่เรียงตัวขนานกัน (ดังแสดงในภาพที่ 1b) ขนาด pore diameter เท่ากับ 200 นาโนเมตร ความหนาของ template เป็น 60 ไมโครเมตร (Anodisc 25, Whatman) เป็นแม่แบบ (template) ก๊าซอะเซทิลีน (Acetylene, C_2H_2) เป็นแหล่งของคาร์บอน และก๊าซไนโตรเจนเป็น carrier gas ด้วยวิธีนี้ก๊าซที่เป็นแหล่งของคาร์บอนจะเกิดการแตกตัวที่อุณหภูมิสูงเป็นอะตอมของคาร์บอน และอะตอมอื่น เช่น อะตอมของไฮโดรเจน หรือออกซิเจน เป็นต้น ขึ้นอยู่กับก๊าซที่เป็นแหล่งของคาร์บอนที่ใช้ จากนั้นเนื่องจาก aluminum oxide มี catalytic activity ที่จะเร่งปฏิกิริยาการเกิดของ carbon nanotubes เมื่ออะตอมของคาร์บอนมารวมตกอยู่ที่ผิวหน้าของ aluminum oxide จะเกิดการก่อตัวเป็น carbon nanotubes โดย tubes ที่เกิดจะมีลักษณะเป็นไปตามลักษณะของ template ที่ใช้ (Kyotani *et al.*, 1995, 1996, 2006) ทำการสังเคราะห์ carbon nanotubes โดยในขั้นตอนแรกทำการบรรจุ template ที่ได้หลังจากการทำ heat treatment คืออบด้วยความร้อนที่ 900 องศาเซลเซียสลงใน work tube โดยใช้ quartz wool เป็นตัวรอง template ใน work tube จากนั้นปิดปลายทั้งสองด้านของ work tube แล้วทำการไล่อากาศออกจาก work tube ซึ่งเป็น alumina work tube ด้วยก๊าซไนโตรเจน (flow rate เป็น 18 มิลลิลิตรต่อนาที) จากนั้นให้ความร้อนแก่ work tube จนถึงอุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส โดยใช้ heating rate เป็น 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เมื่อได้อุณหภูมิที่ต้องการ รอสักครู่จนอุณหภูมิสม่ำเสมอ ปลอยก๊าซอะเซทิลีน flow rate 2 มิลลิลิตรต่อนาที เข้าไปในระบบ เมื่อเวลาผ่านไป 3 ชั่วโมง ปิดก๊าซอะเซทิลีน หยุดให้ความร้อนแก่ work tube แล้วปล่อยให้ระบบเย็นตัวลงเองอย่างช้าๆ จนกระทั่งถึงอุณหภูมิห้อง หลังจากนั้นนำ template ที่ได้ออกมาแล้วบิดให้เป็นผืน ทำการกัด template ที่ได้ซึ่งในขณะนี้มีสีดำ (แสดงให้เห็นถึงการเกิดของ carbon materials บน template) ด้วยกรดไฮโดรฟลูออริกเข้มข้น (conc. HF) ล้างด้วยน้ำ DI (deionized water) และทำให้แห้งโดยการนำไปอบให้ความร้อนที่ 100 องศาเซลเซียส ทำการวิเคราะห์ตัวอย่างที่ได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) พบว่าได้ carbon nanotubes ซึ่งมีลักษณะเป็นท่อตรง ปลายเปิด (ดังแสดงในภาพที่ 1c) มีขนาดรัศมีของท่อและความยาวเท่าๆ กันเป็นไปตามลักษณะของ channels ของ template ที่ใช้ในการสังเคราะห์ ความยาวของ tubes ประมาณ 60 ไมโครเมตร (ดังแสดงในภาพที่ 1d) ตามลำดับ อย่างไรก็ตามก็พบว่ามีคาร์บอนอสัณฐาน (amorphous carbon) ซึ่งเกิดจากการจับตัวกันของอะตอมคาร์บอนในบรรยากาศของไนโตรเจนระหว่างการเผาไหม้โดยปราศจาก catalytic activity ของ template ปนเปื้อนมากับ carbon nanotubes ด้วย ดังแสดงในภาพที่ 1d



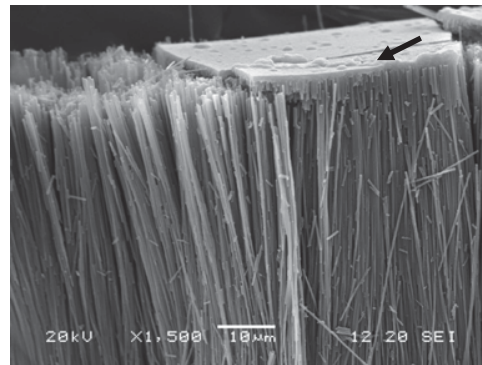
(a) ภาพถ่าย SEM แสดงปลายเปิดของรูพรุน ซึ่งมีขนาดรัศมีเท่าๆ กัน (ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 200 นาโนเมตร) ของ aluminum oxide template ที่ใช้



(b) ภาพถ่าย SEM แสดง channels ที่จัดเรียงตัวขนานกันของ template ที่ใช้ ขนาดความยาวของช่องเท่ากับความหนาของแผ่นแม่แบบ (ประมาณ 60 ไมโครเมตร)



(c) ภาพถ่าย SEM แสดงปลายเปิดของ carbon nanotubes ที่ได้จากการสังเคราะห์



(d) ภาพถ่าย SEM ของ carbon nanotubes ที่ได้จากการสังเคราะห์ซึ่งจัดเรียงตัวขนานกันตามลักษณะของ template ที่ใช้ โดยจะพบชั้นของ amorphous carbon (สังเกตลูกศรสีดำในภาพ) ซึ่งเกิดจากการจับตัวกันของอะตอมคาร์บอนในบรรยากาศของไนโตรเจนระหว่างการเผาไหม้โดยปราศจาก catalytic activity ของ template ปนเปื้อนมากับ carbon nanotubes ด้วย

ภาพที่ 1 ภาพถ่าย SEM ของ (a-b) anodic aluminum oxide template ที่ใช้ และ (c-d) carbon คาร์บอนนาโนทิวป์ที่ได้จากสังเคราะห์รวมทั้งคาร์บอนอสัณฐานที่ปนเปื้อนมาจากการสังเคราะห์

เมื่อนำเอาตัวอย่างคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ไปละลายในน้ำพบว่าตัวอย่างดังกล่าวไม่สามารถละลายอยู่ในน้ำได้ (ดังแสดงในภาพที่ 2 ในหลอดทดลองด้านซ้ายมือ) ทั้งนี้เนื่องจากผนังของวัสดุคาร์บอนเป็นพื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำ ซึ่งจะทำให้กระบวนการสังเคราะห์ห่อหุ้มของทองด้วยวิธีทางเคมีซึ่งใช้น้ำเป็นตัวทำละลายที่จะทำการศึกษาในขั้นตอนต่อไปไม่สามารถเกิดขึ้นได้

ดังนั้นจึงนำเทคนิคที่อาศัยกระบวนการทางเคมีโดยอาศัยสารพอลิออกโซเมทัลเลท (polyoxometalate) ซึ่งเป็นสารที่มีประจุเป็นลบซึ่งประกอบมีอะตอมของโลหะทรานซิชัน (transition metal) (โดยมากเป็น transition metal group 5 หรือ group 6 ที่มี high oxidation state เช่น vanadium(V), niobium(V), tantalum(V), molybdenum(VI), and tungsten(VI)) อยู่หลายอะตอมและเชื่อมต่อกันเป็นโครงสร้างสามมิติ (3 dimensional framework) ด้วยอะตอมออกซิเจน (สาร polyoxometalate มีโครงสร้างสามมิติที่เกะกะ (steric) และมีประจุทางไฟฟ้าจึงสามารถนำมาใช้สร้างเสถียรภาพของ carbon nanotubes ใน aqueous solution และยังเมื่อ functionalize อยู่บนพื้นผิวของ carbon materials จะทำให้ carbon materials ละลายใน aqueous solution ได้ดังแสดงในภาพที่ 3 การสร้างเสถียรภาพในรูปแบบดังกล่าวจัดอยู่ในกลุ่มการสร้างเสถียรภาพแบบ electrosteric stabilization ในที่นี้ใช้ phosphomolybdic acid หรือ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ซึ่งเป็นสารตัวหนึ่งในกลุ่มสาร polyoxometalate แตกตัวให้โครงสร้างสามมิติที่ steric ของ $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ซึ่งมีประจุเป็นลบในสารละลายที่เป็นน้ำ มาสร้างเสถียรภาพของ carbon nanotubes ใน aqueous solution) ผสมผสานกับวิธีทางกลศาสตร์แบบ ultrasonication มาสร้างเสถียรภาพของ carbon nanotubes ใน aqueous solution พร้อมสำหรับการเกิดปฏิกิริยาที่จะทำการศึกษาในขั้นต่อไป โดยนำเอาตัวอย่างคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ปริมาณประมาณ 0.1 มิลลิกรัม มาเติมลงในสารละลายของ phosphomolybdic acid ความเข้มข้น 10 และ 50 มิลลิโมลาร์ในกรดซัลฟูริก (H_2SO_4) ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ตามลำดับ จากนั้นทำการ sonicate สารละลายด้วย ultrasonic processor เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ระหว่างที่ทำการ sonicate ควบคุมอุณหภูมิของสารละลายไม่ให้ร้อนจนเกินไป จากนั้นนำเอาสารละลายที่ได้ไปเติมกรดซัลฟูริกเข้มข้นเพียงเล็กน้อย เพื่อลดเสถียรภาพของ carbon nanotubes ที่ functionalize ด้วย polyoxometalate แล้ว ทำให้สามารถแยก carbon nanotubes ออกจากสารละลายได้ด้วยวิธีปั่นเหวี่ยง ultracentrifugation ทำการปั่นเหวี่ยงแยก carbon nanotubes ออกจากสารละลายด้วย ultracentrifuge จากนั้นรินสารละลายที่ส่วนบนที่ไม่นอนกันออก จากนั้นล้างตะกอนที่ได้ด้วยสารละลายกรดซัลฟูริกเจือจางและน้ำ ultrapure (ultrapure water, ค่าความต้านทาน 18.2 MΩ.cm ที่อุณหภูมิ 25 °C) ตามลำดับ เมื่อลองนำเอาตัวอย่างคาร์บอนที่เตรียมได้มาทำการละลายน้ำอีกครั้งพบว่าตัวอย่างคาร์บอนดังกล่าวสามารถละลายในน้ำได้ (ดังแสดงในภาพที่ 2 ในหลอดทดลองด้านขวามือ) แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงของเคมีของพื้นผิวของตัวอย่างคาร์บอนหลังจากการ treat ด้วย phosphomolybdic acid และ sonication นอกจากนี้เมื่อทำการวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope, TEM) ยังพบว่า carbon nanotubes มีความยาวลดลงจากก่อนการทำ treatment (ความยาวประมาณ 60 ไมโครเมตร) เมื่อทำการตรวจวัดความยาวของ carbon nanotubes ในตัวอย่าง พบว่า tubes มีความยาวโดยประมาณเท่าๆ กัน (monodisperse length) อยู่ในช่วง 1-2 ไมโครเมตร เมื่อพิจารณาโครงสร้างทางกายภาพของ carbon nanotubes จากภาพถ่าย TEM พบว่านอกจากที่ carbon nanotubes มีความยาวลดลงแล้ว โครงสร้างทางกายภาพอื่นๆของ carbon nanotubes ไม่ได้มีการเปลี่ยนแปลงคือ ยังคงเป็นท่อตรงที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง

ประมาณ 200 นาโนเมตร (ดังแสดงในภาพที่ 4a และ 4b) (เส้นผ่านศูนย์กลางของ carbon nanotubes ที่สังเคราะห์อาจจะแตกต่างกันเนื่องมาจากลักษณะดั้งเดิมของ template ที่ใช้ในการสังเคราะห์ นอกจากนี้จากภาพถ่าย TEM ของ carbon nanotubes ที่สังเคราะห์ได้ (ภาพที่ 4a) ยังทำให้ทราบว่า carbon nanotubes ที่ได้ อาจจะมีโครงสร้างแบบแตกกิ่งได้ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับลักษณะ channels ของ template ที่ใช้) แสดงให้เห็นว่ากระบวนการที่ใช้ไม่ได้เปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางกายภาพของ carbon nanotubes อื่นๆนอกจากความยาว เช่น เส้นผ่านศูนย์กลางของ carbon nanotubes นอกจากนี้จากภาพถ่าย TEM ยังพบว่าในสารตัวอย่างแทบจะไม่มีอนุภาคของ carbon amorphous ปนเปื้อนอยู่เลย ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า กระบวนการที่ใช้ นอกจากจะสามารถทำให้ carbon nanotubes สามารถละลายได้อยู่ใน aqueous solution แล้ว ยังสามารถกำจัด carbon amorphous ที่ปนเปื้อนมาจากการสังเคราะห์ได้ด้วย ทั้งนี้เนื่องจากความสามารถในการ oxidize (รับอิเล็กตรอน) ของ polyoxometalate ที่เกิดกับ carbon materials ได้แก่ ทั้ง carbon nanotubes และ carbon amorphous ซึ่ง carbon amorphous จะไวต่อการเกิดปฏิกิริยานี้มากกว่า จึงถูก oxidize ให้มีขนาดเล็กลงอย่างมาก (รวมด้วยกับกระบวนการ sonication) และสามารถละลายได้ดีในสารละลายที่เป็นน้ำ จึงถูกแยกออกไปจาก carbon nanotubes ได้โดยง่ายด้วยการ centrifuge ดังนั้นกระบวนการดังกล่าวจึงสามารถเตรียมให้ตัวอย่าง carbon nanotubes มีความเหมาะสมและพร้อมต่อการเกิดปฏิกิริยากระบวนการสังเคราะห์อนุภาคของทองที่จะศึกษาในขั้นตอนต่อไป



ภาพที่ 2

(ซ้าย) ภาพถ่ายแสดงการไม่ละลายน้ำของ

ตัวอย่าง carbon nanotubes ที่ได้จาก

สังเคราะห์

(ขวา) ภาพถ่ายแสดงการละลายน้ำของ

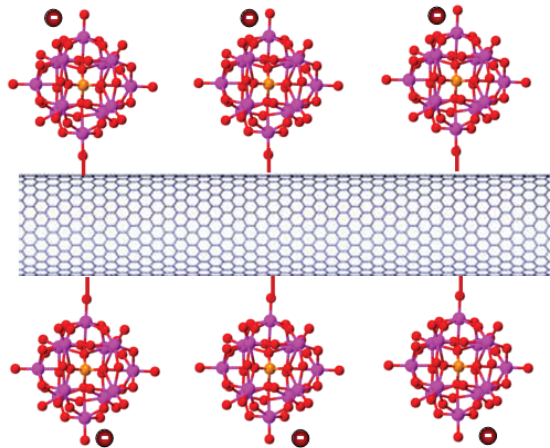
ตัวอย่าง carbon nanotubes ที่ได้หลังจากถูก

ปรับสภาพพื้นผิวทางเคมีด้วยกระบวนการทาง

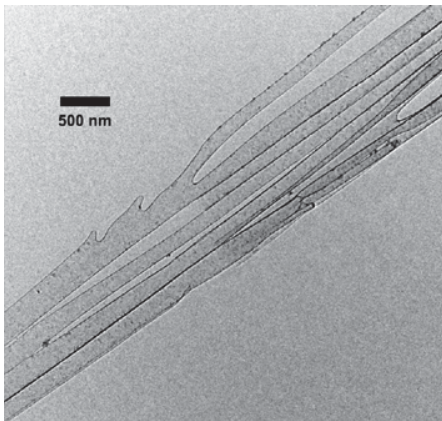
เคมีโดยอาศัยสาร polyoxometalate

ผสมผสานกับวิธีทางกลศาสตร์แบบ

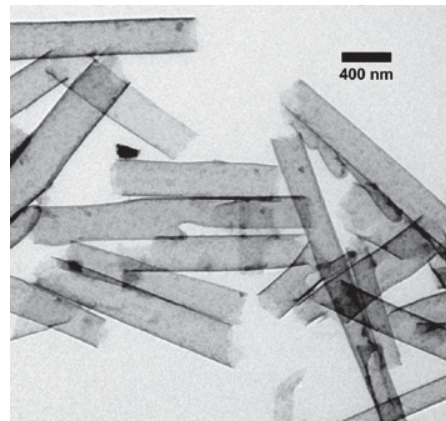
ultrasonication



ภาพที่ 3 แบบจำลองของ carbon nanotubes เมื่อจับสาร polyoxometalate ที่มีประจุลบจนทำให้เกิดแรงผลักกันระหว่าง carbon nanotubes สร้างเสถียรภาพใน aqueous solution



(a) แสดงลักษณะของ carbon nanotubes ที่ได้จากการสังเคราะห์ ซึ่งจะพบว่ามีความยาวในระดับสิบลไมโครเมตร มีเส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยประมาณ 200 นาโนเมตร และอาจจะมีโครงสร้างแบบแตกกิ่ง ทั้งนี้เนื่องจากโครงสร้างของ template ที่ใช้ในการสังเคราะห์

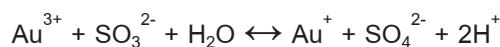
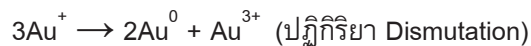
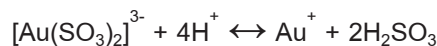


(b) แสดงลักษณะของ carbon nanotubes ซึ่งถูกตัดให้สั้นลงและมีความยาวพอๆ กัน (ความยาวโดยเฉลี่ยประมาณ 1-2 ไมโครเมตร) ด้วยกระบวนการทางเคมีโดยอาศัยสาร polyoxometalate ผสมผสานกับวิธีการกลศาสตร์แบบ ultrasonication นอกจากนี้ยังพบว่าในตัวอย่างแทบจะไม่มีอนุภาคของ carbon amorphous ปนเปื้อนอยู่เลย

ภาพที่ 4 ภาพถ่าย TEM ของตัวอย่าง carbon nanotubes ก่อนและหลังจากการ treat ด้วยกระบวนการทางเคมีโดยอาศัยสาร polyoxometalate ผสมผสานกับวิธีการกลศาสตร์แบบ ultrasonication

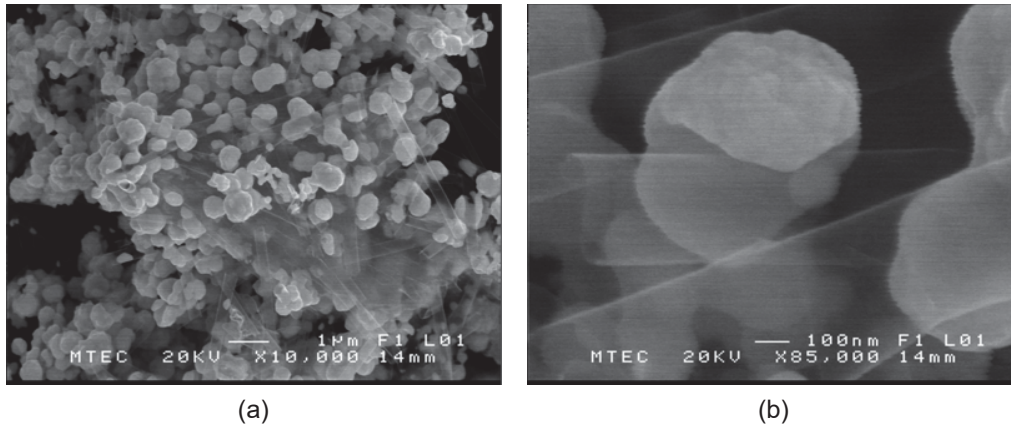
ในขั้นตอนต่อไปนำ carbon nanotubes ที่เตรียมได้ไปศึกษาและพัฒนาการสังเคราะห์อนุภาคทองที่มีโครงสร้างอยู่ในระดับนาโนเมตร (gold nanoparticles) ด้วยเทคนิคที่อาศัย

ปฏิกิริยา dismutation ซึ่งเป็นปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox reaction) ของระหว่างไอออน Au^+ (สารตั้งต้นมีเลขออกซิเดชันเหมือนกัน คือ +1) กลายเป็นไอออน Au^+ และโลหะทอง Au^0 (สารผลิตภัณฑ์มีเลขออกซิเดชัน ต่างกัน คือ 0 และ +3) โดยใช้สารละลายทางการค้าที่ใช้สำหรับชุบทองชนิดหนึ่ง (a commercial electroplating solution, ECF-77A, Metalor, Singapore) เริ่มศึกษาการสังเคราะห์ gold nanoparticles โดยลองเติม carbon nanotubes (CNTs) ที่เตรียมได้ลงในสารละลาย ECF-77A ปริมาตร 2 มิลลิลิตร จากนั้นนำไป sonicate เป็นเวลา 15 วินาทีเพื่อให้เป็นเนื้อเดียวกัน เรียกสารที่ได้ชื่อว่า CNTs/ECF suspension จากนั้นแบ่ง suspension ที่ได้มา 0.50 มิลลิลิตร เติมลงสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 3.00 โมลาร์อย่างรวดเร็ว คนให้ทั่วและตั้งทิ้งไว้ เพียงไม่กี่นาทีจะเห็นการเปลี่ยนแปลงของสารละลายคือ เกิดการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายเห็นเป็นสีน้ำตาลส้มและเกิดตะกอนตกลงที่ก้นภาชนะอย่างรวดเร็วภายในไม่กี่นาที เมื่อตะกอนตกลงที่ก้นภาชนะโดยสมบูรณ์แล้วแยกตะกอนจากสารละลาย แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยกล้อง SEM พบว่าในตัวอย่างมี particles ที่มีขนาดอยู่ในระดับไมโครเมตรเกาะอยู่บน carbon nanotubes (ดังแสดงในภาพที่ 6a) ซึ่งคาดว่าอนุภาคนี้น่าจะเป็น gold microparticles ที่เกิดจากการตกตะกอนของไอออนของทองที่เป็นองค์ประกอบอยู่ในสารละลายทองที่ใช้ในสภาวะที่เป็นกรดดังสมการ (Li *et al.*, 2007)



เมื่อพิจารณาภาพถ่าย SEM ที่มีกำลังขยายสูงขึ้น (ภาพที่ 6b) พบว่าการเกิดของ gold microparticles นี้ แม้จะสามารถเกิดได้บนพื้นผิวของ carbon nanotubes แต่อนุภาคเหล่านั้นไม่เกาะงอกที่จะยึดติดอยู่กับพื้นผิวของ carbon nanotubes ทั้งนี้เนื่องจากเนื่องจากประจุของพื้นผิวของ carbon nanotubes ที่มี polyoxometalate มา functionalize และประจุของไอออนทอง $[Au(SO_3)_2]^{3-}$ ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยา มีค่าเป็นลบเหมือนกัน จึงเกิดแรงผลักันกันในตอนเริ่มต้นก่อนการเกิดปฏิกิริยา จากนั้นผู้วิจัยได้ลองทำการเปลี่ยนสภาวะการทดลอง เช่น ความเข้มข้นของสารละลาย polyoxometalate ที่นำมาใช้ในการเตรียม carbon nanotubes ปริมาณ carbon nanotubes ในสารแขวนลอย CNT/ECF-77A และปริมาตรของสารแขวนลอย CNT/ECF-77A และความเข้มข้นกรดไฮโดรคลอริก อย่างไรก็ตามก็เกิดจากการสังเคราะห์ที่ได้ยังคงคล้ายคลึงกับที่กล่าวมาข้างต้น คือ ได้ gold microparticles เกิดอย่างไม่เกาะงอกบนพื้นผิวของ carbon nanotubes ดังนั้น จึงทำให้สามารถสรุปได้ว่า การสังเคราะห์ gold particles โดยใช้ gold sulphite plating bath นี้จะได้อนุภาคทองที่มีขนาดใหญ่อยู่ในระดับไมโครเมตร หรือ gold microparticles ทั้งนี้เนื่องจากเนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว (เกิดและเสร็จสิ้นภายในไม่กี่นาที) ทำให้ขนาดอนุภาคใหญ่ในระดับไมโครเมตร ไม่ได้อนุภาคที่มีระดับนาโนเมตร นอกจากนี้เนื่องจากในระบบไม่มีสารสร้างความเสถียร stabilizer อยู่ด้วย ดังนั้นการเกิดอนุภาคที่มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตรจึงยังเกิดได้ยาก และพบว่าการเกิดของอนุภาคเหล่านี้จะไม่จำเพาะที่จะ

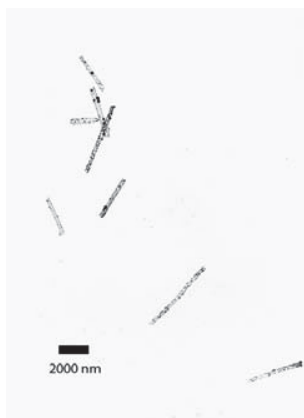
เกิดบนพื้นผิวของ carbon nanotubes ดังนั้นจึงจำเป็นต้องพัฒนาการสังเคราะห์โดยเปลี่ยนวิธีการสังเคราะห์ วิธีการสังเคราะห์ที่ได้ปรับปรุงแล้วมีรายละเอียดดังที่จะได้กล่าวต่อไปนี้



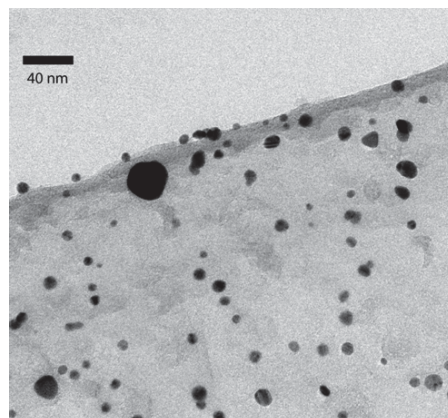
ภาพที่ 6 ภาพถ่าย SEM ของสารตัวอย่างที่ได้จากการสังเคราะห์โดยเติม CNTs/ECF suspension ปริมาตร 0.5 มิลลิลิตร เติมลงสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 3 โมลาร์

