

การสังเคราะห์คาร์บอนควอนตัมดอตแบบเคมีสีเขียวด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

Green Synthesis of Carbon Quantum Dots using Hydrothermal Method

ปิยะณัฐ เสถียรพันธุ์¹, เขมฤทัย ถามะพัฒน์^{2,*} และวัชร เลี้ยวเรียน³

Piyanut Sathianpant, Kheamrutai Thamaphat and Watchara Liewrian

ศูนย์วิจัยวิทยาศาสตร์ประยุกต์และวิศวกรรมศาสตร์เพื่อคำตอบของสังคม ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี บางมด กรุงเทพฯ 10140

Applied Science and Engineering for Social Solution Research Center, Department of Physics, Faculty of Science,

King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangmod, Bangkok 10140

E-mail¹: nuttspace.ps@gmail.com E-mail²: kheamrutai.tha@kmutt.ac.th

E-mail³: watchara.liewrian@mail.kmutt.ac.th.

Tel. 02-470-8876

บทคัดย่อ

นาโนเทคโนโลยีโดยเฉพาะวัสดุนาโนมีบทบาทหลักในเทคโนโลยีสมัยใหม่หลากหลายแขนง มีการใช้วิธีการพิเศษต่างๆ เพื่อพัฒนาวัสดุนาโนให้มีคุณสมบัติพิเศษเพื่อตอบสนองการใช้งานที่ต่างกันของแต่ละเทคโนโลยี แม้ว่าวัสดุนาโนจะมีประโยชน์ในหลายด้าน แต่ยังพบว่าอนุภาคนาโนของวัสดุบางชนิดมีความเป็นพิษต่อเซลล์ของสิ่งมีชีวิต ซึ่งเป็นสาเหตุให้นักวิจัยพยายามคิดค้นวัสดุนาโนที่มีความเป็นพิษต่ำและมีความเข้ากันได้กับเซลล์ของสิ่งมีชีวิต งานวิจัยนี้จึงนำเสนอการสังเคราะห์คาร์บอนดอตแบบเคมีสีเขียวด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้เปลือกมังคุดซึ่งเป็นวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรเป็นแหล่งของคาร์บอน หลังจากการสังเคราะห์คาร์บอนดอตด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่เงื่อนไขอุณหภูมิ 170 °C – 240 °C พบว่าที่อุณหภูมิ 200 °C เกิดคาร์บอนดอตขนาดอนุภาคเฉลี่ย 3.1 ± 0.06 nm ที่ให้ความเข้มของการวาวแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 438 nm ซึ่งอยู่ในย่านของแสงสีฟ้า และที่อุณหภูมิ 170 °C เกิดคาร์บอนดอตขนาดอนุภาคเฉลี่ย 7.2 ± 0.04 nm ที่ให้ความเข้มของการวาวแสงต่ำที่สุดที่ความยาวคลื่น 502 nm ซึ่งอยู่ในย่านของแสงสีเขียว โดยผลการทดลองในทุกเงื่อนไขอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอลสอดคล้องกับทฤษฎีปรากฏการณ์ขนาดของควอนตัม ซึ่งความกว้างของแถบช่องว่างพลังงานจะแปรผกผันกับขนาดของคาร์บอนดอต นอกจากนี้เมื่ออุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอลสูงกว่า 200 °C จะทำให้แกนของคาร์บอนดอตเกิดการรวมตัวใหญ่ขึ้น ความเข้มของการวาวแสงจะลดลงตามอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอลที่เพิ่มขึ้น

คำสำคัญ: คาร์บอนควอนตัมดอต; การสังเคราะห์โดยวิธีที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม; เปลือกมังคุด; วิธีไฮโดรเทอร์มอล; การวาวแสง

Abstract

Nanotechnology, especially nanomaterials, plays vital roles in many technological advances in the world and many special techniques were use to develop those materials for multifunctional uses. While nanomaterials have many potential benefits, they can create toxic effect of nanoparticles on living cells. It brings many researchers to invent low toxic and cells compatible nanomaterial. This work proposed a green synthesis of carbon dots with hydrothermal method using agriculture waste from mangosteen pericarp as a carbon source. After synthesized with hydrothermal temperature in condition $170^{\circ}\text{C} - 240^{\circ}\text{C}$, the strongest emission intensity occurred at 200°C temperature condition and a strong peak was found at wavelength 438 nm within range of blue color and the averaged size was about 3.1 ± 0.06 nm. At the lowest emission intensity 170°C , strong emission peak was at wavelength 502 nm with average size of 7.2 ± 0.04 nm. The results were consistent with theory of quantum size effect, that the band gap energy of quantum dot is inversely size dependent. In addition, if hydrothermal temperature was over 200°C , carbon core of the dots would be agglomerated and their fluorescence intensity decreased, while hydrothermal temperature were increasing.

Keywords: Carbon Quantum Dots; Green Synthesis; Mangosteen Peel; Hydrothermal Method; Fluorescence

บทนำ

คาร์บอนควอนตัมดอต (carbon quantum dots หรือ CQDs) คือ วัสดุนาโนคาร์บอนที่มีขนาดเล็กกว่า 10 nm มีคุณสมบัติเด่น คือ การเรืองแสง (fluorescence) โดย CQDs จะปล่อยคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วงที่ตามองมองเห็นได้ (visible light) เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงในย่านอัลตราไวโอเล็ตและวิสิเบิล (So and Dong, 2002) ซึ่งคุณสมบัตินี้เป็นผลมาจากปรากฏการณ์ทางควอนตัม (quantum effect) ของ CQDs นอกจากนั้น CQDs ยังมีความเป็นพิษต่อเซลล์ของสิ่งมีชีวิตต่ำและมีความเข้ากันได้กับเซลล์ของสิ่งมีชีวิตค่อนข้างสูง ทำให้ CQDs ถูกนำมาประยุกต์ใช้ในหลากหลายด้าน โดยเฉพาะอย่างยิ่งการวิจัยทางนาโนเทคโนโลยีที่มีความเกี่ยวข้องกับสิ่งมีชีวิต เช่น ใช้เป็นตัวตรวจจับทางชีวภาพ (biosensing) ใช้ในการพิมพ์ภาพทางชีวภาพ (bioimaging) หรือแม้กระทั่งการนำมาใช้ในเทคโนโลยีทางการแพทย์ในรูปแบบของยาแบบใหม่ (nanomedicine) เป็นต้น (Lim *et al.*, 2015)