เนื่องจาก suspension ของ carbon nanotubes ในสารละลาย polyoxometalate ที่ได้หลังจากการ ultrasonicate (เรียก CNTs/polyoxometalate suspension) แล้วนอกจาก polyoxometalate จะเข้าไป functionalize ที่พื้นผิวของ carbon nanotubes ส่วนหนึ่งแล้ว สารส่วนเกินจะยังคงอยู่ใน suspension เนื่องจากคุณสมบัติในการเป็นตัว stabilizer ชนิด electrosteric ได้ของ polyoxometalate ผู้วิจัยจึงได้ลองนำ CNTs/polyoxometalate suspension มาใช้โดยตรง (ไม่ได้ทำการ centrifuge แยก carbon nanotubes ออกจาก suspension มาใช้แต่อย่างใด) เมื่อนำ suspension ดังกล่าว (ความเข้มข้นของ phosphomolybdic acid เริ่มต้นเป็น 10 และ 50 มิลลิโมลาร์ ตามลำดับ) มา 1.00 มิลลิลิตร เติมสารละลาย ECF-77A ปริมาตร 0.20 มิลลิลิตร และสารละลายกรดซัลฟูริกเข้มข้น 2.00 โมลาร์ ปริมาตร 0.50 มิลลิลิตร (ใช้แทนสารละลายกรดไฮโดรคลอริก) ปลอ่ยให้ปฏิกิริยาดำเนินจนสิ้นสุดเป็นเวลาประมาณ 15 นาที โดยปราศจากการรบกวนใดๆ เช่น การกวนสารละลาย เป็นต้น พบว่าเมื่อทำการแยกเอาสารผลิตภัณฑ์ออกจากสารละลายที่เหลือ โดยการ centrifuge แล้วล้างสารผลิตภัณฑ์ด้วยน้ำ DI 2 ครั้ง แล้วนำมาวิเคราะห์ด้วยกล้อง TEM พบว่าสารผลิตภัณฑ์เป็น carbon nanotubes ที่มี nanoparticles เกิดอยู่บนพื้นผิวของ tubes เมื่อพิจารณาถึงตำแหน่งของอนุภาคที่เกิดพบว่าอนุภาคที่เกิดขึ้นนั้นเกิดอย่างจำเพาะเจาะจงกับพื้นผิวของ carbon nanotubes ดังจะเห็นได้จากการที่ไม่พบอนุภาคเหล่านั้นที่อื่นนอกเหนือจากพื้นผิวของ carbon nanotubes ในภาพถ่าย TEM เลย ดังแสดงในภาพที่ 5a แสดงให้เห็นถึงความสามารถในการเป็น stabilizer ของสาร polyoxometalate ซึ่งนอกจากความเป็น stabilizer ที่ดีของ polyoxometalate ที่สามารถให้ particle ที่เกิดมีขนาดเล็กอยู่ในระดับนาโนเมตร (จากเดิมที่มีขนาดอยู่ในระดับไมโครเมตร) แล้ว การใช้ polyoxometalate ยังให้อนุภาคของทองที่เกิดขึ้น

จำเพาะอยู่บนพื้นผิวของ carbon nanotubes ได้อีกด้วย เมื่อทำการสังเกตภาพถ่าย TEM กำลังขยายสูง (ภาพที่ 5b) พบว่า nanoparticles ที่เกิดขึ้นนั้นมีขนาดหลากหลาย คือ มีขนาดตั้งแต่ไม่กี่นาโนเมตร ไปจนถึงในระดับสิบล้านไมโครเมตร จากผลการทดลองนี้บ่งบอกว่าจะต้องทำการศึกษาและควบคุมปัจจัยที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยา dismutation บน carbon nanotubes ถ้าต้องการให้ได้ gold nanoparticles ที่มีขนาดที่ต้องการ และมีขนาดสม่ำเสมอ เหมาะสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้งาน เมื่อทำการวิเคราะห์หาธาตุของประกอบเทคนิคองค์ประกอบของธาตุด้วยรังสีเอกซ์เรย์ภายใต้กล้อง TEM (TEM with X-ray microanalysis, TEM/EDS) พบองค์ประกอบของธาตุทอง (Au element) สำหรับ nanoparticles ที่สังเคราะห์ขึ้น (ดังแสดงในภาพที่ 5c) (หมายเหตุ องค์ประกอบธาตุที่เป็นทองแดงนั้นเกิดขึ้นเนื่องจาก TEM copper grid ที่ใช้) ทำให้สามารถยืนยันได้ว่าอนุภาคที่เกิดขึ้นนั้นเป็น gold nanoparticles นอกจากนี้เมื่อทำการตรวจวัด d-spacing ของอนุภาสดังกล่าวโดยใช้ high-resolution TEM พบว่า d-spacing ของอนุภาสดังกล่าว พบว่ามีค่าประมาณ 2.4 อังสตรอม (Å) สอดคล้อง d-spacing ของ Au (111) (แสดงในภาพที่ 5d)

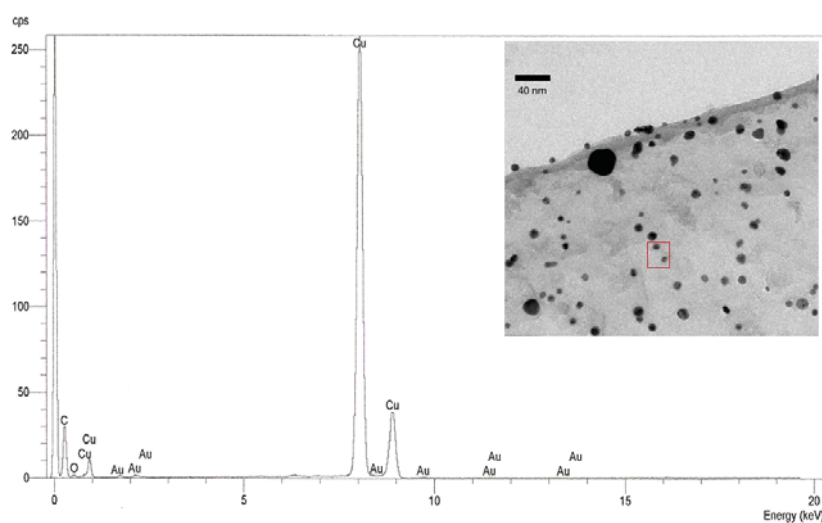


(a)

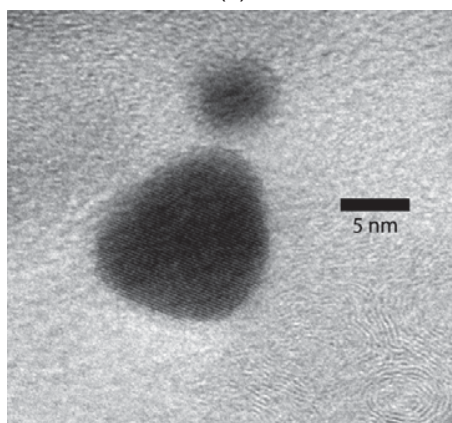


(b)

ภาพที่ 5 ภาพถ่าย TEM ของสารผลิตภัณฑ์ที่ถูกสังเคราะห์ด้วยเทคนิค dismutation โดยใช้ CNTs/polyoxometalate suspension (ความเข้มข้นของ phosphomolybdic acid เริ่มต้นเป็น 50 มิลลิโมลาร์ ตามลำดับ) มา 1.00 มิลลิลิตร เติมสารละลาย ECF-77A ปริมาตร 0.20 มิลลิลิตร และสารละลายกรดซัลฟูริกเข้มข้น 2.00 โมลาร์ ปริมาตร 0.50 มิลลิลิตร



(c)



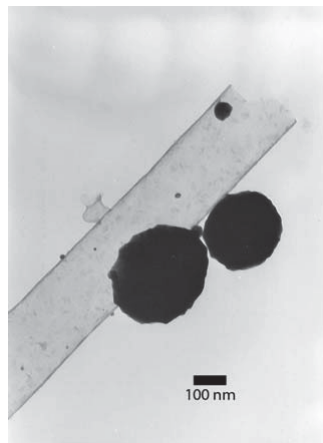
(d)

ภาพที่ 5 (ต่อ)

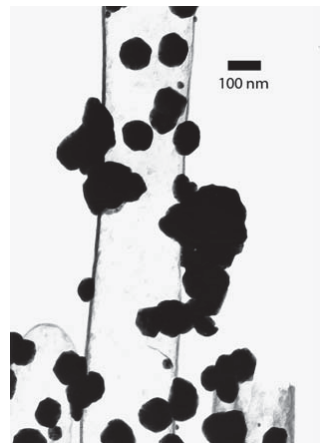
เมื่อทำการศึกษาถึงปัจจัยการทดลองที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา dismutation ของ Au(I) ion บนพื้นผิวของ carbon nanotubes ได้แก่ ปริมาณและความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ใช้ พบว่า ปัจจัยดังกล่าวมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาเป็น gold nanoparticles ดังนี้

1. ความเข้มข้นของสาร phosphomolybdic acid เริ่มต้น

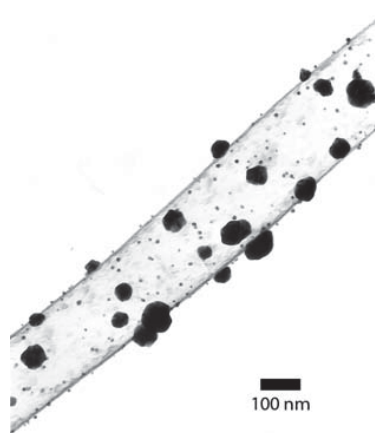
ภาพที่ 6 เป็นภาพถ่าย TEM ของสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์เมื่อใช้สาร phosphomolybdic acid เริ่มต้นความเข้มข้นต่างๆ คือ ความเข้มข้นเป็น 2 มิลลิโมลาร์ 10 มิลลิโมลาร์ และ 50 มิลลิโมลาร์ ตามลำดับ จากการสังเกตภาพถ่าย TEM ทำให้ทราบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสาร phosphomolybdic acid เริ่มต้น จะส่งผลให้ gold nanoparticles ที่ได้มีขนาดเล็กลง ทั้งนี้เนื่องจากคุณสมบัติการเป็น stabilizer ที่ดีของสาร polyoxometalate ดังกล่าวมาแล้ว



(a)



(b)

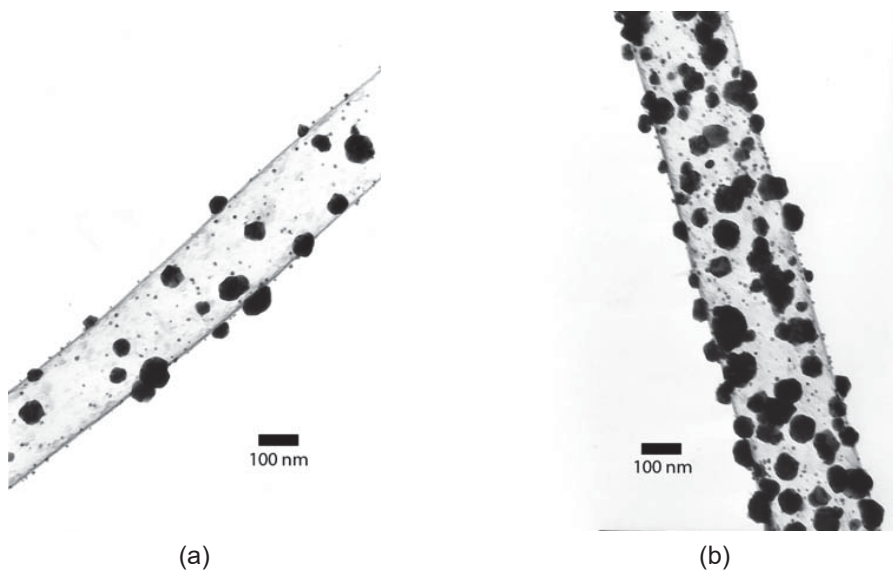


(c)

ภาพที่ 6 ภาพถ่าย TEM ของสารตัวอย่างที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิค dismutation โดยใช้สารละลาย ECF-77A ปริมาตร 0.20 มิลลิลิตร และสารละลายกรดซัลฟูริกเข้มข้น 2.00 โมลาร์ ปริมาตร 0.50 มิลลิลิตร ผสมกับ CNTs/polyoxometalate suspension ความเข้มข้นต่างๆ ได้แก่ (a) 2 (b) 10 และ (c) 50 มิลลิโมลาร์ ปริมาตร 1.00 มิลลิลิตร

2. ปริมาตรของสารละลาย ECF-77A

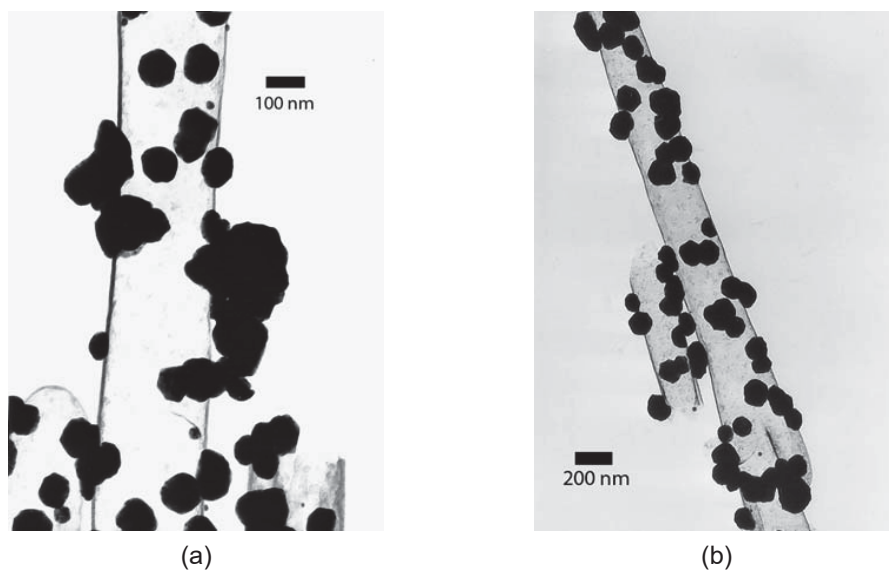
ภาพที่ 7 เป็นภาพถ่าย TEM ของสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์เมื่อใช้สารละลาย ECF-77A ปริมาตรต่างกัน คือ เป็น 0.20 และ 0.10 มิลลิลิตร ตามลำดับ จากการสังเกตภาพถ่าย TEM ทำให้ทราบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของ ECF-77A ในสารละลาย จะทำให้ปริมาณทองที่ไปเกาะที่พื้นผิวลดลง จากผลที่ได้นี้ซึ่งกลับกันกับที่ควรจะเป็นคือเมื่อเพิ่มสารละลายทองเป็นผลให้ได้อนุภาคทองลดลงทำให้ทราบว่าการเกิดของ gold nanoparticles ดังกล่าวอาจจะมีกลไกที่ซับซ้อนมากกว่าที่จะอธิบายได้อย่างตรงตัว



ภาพที่ 7 ภาพถ่าย TEM ของตัวอย่างที่ได้จากการสังเคราะห์เมื่อใช้สารละลาย ECF-77A ปริมาตร (a) 0.20 และ (b) 0.10 มิลลิลิตร ผสมกับสารละลายกรดซัลฟูริกเข้มข้น 2.00 โมลาร์ ปริมาตร 0.50 มิลลิลิตร และ CNTs/polyoxometalate suspension เข้มข้น 50 มิลลิโมลาร์ ปริมาตร 1.00 มิลลิลิตร

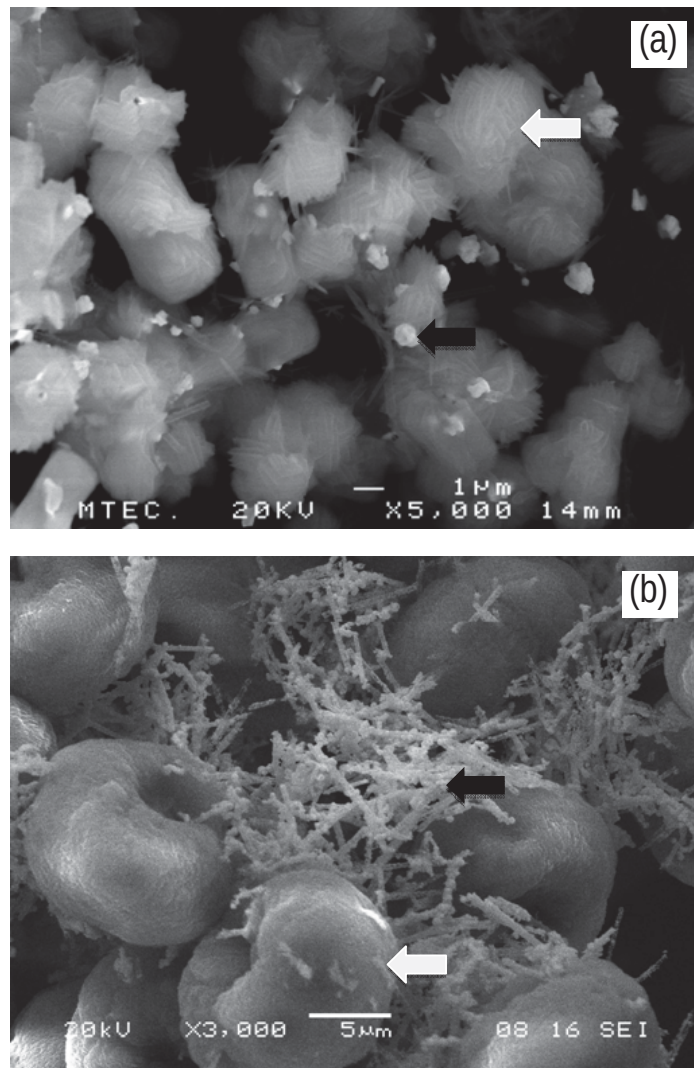
3. ความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟูริก

ภาพที่ 8 เป็นภาพถ่าย TEM ของสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์เมื่อใช้สารละลาย สารละลายกรดซัลฟูริกเข้มข้นต่างกัน คือ เป็น 2.00 และ 0.50 โมลาร์ ตามลำดับ จากการสังเกตภาพถ่าย TEM ทำให้ทราบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายกรด จะทำให้ gold nanoparticles เกิดด้วยขนาดที่ใหญ่ขึ้น ทั้งนี้เนื่องมาจากสารละลายกรดทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา dismutation ดังนั้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายกรด ปฏิกิริยาจะเกิดเร็วขึ้น ทำให้ได้ gold nanoparticles ที่มีขนาดใหญ่ขึ้น

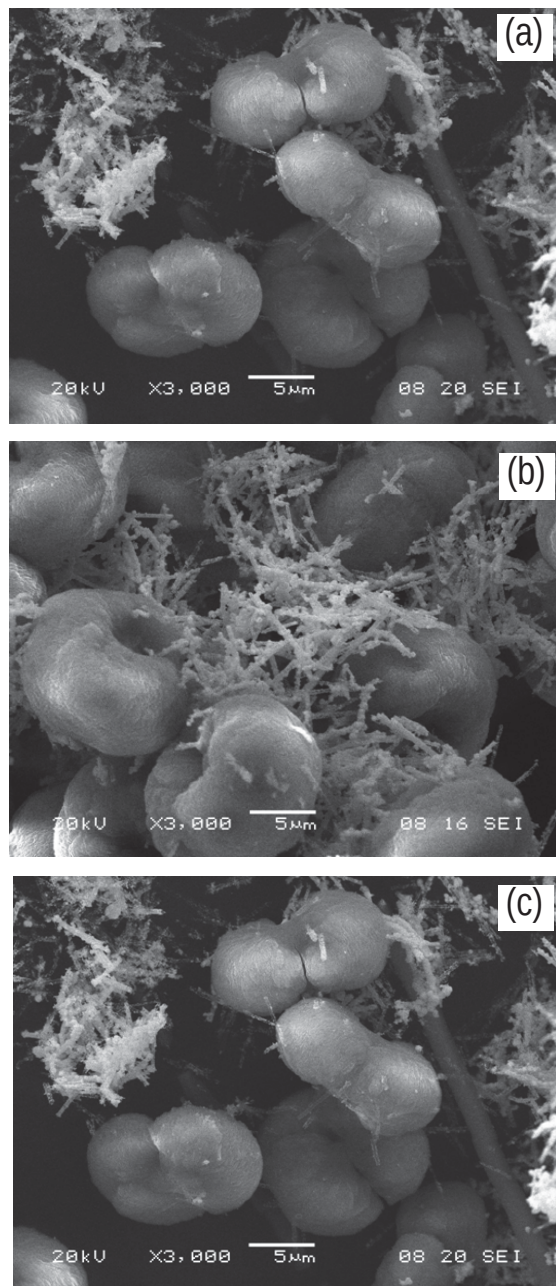


ภาพที่ 8 ภาพถ่าย TEM ของสารตัวอย่างที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้สารละลาย ECF-77A ปริมาตร 0.20 มิลลิลิตร สารละลายกรดซัลฟริกความเข้มข้นต่างกันคือ 2.00 และ 0.50 โมลาร์ ปริมาตร 0.50 มิลลิลิตร ผสมกับ CNTs/polyoxometalate suspension ปริมาตร 1.00 มิลลิลิตร ที่ความเข้มข้นของ phosphomolybdic acid เดิมเป็น 50 มิลลิโมลาร์

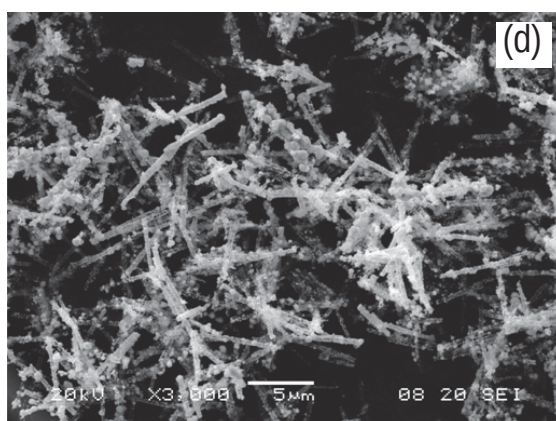
นอกจากนั้น ในบางสภาวะของการทดลอง โดยเฉพาะเมื่อใช้สารละลายกรดซัลฟริก ปริมาตร 0.50 มิลลิลิตร ความเข้มข้นต่ำกว่า 2.00 โมลาร์ พบว่าเกิดสารผลิตภัณฑ์ข้างเคียง (by-product) ในส่วนที่ตกตะกอนด้วย เมื่อทำแยกเอาสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ทั้งหมดออกจากส่วนของสารละลายแล้วทำการวิเคราะห์ด้วยกล้อง SEM พบว่าตะกอนที่เกิดขึ้นเป็นสารผลิตภัณฑ์ข้างเคียงนั้นมีลักษณะที่แตกต่างกันออกไปตามสภาวะการทดลองที่ใช้ ดังแสดงในภาพที่ 9 และ ภาพที่ 10 จากการตรวจเอกซเรย์และผลงานที่เกี่ยวข้องทำให้สามารถคาดได้ว่าตะกอนที่เกิดขึ้น อาจจะเป็นตะกอนโมลิบเดต (Molybdate) (Wang et al., 2009) เมื่อทำการวิเคราะห์หาองค์ประกอบธาตุของตะกอนดังกล่าวด้วยเทคนิคการหาองค์ประกอบของธาตุด้วยรังสีเอ็กซเรย์ ภายใต้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM with X-ray microanalysis, SEM/EDS) ทำให้สามารถยืนยันได้ว่าตะกอนที่เกิดขึ้นประกอบด้วยธาตุโมลิบดินัม (Molybdenum) เป็นหลัก ซึ่งสอดคล้องกับสมมติฐานที่ตั้งไว้



ภาพที่ 9 ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะของสารผลิตภัณฑ์และ by-product ที่เปลี่ยนไปเมื่อใช้สารละลาย ECF-77A ปริมาตร 0.20 มิลลิลิตร สารละลายกรดซัลฟูริกเข้มข้น 0.50 โมลาร์ ปริมาตร 0.20 มิลลิลิตร และ CNTs/polyoxometalate suspension ปริมาตร 1.00 มิลลิลิตร ที่ความเข้มข้นของ phosphomolybdic acid เดิมต่างกันเป็น (a) 10 และ 50 มิลลิโมลาร์ (ลูกศรสีดำ แสดงสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลอง (gold nanoparticles ที่เกิดบนพื้นผิวของ carbon nanotubes) ลูกศรสีขาวแสดง by-product ซึ่งสาร molybdate)



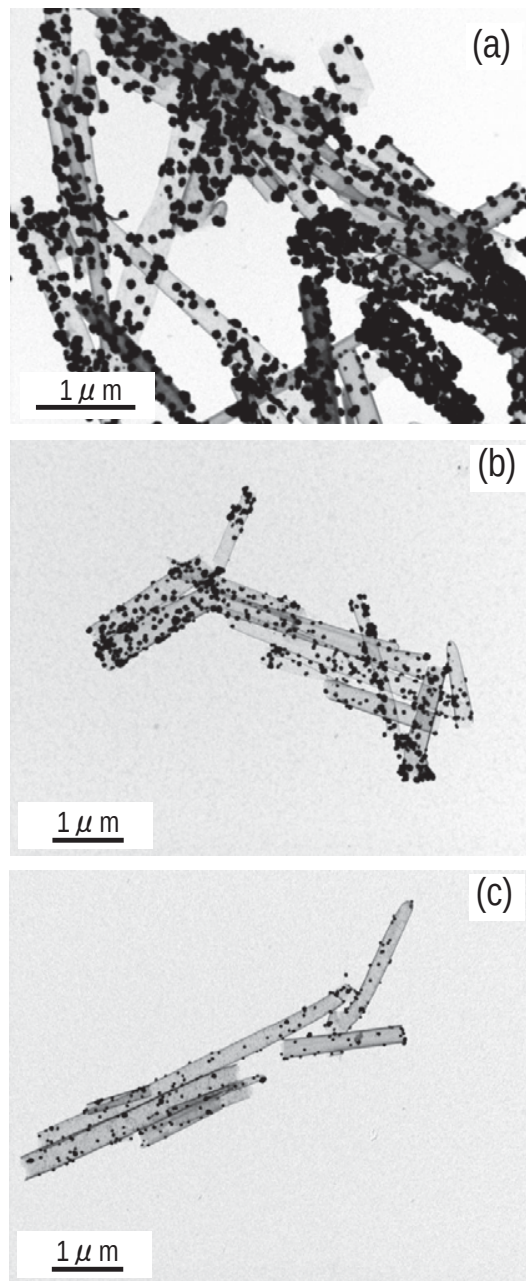
ภาพที่ 10 ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะของสารสารผลิตภัณฑ์และ by-product ที่เปลี่ยนไปใช้ สารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น (a) 0.10, (b) 0.50, (c) 1.00 และ (d) 2.00 โมลาร์ ปริมาตร 0.20 มิลลิลิตร สารละลาย ECF-77A ปริมาตร 0.20 มิลลิลิตร และ CNTs/polyoxometalate suspension ปริมาตร 1.00 มิลลิลิตร ที่ความเข้มข้นของ phosphomolybdic acid เดิมเป็น 50 มิลลิโมลาร์ (ลูกศรสีดำ แสดงสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลอง (gold nanoparticles ที่เกิดบนพื้นผิวของ carbon nanotubes) ลูกศรสีขาวแสดง by-product ซึ่งสาร molybdate)



ภาพที่ 10 (ต่อ)

3. เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา

จากภาพที่ 1d ซึ่งใช้สารละลายกรดซัลฟูริกเข้มข้น 2.00 โมลาร์ ปริมาตร 0.20 มิลลิลิตร (ใช้สารละลาย ECF-77A ปริมาตร 0.20 มิลลิลิตร และ CNTs/polyoxometalate suspension ปริมาตร 1.00 มิลลิลิตร) ที่ความเข้มข้นของ phosphomolybdic acid เดิมเป็น 50 มิลลิโมลาร์ พบว่าสารผลิตภัณฑ์เป็น hybrid material ระหว่าง carbon nanotubes และ gold nanoparticles ซึ่ง gold nanoparticles ที่เกิดขึ้นนั้นเกิดอย่างจำเพาะเจาะจงบนพื้นผิวของ carbon nanotubes อันจะสังเกตได้จากการที่ไม่พบ gold nanoparticles เกิดขึ้นที่อื่นในภาพถ่าย SEM เลย และจากภาพถ่าย SEM ยังทำให้ทราบอีกว่าสภาวะการทดลองดังกล่าวเหมาะสมที่ไม่ทำให้เกิด molybdate by-product จึงยากที่จะแยกออกจากการผลิตภัณฑ์ได้อย่างเจาะเพาะ ดังนั้นจึงใช้สภาวะการทดลองดังกล่าวมาศึกษาโดยมีจุดประสงค์ที่จะลดขนาดของ gold nanoparticles ให้เล็กลง มีขนาดต่ำกว่า 10 นาโนเมตร ซึ่งจะทำให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาที่ดี จึงทำการปรับเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาให้สั้นลง พบว่าเมื่อเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาสั้นลงจะทำให้ขนาดของ gold nanoparticles ที่เกิดมีขนาดเล็กลงด้วย ดังแสดงในภาพที่ 11



ภาพที่ 11 ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะของสารตัวอย่างที่เปลี่ยนไปใช้สารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 2.00 โมลาร์ ปริมาตร 0.20 มิลลิลิตร สารละลาย ECF-77A ปริมาตร 0.20 มิลลิลิตร และ CNTs/polyoxometalate suspension ปริมาตร 1.00 มิลลิลิตร ที่ความเข้มข้นของ phosphomolybdic acid เดิมเป็น 50 มิลลิโมลาร์ เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเป็น (a) 1 นาที (b) 30 และ (c) 15 วินาที

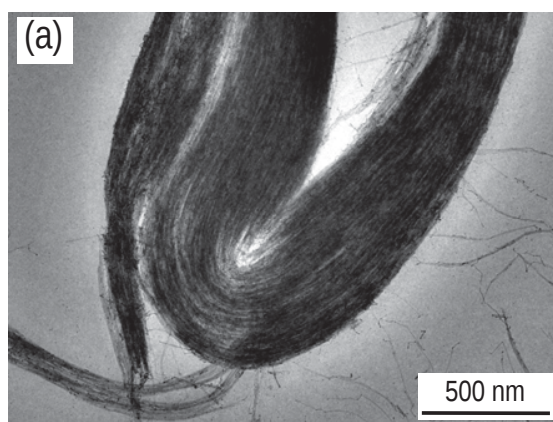
อย่างไรก็ดีจากการศึกษาพบว่าแนวโน้มสภาวะการทดลองที่ดีที่สุดที่หาได้ กล่าวคือ ใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาเป็น 15 วินาที (เวลาสั้นที่สุดเท่าที่พอจะควบคุมได้) gold nanoparticles ที่ได้ยังมีขนาดใหญ่กว่า 10 นาโนเมตร กล่าวคือ มีเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยเท่ากับ 26.7 ± 24.4

นาโนเมตร) (แสดงในภาพที่ 12) แสดงให้เห็นว่าการตกตะกอนของไอออนทองด้วยเทคนิค dismutation แม้ว่าสามารถให้ความคุมเกิดเป็น gold nanoparticles ได้จากการมีอยู่ของ polyoxometalate stabilizer ในระบบ (ปกติเทคนิค dismutation ของไอออนทองในสารละลายกรดจะให้ gold microparticles (Li *et al.*, 2007)) และสามารถควบคุมให้ gold nanoparticles ที่เกิดมีขนาดต่างๆได้โดยทำการเปลี่ยนสภาวะการทดลอง และเทคนิคนี้ให้ gold nanoparticles เกิดอย่างจำเพาะอยู่บนพื้นผิวของ carbon nanotubes โดยใช้การทดลองแบบ one-pot ซึ่งทำได้ง่ายและสะดวก ไม่จำเป็นต้องใช้ความร้อน ตัวทำละลายอินทรีย์ เครื่องมือและอุปกรณ์ที่มีราคาแพง แต่เนื่องจากความว่องไวของปฏิกิริยาที่สูง จะทำให้ได้ gold nanoparticles ที่มีขนาดใหญ่กว่า 10 นาโนเมตรซึ่งไม่เหมาะสมนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีต่อไป ดังนั้น ผู้วิจัยจึงจำเป็นต้องปรับเปลี่ยนแผนการทดลอง โดยทำการศึกษา gold nanostructures อื่นซึ่งยังมีผู้ทำการศึกษามากกว่าเกี่ยวกับคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีและเคมีไฟฟ้า คือ เส้นลวดของทองที่มีระดับนาโนเมตรที่มีขนาดบางมาก (ultrathin gold nanowires) กล่าวคือ มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่ำกว่า 2 นาโนเมตร ซึ่งมีคุณสมบัติคาดว่าจะสามารถนำไปใช้ประยุกต์ในหลายๆด้านได้ เช่น ตัวเชื่อมต่อนำไฟฟ้าของเครื่องมือที่มีขนาดระดับนาโนเมตร (interconnecting nano-scale devices) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (catalysts) เป็นตัวตรวจจับสาร (sensors) เป็นต้น (Wang *et al.*, 2008, Hu *et al.*, 2008, Cademartiri *et al.*, 2009, Sánchez-Iglesias *et al.*, 2010) โดย ultrathin gold nanowires นี้สามารถสังเคราะห์ขึ้นได้จากปฏิกิริยาทางเคมีซึ่งเกิดขึ้นได้โดยง่ายเช่นเดียวกับวิธี dismutation ที่ใช้ในการสังเคราะห์ gold nanoparticles ที่ได้ทำการศึกษาในขั้นแรก โดยผู้วิจัยได้ทำการรีดิวซ์สารประกอบของทอง $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ในตัวทำละลายเฮกเซน ซึ่งมีสารลดแรงตึงผิว oleylamine อยู่ (ทำหน้าที่เป็น stabilizer และเป็น structural directing agent ของ gold nanowires) ด้วยสารประกอบ triisopropylsilane ตามวิธีของ Feng และคณะ (Feng *et al.*, 2008) โดยทำการปรับเปลี่ยนปริมาณของสารที่ใช้ดังนี้คือ ใช้สาร oleylamine 1.10 มิลลิลิตร ตัวทำละลายเฮกเซน 30.00 มิลลิลิตร สาร $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 41.9 มิลลิกรัม และสาร triisopropylsilane 3.30 มิลลิลิตร หลังจากทำปฏิกิริยาให้สารตั้งต้นทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 6 ชั่วโมงโดยปราศจากการคนสารละลายระหว่างทำปฏิกิริยา พบว่าได้สารละลายสีน้ำตาลเข้ม นำไปหยดลงบน TEM grid 2 หยด แล้วล้าง oleylamine ส่วนเกิดออกจาก TEM grid ด้วยตัวทำละลายเอทานอล แยกสารละลายที่เหลือออกมา 1.80 มิลลิลิตร นำเอาสารละลายที่ได้ไปเติมตัวทำละลายเอทานอลปริมาตรประมาณ 4 มิลลิลิตร ทำการ centrifuge แยก gold nanowires และล้าง gold nanowires ที่ได้ด้วยตัวทำละลายเอทานอลประมาณ 4 มิลลิลิตร อีกครั้งหนึ่ง เมื่อทำการแยก gold nanowires ออกจากสารละลายแล้วทำให้แห้งด้วย vacuum dry system พบว่าได้ของแข็งสีน้ำตาล นำของแข็งสีน้ำตาลนี้ไปวิเคราะห์ด้วย เทคนิค powder X-ray diffraction (XRD, D8-Advance diffractometer (Bruker AXS), Cu $\text{K}\alpha$ radiation, 40 kV และ 40 mA) จากนั้นนำสารละลายที่เหลือมา 2.00 มิลลิลิตร แยก ล้าง gold nanowires และทำให้แห้งด้วยวิธีข้างต้น เมื่อได้ของแข็งสีน้ำตาลทำการเติมตัวทำละลายเฮกเซนจำนวน 2.00

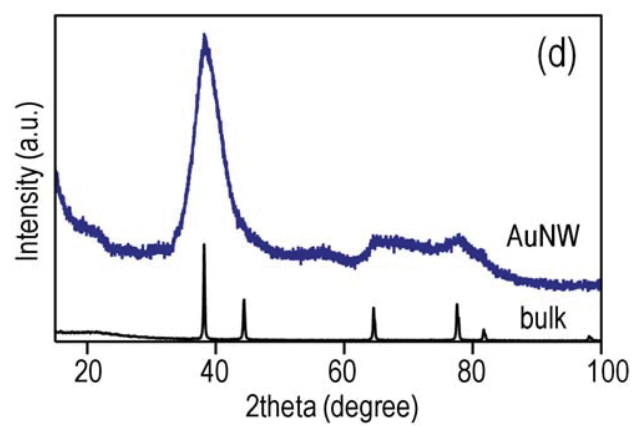
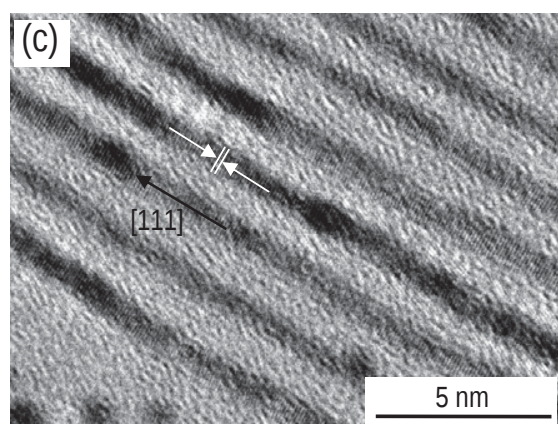
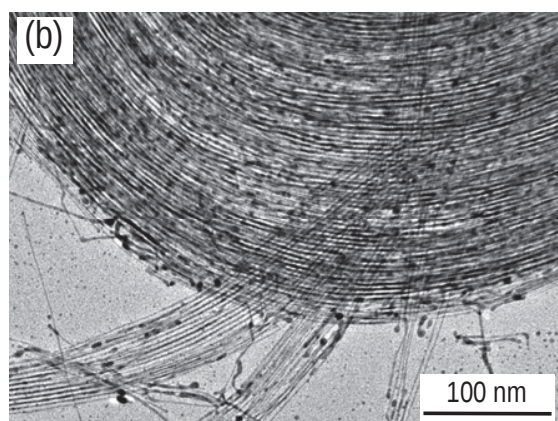
มิลลิลิตร นำตัวอย่างที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-Vis-NIR spectroscopy จากนั้นแบ่งสารละลายสีน้ำตาลที่เหลือนออกเป็นสองส่วน

1. ส่วนแรก (เรียกสารละลาย **A**) นำสารละลายที่เหลือไปให้ความร้อนที่ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ทำการเก็บตัวอย่างปริมาตร 2.00 มิลลิลิตร ทุกๆ 2 ชั่วโมง โดยหยดลงบน TEM grid 2 หยด แล้วล้าง oleylamine ส่วนเกิดออกจาก TEM grid ด้วยตัวทำละลายเอทานอล ส่วนสารละลายที่เหลือนำไปแยก ล้าง gold nanowires และทำให้แห้งจากนั้นเติมตัวทำละลายเฮกเซนจำนวน 2.00 มิลลิลิตรนำไปวิเคราะห์ตัวอย่างที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-Vis-NIR spectroscopy

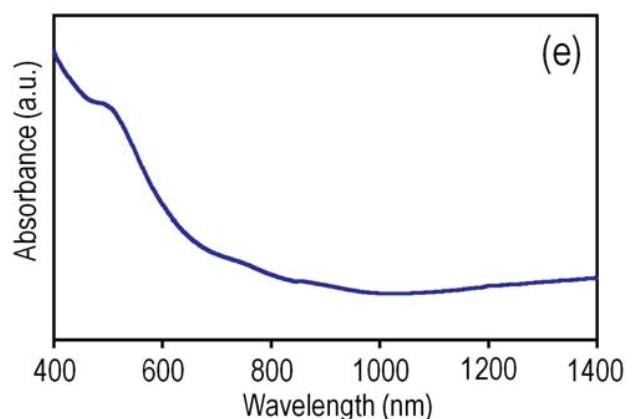
2. ส่วนที่สองนำไปเติมตัวทำละลายเอทานอลปริมาตร 2 เท่าของสารละลายดังกล่าว ทำการแยก ล้าง gold nanowires และทำให้แห้ง จากนั้นทำการเติมตัวทำละลายเฮกเซนให้สารละลายที่ได้มีปริมาตรเท่ากับปริมาตรของสารละลายสีน้ำตาลที่แบ่งส่วนออกมา (เรียกสารละลาย **B**) นำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ทำการเก็บตัวอย่างปริมาตร 2.00 มิลลิลิตร ทุก 2 ชั่วโมง โดยหยดลงบน TEM grid 2 หยด แล้วล้าง oleylamine ส่วนเกิดออกจาก TEM grid ด้วยตัวทำละลายเอทานอล ส่วนสารละลายที่เหลือนำไปแยก ล้าง gold nanowires และทำให้แห้งจากนั้นเติมตัวทำละลายเฮกเซนจำนวน 2.00 มิลลิลิตร นำไปวิเคราะห์ตัวอย่างที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-Vis-NIR spectroscopy



ภาพที่ 12 (a-b) ภาพถ่าย TEM (c) ภาพถ่าย high resolution TEM (d) powder XRD pattern และ (d) UV-Vis-NIR absorption spectrum ของตัวอย่างที่เตรียมได้จากการรีดิวซ์สาร $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ในตัวทำละลายเฮกเซนซึ่งมีสาร oleylamine อยู่



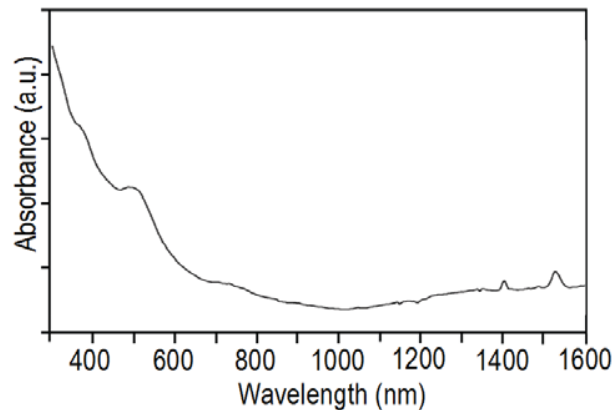
ภาพที่ 12 (ต่อ)



ภาพที่ 12 (ต่อ)

จากภาพ TEM กำลังขยายต่ำ (ภาพ 12a) ทำให้ทราบว่าจากการสังเคราะห์ได้ gold nanowires ใน %yield ที่สูง (จากการคำนวณเทียบน้ำหนักของ gold nanostructures ที่ได้กับ สารตั้งต้นทอง พบว่า %yield ของ gold nanostructures เท่ากับประมาณ 60 %) ภาพ TEM กำลังขยายต่ำ ยังบ่งบอกว่า gold nanowires ได้มีความยาวอยู่ในระดับสิบลำไมโครเมตร เมื่อทำการวัดเส้นผ่านศูนย์กลางของ gold nanowires ที่ได้ พบว่ามีเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 1.4 ± 0.2 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ถูกรายงานก่อนหน้านี้ (Feng et al., 2008) นอกจากนี้จากการสังเกตภาพถ่าย TEM ยังพบว่ามี gold nanoparticles เกิดขึ้นในระบบด้วย โดย gold nanoparticles นี้มีเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยเท่ากับ 1.6 ± 0.5 นาโนเมตร (ดังแสดงในภาพที่ 12b) จากภาพ TEM กำลังขยายสูง (ภาพที่ 12c) ทำให้ทราบว่า gold nanowires มีระยะทางระหว่าง lattice fringe ประมาณ 0.23 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับ d-spacing ของ Au (111) จึงคาดได้ว่าการ growth ของ gold nanowires นั้นเป็นไปในทิศทาง [111] จากการศึกษารูปภาพ XRD pattern ของ gold nanowires (ดูภาพที่ 12d) ทำให้ทราบว่า gold nanostructures ที่ได้มีโครงสร้างผลึกเป็นโครงสร้างผลึกเดี่ยว (single crystal) แบบ face-centered cubic (fcc) เมื่อพิจารณา absorption spectrum ของสารละลาย gold nanostructures ที่ได้สังเคราะห์ได้ พบว่ามีการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 400-1400 นาโนเมตร โดยมีการดูดกลืนแสงแบบ broad ในช่วง near-IR (NIR) และมีการดูดกลืนแสงที่มีลักษณะเป็น peak ในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 520 นาโนเมตร ซึ่งคล้ายคลึงกับการดูดกลืนแสงของ gold nanoparticles ที่รายงานในการศึกษาก่อนหน้านี้โดยทั่วไป แสดงให้เห็นว่าในการสังเคราะห์จะมี gold nanoparticles อยู่ด้วยซึ่งสอดคล้องผลที่ได้จากการสังเกตภาพถ่าย TEM เมื่อทำการกรองสารละลายที่ได้ด้วย membrane ขนาดรูพรุน 0.20 ไมโครเมตร เพื่อกำจัด gold nanoparticles ออกจากสารละลาย แล้วทำการวิเคราะห์การดูดกลืนแสงในช่วง 300-1600 นาโนเมตร พบว่าสารละลาย gold nanowires มีการดูดกลืนแสงแบบ broad ในช่วง near-IR (NIR) ซึ่งสอดคล้องกับการดูดกลืนแสงจาก longitudinal dimension ของ gold nanowires และพบดูดกลืนแสง

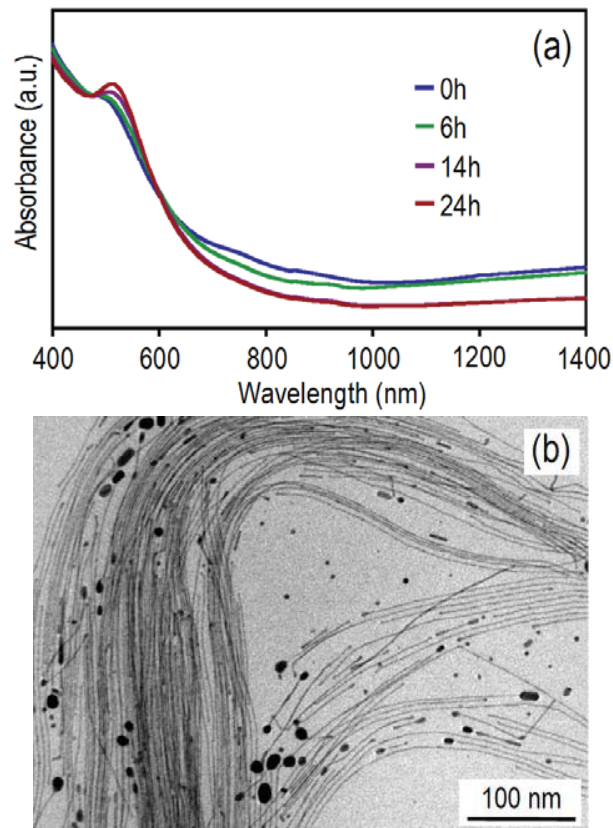
ลักษณะเป็น quantize ที่ความยาวคลื่นประมาณ 370, 500 และ 700 นาโนเมตร ดังแสดงในภาพที่ 13



ภาพที่ 13 UV-Vis-NIR absorption spectrum ของสารละลายที่มี gold nanowires เป็นองค์ประกอบ

เมื่อทำการวิเคราะห์ UV-Vis-NIR absorption spectrum ของสารละลาย A ที่นำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลาต่างๆ (แสดงดังภาพที่ 14a) จะพบการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยของ broad adsorption band ในช่วง NIR region โดยเมื่อให้ความร้อนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะเห็นการลดลงของ broad adsorption band น้อย่างมีนัยสำคัญ อย่างไรก็ตาม การที่ยังพบ broad adsorption band ในช่วง NIR region ซึ่งเป็นลักษณะที่จำเพาะของ gold nanowires เมื่อเวลาในการให้ความร้อนผ่านไป 24 ชั่วโมง ทำให้คาดได้ว่า ในสารละลายน่าจะยังคงมี gold nanowiresหลงเหลืออยู่ การเปลี่ยนแปลงของ absorption peak ที่ความยาวคลื่นประมาณ 520 nm ที่เพิ่มขึ้นที่ละเล็กละน้อย ตามเวลาที่ให้ความร้อน ทำให้สามารถคาดได้ว่าปริมาณของ gold nanoparticles ในสารละลาย A ที่ให้ความร้อนน่าจะเพิ่มขึ้นตามเวลาที่ให้ความร้อนด้วย เมื่อทำการตรวจสอบโครงสร้างของ gold nanostructures ที่อยู่ในสารละลาย A หลังจากให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ด้วย TEM (แสดงดังภาพที่ 14b) พบว่า ยังคงพบ bundles ของ gold nanowires อยู่ในสารละลาย A แม้ว่า จะให้ความร้อนที่ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง นอกจากนั้นจากการสังเกตภาพถ่าย TEM ยังว่าในสารละลาย A หลังให้ความร้อนที่ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง มี gold nanoparticles ขนาด 5.5 ± 2.4 นาโนเมตรเกิดขึ้นในระบบด้วย โดยผลที่ได้สอดคล้องกับข้อมูลของ absorption spectrum (เส้นสีแดงในภาพ 14a) จากข้อมูลที่ได้ทำให้สามารถสรุปได้ว่า gold nanowires ส่วนใหญ่ยังคงรักษาสภาพอยู่ในตัวทำละลายเฮกเซนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง แม้ว่าบางส่วนของ gold nanostructures จะเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างเป็น gold nanoparticles ทั้งนี้ผู้วิจัยได้ตั้งสมมติฐานว่าการรักษาเสถียรภาพทางความร้อนดังกล่าวเกิดจากการที่มีสาร oleylamine ซึ่งทำหน้าที่ช่วยในการรักษาเสถียรภาพทางความ

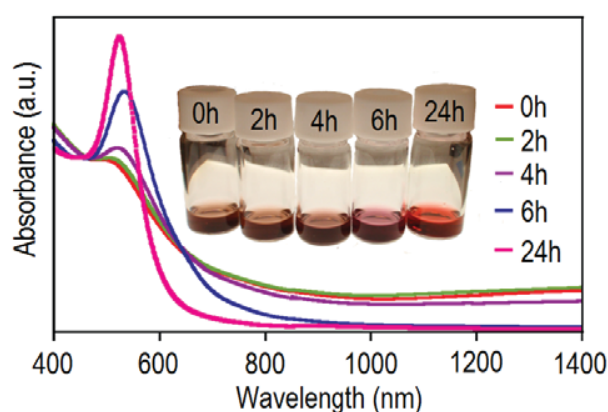
ร้อนดังกล่าวอยู่ในสารละลาย A ด้วย ในขั้นต่อไปทำการทดลองเพื่อทดสอบสมมติฐานดังกล่าว ด้วยการวิเคราะห์โครงสร้างของ gold nanostructures ในสารละลาย B ซึ่งไม่มีสาร oleylamine อยู่ในระบบที่ได้หลังจากให้ความร้อนที่ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลาต่างๆจนถึง 24 ชั่วโมง