การสังเคราะห์ CQDs สารตั้งต้นถือเป็นส่วนสำคัญ โดยสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์สามารถแบ่งได้เป็นสารตั้งต้นประเภทสารเคมีและสารตั้งต้นจากธรรมชาติ ซึ่งสารตั้งต้นประเภทสารเคมี คือ การใช้สารเคมีที่มีองค์ประกอบของคาร์บอนเป็นสารตั้งต้น ส่วนสารตั้งต้นจากธรรมชาติ คือ การใช้ผลผลิตที่เกิดจากธรรมชาติซึ่งมีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก มาสกัดด้วยกระบวนการต่างๆ เพื่อใช้เป็นสารตั้งต้น

เนื่องจากประเทศไทยนับเป็นประเทศเกษตรกรรม ส่งผลให้แต่ละปีมีวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร (agricultural waste) ในปริมาณมาก ซึ่งการใช้วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรมาเป็นแหล่งของคาร์บอนในการสังเคราะห์ CQDs นอกจากเป็นการนำหลักการเคมีสีเขียว (green chemistry) มาใช้แล้ว ยังเป็นการลดต้นทุนการสังเคราะห์และเพิ่มมูลค่าให้กับวัสดุเหลือทิ้งอีกด้วย ซึ่งวิธีการสังเคราะห์ CQDs จากแหล่งคาร์บอนธรรมชาติ ที่นิยมโดยทั่วไปมีอยู่ 3 วิธี ได้แก่ 1) การใช้ไมโครเวฟ 2) การเผาไหม้สารอินทรีย์แบบจำกัดปริมาณออกซิเจน (pyrolysis) และ 3) การเผาสารละลายที่อุณหภูมิและความดันสูง หรือที่เรียกว่าไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal method) ซึ่งเป็นวิธีที่ง่ายที่สุดที่สามารถควบคุมขนาดของ CQDs ให้มีขนาดตามต้องการและมีความสม่ำเสมอสูง โดยปัจจัยที่ส่งผลต่อขนาดของ CQDs คือ ชนิดและความเข้มข้นของตัวทำละลาย (Ding *et al.*, 2018) ชนิดของสารตั้งต้น (Hasan *et al.*, 2021) อุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยา (Du *et al.*, 2015) และค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของตัวทำละลาย (Feng *et al.*, 2017) ซึ่งขนาดของ CQDs มีผลต่อความยาวคลื่นของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ CQDs ปล่อยออกมาเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงยูวี-วิสิเบิล กล่าวคือ เมื่อ CQDs มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้น ความยาวคลื่นของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ CQDs ปล่อยออกมาจะมากขึ้นตามไปด้วย และนั่นหมายถึงสามารถควบคุมสีของแสงที่วาวออกมาจาก CQDs ได้ด้วยนั่นเอง (Li *et al.*, 2010)

จากที่กล่าวมาข้างต้นผู้วิจัยจึงสนใจที่จะสังเคราะห์ CQDs จากวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้การเปลี่ยนอุณหภูมิในการสังเคราะห์เพื่อควบคุมขนาดของ CQDs จากนั้นทำการศึกษาความกว้าง E_g และความยาวคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ CQDs ปล่อยออกมา เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงยูวี-วิสิเบิล เพื่อสรุปความสัมพันธ์ที่เกิดขึ้น

วัตถุประสงค์การวิจัย

1. เพื่อสังเคราะห์ CQDs จากวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร
2. เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ต่อขนาด ความกว้างของ E_g และความยาวคลื่นของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ CQDs ปล่อยออกมาเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงยูวี-วิสิเบิล ในกระบวนการวาวแสง

การทบทวนวรรณกรรม

วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร เช่น ผักที่ถูกคัดออก วัชพืช ส่วนต่างๆ ของต้น และเปลือกผลไม้จัดเป็นแหล่งคาร์บอนธรรมชาติ โดยเปลือกผลไม้เป็นวัสดุเหลือทิ้งที่หาได้ง่ายและมีอยู่เป็นจำนวนมาก มังคุดเป็นผลไม้ชนิดหนึ่งที่มีความนิยมและรู้จักทั่วโลกจนได้รับฉายาว่า “Queen of Fruits” ประเทศไทยผลิตมังคุดได้เป็นอันดับ 8 ของโลก (Tridge Company, 2019) ผลผลิตที่ได้ จะใช้เพื่อการส่งออกมังคุดสดและแช่แข็งประมาณ 4 แสนตัน/ปี และ 2 แสนตัน/ปี ตามลำดับ ที่เหลือจะใช้เพื่อการบริโภคและแปรรูปภายในประเทศประมาณ 1 แสนตัน/ปี คิดเป็นเปลือกที่เหลือทิ้งประมาณ 4.6 แสนตัน/ปี (สำนักงาน

เศรษฐกิจการเกษตร, 2562) อีกทั้งเปลือกมังคุดส่วนเอ็กโซคาร์ปและเอ็นโดคาร์ป อบเมื่อนำมาอบแห้ง จะมีส่วนประกอบที่เป็นคาร์บอนถึง 60–65% โดยน้ำหนัก (Gondokesumo, 2018) ผู้วิจัยจึงเล็งเห็นว่าสามารถใช้เปลือกมังคุดเป็นแหล่งคาร์บอนในการสังเคราะห์ CQDs ซึ่งเป็นวิธีที่ลดต้นทุนและสามารถเปลี่ยนวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรให้เป็นสิ่งมีค่าได้อีกด้วย

ในงานวิจัยนี้จะใช้วิธีไฮโดรเทอร์มอลสังเคราะห์ CQDs จากเปลือกมังคุด จากการศึกษาพบว่าปัจจัยหลักในการสังเคราะห์ที่ส่งผลต่อขนาดของ CQDs คือ