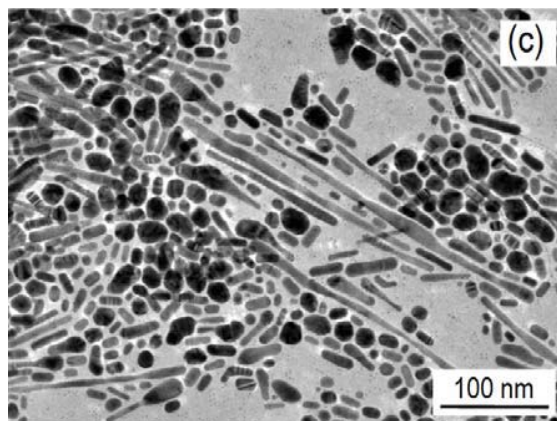
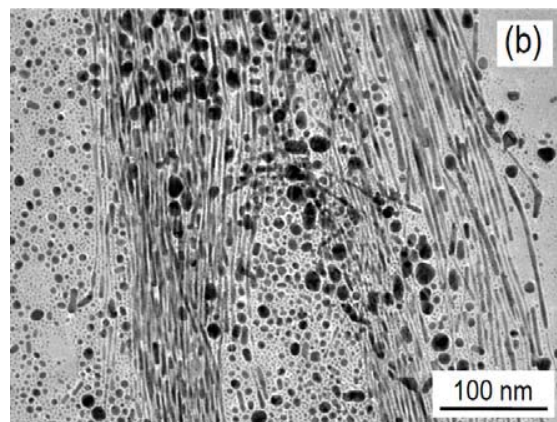
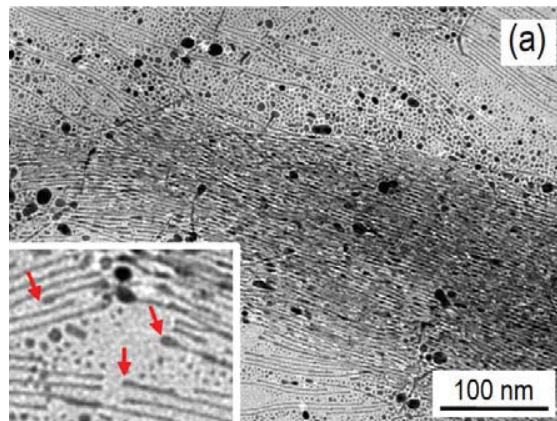
ภาพที่ 14 (a) UV-Vis-NIR absorption spectra ของสารละลาย A ก่อนและหลังให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6, 14 และ 24 ชั่วโมง (b) ภาพ TEM ของ gold nanostructures ในสารละลาย A หลังให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

ภาพที่ 15 แสดงสีของสารละลาย B ซึ่งไม่มีสาร oleylamine อยู่ในระบบ ที่ได้หลังจากให้ความร้อนที่ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลาต่างๆจนถึง 24 ชั่วโมง จากเปรียบเทียบสีของสารละลายดังกล่าว พบว่าสารละลาย B มีการเปลี่ยนแปลงสีจากสีน้ำตาลเข้ม (ยังไม่ให้ความร้อน) ไปสีม่วงแดง และสีแดง (ให้ความร้อนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง) ตามลำดับ การเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายดังกล่าวบ่งบอกถึงการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างของ gold nanostructures ที่อยู่ในสารละลาย การเปลี่ยนแปลงของ absorption spectra ของสารละลาย B หลังจากให้ความร้อนที่ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลาต่างๆจนถึง 24 ชั่วโมง (แสดงในภาพที่ 15 ด้วย) ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการเพิ่มขึ้นของ absorption peak ที่ 520 นาโนเมตรและการลดลงของ broad adsorption band ในช่วง NIR อย่างเห็นได้ชัด หลังจากให้ความร้อนกับสารละลาย สอดคล้อง

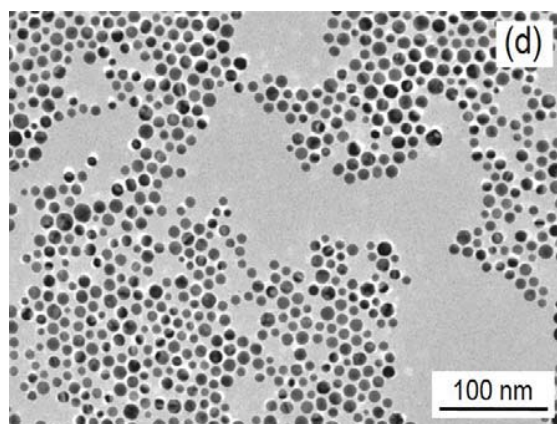
กับการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลาย B เมื่อเวลาต่างๆ ซึ่งบ่งบอกถึงการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างของ gold nanostructures ในสารละลาย จากการพิจารณา broad adsorption band ในช่วง NIR ซึ่งเป็นลักษณะที่จำเพาะของ gold nanowires ที่เวลาต่างๆ พบว่า เมื่อให้ความร้อนกับสารละลายเป็นเวลาแค่ 6 ชั่วโมง band ดังกล่าวหายไป เหลือแต่เพียง absorption peak ที่ 520 นาโนเมตร ที่เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด บ่งบอกถึงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ gold nanowires ทั้งหมดในสารละลาย B กลายเป็น gold nanoparticles เมื่อทำการตรวจสอบโครงสร้างของ gold nanostructures ที่อยู่ในสารละลาย B หลังจากให้ความร้อนที่เวลาต่างๆ ด้วย TEM พบว่าเมื่อให้ความร้อนกับสารละลายเป็นเวลา 2 ชั่วโมง (ภาพที่ 16a) gold nanowires ส่วนใหญ่จะสามารถรักษาเสถียรภาพไว้ได้แต่มีบางส่วนเกิดเปลี่ยนแปลง คือมีขนาดสั้นลงและเกิดการขยายตัวที่ด้านปลายของ wires เป็นโครงสร้างแบบ swollen นอกจากนี้ยังพบการเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญของ gold nanoparticles ขนาด 3-15 นาโนเมตรในสารละลายอีกด้วย ดังแสดงในภาพที่ 14a เมื่อเวลาในการให้ความร้อนเพิ่มขึ้นเป็น 4 ชั่วโมง (ภาพที่ 16b) พบว่า มีการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างของ gold nanostructures ในสารละลายเพิ่มขึ้นคือมีการขยายขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางทั้งของ gold nanowires (เพิ่มขึ้นเป็น 2-5 นาโนเมตร) และ gold nanoparticles เพิ่มขึ้น (เพิ่มขึ้นเป็น 3-20 นาโนเมตร) และเมื่อเวลาในการให้ความร้อนเพิ่มขึ้นเป็น 6 ชั่วโมง (ภาพที่ 16c) จะเห็นลักษณะของ gold nanoparticles เป็นทรงกลม และ nanoparticles นี้มีขนาดเพิ่มขึ้นเป็น 10-40 นาโนเมตร และเห็นการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ gold nanowires เป็น gold nanorods ที่มี aspect ratio ต่ำ และเป็น dumbbell-shaped rods เมื่อเวลาในการให้ความร้อนเพิ่มขึ้นเป็น 24 ชั่วโมง (ภาพที่ 16d) พบว่า irregularly shaped particles และ rods เหล่านี้ ในที่สุดเปลี่ยนโครงสร้างเป็น spherical particles ที่มีขนาดโดยเฉลี่ย 10.5 ± 1.8 nm ซึ่งผลที่ได้นี้มีความแตกต่างอย่างเห็นได้ชัดกับในกรณีของสารละลาย A ที่กล่าวในข้างต้น



ภาพที่ 15 แสดงสีและ UV-Vis-NIR absorption spectra ของสารละลาย B ก่อนและหลังให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2, 4, 6 และ 24 ชั่วโมง ตามลำดับ



ภาพที่ 16 ภาพ TEM ของ gold nanostructures ในสารละลาย B หลังให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา (a) 2, (b) 4, (c) 6 และ (d) 24 ชั่วโมง



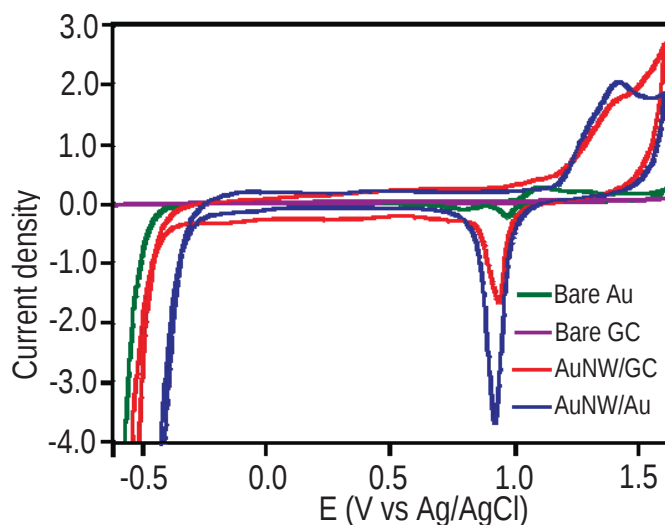
ภาพที่ 16 (ต่อ)

จากผลการทดลองที่ได้แสดงให้เห็นว่าการที่มีสาร oleylamine อยู่ในสารละลายซึ่งทำหน้าที่เป็น stabilizer จะทำให้ gold nanowires สามารถรักษาเสถียรภาพทางความร้อนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสไว้ได้อย่างน้อยเป็นเวลา 24 ชั่วโมง และเมื่อทำการล้างเอาสาร oleylamine ออกจากสารละลาย พบว่า gold nanowires ไม่สามารถรักษาเสถียรภาพในสภาวะดังกล่าวไว้ได้ โดย gold nanowires จะเกิดการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างไปเป็น spherical gold nanoparticles แสดงให้เห็นว่าด้วยพื้นผิวที่ปราศจาก oleylamine stabilizer ของ gold nanowires ซึ่งมีอะตอมที่พื้นผิว (surface atom) ซึ่งเป็นอะตอมที่มีพลังงานสูงจำนวนมากเมื่อเทียบกับจำนวนอะตอมทั้งหมดในโครงสร้าง จะทำให้ gold nanowires ไม่สามารถรักษาเสถียรภาพทางโครงสร้างเอาไว้ได้นาน แม้ว่าจะอยู่ภายใต้อุณหภูมิที่ใกล้เคียงกับอุณหภูมิห้อง (ในที่นี้ คืออุณหภูมิที่ทำการทดลอง คือ 60 องศาเซลเซียส) ดังนั้นการนำ gold nanowires ไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ เช่น เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เป็น interconnecting nano-scale devices เป็นต้น ตามที่ผู้ที่ทำการศึกษาก่อนหน้านี้ได้ทำการ propose ไว้ว่าจะสามารถนำ gold nanowires จะสามารถไปประยุกต์ใช้ได้ (Wang et al., 2008, Hu et al., 2008, Cademartiri et al., 2009, Sánchez-Iglesias et al., 2010.) ควรจะต้องเกาะยึดตัว stabilizer ที่มีประสิทธิภาพไปที่พื้นผิวของ gold nanowires หรือทำการปรับปรุงเคมีของพื้นผิวของ gold nanowires ให้มีหมู่ ligand ที่มีประสิทธิภาพช่วยในการเกาะยึด surface atom ของ gold nanowires ไว้ หรือทำการ support gold nanowires ไว้ด้วยตัว support ที่มีประสิทธิภาพ อย่างไรก็ตาม เพื่อที่จะรักษาเสถียรภาพทางโครงสร้างของ gold nanowires ระหว่างการใช้งาน

จากนั้นผู้วิจัยได้ทำการศึกษา วิจัย และทดสอบสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (electrocatalysis) ของ gold nanowires โดยเลือกปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมีที่สำคัญในปัจจุบันอย่างยิ่ง 5 ปฏิกิริยา ได้แก่ 1.ปฏิกิริยา oxygen reduction reaction (ORR) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่สำคัญใน fuel cells, sensors และ metal-air batteries 2.ปฏิกิริยา methanol oxidation reaction (MOR) และ 3.ปฏิกิริยา formic acid oxidation ซึ่งปฏิกิริยาทั้งสองเป็นปฏิกิริยาที่สำคัญใน fuel cells ที่ใช้สำหรับ portable devices และ sensors 4. ปฏิกิริยา ethanol oxidation ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่สำคัญในร่างกายมนุษย์ และ 5. ปฏิกิริยา hydrogen peroxide (H_2O_2)

oxidation และ reduction ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่สำคัญในการตรวจสอบหา H_2O_2 ซึ่งมีความสำคัญสำหรับการตรวจสอบอาหาร เครื่องสำอางค์ ยา และการวิเคราะห์ด้านอุตสาหกรรมและสิ่งแวดล้อม โดยทำการ deposit gold nanowires ลงบน glassy carbon (GC) electrode เส้นผ่านศูนย์กลาง 3.0 ± 0.1 มิลลิเมตร ที่ขัดด้วย aqueous slurries ของ alumina powder (ขนาด 0.05 ไมโครเมตร) จนผิวหน้าแวววาว แล้วทำความสะอาดด้วยการ sonicate กรดไนตริก และกรดซัลฟูริกเข้มข้น 0.1 โมลาร์ และน้ำ DI (Deionized water) เป็นเวลา 10 นาที ตามลำดับ ทำความสะอาด electrode อีกครั้งโดยการ cycling potential ในช่วง potential เท่ากับ -0.6 - 1.6 V ในสารละลายกรดซัลฟูริก 0.5 โมลาร์ ด้วย scan rate 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาทีเป็นเวลา 3 ครั้ง จากนั้นปล่อยให้ electrode แห้งที่อุณหภูมิห้องภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจน จากนั้นหยดสารละลายของ gold nanowires ที่เตรียมลงบนผิวหน้าของ electrode ปล่อยให้แห้งภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจน จากนั้นนำ electrode ที่เตรียมได้ จุ่มลงในตัวทำละลายเอทานอล เพื่อที่จะกำจัด oleylamine ส่วนเกินออก จากนั้นนำไปปล่อยให้ electrode แห้งอีกครั้งภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจน เรียก electrode ที่เตรียมได้นี้ว่า AuNWs/GC electrode จากนั้นใช้เทคนิค cyclic voltammetry (CV) แบบ three-electrode-system (Autolab PGSTAT302N potentiostat) โดยมี AuNWs/GC electrode เป็น working electrode มี Ag/AgCl electrode เป็น reference electrode และมี Pt-sheet เป็น auxiliary electrode ทำการหา potential window (ช่วงศักย์ไฟฟ้าสำหรับใช้งาน) ของ electrode ที่เตรียมได้ จากการตรวจสอบหา potential window ของ AuNW/GC electrode ที่เตรียมได้โดยการ cycling potential ในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.6 - 1.6 V เทียบกับ electrode ต่างๆดังต่อไปนี้ 1. GC electrode (ก่อน deposit gold nanowires ลงบนขั้วไฟฟ้า) เรียก bare GC electrode 2. flat gold electrode เรียก bare Au electrode และ 3. gold electrode ที่ deposit ด้วย gold nanowires ด้วยขั้นตอนเหมือนที่ deposit gold nanowires ลงบน GC electrode เรียก AuNW/Au electrode ผลของ CV response ของ electrode ทั้งสี่ชนิดแสดงในภาพที่ 17 จากการสังเกต CV response ที่ได้พบว่าเมื่อใช้ bare GC electrode ในช่วงที่ทดสอบไม่มีปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีใดๆเกิดขึ้น แสดงว่า electrode ดังกล่าวนั้นมี potential window กว้างกว่าช่วงที่ศึกษา (-0.6-1.6 V) สำหรับ flat gold electrode (bulk gold electrode) พบการเพิ่มของกระแสไฟฟ้า (current) ที่ศักย์ไฟฟ้าประมาณ 0.95 V ระหว่างการทำ positive sweep ซึ่งสอดคล้องกับการเกิดของทองออกไซด์ (gold oxide) และเมื่อทำการสแกนศักย์ไฟฟ้ากลับ พบการเพิ่มของกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้าประมาณ 1.05 V ซึ่งสอดคล้องกับปฏิกิริยา reduction ของ gold oxide ที่เกิดขึ้นก่อนหน้านี้ (Angerstein-Kozłowska, 1984) และที่ -0.35 V พบการเพิ่มของกระแสไฟฟ้าอย่างรวดเร็ว ดังนั้น potential window ของ flat gold electrode อยู่ในช่วงประมาณ -0.35-0.95 V จากการตรวจสอบ activity ของ AuNW/GC และ AuNW/Au electrodes พบ CV pattern ที่คล้ายคลึงกันกับของ flat gold electrode ซึ่งเป็นลักษณะที่เฉพาะของโลหะทอง แสดงให้เห็นว่าบนขั้วทั้งสองมี gold nanowires ไป adsorb อยู่ ซึ่งทำให้ทราบว่า gold nanowires สามารถติดกับกับ electrode ทั้งสองได้โดยง่ายและมี ohmic contact กับ electrode ทั้งสอง โดยไม่จำเป็นต้องพึ่ง binder เช่น Nafion®

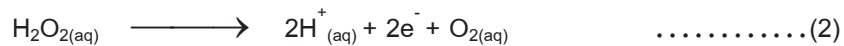
หรือทำการ modification ของพื้นผิวของ gold nanowires เข้าช่วยเลย ผลการทดสอบนี้แสดงให้เห็นว่า gold nanowires สามารถเกาะยึดกับพื้นผิวของทั้ง carbon electrode และ gold electrode เมื่อเทียบ potential window ของ AuNW/GC electrode (-0.35 - 1.20 V) กับของ AuNW/Au electrode (-0.25 - 1.20 V) พบว่า potential window ของ AuNW/GC electrode กว้างกว่าของ AuNW/Au electrode เล็กน้อย เนื่องจาก potential window ที่กว้างกว่า และมีราคาของ GC electrode ถูกกว่า flat gold electrode มาก ดังนั้นในงานวิจัยนี้เลือกที่จะใช้ AuNWs/GC electrode เป็น working electrode



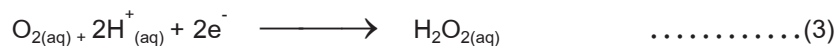
ภาพที่ 17 cyclic voltammogram ของ bare Au electrode (แสดงด้วยเส้นสีเขียว), bare GC electrode (แสดงด้วยเส้นสีม่วง), AuNWs/GC electrode (แสดงด้วยเส้นสีแดง) และ AuNWs/Au electrode (แสดงด้วยเส้นสีน้ำเงิน) ใน 0.5 M H_2SO_4 และ scan rate ที่ใช้เท่ากับ 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที

จากนั้นทำการตรวจสอบ electrocatalytic activity ของ AuNWs/GC electrode ในช่วงที่ใกล้เคียงกับ potential window ของ electrode โดยทำการทดสอบปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าต่างๆ ดังต่อไปนี้ 1. ปฏิกิริยา ORR ทดสอบโดยใช้สารละลายอิเล็กโตรไลต์เป็นกรดซัลฟูริกเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ที่ bubble ด้วยก๊าซออกซิเจนความบริสุทธิ์ 99.999% อย่างน้อย 15 นาที แล้ว blanket สารละลายด้วยบรรยากาศของออกซิเจนตลอดการทดลอง 2-5. ปฏิกิริยา MOR ปฏิกิริยา ethanol oxidation ปฏิกิริยา formic acid oxidation และปฏิกิริยา H_2O_2 oxidation-reduction ทดสอบโดยใช้สารละลายอิเล็กโตรไลต์กรดซัลฟูริกเข้มข้น 0.5 โมลาร์ที่มีเมทานอล เอทานอล กรดฟอร์มิก และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ H_2O_2 เข้มข้น 50 มิลลิโมลาร์ที่ deaerate ด้วยก๊าซไนโตรเจนความบริสุทธิ์ 99.999% ทดสอบปฏิกิริยาทั้งหมดที่อุณหภูมิห้อง โดยใช้ scan rate เป็น 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที

เมื่อทำการทดสอบ electrocatalytic activity ของ AuNWs/GC electrode สำหรับปฏิกิริยา ORR ปฏิกิริยา MOR ปฏิกิริยา ethanol oxidation ปฏิกิริยา formic acid oxidation และปฏิกิริยา H_2O_2 oxidation-reduction ในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.6 - 1.2 V ซึ่งกว้างกว่า potential window ของ electrode (-0.35 - 1.20 V) เล็กน้อย ผลที่ได้แสดงในภาพที่ 16 เมื่อพิจารณา CV response ของ AuNWs/GC electrode ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีเมทานอล เอทานอล และกรดฟอร์มิก อยู่ แสดงให้เห็นว่า gold nanowires ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยา MOR ปฏิกิริยา ethanol oxidation ปฏิกิริยา formic acid oxidation เนื่องจากไม่มี CV response ใดๆจาก AuNWs/GC electrode ดังกล่าว สำหรับปฏิกิริยา H_2O_2 oxidation-reduction ในระหว่าง forward scan พบการเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วของกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้าประมาณ 1.0 V ซึ่งสอดคล้องกับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ H_2O_2 ดังแสดงในสมการ

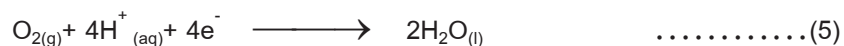


ในระหว่าง reverse scan พบการเพิ่มขึ้นของกระแสไฟฟ้าอย่างรวดเร็วที่ศักย์ไฟฟ้าประมาณ 0.2 V ซึ่งสอดคล้องกับการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ H_2O_2 ก่อนหน้านั้น และปฏิกิริยารีดักชันของ H_2O_2 ดังสมการ (Guo *et al.*, 2009)

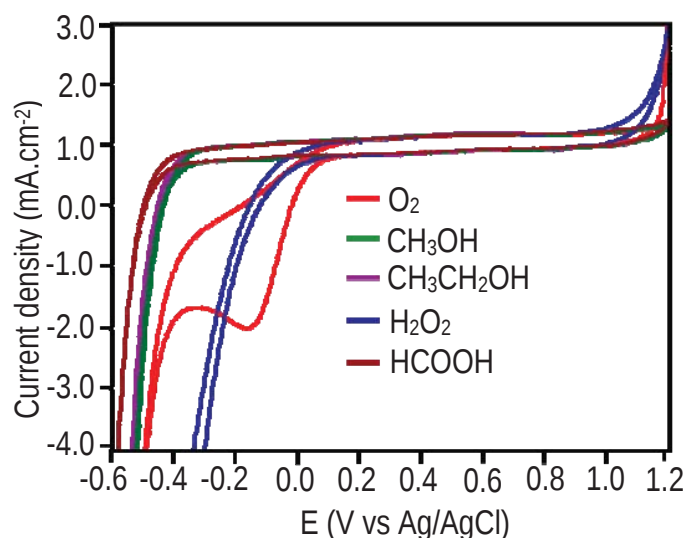


จากผลการทดสอบนี้แสดงให้เห็นว่า gold nanowires สามารถเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันของ H_2O_2 ได้ อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นอยู่นอกช่วง potential window ของขั้ว electrode ดังนั้นจึงไม่เหมาะที่จะใช้ gold nanowires เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว

เมื่อทำการพิจารณาถึง CV response ของ AuNWs/GC electrode ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีก๊าซออกซิเจนอิ่มตัวอยู่ พบว่า AuNW/GC electrode ไม่แสดง response สำหรับปฏิกิริยา ORR ระหว่างที่ทำ forward scan แต่เมื่อ reverse scan พบ peak ที่ประมาณศักย์ไฟฟ้า 0.2 V ซึ่งสอดคล้องกับปฏิกิริยา reduction ของก๊าซออกซิเจน ดังสมการต่อไปนี้



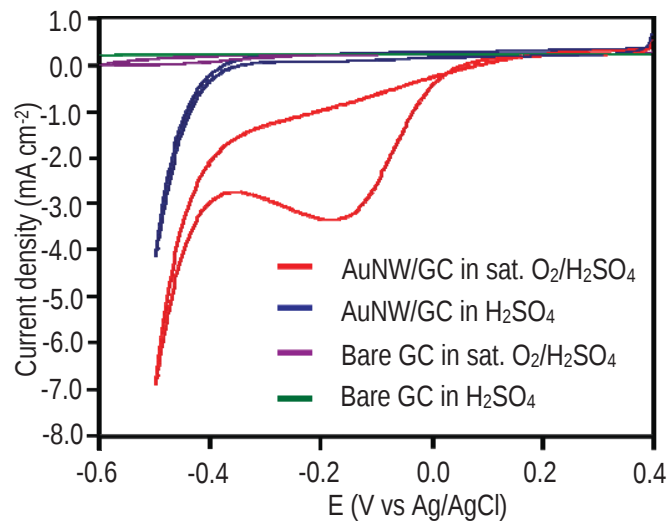
จากผลที่ได้แสดงให้เห็นว่า gold nanowires ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา oxygen reduction ผลที่ได้นี้สอดคล้องกับการทดลองก่อนหน้านี้ของ Lu และคณะ (Lu *et al.*, 2010) ที่ได้ทำการทดสอบความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา oxygen reduction ของ gold nanoclusters ขนาดประมาณ 0.8 ± 1.4 nm และพบว่า gold nanoclusters ส่วนใหญ่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา oxygen reduction