1) **ชนิดและความเข้มข้นของตัวทำละลาย** Ding และคณะ ได้ทำการสังเคราะห์ CQDs โดยใช้กรดแกลูตามิก (L-glutamic acid) และ โอ-ฟีนีลีนไดเอมีน (O-phenylenediamine) เป็นสารตั้งต้น โดยใช้ตัวทำละลายที่แตกต่างกัน ได้แก่ ฟอร์มาไมด์ (formamide) ไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (dimethylformamide หรือ DMF) เอทานอล (ethanol) และกรดซัลฟูริก (sulfuric acid) ภายใต้อุณหภูมิ 210 C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ผลการทดลองพบว่าชนิดและความเข้มข้นของตัวทำละลาย ส่งผลต่อขนาดของ CQDs ที่สังเคราะห์ได้ เนื่องจากการเข้าไปช่วยทำปฏิกิริยาในกระบวนการเอาน้ำออก (dehydration) และการก่อตัวของคาร์บอน (carbonization) ของแต่ละตัวทำละลายแต่ละชนิดไม่เท่ากัน (Ding et al., 2018)

2) **ชนิดของสารตั้งต้น** Hasan และคณะ ได้ทำการสังเคราะห์ CQDs โดยใช้สารตั้งต้นที่ต่างกัน คือ ไฮดรอกซีลเมทิลเพอร์ฟูราล (5-hydroxymethylfurfural หรือ HMF) เพอร์ฟูราล (furfural) และเซลลูโลส (cellulose) ภายใต้อุณหภูมิ 220 C เป็นเวลา 30 นาที ผลการทดลองพบว่า CQDs ที่สังเคราะห์ได้ จะมีขนาดแตกต่างกันในช่วง 2–9 nm เนื่องจากการสลายตัว (degradation) ของสารตั้งต้นแต่ละชนิดที่อุณหภูมิเดียวกัน ไม่เท่ากัน นอกจากนั้นปัจจัยนี้ยังส่งผลถึงการก่อนิวเคลียสพลิก (nucleation) ของคาร์บอนอีกด้วย (Hasan et al., 2021)

3) **อุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยา** Du และคณะ ได้ทำการสังเคราะห์ CQDs โดยใช้สารสกัดจากเปลือกเปลือกส้มแมนดารินเป็นสารตั้งต้นและใช้น้ำปราศจากไอออน (deionized water หรือ DI water) เป็นตัวทำละลาย ภายใต้อุณหภูมิและระยะเวลาที่แตกต่างกัน พบว่าเมื่ออุณหภูมิหรือเวลาในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น ขนาดของ CQDs จะยิ่งเล็กลง ซึ่งเกิดจากตัวกลางที่ใช้สังเคราะห์ คือ น้ำเข้าไปตัดโมเลกุลของสารตั้งต้นให้มีขนาดเล็กลง (hydrolysis) ตามเวลาและอุณหภูมิที่เพิ่มมากขึ้น อย่างไรก็ตามอุณหภูมิส่งผลมากกว่าระยะเวลา (Du et al., 2015)

4) **ค่า pH ของตัวทำละลาย** Feng และคณะ ได้ใช้อะมิโนซาลิซิลิก แอซิด (para-aminosalicylic acid) และกรดซิตริก (citric acid) เป็นสารตั้งต้น ในการสังเคราะห์ CQDs โดยใช้สารตั้งต้นที่มีค่าความเป็นกรด-ด่าง ต่างกัน ด้วยการใส่กรดไฮโดรคลอริก (HCl) ปรับค่า pH ของสารละลาย พบว่ายิ่งสารละลายมีความเป็นกรดสูง จะส่งผลต่อการก่อนิวเคลียสพลิกและการเพิ่มขนาด (growth) ของโมเลกุลคาร์บอนให้มีขนาดใหญ่ขึ้น (Feng et al., 2017)

ทั้งนี้ขนาดของ CQDs มีความสัมพันธ์กับความยาวคลื่นของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่วาวออกมา ณ ตำแหน่งที่มีค่าความเข้มในการวาวแสงสูงที่สุด ($\lambda_{\text{emission}}$) เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงยูวี-วิสิเบิล โดย CQDs ที่มี

ขนาดใหญ่ขึ้น ค่า $\lambda_{\text{emission}}$ จะเพิ่มขึ้น สอดคล้องกับปรากฏการณ์ขนาดของควอนตัม (quantum size effect) โดยปรากฏการณ์นี้เป็นปรากฏการณ์ที่แถบช่องว่างพลังงาน (HOMO–LUMO energy gap หรือ E_g) ของควอนตัมดอตมีขนาดกว้างขึ้นเมื่อขนาดของควอนตัมดอตลดลง ซึ่งใช้ในการอธิบายสิ่งที่เกิดขึ้นกับควอนตัมดอต และด้วยขนาดที่เล็กมากทำให้ E_g ที่อยู่ใน CQDs มีขนาดที่กว้างกว่าเมื่อเทียบกับวัสดุชนิดเดียวกันที่เป็นขนาดใหญ่ (bulk material) ส่งผลให้สามารถวาวแสงในย่านที่ตามองเห็นออกมาได้เมื่อมีการกระตุ้นด้วยแสงยูวี-วิสิเบิล (AZO Materials Company, 2018) โดยมีกลไกพอสังเขป คือ เมื่อมีแสงจากแหล่งภายนอกเข้ามากระตุ้น CQDs หากแสงดังกล่าวมีพลังงานค่าหนึ่งที่เพียงพอ จะทำให้อิเล็กตรอนที่อยู่ในสถานะพื้น (ground state) ดูดกลืนพลังงานแล้วขึ้นไปอยู่บนสถานะกระตุ้น (excited state) ทำให้อิเล็กตรอนอยู่ในสถานะที่ไม่เสถียร ซึ่งอิเล็กตรอนจะมีการสั่นอย่างรวดเร็วจนสูญเสียพลังงาน จากนั้นอิเล็กตรอนจะตกกลับมาที่สถานะพื้นอีกครั้ง พร้อมกับปลดปล่อยพลังงานหรือวาวแสง (So and Dong, 2002) โดยสามารถใช้ทฤษฎีอนุภาคในบ่อพลังงานศักย์ (particle in a box) ในการอธิบายความสัมพันธ์ระหว่าง E_g และขนาดของ CQDs (PhysicsOpenLab, 2018) ตามสมการที่ (1) คือ

$$E_g = \frac{\hbar^2}{8\mu L^2} n^2 \quad (n^2 = \sum_i n_i^2, i = x, y, z) \quad (1)$$

เมื่อ	E_g	คือ	พลังงานของแถบช่องว่างพลังงาน
	μ	คือ	มวลลดทอนของอิเล็กตรอน
	$\hbar$	คือ	ค่าคงที่ของแพลงค์
	n	คือ	ระดับชั้นพลังงาน
และ	L	คือ	ขนาดของ CQDs

หรือกล่าวได้ว่า
$$E_g \propto \frac{1}{L^2} \quad (2)$$

จากความสัมพันธ์ตามสมการที่ (2) จึงกล่าวได้ว่าขนาดของ CQDs ที่มีขนาดใหญ่ขึ้นจะทำให้ E_g มีขนาดเล็กลง หรือกล่าวได้ว่าเมื่อ CQDs มีขนาดใหญ่ขึ้น $\lambda_{\text{emission}}$ จะเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นไปตามปรากฏการณ์ขนาดของควอนตัม

กรอบแนวคิดการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยเลือกใช้การควบคุมอุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยาเพื่อควบคุมขนาดของ CQDs ที่ใช้สารสกัดจากเปลือกมังคุดเป็นแหล่งของคาร์บอนด้วยการใช้ DI water เป็นตัวทำละลาย เพื่อตัดปัจจัยรบกวนของสารตั้งต้น ผู้วิจัยได้มีการควบคุม ขนาดของผงมังคุดก่อนสกัด ความเข้มข้นของสารสกัดจากเปลือกมังคุด และทำการกรองเพื่อให้ได้สารสกัดที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันมากที่สุด ก่อนนำไปสังเคราะห์ในขั้นตอนถัดไป

ในขั้นตอนการสังเคราะห์ผู้วิจัยได้เลือกอ้างอิงจากงานวิจัยของ Du และคณะที่กล่าวไว้ในข้างต้น โดยงานวิจัยดังกล่าว ใช้อุณหภูมิและระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่ช่วงอุณหภูมิ 160–220 °C ควบคุมเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 6 ชั่วโมง พบว่าขนาด CQDs อยู่ในช่วง 2.9–20.5 nm และอีกเงื่อนไขคือ ใช้เวลาการทำปฏิกิริยาระหว่าง 6–168 ชั่วโมง โดยควบคุมอุณหภูมิที่ 220 °C พบว่า CQDs มีขนาดอยู่ในช่วง 2.4–2.9 nm จากผลการทดลองของ Du และคณะ ทำให้ทราบว่าการเปลี่ยนอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยามีผลในการควบคุมขนาดของ CQDs ที่ดีกว่าการเปลี่ยนเวลาในการทำปฏิกิริยาอย่างชัดเจน ดังนั้นผู้วิจัยจึงเลือกใช้การเปลี่ยนอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพียงปัจจัยเดียว ในการควบคุมขนาดของ CQDs และเพื่อดูแนวโน้มของขนาดและสมบัติอื่นๆของ CQDs ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยามากกว่า 220 °C และตัดช่วงอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ไม่ก่อให้เกิด CQDs (ขนาดมากกว่า 10 nm) คือ 160 °C ออก ผู้วิจัยจึงเลือกใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาในช่วง 170–240 °C ในการทดลองนี้

จากนั้นนำคาร์บอนดอตที่สังเคราะห์ได้มาศึกษาความสัมพันธ์ของ ขนาด CQDs ความกว้างของ E_g และความยาวคลื่นของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ปล่อยออกมาเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงยูวี-วิสิเบิล ผ่านการวาวแสงของแต่ละอุณหภูมิของการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล แต่เนื่องจาก CQDs ที่ได้มีขนาดเล็กมากในช่วง 1–10 nm จึงต้องมีการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางแสงของ CQDs เสียก่อน เพื่อยืนยันว่าสารที่สังเคราะห์ได้ มีสมบัติและความเป็น CQDs ดังที่จะกล่าวรายละเอียดในบทของระเบียบวิธีวิจัยในลำดับต่อไป

ระเบียบวิธีวิจัย

ในการดำเนินการวิจัยนี้ผู้วิจัยได้ทำการทดลองเพื่อสังเคราะห์ CQDs แบบเคมีสีเขียวจากเปลือกมังคุดซึ่งเป็นวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร โดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลในการ สังเคราะห์ เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอลที่มีต่อลักษณะทางกายภาพและคุณสมบัติทางแสงของ CQDs ผู้วิจัยได้แบ่งการทดลองเป็น 3 ส่วนหลักๆ คือ การสังเคราะห์ CQDs แบบเคมีสีเขียวด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล การศึกษาผลของอุณหภูมิในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อขนาดของ CQDs และการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางแสงของ CQDs

1) การสังเคราะห์ CQDs แบบเคมีสีเขียวด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ขั้นตอนนี้เป็นการสังเคราะห์ CQDs จากสารสกัดจากเปลือกมังคุดเพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอลที่มีต่อขนาดของ CQDs โดยผู้วิจัยทำการควบคุมอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอลที่ต่างกันในช่วง 170–240 °C เพื่อดูแนวโน้มระหว่างขนาดของ CQDs ในแต่ละอุณหภูมิกับ E_g และการวาวแสง ซึ่งสามารถตรวจสอบได้จากค่าความยาวคลื่นแสงที่ปล่อยออกมาและความเข้มการวาวแสง มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

(1) การเตรียมสารตั้งต้นสำหรับการสังเคราะห์ CQDs แบบเคมีสีเขียวด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลสำหรับสารตั้งต้นที่เตรียม ได้มาจากเปลือกของมังคุดในส่วนเพอริคาร์ป ในการเตรียมสาร

ตั้งต้นจะต้องทำการย่อยขนาดของมังคุดให้เป็นผง จากนั้นจึงทำการสกัดสารจากเปลือกมังคุดโดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย ก่อนนำสารตั้งต้นไปเข้าสู่กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ต้องทำการเตรียมสารตั้งต้นโดยนำเปลือกมังคุดสดที่เตรียมไว้เข้าอบด้วยอุณหภูมิ 70 °C ประมาณ 24 ชั่วโมง เพื่อลดความชื้นที่จะก่อให้เกิดการเน่าเสีย จากนั้นนำไปหั่นให้เป็นชิ้นเล็กประมาณ 1-2 cm แล้วจึงนำไปปั่นหยาบและละเอียดตามลำดับ จากนั้นนำผงเปลือกมังคุดที่ได้กรองด้วยตะแกรงร่อน (sieve) ความละเอียด 45 μm ใส่ภาชนะปิดเก็บไว้ที่อุณหภูมิประมาณ -20 °C