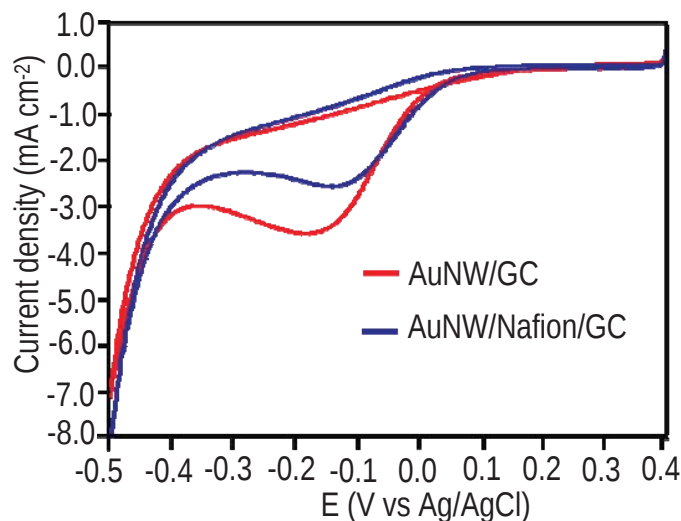
ภาพที่ 18 cyclic voltammogram ของ AuNWs/GC electrode ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลาร์ที่มีก๊าซออกซิเจนอิ่มตัวอยู่ในสารละลาย (แสดงด้วยเส้นแดง) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีเมทานอล (แสดงด้วยเส้นสีเขียว) เอทานอล (แสดงด้วยเส้นสีม่วง) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (แสดงด้วยเส้นน้ำเงิน) และกรดฟอร์มิก (แสดงด้วยเส้นสีน้ำตาล) เข้มข้น 50 มิลลิโมลาร์ และ scan rate ที่ใช้เท่ากับ 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ในขั้นตอนต่อไปจะได้ทำการศึกษารายละเอียดของปฏิกิริยารีดักชันของก๊าซออกซิเจนที่เร่งด้วย gold nanowires ต่อไปรายละเอียดดังนี้

ภาพที่ 19 แสดง cyclic voltammogram ของ AuNWs/GC electrode และ bare GC electrode ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลาร์ที่มีก๊าซออกซิเจนอิ่มตัวอยู่ในสารละลาย ในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.6 - 0.4 V จาก voltammogram ดังกล่าวทำให้ทราบว่า bare GC electrode เกือบจะไม่แสดง CV response ต่อสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีก๊าซออกซิเจนอยู่ แสดงว่า GC electrode ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน ซึ่งตรงกันข้ามกับ AuNW/GC electrode ที่แสดง CV response อย่างเห็นได้ชัดต่อสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีก๊าซออกซิเจนอยู่ แสดงให้ทราบว่าถึงสมบัติในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าของ gold nanowires สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนภายใต้สภาวะการทดลองที่ทดสอบพบว่า cathodic peak potential (E_{pc}) มีค่าประมาณ -0.15 V และ cathodic peak current density (j_{pc}) พบว่ามีค่าประมาณ 1.9 mA.cm^{-2} จากการทดสอบเติมสาร Nafion[®] เพิ่มเข้าไปที่ AuNW/GC electrode (เรียกขานนี้ว่า AuNWs/Nafion[®]/GC electrode) พบว่าค่า E_{pc} and j_{pc} ของ AuNW/Nafion[®]/GC electrode เป็น -0.11V และ 1.3 mA.cm^{-2} ตามลำดับ จากการเปรียบเทียบค่า E_{pc} and j_{pc} สำหรับปฏิกิริยา ORR ของ AuNWs/GC electrode และของ AuNW/Nafion[®]/GC electrode ทำให้ทราบว่า การเพิ่มสาร Nafion[®] binder เข้าไปที่ขั้ว จะไม่สามารถเพิ่มความไวในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนของ gold nanowires ได้ ทั้งนี้เนื่องจาก gold

nanowires สามารถที่จะจับตัวกับพื้นผิวของขั้ว glassy carbon และมี ohmic contact ที่ดีกับขั้ว อยู่แล้วโดยไม่ต้องอาศัย binder ใดๆ



ภาพที่ 19 cyclic voltammogram ของ AuNWs/GC electrode ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ กรดซัลฟูริกเข้มข้น 0.5 โมลาร์ที่มีก๊าซออกซิเจนอิ่มตัวอยู่ในสารละลาย (แสดงด้วยเส้นแดง) และไม่มีก๊าซออกซิเจนอิ่มตัวอยู่ในสารละลาย (แสดงด้วยเส้นน้ำเงิน) และของ bare GC electrode ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดซัลฟูริกเข้มข้น 0.5 โมลาร์ที่มีก๊าซออกซิเจนอิ่มตัวอยู่ในสารละลาย (แสดงด้วยเส้นม่วง) และไม่มีก๊าซออกซิเจนอิ่มตัวอยู่ในสารละลาย (แสดงด้วยเส้นเขียว) (scan rate ที่ใช้เท่ากับ 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที)



ภาพที่ 20 cyclic voltammogram ของ AuNWs/GC electrode (แสดงด้วยเส้นสีแดง) และ AuNWs/Nafion®/GC electrode (แสดงด้วยเส้นสีน้ำเงิน) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดซัลฟูริกเข้มข้น 0.5 โมลาร์ที่มีก๊าซออกซิเจนอิ่มตัวอยู่ในสารละลาย (scan rate ที่ใช้เท่ากับ 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที)

จากนั้นเพื่อที่เข้าใจเกี่ยวกับ dynamics ของการถ่ายเทประจุบนขั้ว glassy carbon ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา gold nanowires อยู่ สำหรับปฏิกิริยา ORR ที่เกิด ผู้วิจัยจึงได้ทำการทดสอบปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนบน AuNWs/GC electrode ด้วย scan rate ต่างๆ คือ scan rate เป็น 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 และ 120 มิลลิโวลต์ต่อวินาทีตามลำดับ โดยก่อนทำปฏิกิริยาในแต่ละรอบจะทำเติมออกซิเจนให้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่อิ่มตัวด้วยก๊าซออกซิเจนอีกครั้งหนึ่ง โดยนำก๊าซออกซิเจน 99.999% มา bubble ลงในสารละลาย เป็นเวลาอย่างน้อย 15 นาที แล้ว blanket สารละลายอิเล็กโทรไลต์ด้วยบรรยากาศก๊าซออกซิเจน รอจนสารละลายนิ่งสนิท แล้วจึงทำการทดลองต่อ ผลที่แสดงในภาพที่ 21a เมื่อทำการ plot current density ที่ได้จากการทดลองที่สภาวะต่างๆ ดังกล่าวเทียบกับ square root ของเวลา ($t^{1/2}$) (แสดงในภาพที่ 21b) พบว่า current density และ $t^{1/2}$ มีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรง (ค่า regression ที่ได้ (R^2) มีค่าเท่ากับ 0.996) ที่ผ่านจุด origin ซึ่งสอดคล้องกับความสัมพันธ์ตามสมการ integrated Cottrell equation (Bard and Faulkner, 2001)

$$I = nFAD^{1/2} (c_0 / (\pi^{1/2} t^{1/2})) \quad \dots\dots\dots(6)$$

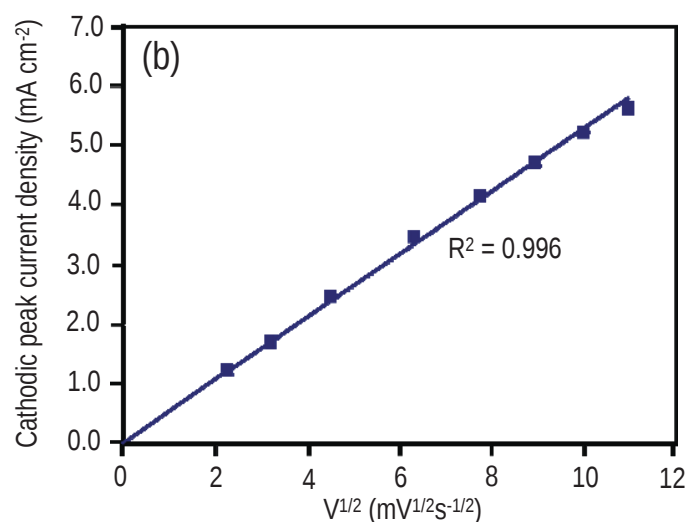
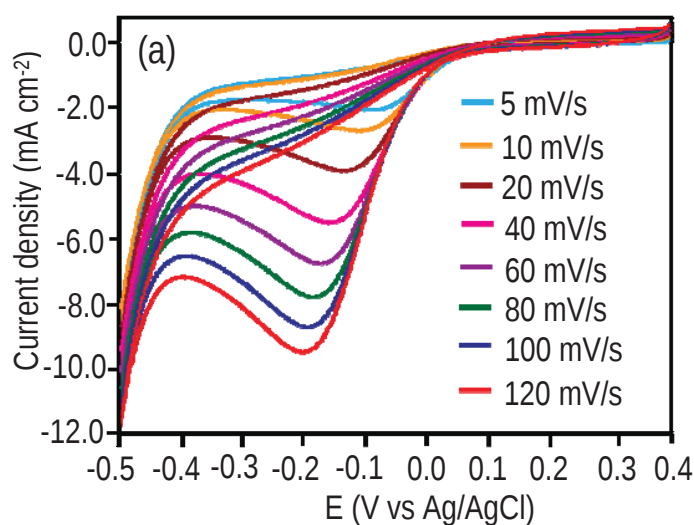
(เมื่อ n คือจำนวนอิเล็กตรอนที่ถ่ายเท

F คือค่าคงที่ของ Faraday ซึ่งมีค่าเท่ากับ 96484 C.mol^{-1}

A คือพื้นที่ผิวของ electrode surface area (cm^2)

c_0 คือความเข้มข้นของ bulk และ D คือ diffusion coefficient ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$))

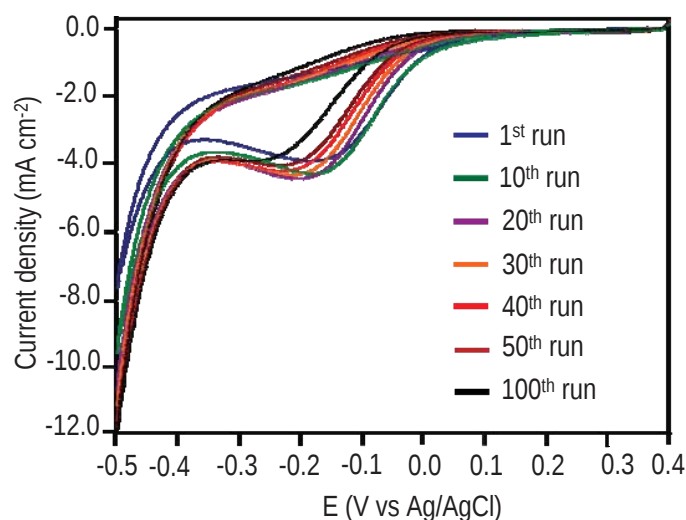
ซึ่งแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นปฏิกิริยาที่เป็นแบบ diffusion control



ภาพที่ 21 (a) cyclic voltammogram ของ AuNWs/GC electrode ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ กรดซัลฟูริกเข้มข้น 0.5 โมลาร์ที่มีก๊าซออกซิเจนอิ่มตัวอยู่ในสารละลาย โดยใช้ scan rate เท่ากับ 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 และ 120 มิลลิโวลต์ต่อวินาทีตามลำดับ (b) แสดงความสัมพันธ์ของ current density ที่ได้จากการทดลองที่สภาวะต่างๆดังกล่าวเทียบกับ square root ของเวลา ($t^{1/2}$)

จากนั้นทำการวิเคราะห์ความเสถียรทางเคมีไฟฟ้าของ AuNWs/GC electrode สำหรับปฏิกิริยา ORR โดยทำการ run ปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นจำนวน 100 รอบ ในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.5-0.4 V โดยก่อนทำปฏิกิริยาในแต่ละรอบจะทำเดิมออกซิเจนให้สารละลายอิเล็กโทรไลต์อิ่มตัวด้วยก๊าซออกซิเจนอีกครั้งหนึ่งแล้ว blanket สารละลายอิเล็กโทรไลต์ด้วยบรรยากาศก๊าซออกซิเจน รอจนสารละลายนิ่งสนิทแล้วถึงทำการ run CV รอบต่อไป CV response ของการ

run รอบที่ 1, 10, 20, 30, 40, 50 และ 100 แสดงดังรูปที่ 22 การเปลี่ยนแปลงของ j_{pc} เป็นตัวบ่งบอกถึง catalytic stability ของ gold nanowires บน GC electrode เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงนี้พบว่า gold nanowires มี catalytic stability ที่ดีเมื่อใช้สำหรับปฏิกิริยา ORR จำนวน 30 รอบ โดย catalytic activity มากกว่า 95% ของ gold nanowires ยังคงรักษาไว้ จากนั้น catalytic activity ของ gold nanowires จะลดลงอย่างมีนัยสำคัญตามลำดับ จนถึงเมื่อ run CV ไปถึงรอบที่ 100 catalytic activity ของ gold nanowires ลดลงเหลือน้อยกว่า 60% เมื่อสังเกตข้อที่ใช้หลังจากการทดลองพบว่าเห็นพื้นผิวที่มีลักษณะแวววาวขึ้น ซึ่งเป็นลักษณะของ bulk gold นั่นเอง แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ gold nanowires บางส่วนเป็น bulk gold ทั้งนี้เนื่องมาจากความไม่เสถียร gold nanowires ซึ่งเป็นลักษณะที่จำเพาะของ metal nanowires ซึ่งมีขนาดเล็ก (เส้นผ่านศูนย์กลางต่ำ) อย่าง ultrathin gold nanowires ซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางต่ำกว่า 2 นาโนเมตรที่ใช้ ทำให้มีปริมาณ surface atom ที่มีพลังงานสูงเมื่อเทียบกับปริมาณอะตอมทั้งหมดอยู่ในอัตราส่วนที่ค่อนข้างสูง เมื่อขาดตัว stabilizer ส่วนเกินอยู่ในสารละลาย จึงทำให้มีความเสถียรในโครงสร้างต่ำ คล้ายคลึงกับผลที่ได้จากการทดสอบความเสถียรทางความร้อนที่กล่าวมาแล้วในเบื้องต้นดังนั้นเมื่อต้องการนำ gold nanowires ไปใช้ประยุกต์จริงในด้านต่างๆ รวมทั้งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าดังที่แสดงให้เห็นในการทดลองขั้นนี้ จึงจำเป็นต้องจะต้องเกาะยึดตัว stabilizer ที่มีประสิทธิภาพไปที่พื้นผิวของ gold nanowires หรือทำการปรับปรุงเคมีของพื้นผิวของ gold nanowires ให้มีหมู่ ligand ที่มีประสิทธิภาพช่วยในการเกาะยึด surface atom ของ gold nanowires ไว้ หรือทำการ support gold nanowires ไว้ด้วยตัว support ที่มีประสิทธิภาพ ใดๆอย่างหนึ่ง เพื่อที่จะรักษาเสถียรภาพทางโครงสร้างของ gold nanowires ระหว่างการใช้งาน ดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้นด้วย



ภาพที่ 22 cyclic voltammogram ของ AuNWs/GC electrode ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 โมลาร์ที่มีก๊าซออกซิเจนอิ่มตัวอยู่ในสารละลายสำหรับการ run CV scan รอบที่ 1, 10, 20, 30, 40, 50 และ 100 (scan rate ที่ใช้เท่ากับ 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที)

เอกสารอ้างอิง

- [1] Bard, A. J., Faulkner, L. R., Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, second ed., Wiley, 2001.
- [2] Cademartiri, L., Ozin, G. A. Adv. Mater. 2009, 21, 1013.
- [3] Feng, H., Yang, Y., You, Y., Li, G., Guo, J., Yu, T., Shen, Z., Wu, T., Xing, B. Chem. Commun. 2009, 15, 1984.
- [4] Guo, S., Wen, D., Dong, S., Wang, E., Talanta, 2009, 1510-1517.
- [5] Kyotani, T., Tsai, L.-f., Tomita, A. Chem. Mater 1995, 7, 1427.
- [6] Kyotani, T., Tsai, L.-f., Tomita, A. Chem. Mater 1996, 8, 2109.
- [7] Kyotani, T. Bull. Chem. Soc. Jpn. 2006, 79, 1322.
- [8] Li, Z., Ravaine, V., Ravaine, S., Garrigue, P., Kuhn, A. Advanced Functional Materials 2007, 17(4), 618.
- [9] Lu Y.-C., Xu Z., Gasteiger H.A., Chen S., Hamad-Schifferli K., Shao-Horn Y., J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 12170.
- [10] Sánchez-Iglesias, A., Grzelczak, M., Pérez-Juste, J., Liz-Marzán, L. M. Angew. Chem., Int. Ed. 2010, 49, 9985.
- [11] Wang, C., Hu, Y., Lieber, C. M., Sun, S. J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 8902.

สรุปผลการทดลองทั้งหมดและข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต

จากการศึกษา วิจัยและพัฒนาวิธีการแบบใหม่ที่ง่ายและมีประสิทธิภาพสูงสำหรับการสังเคราะห์อนุภาคของทองที่มีโครงสร้างอยู่ในระดับนาโนเมตร (gold nanoparticles) บนพื้นผิวของคาร์บอนนาโนทิวบ์ (carbon nanotubes) พบว่าเทคนิค dismutation ของ gold(I) ซึ่งเป็นองค์ประกอบใน gold sulfite plating bath ในสารละลายของ carbon nanotubes ใน polyoxometalate เป็นวิธีแบบ one pot (กล่าวคือ ใช้สารละลาย polyoxometalate ในการ 1. ทำความสะอาดพื้นผิวของ carbon nanotubes ที่ได้จากการสังเคราะห์ 2. ปรับปรุงเคมีพื้นผิวของ carbon nanotubes ทำให้กระจายตัว ละลายอยู่ในสารละลาย 3. เป็น stabilizer ในการสังเคราะห์อนุภาคของทอง) ที่ทำได้ง่าย สะดวก ไม่จำเป็นต้องใช้ความร้อน ตัวทำละลายอินทรีย์ เครื่องมือและอุปกรณ์ที่มีราคาแพง และสามารถสังเคราะห์ gold nanoparticles บนพื้นผิวของ carbon nanotubes ได้อย่างจำเพาะเจาะจง อย่างไรก็ตามเนื่องจากความว่องไวของปฏิกิริยาที่สูงจะทำให้ได้ gold nanoparticles ที่มีขนาดใหญ่กว่า 10 นาโนเมตรซึ่งไม่เหมาะสมนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีต่อไป ดังนั้น ผู้วิจัยจึงจำเป็นต้องปรับเปลี่ยนแผนการทดลอง โดยทำการศึกษา gold nanostructures อื่นซึ่งยังมีผู้ทำการศึกษามากกว่าเกี่ยวกับคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีและเคมีไฟฟ้า คือ เส้นลวดของทองที่มีระดับนาโนเมตรที่มีขนาดบางมาก (ultrathin gold nanowires) โดย ultrathin gold nanowires นี้สามารถสังเคราะห์ขึ้นได้จากปฏิกิริยาทางเคมีซึ่งเกิดขึ้นได้โดยง่ายเช่นเดียวกับวิธี dismutation ที่ใช้ในการสังเคราะห์ จากการศึกษาค้นพบว่า gold nanowires ที่เกิดขึ้นนี้มีความเสถียรทางโครงสร้างต่อความร้อนและปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าต่ำ เนื่องจากโครงสร้างของ gold nanowires ประกอบด้วยอะตอมพื้นผิว (surface atom) ซึ่งเป็นอะตอมที่มีพลังงานสูงจำนวนมากเมื่อเทียบกับจำนวนอะตอมทั้งหมดในโครงสร้างจะทำให้ gold nanowires ไม่สามารถรักษาเสถียรภาพทางโครงสร้างเอาไว้ได้นาน เมื่อพื้นผิวปราศจาก stabilizer แม้ว่า gold nanowires จะสามารถเร่งปฏิกิริยา oxygen reduction ได้โดยมิจำเป็นต้องพึ่ง binder เช่น Nafion[®] มาช่วยในการเกาะยึดและสร้าง ohmic contact กับ electrode อันเนื่องมาจาก affinity ที่ดีกับ carbon electrode ของ gold nanowires แต่ความเสถียรทางโครงสร้างที่ต่ำของ gold nanowires นี้ทำให้ electrocatalytic stability ของ gold nanowires สูญเสียไปอย่างรวดเร็วหลังจากใช้เร่งปฏิกิริยาเพียง 30 รอบ ดังนั้นในงานวิจัยต่อไป ผู้วิจัยจึงเสนอให้ทำการศึกษาและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา gold nanowires โดยทำการเกาะยึดตัว stabilizer ที่มีประสิทธิภาพไปที่พื้นผิวของ gold nanowires หรือทำการปรับปรุงเคมีของพื้นผิวของ gold nanowires ให้มีหมู่ ligand ที่มีประสิทธิภาพช่วยในการเกาะยึด surface atom ของ gold nanowires ไว้ หรือทำการ support gold nanowires ไว้ด้วยตัว support ที่มีประสิทธิภาพอย่างใดอย่างหนึ่ง เพื่อที่จะรักษาเสถียรภาพทางโครงสร้างของ gold nanowires ระหว่างการใช้งาน และทดสอบการใช้งานของ gold nanowires ที่ได้ทำการปรับปรุงแล้ว ในปฏิกิริยาเคมีเคมีไฟฟ้า และอื่นๆ ต่อไป

Keywords : carbon nanotubes, electroless deposition, chemical deposition, gold nanostructures, gold nanoparticles, gold nanowires, electrocatalysis (คำหลัก)

Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ (ระบุชื่อผู้แต่ง ชื่อเรื่อง ชื่อวารสาร ปี เล่มที่ เลขที่ และหน้า) หรือผลงานตามที่คาดไว้ในสัญญาโครงการ
- Warakulwit, C. *et al.* "Electrocatalytic activity of Ultrathin Gold Nanowires Supported on Glassy Carbon Electrode" (manuscript in the preparation)
2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์
 - ☐ เชิงพาณิชย์ (มีการนำไปผลิต/ขาย/ก่อให้เกิดรายได้ หรือมีการนำไปประยุกต์ใช้โดยภาคธุรกิจ/บุคคลทั่วไป)
 - ☐ เชิงนโยบาย (มีการกำหนดนโยบายอิงงานวิจัย/เกิดมาตรการใหม่/เปลี่ยนแปลงระเบียบข้อบังคับหรือวิธีทำงาน)
 - ☒ เชิงสาธารณะ (มีเครือข่ายความร่วมมือ/สร้างกระแสความสนใจในวงกว้าง)
-สร้างเครือข่ายความร่วมมือในการวิจัยและพัฒนางานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับ Gold nanowires: stability, catalysis and electrocatalysis ระหว่าง ภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ประเทศไทย (ดร. ชมพูนุท วรากุลวิทย์ และ ศ. ดร. จักรัส ลิ้มตระกูล) Institute for Ion Physics and Applied Physics, University of Innsbruck, Austria (Prof. Dr. Michael Probst), Catalysis Research Center, Hokkaido University, Japan (Prof. Dr. Tatsuya Tsukuda) และ Ecole Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux (ENSCPB) (Prof. Dr. Alexander Kuhn) ผลงานวิจัยจากเครือข่ายความร่วมมือที่ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารนานาชาติแล้วได้แก่ Huber, S. E., Warakulwit, C., Limtrakul, J., Tsukuda, T., Probst, M., "Thermal stabilization of thin gold nanowires by surfactant-coating: a molecular dynamics study", *Nanoscale*, 2012, 4, 585.
 - ☒ เชิงวิชาการ (มีการพัฒนาการเรียนการสอน/สร้างนักวิจัยใหม่)
-มีการพัฒนาการเรียนการสอนในรายวิชา
 1. 01403644 เคมีพื้นผิวและเคมีคอลลอยด์ (Surface and Colloid Chemistry) 3(3-0-6) ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ ม.เกษตรศาสตร์ (อาจารย์ผู้สอน ดร. ชมพูนุท วรากุลวิทย์ 2. ผศ. ดร. พิบูลย์ พันธุ์)
 2. 01403546 เคมีไฟฟ้าสำหรับวัสดุขั้นสูง (Electrochemistry for Advanced Materials) 3(3-0-6) ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ ม.เกษตรศาสตร์ (อาจารย์ผู้สอน ดร.ชมพูนุท วรากุลวิทย์)

3. อื่นๆ (เช่น ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการในประเทศ การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ หนังสือ การจดสิทธิบัตร)

-(Invited Speaker) Warakulwit, C., Limtrakul, J., Kuhn, A. "Controlled Purification, Dispersion, Water-Solubilisation and Cutting of Carbon Nanotubes Using Phosphomolybdic Acid" NanoThailand 2010: Nanotechnology for a Sustainable World, Convention Center, Thailand Science Park, November 18-20, 2010

**ผลงานวิจัยจากเครือข่ายความร่วมมือที่ได้รับการ
ตีพิมพ์ในวารสารนานาชาติ**

**-Huber, S. E., Warakulwit, C., Limtrakul, J.,
Tsukuda, T., Probst, M., “Thermal stabilization
of thin gold nanowires by surfactant-coating: a
molecular dynamics study”, Nanoscale, 2012,
4, 585.**

Cite this: *Nanoscale*, 2012, **4**, 585

www.rsc.org/nanoscale

PAPER

Thermal stabilization of thin gold nanowires by surfactant-coating: a molecular dynamics study†

Stefan E. Huber,^{*a} Chompunuch Warakulwit,^{bc} Jumras Limtrakul,^{bc} Tatsuya Tsukuda^d and Michael Probst^{*a}

Received 12th September 2011, Accepted 30th October 2011

DOI: 10.1039/c1nr11282a

The thermal stabilization of thin gold nanowires with a diameter of about 2 nm by surfactants is investigated by means of classical molecular dynamics simulations. While the well-known melting point depression leads to a much lower melting of gold nanowires compared to bulk gold, coating the nanowires with surfactants can reverse this, given that the attractive interaction between surfactant molecules and gold atoms lies beyond a certain threshold. It is found that the melting process of coated nanowires is dominated by surface instability patterns, whereas the melting behaviour of gold nanowires in a vacuum is dominated by the greater mobility of atoms with lower coordination numbers that are located at edges and corners. The suppression of the melting by surfactants is explained by the isotropic pressure acting on the gold surface (due to the attractive interaction) which successfully suppresses large-amplitude thermal motions of the gold atoms.