(2) นำผงมังคุดที่เตรียมไว้มาผสมกับ DI water ด้วยอัตราส่วน ผงมังคุด : DI water คือ 5 g : 200 ml จากนั้นนำไปเขย่าให้เข้ากันด้วยเครื่องเขย่าสาร (vortex mixer) ประมาณ 5 นาทีหรือจนกว่าผงมังคุดละลายใน DI water จนหมด แล้วจึงนำไปนึ่งด้วยเครื่องไอน้ำแรงดันสูง (automatic autoclave , TOMY, SX-700) ที่อุณหภูมิ 121 °C เป็นเวลา 15 นาที จะได้สารสกัดจากเปลือกมังคุดที่ยังไม่ผ่านการกรอง จากนั้นวางสารสกัดจากเปลือกมังคุดทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องจนกระทั่งเย็น ทำการกรองด้วยกระดาษกรองที่มีขนาดรูพรุน 20 และ 2.5 μm ตามลำดับเพื่อให้ได้สารสกัดจากเปลือกมังคุดที่เป็นสารละลาย (mangosteen extract)

2) การศึกษาผลของอุณหภูมิในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อขนาดของ CQDs ความกว้างของ E_g และความยาวคลื่นของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ปล่อยออกมา จากการศึกษพบว่ามีการวิจัยที่เกี่ยวกับการสังเคราะห์ควอนตัมดอตที่ใช้สารตั้งต้นแบบธรรมชาติในการเปลี่ยนค่าของอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอลเพื่อปรับเปลี่ยนขนาดของควอนตัมดอต พบว่าเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นจะส่งผลให้ขนาดของ CQDs มีขนาดเล็กลง โดยสังเกตผลได้จากการวัดขนาด CQDs ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน เทียบกับ E_g ที่สามารถตรวจสอบได้จากความเข้ม $\lambda_{\text{emission}}$ แต่ละอุณหภูมิการสังเคราะห์ ในการทดลองนี้ผู้วิจัยใช้อุณหภูมิช่วง 170–240°C และใช้เวลาในการสังเคราะห์เท่ากันทุกอุณหภูมิ คือ 10 ชั่วโมง เพื่อสังเกตผลที่เกิดเนื่องจากอุณหภูมิเพียงอย่างเดียว โดยการนำสารสกัดจากเปลือกมังคุดที่เตรียมได้จากขั้นตอนข้างต้นปริมาตร 40 ml ใส่ในเทฟลอนไลน์อโต้เคลฟที่มีความจุ 70 ml จากนั้นนำไปเข้าตู้อบ (ที่แต่ละเงื่อนไขอุณหภูมิ คือ 170 180 190 200 220 และ 240 $\pm$ 1.0 °C) ใช้เวลา 10 ชั่วโมงเท่าๆ กันทุกเงื่อนไขอุณหภูมิ จากนั้นวางเทฟลอนไลน์อโต้เคลฟที่มีสารแขวนลอย CQDs อยู่ภายใน ทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้องใช้เวลาประมาณ 1.5 – 2 ชั่วโมง แล้วจึงเทสารแขวนลอยดังกล่าวลงในภาชนะที่เตรียมไว้ ได้สารแขวนลอยมีลักษณะเป็นของเหลวผสมอยู่กับตะกอนสีน้ำตาลดำ แล้วจึงทำการดูดสารแขวนลอยดังกล่าวใส่หลอดสำหรับเครื่องปั่นเหวี่ยงขนาด 1.5 ml ปั่นเหวี่ยงด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยง (Eppendorf, mini spin plus) ความเร็ว 14,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 15 นาที จากนั้นจึงดูดเฉพาะสารแขวนลอยด้านบน (supernatant) เพื่อนำไปใช้ จากนั้นกรองสารแขวนลอยที่ได้ด้วยตัวกรองหลอดฉีดยาแบบไนลอน (nylon syringe filter) ขนาดรูพรุน 0.2 μm สารแขวนลอยที่ผ่านการกรอง คือ สารแขวนลอย CQDs ทำการเก็บสารแขวนลอย CQDs ไว้ที่อุณหภูมิต่ำประมาณ 4 °C เพื่อเตรียมสำหรับการวิเคราะห์ในลำดับต่อไป

3) การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางแสงของ CQDs หลังจากการสังเคราะห์ CQDs แล้ว เพื่อที่ยืนยันและตรวจสอบคุณลักษณะของ CQDs จำเป็นต้องมีการวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพและคุณสมบัติทางแสง เนื่องจาก CQDs เป็นสารแขวนลอยที่มีขนาดเล็กประมาณ 1–10 nm จึงจำเป็นต้องผ่านการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือทางวิทยาศาสตร์ที่แม่นยำและมีความน่าเชื่อถือ ตามที่ได้กล่าวถึงแล้วในระเบียบการวิจัยข้างต้น ดังนั้นในหัวข้อนี้จึงอธิบายถึงวิธีการเตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์สมบัติทางแสงและทางกายภาพของ CQDs ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

(1) การวิเคราะห์หาค่าการดูดกลืนแสงของ CQDs การวิเคราะห์ทำได้โดยใช้สารแขวนลอยของโมเลกุลธาตุของ CQDs ทำได้โดยการหยดสารแขวนลอย CQDs 0.2 ml (ที่อุณหภูมิห้อง) ลงบนช่องเก็บสารแขวนลอย (holder) ของเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Shimadzu, IR Prestige-21) จากนั้นทำการวัดค่าการส่งผ่าน (transmit) ของคลื่นอินฟราเรดในช่วงเลขคลื่น 4400–400 cm^{-1} (ธีรยุทธและวรวรรณ, 2548)

(2) การวิเคราะห์การดูดกลืนแสงของ CQDs การวิเคราะห์ทำได้โดยใช้สารแขวนลอย CQDs เจือจางด้วย DI water ในอัตราส่วน 1 : 10 ml จากนั้นจึงนำสารแขวนลอย CQDs ที่เจือจางแล้วใส่ภาชนะแก้ว (cuvette) ปริมาตร 3.0 ml จากนั้นจึงนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงในช่วง 190 – 900 nm ด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโต-มิเตอร์ (Perkin Elmer, Lambda 35) โดยใช้ DI water เป็นตัวอ้างอิง (Royal Society of Chemistry, 2009)

(3) การวิเคราะห์ความเป็นผลึกแกรไฟต์ของ CQDs ในการวิเคราะห์เพื่อดูความเป็นผลึกแกรไฟต์ทำได้โดยการนำสารแขวนลอย CQDs ที่เตรียมไว้ ผ่านกระบวนการทำแห้งแบบแช่เยือกแข็ง (freeze dry) ประมาณ 12 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำไปแช่ในอุณหภูมิประมาณ 4 °C เป็นเวลา 5–7 วัน เพื่อให้สารค่อยๆ ตกตะกอน จากนั้นจึงใช้ปิเปต (pipette) ดูดตะกอนที่ได้หยดลงบนแผ่นอลูมิเนียมฟรอยด์ที่เตรียมไว้บนแผ่นแก้ว (glass slide) จากนั้นทิ้งไว้ให้แห้ง 3–5 วัน จึงนำตัวอย่างที่เตรียมไว้ไปตรวจที่เครื่อง รามานสเปกโทรสโคปี (Renishaw, inVia Qontor) โดยใช้ความยาวคลื่นกระตุ้นที่ 532 nm (ความเข้ม 2 mW) ช่วงเลขคลื่น 1000 – 2000 cm^{-1} (ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ, 2544)

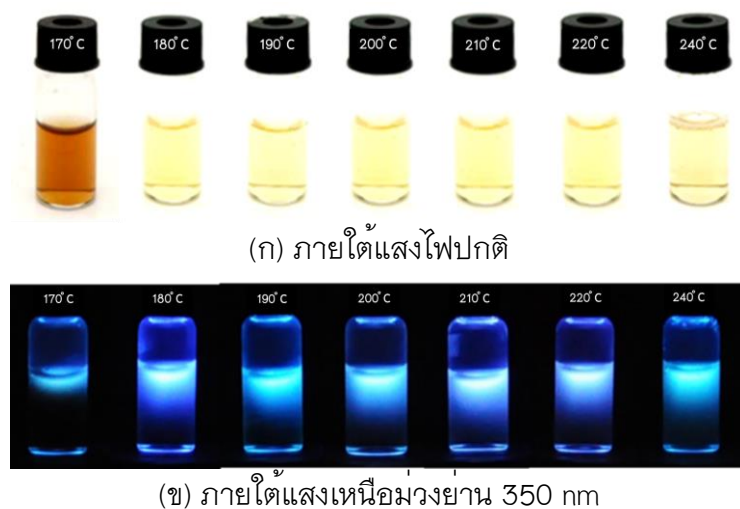
(4) การวิเคราะห์ขนาดและรูปร่างของ CQDs ที่เป็นสารแขวนลอย จะต้องมีการเตรียมตัวอย่างก่อน จากนั้นจึงสามารถนำตัวอย่างที่เตรียมไปทำการวัดด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านในลำดับต่อไปโดยมีขั้นตอนดังต่อไปนี้ หลังจากทำการสังเคราะห์สารแขวนลอย CQDs เสร็จให้ทำการหยดสารแขวนลอย CQDs ลงบนกริดแบบทองแดงเคลือบคาร์บอน (carbon copper grid) ขนาด 3x3 mm ด้วยปิเปตทันที โดยในการหยด 1 ครั้งใช้ปริมาตร 5 μL (ไมโครลิตร) เมื่อทำการหยดลงบนกริดจนมีลักษณะคล้ายหยดน้ำบนบัว จึงใช้กระดาษกรองตัดให้เป็นปลายแหลมค่อยๆ ซับให้หยดน้ำราบลงบนกริด จากนั้นปล่อยให้แห้ง ทิ้งไว้ให้แห้ง ทำซ้ำรวมทั้งหมด 2 ครั้ง ทิ้งให้แห้งก่อนนำไปตรวจสอบประมาณ 3–7 วัน ในที่สุดดูความขึ้น จากนั้นนำตัวอย่างที่เตรียมไว้และแห้งดีแล้ว วิเคราะห์ที่กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (JEOL, JEM-1400) โดยใช้ความต่างศักย์ 120 kv กำลังขยาย ช่วง 50,000–200,000 เท่า ในโหมด

ปกติเพื่อตรวจดูขนาดและรูปร่างของ CQDs (สถาบันนวัตกรรมและพัฒนากระบวนการเรียนรู้ มหาวิทยาลัยมหิดล, 2559)

(5) การวิเคราะห์การวาวแสงของ CQDs การวิเคราะห์ทำได้โดยใช้สารแขวนลอย CQDs ในภาชนะแก้ว (cuvette) ปริมาตร 1.5 ml จากนั้นจึงทำการวิเคราะห์หาค่าความยาวคลื่นกระตุ้นและความยาวคลื่นปลดปล่อยด้วยเครื่องฟลูออเรสเซนส์-สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Hitachi, F-2500) (So and Dong, 2002)