1. Introduction

Interest in metal nanowires (NWs) stems from fields ranging from fundamental low-dimensional physics to technological applications in electronic, optoelectronic, nano-electromechanical, and nano-biotechnological systems.^{1–6} Various experimental, theoretical and computational investigations with a variety of techniques have been conducted with the aim of revealing the special properties as well as possible technological applications of metal NWs. Examples are studies dealing with electronic metal–molecule–metal junctions^{7,8} and nano-electromechanical sensor systems.⁹ For the purpose of nanoscale applications, a quantitative understanding of the structural and thermodynamic properties of such NWs is a prerequisite. Manipulating these tiny physical systems poses a challenge to many existing experimental techniques¹⁰ and to complement experiments, a variety of computational studies have focused on thermal, mechanical, and electrical properties of metal nanosystems using mostly classical molecular dynamics (MD) simulation^{11–27} and quantum chemical *ab initio* calculations.^{28–31}

One substantial difference between metal NWs and their bulk phase is the fact that the melting of NWs occurs at substantially lower temperatures than in the corresponding bulk material. This ‘melting point depression’ has been known for a long time from metal nanoparticles (NPs).^{32–34} Theoretical, experimental and simulation expertise has as well been adopted to explain the pre-melting of thin NWs.³⁵ The temperature dependence of structural properties of metal NWs and their melting behaviour have been investigated by various MD studies.^{13,16,18,24,25} In these studies a strong dependence of the melting temperature and the melting behaviour on the size and the geometrical configuration of the metal NWs has been found. Similar dependences might influence other properties of metal NWs and might also be related to technical applications. For example in earlier MD studies,³⁶ the stretching behaviour of gold NWs (AuNWs) subjected to external stresses was investigated. A solvent effect on the thinning of the wire was found only in the temperature region close to the melting point. Such findings can be important for technical applications, especially when the melting is strongly dependent on the size and configuration of the NW.

In this paper we use an atomistic model to investigate the melting process of thin AuNWs by means of MD simulations and some of the underlying physics. We also propose a model of the physical mechanism responsible for their thermal stabilization by coating them with surfactant molecules.

In Sections 2.1–3 we describe our computational model. In Section 3.1 we discuss the results for the melting of a bare AuNW in a vacuum and the effects of additional initial defects such as dislocations. In Section 3.2 we present our results concerning the effect of surfactants on the location of the melting point as well as the effect on how the melting proceeds. Section 4 summarizes our work.

^aInstitute of Ion Physics and Applied Physics, University of Innsbruck, Technikerstrasse 25, 6020 Innsbruck, Austria. E-mail: s.huber@uibk.ac.at; michael.probst@uibk.ac.at

^bChemistry Department, Center of Nanotechnology, and Center for Advanced Studies in Nanotechnology and Its Applications in Chemical, Food and Agricultural Industries, Kasetsart University, Bangkok, 10900, Thailand

^cNANOTEC Center of Excellence, National Nanotechnology Center, Kasetsart University, Bangkok, 10900, Thailand

^dCatalysis Research Center, Hokkaido University, Nishi 10, Kita 21, Sapporo, 001-0021, Japan

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c1nr11282a

2. Methodology

2.1 Molecular model

The interactions between gold atoms are modelled by the well-established quantum-corrected Sutton–Chen (Q-SC) many-body potential.^{37–39} For this potential, the configuration energy of a system of atoms can be written as

$$U = \sum_i U_i = \sum_i s \left[\frac{1}{2} \sum_{j \neq i} V(R_{ij}) - c\sqrt{\rho_i} \right], \quad (1)$$

where $V(R_{ij})$ is a pair interaction function defined as

$$V(R_{ij}) = \left(\frac{a}{R_{ij}} \right)^n, \quad (2)$$

accounting for the repulsion between atoms i and j , ρ_i is a local density accounting for cohesion associated with atom i defined by

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \Phi(R_{ij}) = \sum_{j \neq i} \left(\frac{a}{R_{ij}} \right)^m. \quad (3)$$

In eqns (1)–(3), R_{ij} is the distance between atoms i and j ; a is a length parameter scaling all spacings such that V and ρ are dimensionless; c is a dimensionless parameter scaling the attractive terms; s sets the overall energy scale; n and m are integer parameters such that $n > m$. We used for the Q-SC potential of gold the following values of the parameters: $n = 11$, $m = 8$, $s = 7.8052$ meV, $c = 53.581$, and $a = 4.0651$ Å.²⁵

As a model surfactant *n*-aminopentane (AP: NH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₃) has been chosen. As a simplification, its amino group was assumed to interact like a methyl group within the AP subsystem. This avoids any contributions from hydrogen bonding and electrostatics in the simulation while the consequently poor description of the liquid AP phase is not important here. The total conformational energy, V_{total} , of AP can be written as

$$V_{\text{total}} = V_{\text{intra}} + V_{\text{inter}}, \quad (4)$$

where V_{intra} contains in the usual way the bonded interactions arising from bond stretching, V_{bond} , bond bending, V_{bend} , and torsion, V_{dihedral} :

$$V_{\text{intra}} = V_{\text{bond}} + V_{\text{bend}} + V_{\text{dihedral}}, \quad (5)$$

with

$$V_{\text{bond}}(r_{ij}) = \sum_{ij} \frac{1}{2} k_{ij}^r (r_{ij} - r_{ij}^{\text{eq}})^2, \quad (6)$$

$$V_{\text{bend}}(\theta_{ijk}) = \sum_{ijk} \frac{1}{2} k_{ijk}^{\theta} (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^{\text{eq}})^2, \quad (7)$$

and

$$V_{\text{dihedral}}(\varphi_{ijkl}) = \sum_{ijkl} k_{ijkl}^{\varphi} [1 + \cos(m\varphi_{ijkl} - \delta_{ijkl})], \quad (8)$$

where r_{ij} is the bond distance between atoms i and j , r_{ij}^{eq} is the equilibrium bond length, θ_{ijk} is the angle defined by atoms i, j and

k , θ_{ijk}^{eq} is the equilibrium bond angle, φ_{ijkl} is the dihedral angle defined by the four atoms i, j, k , and l , and k_{ij}^r , k_{ijk}^{θ} , k_{ijkl}^{φ} , δ_{ijkl} and m are parameters, which have been adopted from the CHARMM force field.⁴⁰

The non-bonded interaction in eqn (4), V_{inter} , has been modelled in terms of 12–6 Lennard-Jones (LJ) potentials for all pair interactions between the various methyl, methylene and amino groups which are treated as united atom groups as well as the interaction of Au with NH₂, CH₂ and CH₃:

$$V_{\text{inter}} = \sum_{ij} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (9)$$

where σ_{ij} , ϵ_{ij} and r_{ij} are the atomic or molecular group diameter, the depth of the potential well and the distance between atoms or molecular groups i and j , respectively. For computational reasons the LJ potential is truncated and shifted smoothly to zero at a cut-off radius r_c of about 10 Å. The values of the LJ parameters have again been adopted from the CHARMM force field for the AP constituents, and have been derived from the universal force field (UFF)⁴¹ for the gold atoms. The parameters σ for the cross-interactions have then been calculated from the Lorentz–Berthelot combination rules. However, ϵ for the Au–NH₂ interaction was initially set to 4 kcal mol^{−1} which corresponds to about $6 \times k_B T_M/2$, where T_M is the melting temperature of the bare AuNW in a vacuum and k_B is Boltzmann's constant. Intra- and intermolecular parameters are summarized in Table 1.

Table 1 Force field parameters^{40,41}

Bond stretch			
Bond	$r_{ij}^{\text{eq}}/\text{\AA}$	$k_{ij}^r/\text{kcal mol}^{-1}$	
CH ₃ (NH ₂)–CH ₂	225	1.54	
CH ₂ –CH ₂	225	1.52	
Angle bend			
Angle	θ_{ijk}^{eq}	$k_{ijk}^{\theta}/\text{kcal mol}^{-1}$	
CH ₃ (NH ₂)–CH ₂ –CH ₂	110°	45	
CH ₂ –CH ₂ –CH ₂	110°	45	
Torsion			
Dihedral	δ_{ijkl}	$k_{ijkl}^{\varphi}/\text{kcal mol}^{-1}$	m
CH ₃ (NH ₂)–CH ₂ –CH ₂ –CH ₂	0°	1.6	3
CH ₂ –CH ₂ –CH ₂ –CH ₂	0°	1.6	3
CH ₂			
Non-bonded interaction (LJ)			
Atom/group	$\sigma/\text{\AA}$	$\epsilon/\text{kcal mol}^{-1}$	
CH ₃ (NH ₂)	2.165	0.1811	
CH ₂	2.235	0.1142	
Au	2.934	0.039	

2.2 Simulation details

If not stated otherwise, the MD simulations have been performed in the canonical ensemble (NVT ensemble). For purposes of comparison and in order to exclude a certain pressure dependence of the results, several simulations have also been performed in the isothermal–isobaric ensemble (NpT). Temperatures and/or pressures have been achieved by the Berendsen as well as the Nosé–Hoover thermo- and barostats.^{42–44}

In order to study the melting behaviour of a thin AuNW in a vacuum as well as in contact with AP surfactants, different initial NW geometries have been prepared as discussed in the next subsection. Their initial configurations have then been fully relaxed and have subsequently been subject to free evolution in a temperature range of 100–1500 K. Initially, temperature steps of 100 K were used to roughly determine the melting temperature and have then been adjusted to 20 K for a more precise determination. The equations of motion have been integrated with the velocity Verlet algorithm with a variable time step in the order of 0.1–10 fs. A simulated time of several hundred ps for each trajectory should ensure proper relaxation of the system at each temperature.

All simulations have been carried out with the DL_POLY 4 software.⁴⁵

2.3 Initial configurations

In order to investigate the melting process of a thin AuNW we first constructed a wire consisting of 200 layers consisting of 18 atoms each (3600 gold atoms in total) arranged in a perfect fcc lattice where the single layers correspond to the (001) surface. This model corresponds to a NW of about 40 nm in length and a cross-section of about $1.2 \times 1.2 \text{ nm}^2$. In addition to this model we constructed a NW with one dislocation to study the influence of this defect on the melting process (see the description of Fig. 1 below). It should be mentioned again that our AuNW models are finite, *i.e.* the length of the simulation box is larger than the length of the simulated wire.

The exposition to surfactants was created by adding 3054 AP molecules, corresponding to a concentration of about 44 g l^{-1} , and letting the system evolve freely at 600 K for several hundred ps. The resulting configuration exhibited a coverage of about 2/3. For computational purposes the 1406 AP molecules not coating

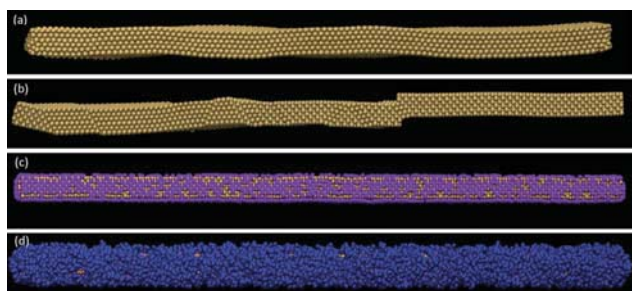


Fig. 1 Three different initial configurations after relaxation at 100 K: (a) bare wire in a vacuum, (b) bare wire with additional dislocation in a vacuum, (c) coated NW (only the amino groups of AP molecules are shown), (d) coated NW (whole AP molecules are shown).

the NW were then removed and only the coated NW has subsequently been used for the determination of the melting temperature for different values of the LJ-parameter ϵ describing the strength of the attractive interaction between gold atoms and amino groups. ϵ was varied from 1 to 7 kcal mol^{−1} in steps of 1 kcal mol^{−1}.

The three different initial configurations (perfect bare NW, bare NW with additional dislocation and coated NW) are shown in Fig. 1. The initialization procedure described above causes the AP amino groups to adsorb at the 4-fold hollow position on the gold (100/010/001) surfaces.

3. Results

3.1 Model verification

Before investigating the melting process of a bare NW in a vacuum we checked the appropriateness and proper implementation of the Q-SC potential by investigating the melting of bulk gold. For ease of comparison with earlier publications²⁵ we simulated a bulk system consisting of 4000 gold atoms using the NpT-ensemble. The gold atoms were arranged in a perfect fcc structure in a cell subjected to cubic periodic boundary conditions. The phase transition from solid to liquid state around 1380 K can clearly be seen in the enthalpy-versus-temperature diagram of Fig. 2. Taking into account that some superheating does normally occur in surface-free perfect crystals,^{46,47} the simulated melting point should be even closer to the experimental value of 1338 K for pure bulk Au.⁴⁸ The validity of the Q-SC potential for the melting behaviour of bulk gold implies also some confidence that it can also capture qualitative trends in finite systems.

This was further checked against available simulation data by simulating small gold nanoparticles (NPs) of 256 gold atoms arranged in a cuboid with an aspect ratio of 2 : 4 : 16 in a perfect fcc lattice. The melting temperature of this model was found at about 550–575 K (inset in Fig. 2), virtually the same as reported in previous studies^{36,49} with the—in principle more sophisticated—TB-SMA potential⁵⁰ for modelling the Au–Au interaction.

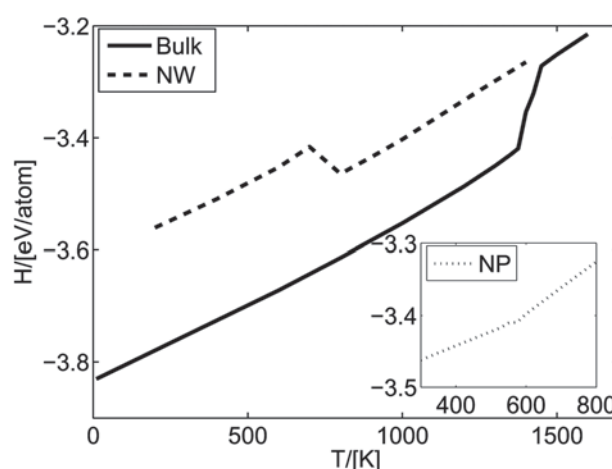


Fig. 2 Calorimetric curves exhibiting the solid–liquid phase transition for bulk gold (solid line), the bare AuNW (dashed line) and AuNPs (inset, dotted line).

3.2 Melting of AuNWs in a vacuum

After these checks we determined the melting temperature of the perfect bare NW described in Section 2.3. The result of $T_M = 750$ K is again best seen in the enthalpy-*versus*-temperature curve (Fig. 2). The enthalpy curve exhibits a drop at the temperature of the phase transition. This is an artefact due to the specific simulation details (size of the simulation cell, choice of the NpT ensemble, *etc.*). Since we are only interested in the temperature at which the melting of the NW begins, and since the qualitative reproduction of the melting point depression is not affected,³⁵ no remedy of this behaviour was attempted. The simulated melting point depression resembles the finding in recent experiments⁵¹ on gold NWs of similar size, although the instability of AuNWs observed there at much lower temperatures may not be associated with melting. Quantitative discrepancies are, however, most likely grounded in shortcomings of the analytic interaction potentials. They have been optimized to accurately describe bulk properties³⁹ and cannot be expected to handle systems outside the original realm in more than a qualitative fashion. This in itself is, of course, not surprising, given that, for example, not even a potential for water exists that spans larger regions of its phase diagram.

Snapshots from the melting process of the bare NW in a vacuum at 800 K are shown in Fig. 3. As stated in Section 2.2, these simulations were carried out in the NVT ensemble. At first a thickening at both ends of the NW occurs. The ends move then towards each other until the system assumes a nugget-like and, finally, spherical shape. Concurrently, the middle region of the NW becomes unstable and wavy at the surface, thereby enhancing the melting procedure. However, the process that dominates the melting is the greater mobility of the gold atoms at the edges and corners with lower coordination numbers, *i.e.* on the two ends of the finite NW.

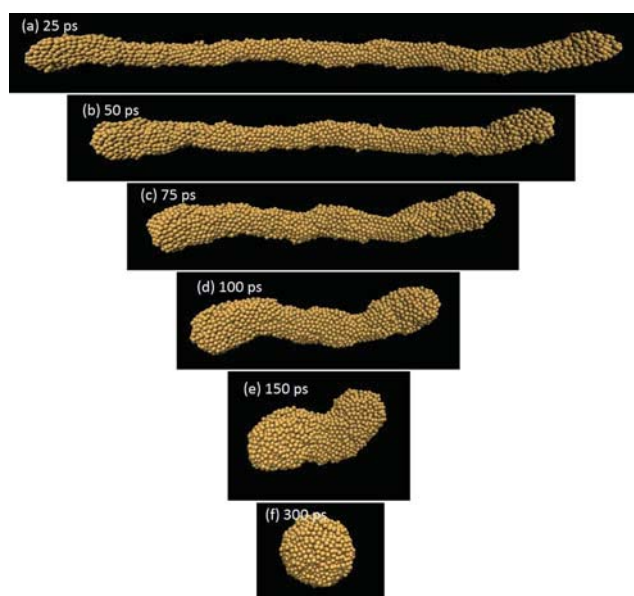


Fig. 3 Melting process of the bare NW in a vacuum: (a) 25, (b) 50, (c) 75, (d) 100, (e) 150 and (f) 300 ps after initialization at 800 K.

A simulation of a NW with an initial dislocation (Fig. 1b) at 750 K lends credibility to this. The effect of the defect at various temperatures is depicted in Fig. 4. The enhanced mobility of the gold atoms in the region of the initial dislocation leads, after 30–50 ps at 750 K, to a ‘shoulder’ which develops into a kink (see also ESI†). Also here the melting appears to be enhanced by instability patterns at the surface of the NW, but as in the case of the perfect wire, the dominant process for the melting of the NWs in a vacuum remains the greater mobility of atoms at edges and corners, *i.e.* the two ends as well as the defect region of the NW in this case. It should be mentioned that our simulations do not allow us to decide if there is a temperature region where solid and liquid phases coexist in a thermodynamically stable equilibrium.

3.3 Surfactant effects

The effect of adding surfactant molecules (AP) is best observed by plotting estimates (only a single time origin is taken into account) of the normalized root mean square displacement (NRMSD in Å per ps) as well as the diffusion coefficient (approximately corresponding to the derivative of the RMSD) of the gold atoms *versus* the temperature (Fig. 5). For an Au–NH₂ potential parameter $\epsilon < 4.5$ kcal mol^{−1} an abrupt change in the NRMSD, accompanied by the corresponding peak of the diffusion coefficient, can be observed in the temperature region around 750 K. However, for values of ϵ larger than 4.5 kcal mol^{−1} the jump in the NRMSD (peak in the diffusion coefficient) is shifted to substantially higher temperatures, indicating a corresponding increase of the melting temperature.

The threshold value for ϵ of about 4.5 kcal mol^{−1} equals approximately $6 \times k_B T_M / 2$, where T_M is the melting temperature of the bare AuNW in a vacuum and k_B is Boltzmann’s constant. This corresponds nicely to the surfactant model which effectively gives rise to a behaviour of AP resembling a near-linear string with six degrees of freedom (three translational, two rotational and one vibrational). Equipartition of the energy leads then straightforwardly to the smallest necessary depth of the well of the LJ potential. The melting of the NW is suppressed until the AP molecules are no longer permanently absorbed and only a dynamical exchange of them on the surface remains. At

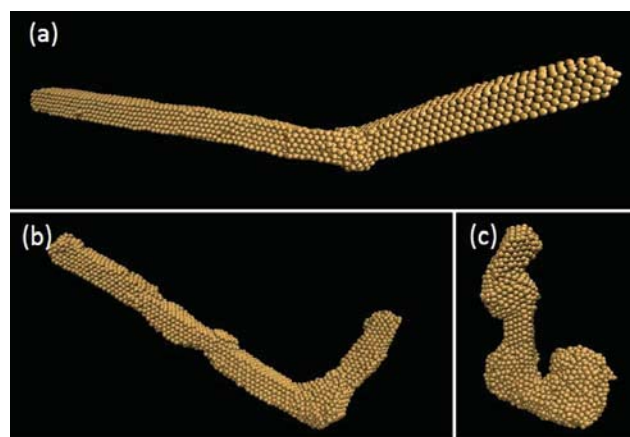


Fig. 4 Effect of the additional initial dislocation at (a) 600, (b) 700 and (c) 750 K after several hundred ps. Although melting occurs only beyond 750 K the additional defect clearly affects the thermal behaviour of the NW.

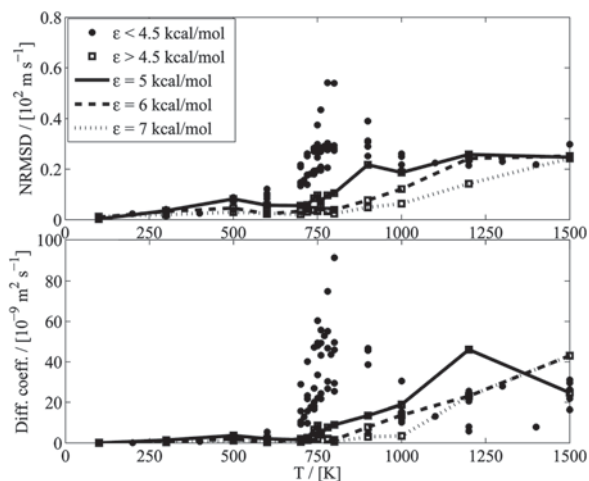


Fig. 5 (Normalized) root mean square displacement (top) and diffusion coefficient (bottom) of the gold atoms at various temperatures and different values of ϵ .

temperatures $T < \epsilon/3k_B$ for $\epsilon > 4.5$ kcal mol $^{-1}$ the isotropic pressure due to the attractive interaction between AP molecules and surface atoms suppresses the thermal motion of the gold atoms and thus, the melting of the NW.

This has consequences also for the structural evolution of a coated NW as can be seen from two further exemplary simulations at 800 and 1500 K with ϵ set to 6 kcal mol $^{-1}$. Figs. 6 and 7 show snapshots from their evolution. Although the coated AuNW substantially changes its overall shape at 800 K, it remains elongated and no real melting occurs in contrast to the bare wire at the same temperature. While in the two-dimensional pictures of Fig. 6 it might appear that the wire gets shorter, a simulation movie which we provide as additional material† shows that this effect is caused by the wiggling of the wire in space. At 1500 K the NW melts but differences compared to the bare NW can be observed: whereas for the bare NW the greater mobility of the gold atoms at corners and edges has been the main melting mechanism, here dynamically evolving local imperfections in the coating of the NW with AP, which subsequently give rise to instability patterns at the NW surface, appear more important in bringing forward the melting procedure. A

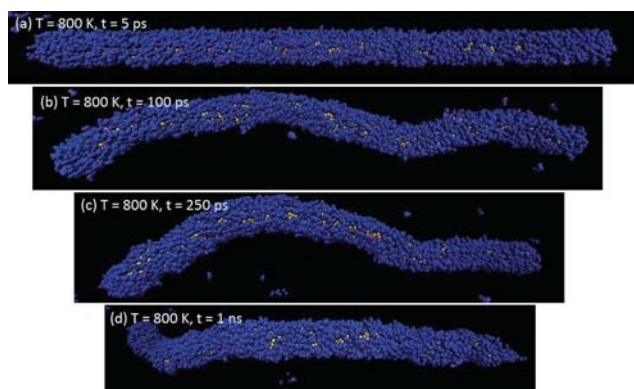


Fig. 6 Surfactant-coated AuNW at 800 K at (a) 5, (b) 100, (c) 250 and (d) 1000 ps after initialization (AP molecules in blue).



Fig. 7 Coated NW at 1500 K at (a) 5, (b) 50, (c) 100, (d) 150, (e) 200, (f) 250, (g) 300 and (h) 400 ps after initialization. Only the amino groups of AP molecules (violet) are shown for convenience.

possible underlying physical mechanism in terms of a surface instability could be a Plateau–Rayleigh instability. However, this would have to be tested by more demanding simulations. We also provide a simulation movie as additional material for this elevated temperature.†

4. Conclusions

We have investigated the melting behaviour of a thin AuNW in a vacuum and in contact with a surfactant by means of a large number of MD simulations. For the bare NW the well-known melting point depression for metal nanosystems³⁵ leads to a lowering of T_m from 1380 K for bulk gold to about 750 K in good agreement with other simulations. We found that the melting progress of the NW is dominated by the mobility of atoms located at the edges and corners of the finite NW rather than, for example, spontaneously formed defects. Initially present defects like a dislocation enhance the melting in their vicinity in the same way. A possible option to thermally stabilize thin AuNWs, *i.e.* to increase the depressed melting point, is the coating by surfactants. This has been investigated by submerging the NW into aminopentane as a model for larger surfactants. The attractive interaction between the amino groups of AP and the gold atoms is tuned to investigate the dependence of the melting temperature on that parameter. We observe an increase of the melting point depending on the strength of this attractive interaction. If the Lennard-Jones parameter ϵ exceeds $6 \times k_B T_M/2$, the melting point increases by 200–300 K. Inspection of the RMSD and diffusion coefficient of Au ensures that this is indeed

the case and the system is not molten Au inside an AP micelle. Furthermore, we found a substantial difference between the melting kinetics of the bare NW and the NW in contact with the surfactant models. The latter is not dominated by the mobility of atoms at edges, corners and structural defects because the coating suppresses them. This in turn enhances the importance of spontaneously formed imperfections in the coating layer and related surface instabilities.