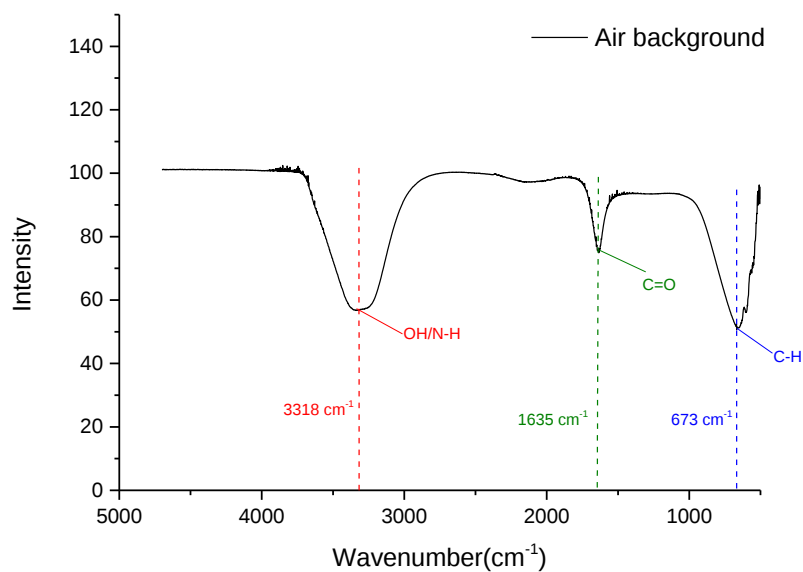
ผลการวิจัย

วัตถุประสงค์ที่ 1 ผลของการสังเคราะห์ CQDs พบว่าเมื่อพิจารณาภาพที่ 1 สารแขวนลอย CQDs จากการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 170 °C ภายใต้แสงไฟปกติ จะมีสีที่เข้มกว่าการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำกว่าเห็นได้ชัด และพบว่าภายใต้การกระตุ้นด้วยแสงยูวีย่าน 350 nm การวาวแสงของเงื่อนไขอุณหภูมิ 170 °C จะมีความวาวแสงต่ำมากเมื่อเทียบกับการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า ส่วนที่การสังเคราะห์ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 180 – 240 °C ของสารแขวนลอยภายใต้แสงไฟปกติและภายใต้การกระตุ้นด้วยแสงเหนือม่วงย่าน 350 nm ไม่แตกต่างกันมากเมื่อมองด้วยตาเปล่าดังที่แสดงในภาพที่ 1



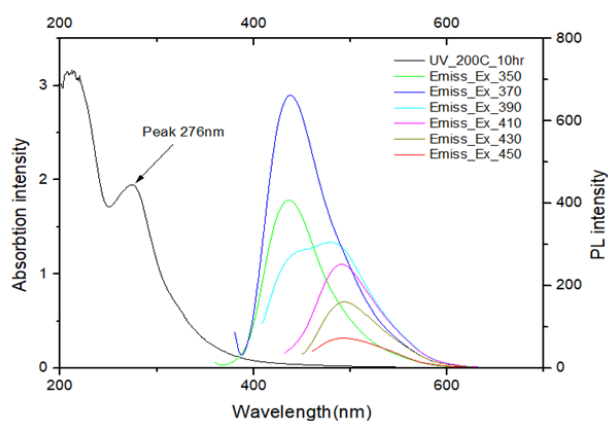
ภาพที่ 1 สารแขวนลอย CQDs ที่เงื่อนไขอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอล 170 – 240 °C ในขวดแก้ว ภายใต้แสงไฟปกติและแสงเหนือม่วงย่าน 350 nm

เมื่อตรวจสอบด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปีเพื่อวิเคราะห์ลักษณะของพันธะที่พบผ่านการดูดกลืนคลื่นอินฟราเรดจากการสั่นของพันธะ พบที่เลขคลื่น 673 cm^{-1} , 1635 cm^{-1} และที่เลขคลื่น 3318 cm^{-1} ดังที่แสดงในภาพที่ 2



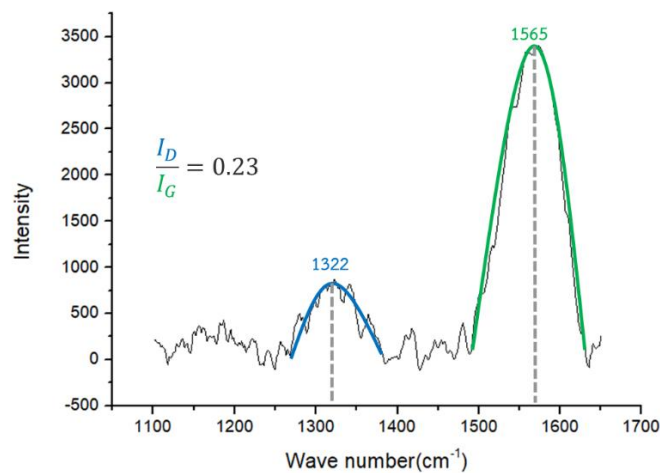
ภาพที่ 2 กราฟแสดงความเข้มการดูดกลืนคลื่นอินฟราเรดของสารแขวนลอย CQDs กับเลขคลื่น (Wave number) โดยใช้อากาศเป็นพื้นหลังของการวิเคราะห์

เมื่อนำสารแขวนลอยดังกล่าวมาวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสงในช่วง 190 – 900 nm พบว่าสารแขวนลอยทุกเงื่อนไขอุณหภูมิการสังเคราะห์ตั้งแต่ 170–240 °C มีค่าการดูดกลืนอยู่ในช่วง 276–278 nm และเมื่อทำการกระตุ้นด้วยแสงที่มีความยาวคลื่นตั้งแต่ 350 – 450 nm พบว่าค่าความเข้มของ $\lambda_{\text{emission}}$ สูงสุดที่ค่าหนึ่งเท่านั้นในแต่ละเงื่อนไขอุณหภูมิ และจุดสูงสุดจะมีสเปกตรัมเลื่อนไปทางสีแดงตามค่าของความยาวคลื่นแสงกระตุ้นที่เพิ่มขึ้น ดังตัวอย่างที่แสดงในภาพที่ 3



ภาพที่ 3 ตัวอย่างกราฟสเปกตรัมการดูดกลืนแสงกับความยาวคลื่น และกราฟแสดงความเข้มสูงสุดของ $\lambda_{\text{emission}}$ ของ CQDs กับความยาวคลื่น ที่เงื่อนไขอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอล 200°C

หากพิจารณาลักษณะโครงสร้างของอนุภาค CQDs สามารถวิเคราะห์ความเป็นผลึกแกรไฟต์ โดยใช้เครื่องรามานสเปก-โทรสโคปี (Raman spectroscopy) ศึกษารูปแบบของโครงสร้างว่ามีความเป็นผลึก (crystal) หรือเป็นอสัณฐาน (amorphous) ผลของรามานสเปกโทรสโคปีแสดงให้เห็นถึง 2 จุดสูงสุด คือ ที่เลขคลื่น (wave number) เป็น 1322 และ 1565 cm^{-1} ดังภาพที่ 4