We conclude that the coating of metal NWs with surfactant molecules could be a method for the thermal stabilization of the NW in temperature regions where they would melt otherwise. Additionally, one might envisage that instead of classical surfactants, for certain applications, solid support materials *e.g.* carbon nanotubes^{52–54} could be used to prevent premelting of AuNWs embedded into them and to provide mutual mechanical stabilisation.

Acknowledgements

This work was supported by the Austrian Ministry of Science BMWF as part of the university infrastructure program of the scientific computing platform at LFU Innsbruck. Support from the DK+ on computational interdisciplinary modelling is gratefully acknowledged. C.W. and J.L. thank the National Science and Technology Development Agency (NSTDA Chair Professor and National Nanotechnology Center), the National Research University Project of Thailand (NRU) and the Thailand Research Fund for support. We thank Prof. Kersti Hermansson for fruitful discussions and suggestions concerning our work.

Notes and references

- Y. Kondo and K. Takayanagi, *Science*, 2000, **289**, 606–608.
- Y. Kondo and K. Takayanagi, *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **79**, 3455–3458.
- B. H. Hong, S. C. Bae, C.-W. Lee, S. Jeong and K. S. Kim, *Science*, 2001, **294**, 348–351.
- H. S. Park, W. Cai, H. D. Espinosa and H. Huang, *MRS Bull.*, 2011, **34**, 178–183.
- F. Patolsky, B. P. Timko, G. Zheng and C. M. Lieber, *MRS Bull.*, 2011, **32**, 142–149.
- C. M. Lieber and Z. L. Wang, *MRS Bull.*, 2011, **32**, 99–108.
- M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin and J. M. Tour, *Science*, 1997, **278**, 252–254.
- A. I. Yanson, G. R. Bollinger, H. E. Van den Brom, N. Agrait and J. M. Van Ruitenbeck, *Nature*, 1998, **395**, 783–785.
- H. G. Craighead, *Science*, 2000, **290**, 1532–1535.
- Z. L. Wang, R. P. Gao, Z. W. Pan and Z. R. Dai, *Adv. Eng. Mater.*, 2001, **3**, 657–661.
- M. R. Sorensen, M. Brandbyge and K. W. Jacobsen, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1998, **57**, 3283–3294.
- H. Ikeda, Y. Qi, T. Cagin, K. Samwer, W. L. Johnson and W. A. Goddard, III, *Phys. Rev. Lett.*, 1999, **82**, 2900–2903.
- G. Bilalbegovic, *Solid State Commun.*, 2000, **115**, 73–76.
- Y.-H. Wen, Z.-Z. Zhu, R. Zhu and G.-F. Shao, *Phys. E.*, 2004, **25**, 47–54.
- L. Hui, B. L. Wang, J. L. Wang and G. H. Wang, *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**, 8990–8996.
- L. Hui, B. L. Wang, J. L. Wang and G. H. Wang, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 3431–3438.
- H. Liang, M. Upmanyu and H. Huang, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2005, **71**, 241403.
- L. Miao, V. R. Bhetanabotla and B. Joseph, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2005, **72**, 134109.
- S. J. A. Koh, H. P. Lee, C. Lu and Q. H. Cheng, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2005, **72**, 085414.
- H. S. Park and J. A. Zimmerman, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2005, **72**, 054106.
- H. S. Park and C. Ji, *Acta Mater.*, 2006, **54**, 2645–2654.
- S. J. A. Koh and H. P. Lee, *Nanotechnology*, 2006, **17**, 3451–3467.
- Y.-H. Wen, Z.-Z. Zhu and R. Zhu, *Comput. Mater. Sci.*, 2008, **41**, 553–560.
- Y.-H. Wen, Y. Zhang, J.-C. Zheng, Z.-Z. Zhu and S.-G. Sun, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 20611–20617.
- Y. Zhang, Y.-H. Wen, J.-C. Zheng and Z.-Z. Zhu, *Phys. Lett. A*, 2009, **373**, 3454–3458.
- Y. Zhang, Y.-H. Wen, Z.-Z. Zhu and S.-G. Sun, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 18841–18846.
- L. Wu, Y. Zhang, Y.-H. Wen, Z.-Z. Zhu and S.-G. Sun, *Chem. Phys. Lett.*, 2011, **502**, 207–210.
- E. Z. Da Silva, F. D. Novaes, A. J. R. Da Silva and A. Fazzio, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2004, **69**, 115411.
- T. Pawluk, Y. Hirata and L. Wang, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 20817–20823.
- M. Palumbo, S. Ossicini and R. Del Sole, *Phys. Status Solidi B*, 2010, **247**, 2089–2095.
- A. Srivastava, N. Tyagi and R. K. Singh, *Mater. Chem. Phys.*, 2011, **127**, 489–494.
- P. Pawlow, *Z. Phys. Chem., Stoechiom. Verwandtschaftsl.*, 1909, **65**, 1–35.
- J. P. Borel, *Surf. Sci.*, 1981, **106**, 1–9.
- T. P. Martin, *Phys. Rep.*, 1996, **273**, 199–241.
- O. Guelseren, F. Ercolessi and E. Tosatti, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1995, **51**, 7377–7380.
- Q. Pu, Y. Leng, X. Zhao and P. T. Cummings, *Nanotechnology*, 2007, **18**, 424007–5.
- A. P. Sutton and J. Chen, *Philos. Mag. Lett.*, 1990, **61**, 139–146.
- H. Rafii-Tabar and A. P. Sutton, *Philos. Mag. Lett.*, 1991, **63**, 217–224.
- B. D. Todd and R. M. Lynden-Bell, *Surf. Sci.*, 1993, **281**, 191–206.
- The Encyclopedia of Computational Chemistry*, ed. P. v. R. Schleyer, et al., John Wiley & Sons, Chichester, 1998.
- A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard and W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 10024–10035.
- W. G. Hoover, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 1985, **31**, 1695–1697.
- S. Melchionna, G. Ciccotti and B. L. Holian, *Mol. Phys.*, 1993, **78**, 533–544.
- H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. Van Gunsteren, A. DiNola and J. R. Haak, *J. Chem. Phys.*, 1984, **81**, 3684–3690.
- I. T. Todorov, W. Smith, K. Trachenko and M. T. Dove, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 1911–1918.
- A. Boutin, B. Rousseau and A. H. Fuchs, *Europhys. Lett.*, 1992, **18**, 245–250.
- Z. H. Jin, P. Gumbsch, K. Lu and E. Ma, *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **87**, 055703.
- C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York, 1996.
- Q. Pu, Y. Leng, L. Tsetseris, H. S. Park, S. T. Pantelides and P. T. Cummings, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 144707.
- F. Cleri and V. Rosato, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1993, **48**, 22–33.
- C. Warakulwit, et al., private communication.
- M.-F. Ng, J. Zheng and P. Wu, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 8542–8545.
- C.-H. Lee and C.-K. Yang, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 10524–10530.
- S.-F. Wang, Y. Zhang, L.-Y. Chen, J.-M. Zhang and K.-W. Xu, *Phys. Status Solidi A*, 2011, **208**, 97–103.

ผลงานตามที่คาดหวังไว้ในสัญญาโครงการ

- Warakulwit, C. *et al.* “Electrocatalytic activity of Ultrathin Gold Nanowires Supported on Glassy Carbon Electrode” (manuscript in the preparation)

Electrocatalytic activity of Ultrathin Gold Nanowires Supported on Glassy Carbon Electrode

Chompunuch Warakulwit,^{1,2,3*} *et al.*

¹*Chemistry Department and Center of Nanotechnology, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand*

²*NANOTEC Center of Excellence, National Nanotechnology Center, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand*

³*Center for Advanced Studies in Nanotechnology and Its Applications in Chemical, Food and Agricultural Industries, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand*

E-mail address: fscicpn@ku.ac.th

RECEIVED DATE (to be automatically inserted after your manuscript is accepted if required according to the journal that you are submitting your paper to)

Fax: +66-2-562-5555 ext. 2169

Abstract

In this work, we investigated for first time the electrocatalysis of the ultrathin AuNWs (diameter less than 2 nm), here adsorbed on a glassy carbon (GC) electrode. Electrochemical reactions investigated were oxygen reduction reaction (ORR), methanol oxidation reaction (MOR), ethanol oxidation, formic acid oxidation and hydrogen peroxide (H₂O₂) oxidation-reduction. The present study reveals that the AuNWs/GC electrode have wider potential window range than that of the normal flat gold electrode. The fabricated electrode can catalyze the ORR while it does not exhibit the electrocatalytic activity for the MOR, ethanol oxidation, formic acid oxidation, and H₂O₂

oxidation-reduction in its potential window. In addition, the AuNWs exhibited good stability during catalyzing the ORR in the initial stage (about 30 CV runs). After that, their stability dramatically decreased. After 100 CV runs, only less than 60% of the electrocatalytic activity remained. Due to the high surface area and compatibility with biomolecules of the AuNWs, the ease for fabricating the AuNWs onto the GC electrode without any previous surface modification or using any binder substance, and the wide potential window of the fabricated electrode, thus, it is expected that the ultrathin AuNWs could be a new candidate electrode material for other electrochemical reactions and/or detection if they could be stabilized by an effective stabilizer or a suitable supporting materials.

1. Introduction

Over the past decade, gold nanostructures have attracted enormous interest due to their unique properties, which depend on their shape and size.¹ Among gold nanostructures, gold nanowires (AuNWs) are of particular interest because of their potential applications for interconnecting nano-scale devices or sensors, directing templates, electrochemical sensor and so on.² Due to the high aspect ratio of the ultrathin gold nanowires (diameter less than 2 nm) (compared to other gold nanostructures) referring to high amount of surface atoms (with high surface energy) compared to the total numbers of atoms in the structures, it is interesting to investigate catalytic and electrocatalytic activities of such wires. Up to recently, the catalytic activity of such AuNWs has been investigated only rarely. Only the catalytic activity for the ethylbenzene oxidation has been reported.^{2c} To the best of our knowledge, the electrocatalytic activity of the ultrathin AuNWs has not yet been examined.

Au has many interesting properties, which makes it one of the most attractive electrode materials. These properties are commonly known as its high electrical conductivity and high affinity with molecules containing thiol, carboxylic acid, and amine functional groups³, which are usually contained in the biomolecules as free groups. These lead the capability of gold for surface immobilization of biomolecules, especially redox enzymes⁴, which are important for applications in the field of electrochemical biosensors.

The electrode with metal nanostructured materials has gained much attention. The advantage of use of metal nanostructures originates from their high accessible surface, high number of edge and corner atoms area leading unique catalytic characteristics.⁵ For example, the gold nanostructured electrode show unique electrocatalytic properties being as enzyme-free sensor.⁶ The electrode composed of gold nanoparticles has been used for electrochemical detections of a wide range of biological molecules and molecules which play a crucial role in various biological systems e.g. glucose⁶, nitric oxide (NO)⁷, NADH⁸, ascorbic acid⁹ and uric acid⁹. The electrodes composed of other gold nanostructures e.g. pyramidal⁹, rodlike⁹, star-shaped¹⁰, thorn-shaped¹⁰, nanobelts¹¹, nanoplates¹¹, nanodisk⁸, nanopillar array electrode¹², nanoclusters¹³, nanotubes¹⁴, and nanowire (with diameter of about 70 nm) array electrode⁶ have been recently investigated. The electrochemical reaction of H₂O₂¹⁵, O₂^{13, 16}, ascorbic acid⁹, uric acid⁹, methanol^{16b} and glucose^{6, 11-12} via have been investigated for the gold nanostructures electrode system.

In this work, we propose to study primarily the electrocatalysis of the ultrathin AuNWs with the aim to investigate the viability of such wires as novel electrocatalysts. Four of main electrochemical reactions, which have been comprised involving metal

nanostructures and their composites, were utilized in this work. These reactions are the oxygen reduction reaction (ORR), the methanol oxidation reaction (MOR), the formic acid oxidation and the hydrogen peroxide (H_2O_2) oxidation-reduction. The ORR is an important electrochemical process for fuel cells, sensors and metal-air batteries.^{13, 16-17} The MOR and formic acid oxidation is important in the research field of fuel cells for portable devices and sensors.¹⁸ The H_2O_2 detection utilized H_2O_2 oxidation-reduction is important in the field of food, pharmaceutical, chemical, biochemical, industrial, and environmental analyses^{14, 19}. In addition, we also investigated the viability of the wires to catalyze the ethanol oxidation. Ethanol has been considered as an alternative fuel in the fuel cell of methanol oxidation.²⁰

2. Experimental

2.1 Materials

For the synthesis of AuNWs, oleylamine (OA), hexane, $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, and triisopropylsilane (TIPS). For the electrode preparation and electrochemical measurement, nitric acid (HNO_3), sulfuric acid (H_2SO_4), nitrogen gas (N_2), oxygen gas (O_2), methanol (CH_3OH), ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), formic acid (HCOOH), hydrogen peroxide (H_2O_2) were used. All chemicals used were of analytical grade. The purity of oxygen gas (O_2 , Praxair, Thailand) and nitrogen gas (N_2 , Praxair, Thailand) were 99.999%. All chemicals were used as received without further purification.

2.2 Synthesis of AuNWs

AuNWs were synthesized by Feng's method²¹ by slightly modifying the amounts of the reagents. 1.10 mL of OA (the wire structural directing agent) was added to a hexane solution (21.8 mL) of the gold source, $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (30.45 mg). The mixture

was stirred until a homogeneous yellow solution of [(OA)AuCl] polymers was obtained. After that, 2.40 mL of triisopropylsilane, a mild reducing agent, was added to the solution under stirring. The resultant was then allowed to stand for more than 6 h at room temperature without stirring. The dark brown solution was finally obtained, indicating the formation of AuNWs. The structure of the AuNWs was investigated by transmission electron microscopy (TEM). For the TEM characterization, the obtained solution of AuNWs was drop casted onto a carbon grid. The grid was then soaked with a few drops ethanol in order to remove the stabilized excess OA from the surface of the wires. After airing of the grid, the TEM observation was performed on a JEM 2100F (JEOL) operated at 200 kV.

2.3 Electrode preparation

Prior to surface deposition with AuNWs, a glassy carbon (GC) electrode (3.0 ± 0.1 mm in diameter) was polished with aqueous slurries of alumina powder ($0.05 \mu\text{m}$) to a mirror finish. The electrode was then ultrasonically cleaned in 0.1 M HNO_3 , 0.1 M H_2SO_4 , and deionized water for 10 min. The cleaned electrode was further cleaned by cycling potential in the potential range of -0.6 - 1.6 V in 0.5 M H_2SO_4 at a scan rate 20 mV/s for three cycles. After that, the GC electrode was allowed to dry at room temperature under nitrogen ambient. Then, one drop of the prepared solution of AuNWs was casted onto the electrode surface. The electrode was allowed to dry at room temperature in air. This drop casting process was repeated for three times. After the airing, the electrode was then dipped into ethanol in order to remove the OA stabilizer. After that, the electrode was then let to dry again under nitrogen ambient. The obtained electrode is called as the AuNWs/GC electrode.

2.4 Electrochemical measurements

Cyclic voltammetry (CV) was carried out by an Autolab PGSTAT302N potentiostat instrument. A three-electrode-system was used. The prepared AuNWs/GC electrode, a Ag/AgCl electrode and a Pt-sheet were used as the working electrode, the reference electrode, and the auxiliary electrode, respectively. Prior to electrocatalysis investigation, the potential window of the AuNWs/GC electrode was characterized and compared to the bare GC electrode, bare gold electrode (flat gold electrode), and the gold electrode casted by AuNWs with the similar procedure used to fabricate the AuNWs/GC electrode, so called the AuNWs/Au electrode. The electrocatalysis investigation of the AuNWs/GC electrode was then performed in the range close to that of the electrode potential window. For the ORR investigation, the electrolyte solution, 0.5 M H₂SO₄, was bubbled with 99.999% O₂ for at least 15 min before the measurement and then blanketed with an oxygen atmosphere during the measurement. For the MOR, ethanol oxidation, formic acid oxidation and H₂O₂ oxidation-reduction, 99.999% N₂ was used to deaerate the electrolyte solutions. The MOR, ethanol oxidation, formic acid oxidation and H₂O₂ oxidation-reduction were investigated in a 0.5 M H₂SO₄ solution containing methanol, formic acid and H₂O₂ with the same concentration of 50 mM, respectively. All measurements were carried out at room temperature with a scan rate of 20 mV/s. To investigate dynamics of charge transport on the catalyst electrode, a series of CV experiments for the ORR reaction with varied scan rate of 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 and 120 mV/s were additional performed. To test the stability of the electrode toward the ORR, the CV measurement was performed for 100 runs. Before each run, the electrolyte solution was re-bubbled with 99.999% O₂ for at least 15 min before the measurement and

then blanketed with oxygen atmosphere. The obtained electrolyte was left to be static then the measurement was performed.

3. Results and discussion

3.1 Characterization of as-prepared AuNWs

The structural features of the as-prepared AuNWs are consistent with those reported in the literature.⁴⁻⁹ Low-magnification TEM observations reveal a high yield of AuNWs with an average diameter (d_{av}) of 1.4 ± 0.2 nm (see Figure 1a). In addition, it can be observed from the TEM image that the product was typically composed of bundles of the AuNWs. Beside the formation of the wires, the formation of gold nanoparticles (AuNPs) with $d_{av} = 1.6 \pm 0.5$ nm was also observed by close inspection of the TEM image (see Figure 1b). However, because the amount of such AuNPs is very low compared to the amount of nanowires produced. Then, the activity of the wires dominates in our CV measurement. A high-resolution TEM image of the AuNWs (Figure 1c) shows lattice fringes with a distance of 0.23 nm matching with the d-spacing of Au (111). This synthetic results is in good agreement with the previous report²¹.

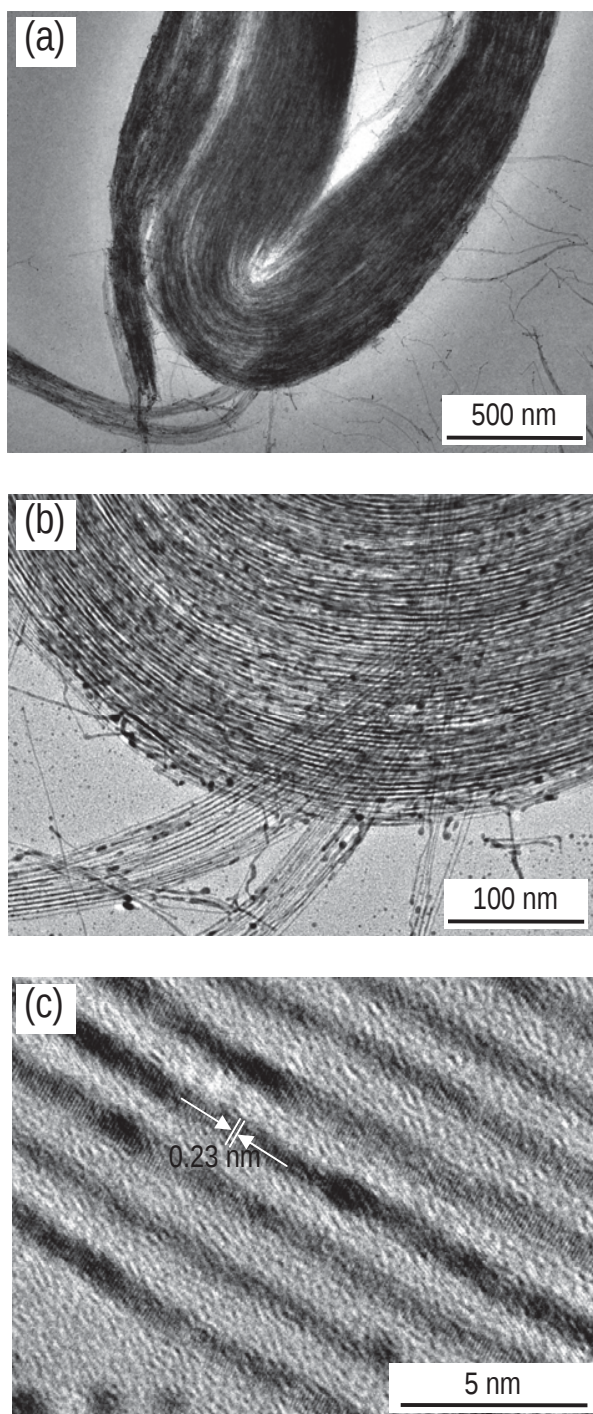


Figure 1. (a-b) Low and (b) high magnification TEM images of as-prepared AuNWs.

3.2 Fabrication of the AuNWs/GC electrode

The presence of the AuNWs on the fabricated electrode was investigated by cycling the potential in a potential range of -0.6 - 1.6 V. The CV response of the AuNWs/GC and AuNWs/Au electrodes compared to that of the bare GC electrode and flat gold electrode are shown in Figure 2. In the observed potential range, it is found that the bare GC electrode exhibited no CV response in the studied potential range indicating the capability to use the GC electrode for electrochemical detections in such potential range. In the other word, the potential window of the GC electrode is wider than the examined potential range. For the flat gold electrode, during the positive sweep, the current increased at around 1.0 V corresponding to the formation of Au oxide. In a reverse scan, there is an increase in current at around 0.25 V. This corresponds to the reduction of the previously formed Au oxide²². The similar CV patterns were found in both AuNW/GC and AuNWs/Au electrodes showing the AuNWs were adsorbed well on the GC and gold electrode surface and in the ohmic contact with the electrodes. This result verifies the presence of AuNWs on the electrodes indicating the good ability of AuNWs to bind to the electrodes without using of any binder or modification of the surface of the wires. This is in contrast to the other gold nanostructures, which usually require the binder such as Nafion[®] or a modification of the surface of the nanostructures or the electrode surface before attaching them to the surface of the electrodes. The AuNW/GC electrode has slightly more extended potential window in the range of -0.35 - 1.20 V compared to that of the AuNW/Au electrode (-0.25 - 1.20 V). For this reason, the AuNW/GC electrode (-0.25 - 1.20 V) was chosen to be utilized in this work. In addition, the GC electrode is priceless than the Au electrode.

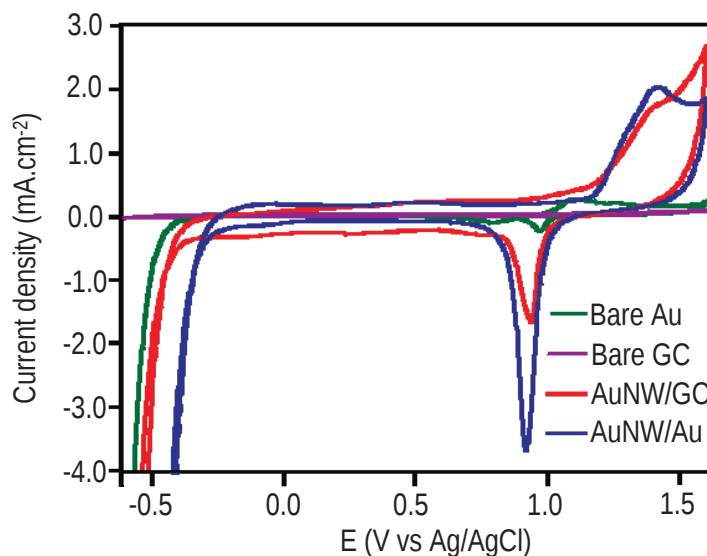
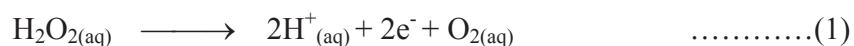


Figure 2. Cyclic voltammogram of the bare Au electrode (green line), the bare GC electrode (purple line), the AuNWs/GC electrode (red line), and the AuNWs/Au electrode (blue line) at scan rate 20 mV/s in 0.5 M H₂SO₄.

3.3 Electrocatalytic Activity of AuNWs

The CV response of the electrode for the ORR, the MOR, the ethanol oxidation, the H₂O₂ oxidation-reduction, and the formic oxidation reactions in a potential range of -0.6 - 1.2 V are shown in figure 3. The AuNW/GC electrode exhibited no CV response in the electrolytes containing methanol, ethanol, and formic acid (see green, purple and brown lines in figure 3) suggesting that the AuNWs could not catalyze the oxidation of methanol, ethanol and formic acid. In the electrolyte containing H₂O₂ (see blue line in figure 2), during the forward scan, the current was rapidly increased at around 1.0 V indicating the oxidation of H₂O₂¹⁵ that corresponds to the following equation.

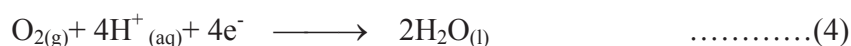


During a reverse scan, the current was rapidly increased at around 0.2 V indicating the reduction of oxygen, which is previously produced by the H₂O₂ oxidation, and reduction H₂O₂¹⁵ as follows.



The results show that the AuNWs could catalyze the H₂O₂ oxidation-reduction but the occurred reactions were out of the potential window of its own electrode of -0.35 - 1.20 V. Thus, the AuNWs electrode are not suitable to examine the H₂O₂ oxidation-reduction.

For the ORR, the AuNW/GC electrode exhibited no response in 0.5 M H₂SO₄ saturated with oxygen in a forward scan (see red line in figure 2). On the other hand, in a reverse scan, a peak at about 0.2 V was found indicating the reduction of oxygen as follow²³.



The obtained result indicates that the AuNWs are active for the oxygen reduction. This result is in well agreement with that obtained in the case of the gold clusters with average particle size of 6.8 ± 1.4 nm studied by Lu *et al.*²³ showing that gold clusters are most active for the reduction of oxygen.

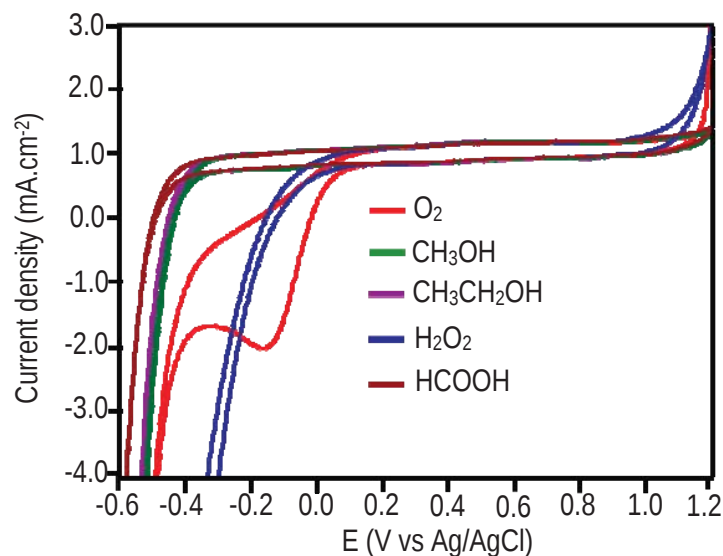


Figure 3. Cyclic voltammogram of the AuNWs/GC electrode recorded in an oxygen-saturated 0.5 M H₂SO₄(red line), 0.5 M H₂SO₄ containing 50 mM methanol (green line), ethanol (purple line), hydrogen peroxide (blue line), and formic acid (brown line) at a scan rate of 20 mV/s

Conclusively, among the reactions examined here, we found that the AuNWs could be suitable electrocatalyst only for the oxygen reduction. Thus, the electrocatalytic activity of AuNWs for oxygen reduction was investigated in details as follows.

3.4 Reduction of oxygen catalyzed by AuNWs

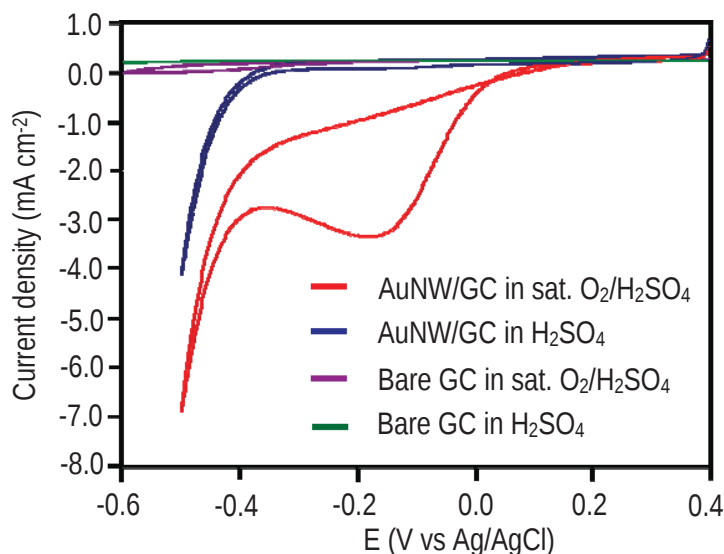


Figure 4. Cyclic voltammogram of the bare GC electrode and the AuNW/GC electrode in 0.5 M H₂SO₄ and an oxygen-saturated 0.5 M H₂SO₄ performed at a scan rate of 20 mV/s

Figure 4 shows CV of bare GC electrode and the AuNWs/GC electrode in 0.5 M H₂SO₄ and in an oxygen-saturated 0.5 M H₂SO₄ in a potential range of -0.6 - 0.4 V. In that potential range, the bare GC electrode showed almost no CV response to the electrolyte and the oxygen-saturated electrolyte (see purple and green lines). This indicates that the GC electrode cannot itself catalyze the electrochemical O₂ reduction. In contrast to the bare GC electrode, the AuNW/GC electrode exhibited remarkable CV response in the presence of O₂ (see red line in figure 4) indicating the electrochemical catalytic activity of AuNWs for the reduction of oxygen under the experimental condition used. The cathodic peak potential, E_{pc} , for the ORR was about -0.15 V. The cathodic peak current density, j_{pc} , was about 1.9 mA.cm⁻². The voltammogram of the AuNW/GC electrode incorporated with Nafion[®] (so called the AuNW/Nafion[®]/GC electrode) is also

included in the supporting information (see figure S1) compare to that of the electrode in the absence of Nafion[®]. The E_{pc} and j_{pc} of the AuNW/Nafion[®]/GC electrode were -0.11 V and 1.3 mA.cm⁻², respectively. This result demonstrates that the addition of Nafion[®] into the electrode system could not improve the catalytic activity of the electrode evidencing that, without the presence of Nafion[®] binder, the AuNWs have already attached well onto the surface of GC electrode.

To investigate dynamics of charge transport on the AuNWs/GC electrode, a series of CV experiments for the ORR reaction with varied scan rate of 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 and 120 mV/s were additional performed. The obtained voltammograms are shown in figure 5a. When the plots of cathodic peak current density (j_{pc}) versus square root of time ($t^{1/2}$) was drawn as shown in figure 5b. The plot of j_{pc} versus $t^{1/2}$ is a straight line passing through the origin. The linear regression (R^2) was found to be 0.996. The results corresponds well with the relation based on integrated Cottrell equation²⁴

$$I = nFAD^{1/2} (c_o/(\pi^{1/2} t^{1/2})) \quad \dots\dots\dots(5)$$

where n is the number of electrons transferred, F is the Faraday constant (96484 C.mol⁻¹), A is the electrode surface area (cm²), c_o is the bulk concentration, D is the diffusion coefficient (cm².s⁻¹). Thus, the ORR reaction happened on the AuNWs/GC electrode is diffusion-controlled.

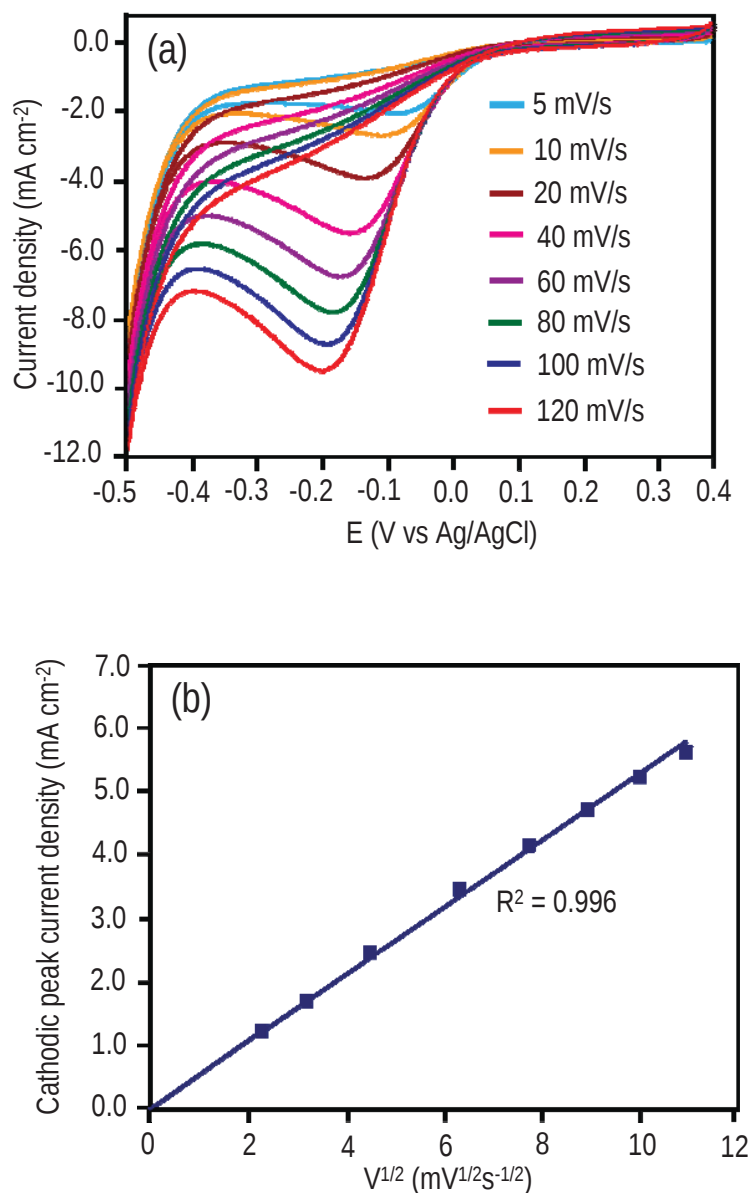


Figure 5. Cyclic voltammogram of the AuNW/GC electrode in an oxygen-saturated 0.5 M H₂SO₄ performed at different scan rate, 10, 20, 40, 60, 80, 100 and 120 mV/s and (b) dependence of cathodic peak current density (j_{pc}) on square root of time ($t^{1/2}$)

To investigate the electrochemical stability of the AuNWs/GC electrode toward the ORR, 100 CV runs were performed in the potential range of -0.5 - 0.4 V. The CV response upon first, tenth, twentieth, thirtieth, fortieth, fiftieth and hundredth runs are shown in figure 6. The shift in the j_{pc} during the runs was used to probe the extent of degradation of catalytic activities caused by extended CV runs. As shown in figure 6, the electrode resulted in slightly decrease in the j_{pc} at the 30th CV run comparable to the 1st CV run. The j_{pc} change was calculated to be less than 4.6%. This small change suggested that the stability of the AuNWs/GC electrode was good toward the ORR reaction at the initial stage (the 1st to 30th CV run). For instance, after 100 potential cycles, the j_{pc} was changed more than 60% showing dramatical lost in stability of the electrode toward the ORR reaction. When we looked at the used electrode, it is found that the surface of the electrode was shiny indicated the structural transformation of the AuNWs deposited on the electrode to bulk gold. We proposed that the reason of this structural change is due to high amount of surface atoms (owing to high surface energy) compared to total numbers of atoms of wires. We expect that the ultrathin AuNWs could be a new candidate electrode material for other electrochemical reactions and/or detection if they could be stabilized by an effective stabilizer or a suitable supporting materials.

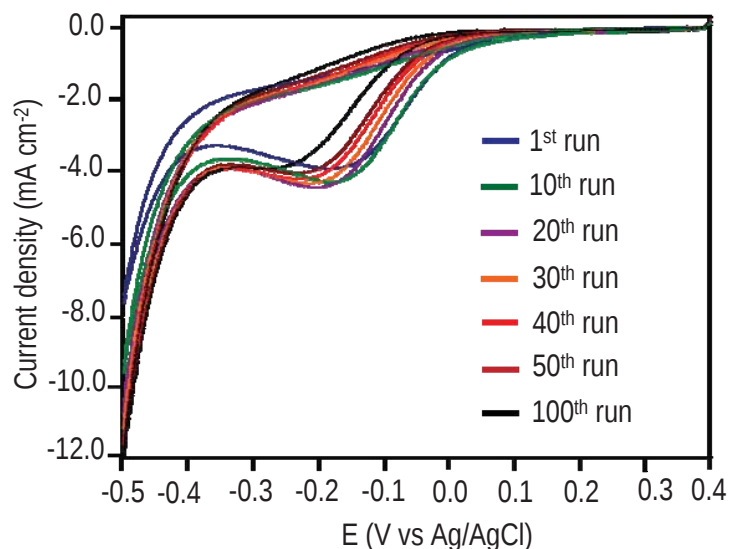


Figure 6. Cyclic voltammograms of the AuNWs/GC electrode in the oxygen-saturated 0.5 M H₂SO₄ collected for 100 cycles of CV runs at scan rate 20 mV/s.

4. Conclusion

We synthesized AuNWs ($d_{av} = 1.4$ nm) by slowly reducing a gold salt in the presence of OA, which functions as a growth directing agent, and studied their electrocatalytic behavior. The ORR, MOR and H₂O₂ reduction and oxidation reaction were investigated. The AuNWs were thermally stable for 24 h at 60°C in hexane with excess OA. However, the AuNWs spontaneously transformed into spherical AuNPs at 60°C when excess OA was removed. This morphological instability of AuNWs was ascribed to the Rayleigh instability induced by diffusion of surface atoms. Observations revealed that OA plays an important role in preserving the wire morphology of AuNWs. These findings on the intrinsic instability of AuNWs and the role of surfactants are of critical importance for practical application of AuNWs.

Acknowledgement. This research was conducted under the supports from Thailand Research Fund and the CHE (MRG5280095). This study was supported in part by grants from the National Science and Technology Development Agency (2009 NSTDA Chair Professor and NANOTEC Center of Excellence) and the Commission on Higher Education (National Research University of Thailand) and a Grant-in-Aid (Grant No. 21655044) from MEXT of Japan. The JSPS Exchange Program for East Asian Young Researchers (JENESYS 2009) is also acknowledged.

References

1. Daniel, M.-C.; Astruc, D., Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. *Chemical Reviews* **2003**, *104* (1), 293-346.
2. (a) Cademartiri, L.; Ozin, G. A., Ultrathin Nanowires-A Materials Chemistry Perspective. *Advanced Materials* **2009**, *21* (9), 1013-1020; (b) Halder, A.; Ravishankar, N., Ultrafine Single-Crystalline Gold Nanowire Arrays by Oriented Attachment. *Advanced Materials* **2007**, *19* (14), 1854-1858; (c) Hu, L.; Cao, X.; Yang, J.; Li, M.; Hong, H.; Xu, Q.; Ge, J.; Wang, L.; Lu, J.; Chen, L.; Gu, H., Oxidation of benzylic compounds by gold nanowires at 1 atm O₂. *Chemical Communications* **2011**, *47* (4), 1303-1305; (d) Sánchez-Iglesias, A.; Grzelczak, M.; Pérez-Juste, J.; Liz-Marzán, L. M., Binary Self-Assembly of Gold Nanowires with Nanospheres and Nanorods. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49* (51), 9985-9989; (e) Wang, C.; Hu, Y.; Lieber, C.

- M.; Sun, S., Ultrathin Au Nanowires and Their Transport Properties. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (28), 8902-8903.
3. Ma, Z.; Han, H., One-step synthesis of cystine-coated gold nanoparticles in aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, *317* (1-3), 229-233.
4. Xiao, Y.; Patolsky, F.; Katz, E.; Hainfeld, J. F.; Willner, I., "Plugging into Enzymes": Nanowiring of Redox Enzymes by a Gold Nanoparticle. *Science* **2003**, *299* (5614), 1877-1881.
5. Chen, X.; Wu, G.; Chen, J.; Chen, X.; Xie, Z.; Wang, X., Synthesis of "Clean" and Well-Dispersive Pd Nanoparticles with Excellent Electrocatalytic Property on Graphene Oxide. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (11), 3693-3695.
6. Cherevko, S.; Chung, C.-H., Gold nanowire array electrode for non-enzymatic voltammetric and amperometric glucose detection. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2009**, *142* (1), 216-223.
7. Yu, A. M.; Liang, Z. J.; Cho, J. H.; Caruso, F., Nanostructured electrochemical sensor based on dense gold nanoparticle films. *Nano Letters* **2003**, *3* (9), 1203-1207.
8. De Leo, M.; Kuhn, A.; Ugo, P., 3D-ensembles of gold nanowires: Preparation, characterization and electroanalytical peculiarities. *Electroanalysis* **2007**, *19* (2-3), 227-236.
9. Liu, H. Q.; Tian, Y., Analytical application of pyramidal, rodlike, and spherical gold nanostructures: Simultaneous detection of ascorbic acid and uric acid. *Electroanalysis* **2008**, *20* (11), 1227-1233.
10. Liao, H.-G.; Jiang, Y.-X.; Zhou, Z.-Y.; Chen, S.-P.; Sun, S.-G., Shape-Controlled Synthesis of Gold Nanoparticles in Deep Eutectic Solvents for Studies of Structure-Functionality Relationships in Electrocatalysis. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47* (47), 9100-9103.
11. Chen, Y.; Schuhmann, W.; Hassel, A. W., Electrocatalysis on gold nanostructures: Is the {1 1 0} facet more active than the {1 1 1} facet? *Electrochemistry Communications* **2009**, *11* (10), 2036-2039.
12. Shin, C.; Shin, W.; Hong, H. G., Electrochemical fabrication and electrocatalytic characteristics studies of gold nanopillar array electrode (AuNPE) for development of a novel electrochemical sensor. *Electrochimica Acta* **2007**, *53* (2), 720-728.
13. Chen, W.; Chen, S., Oxygen Electroreduction Catalyzed by Gold Nanoclusters: Strong Core Size Effects. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48* (24), 4386-4389.
14. Delvaux, M.; Walcarius, A.; Demoustier-Champagne, S., Electrocatalytic H₂O₂ amperometric detection using gold nanotube electrode ensembles. *Analytica Chimica Acta* **2004**, *525* (2), 221-230.
15. Guo, S.; Wen, D.; Dong, S.; Wang, E., Gold nanowire assembling architecture for H₂O₂ electrochemical sensor. *Talanta* **2009**, *77* (4), 1510-1517.
16. (a) El- Deab, M. S.; Ohsaka, T., An extraordinary electrocatalytic reduction of oxygen on gold nanoparticles-electrodeposited gold electrodes. *Electrochemistry Communications* **2002**, *4* (4), 288-292; (b) Jena, B. K.; Raj, C. R., Synthesis of Flower-like Gold Nanoparticles and Their Electrocatalytic Activity Towards the Oxidation of Methanol and the Reduction of Oxygen. *Langmuir* **2007**, *23* (7), 4064-4070.

17. Liu, Y.; Mustain, W. E., Structural and Electrochemical Studies of Pt Clusters Supported on High-Surface-Area Tungsten Carbide for Oxygen Reduction. *ACS Catalysis* **2011**, *1* (3), 212-220.
18. (a) Rice, C.; Ha, S.; Masel, R. I.; Waszczuk, P.; Wieckowski, A.; Barnard, T., Direct formic acid fuel cells. *Journal of Power Sources* **2002**, *111* (1), 83-89; (b) Zhu, Y.; Ha, S. Y.; Masel, R. I., High power density direct formic acid fuel cells. *Journal of Power Sources* **2004**, *130* (1-2), 8-14; (c) Yu, X.; Pickup, P. G., Recent advances in direct formic acid fuel cells (DFAFC). *Journal of Power Sources* **2008**, *182* (1), 124-132; (d) Aricò, A. S.; Baglio, V.; Antonucci, V., Direct Methanol Fuel Cells: History, Status and Perspectives. In *Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2009; pp 1-78.
19. (a) Tan, X.; Zhang, J.; Tan, S.; Zhao, D.; Huang, Z.; Mi, Y.; Huang, Z., Amperometric Hydrogen Peroxide Biosensor Based on Horseradish Peroxidase Immobilized on Fe₃O₄/Chitosan Modified Glassy Carbon Electrode. *Electroanalysis* **2009**, *21* (13), 1514-1520; (b) Lei, C.-X.; Hu, S.-Q.; Shen, G.-L.; Yu, R.-Q., Immobilization of horseradish peroxidase to a nano-Au monolayer modified chitosan-entrapped carbon paste electrode for the detection of hydrogen peroxide. *Talanta* **2003**, *59* (5), 981-988.
20. Ermete, A., Catalysts for direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources* **2007**, *170* (1), 1-12.
21. Feng, H.; Yang, Y.; You, Y.; Li, G.; Guo, J.; Yu, T.; Shen, Z.; Wu, T.; Xing, B., Simple and rapid synthesis of ultrathin gold nanowires, their self-assembly and application in surface-enhanced Raman scattering. *Chemical Communications* **2009**, (15), 1984-1986.
22. H. Angerstein-Kozłowska, i. E. Y., J.O'M. Bockris, B.E. Conway, S. Sarangapani (Eds.), *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. Plenum Press, New York: 1984; Vol. 9, p (Chapter 2).
23. Lu, Y.-C.; Xu, Z.; Gasteiger, H. A.; Chen, S.; Hamad-Schifferli, K.; Shao-Horn, Y., Platinum–Gold Nanoparticles: A Highly Active Bifunctional Electrocatalyst for Rechargeable Lithium–Air Batteries. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (35), 12170-12171.
24. Faulkner, A. J. B. a. L. R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. second ed.; Wiley: 2001.

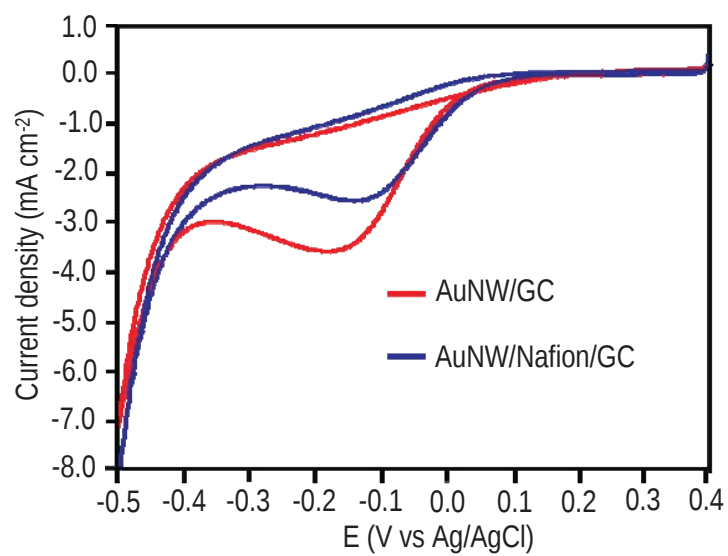


Figure S1. Cyclic voltammogram of the AuNW/GC electrode and the AuNW/Nafion[®]/GC electrode (blue line) in an oxygen-saturated 0.5 M H₂SO₄ at a scan rate of 20 mV/s

การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ

**-(Invited Speaker) Warakulwit, C., Limtrakul,
J., Kuhn, A. “Controlled Purification,
Dispersion, Water-Solubilisation and Cutting of
Carbon Nanotubes Using Phosphomolybdic
Acid” NanoThailand 2010: Nanotechnology for
a Sustainable World, Convention Center,
Thailand Science Park, November 18-20, 2010**

Abstract

Controlled Purification, Dispersion, Water-solubilisation and Cutting of Carbon Nanotubes using Phosphomolybdic Acid

Chompunuch Warakulwit^{1,2,3}, Jumras Limtrakul^{1,2,3*}, Alexander Kuhn^{4*}

¹Laboratory for Computational and Applied Chemistry, Chemistry Department,
Faculty of Science, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand

²NANOTEC Center of Excellence, National Nanotechnology Center,

Kasetsart University Research and Development Institute, Bangkok 10900, Thailand

³Center for Advanced Studies in Nanotechnology and Its Applications in Chemical, Food and Agricultural
Industries, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand

*Corresponding author: Tel. + 33-5-40-00-65-73, E-mail address: kuhn@enscpb.fr

We have described a straightforward procedure that allows an easy purification, an efficient dispersion and water-solubilisation and, if desired, a controlled cutting of carbon nanotubes. The method uses aqueous solutions of phosphomolybdic acid combined with ultrasound, leading to the adsorption of phosphomolybdate on the Nanotubes. This generates a negative surface charge allowing the formation of very stable suspensions through electrostatic repulsion. Besides the ability of phosphomolybdate in dispersing and water-solubilising of the carbon nanotubes, the affinity of phosphomolybdate at the CNT also leads a controlled shortening of the tubes during prolonged exposure. Single- as well as multiwall carbon nanotubes can be treated this way, which facilitates their further processing. In addition, we provide here a practical example revealing a significant advance with respect to the use of the treated carbon nanotubes. The acid-catalyzed dismutation of gold (I) ion in mixtures of a commercial gold plating solution in the presence of the stable suspension was carried out successfully. Influence of the reactant concentrations on the obtained hybrid material was clearly observed by TEM characterization (see Figure 1). As a result, this represents a simple route to synthesize carbon nanotube supported gold nanoparticles in one single step.

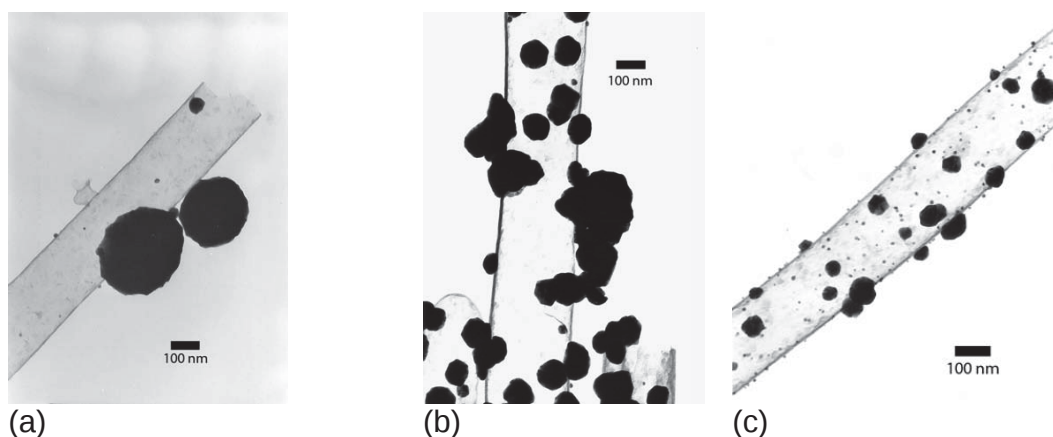


Fig. 1. TEM images of gold decorated carbon nanotubes prepared by dismutation of gold (I) ions in mixtures of a commercial gold plating solution and the polyoxometalate stabilized carbon nanotubes (a) 2 mM, (b) 10 mM and (c) 50 mM $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ /0.1M H_2SO_4 .

References

- [1] Warakulwit, C., Majimel, J., Delville, M. -H., Garrigue, P., Limtrakul, J., A. Kuhn, "Controlled purification, solubilisation and cutting of carbon nanotubes using phosphomolybdic acid" *Journal of Materials Chemistry* 18, 4056 (2008).
- [2] Li, Z., Ravaine V., Ravaine, S., Garrigue, P., A. Kuhn, "Raspberry-like Gold Microspheres: Preparation and Electrochemical Characterization" *Advanced Functional Materials* 17, (4), 618 (2007).