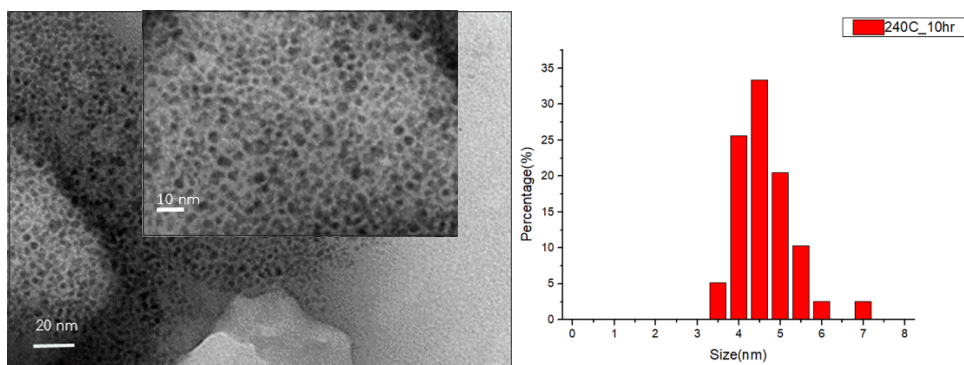
ภาพที่ 4 กราฟแสดงความเข้มการกระเจิงของรามานและอัตราส่วน I_D/I_G ของ CQDs ที่เจือไนอุณหภูมิลำโพรเทอรัล 200 °C

วัตถุประสงค์ที่ 2 ศึกษาผลของอุณหภูมิในกระบวนการลำโพรเทอรัลต่อขนาดของ CQDs ความกว้างของ E_g และความยาวคลื่นของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ปล่อยออกมาเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงยูวี-วิสิเบิลในกระบวนการวาวแสง

หลังจากทำการวัดขนาดของ CQDs ที่เจือไนอุณหภูมิต่างๆ โดยขนาดของอนุภาคที่วัดได้อยู่ในช่วง 3.1 – 7.2 nm ซึ่งอุณหภูมิที่สังเคราะห์อนุภาคได้ขนาดเล็กที่สุดคือ 200 °C และพบว่าขนาดของ CQDs จะมีลักษณะแปรผันตามความยาวคลื่นปล่อยออกมา หรือกล่าวได้ว่าความยาวคลื่นที่ปล่อยออกมาน้อยลงเกิดจาก CQDs ที่ขนาดเล็กตามไปด้วย ดังตารางที่ 1

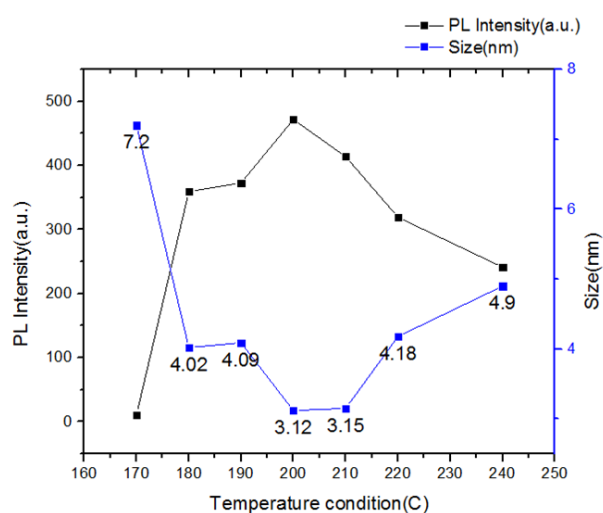
ตารางที่ 1 แสดงขนาดของอนุภาค CQDs และค่าการวาวแสงสูงสุด ($\lambda_{\text{emission}}$) ในแต่ละเจือไนที่อุณหภูมิตั้งแต่ 170–240 °C

เจือไนอุณหภูมิตั้ง (°C)	$\lambda_{\text{emission}}$ (nm)	ขนาดอนุภาค (nm)
170	502	7.2± 0.04
180	439	4.0± 0.02
190	439	4.1± 0.02
200	438	3.1± 0.06
210	438	3.2± 0.02
220	440	4.2± 0.02
240	447	4.9± 0.02

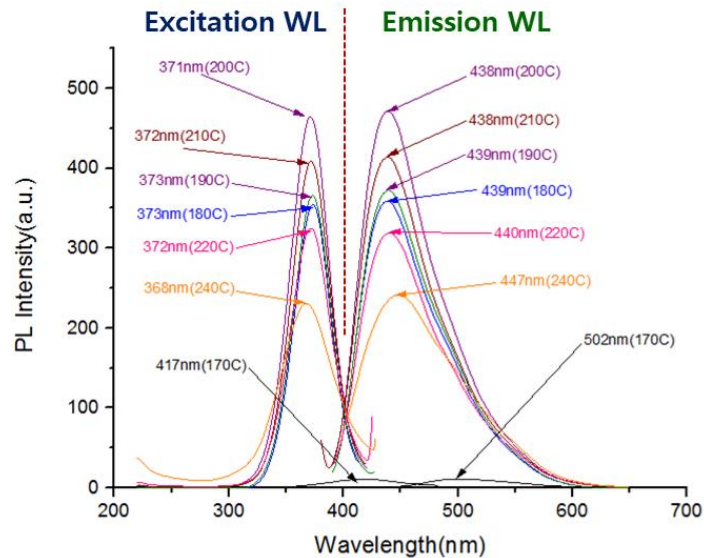


ภาพที่ 5 แสดงตัวอย่างภาพ CQDs จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน และกราฟการกระจายตัวของ ขนาดอนุภาค CQDs ที่เงื่อนไขอุณหภูมิ 240 °C

ผลวิจัยพบว่าผลของการวิเคราะห์การวางแสงและขนาดของ CQDs ผลที่ได้จากการวิเคราะห์การวางแสง พบว่าค่าของความเข้มการวางแสง จะมีการเพิ่มขึ้นจากเงื่อนไขอุณหภูมิการสังเคราะห์จากน้อยไปหามากที่อุณหภูมิ 170–200 °C และจะลดลงจากมากไปหาน้อยตั้งแต่เงื่อนไขที่อุณหภูมิ 210–240 °C โดยมีเงื่อนไขที่อุณหภูมิ 200 °C มีความเข้ม $\lambda_{\text{emission}}$ ส่วนค่าความยาวคลื่นปล่อยออกมา จะมีการเลื่อนไปทางน้ำเงิน (blue shift) เล็กน้อย ที่เงื่อนไขอุณหภูมิการสังเคราะห์จากน้อยไปหามากที่อุณหภูมิ 170–200 °C และเริ่มมีสเปกตรัมเลื่อนไปทางสีแดงเล็กน้อย ตั้งแต่เงื่อนไขที่อุณหภูมิ 200–240 °C โดยค่าของความยาวคลื่นปล่อยออกมา ที่น้อยที่สุดอยู่ที่เงื่อนไขที่อุณหภูมิ 200 °C และ 210 °C คือ 3.12 nm ดังภาพที่ 6 และภาพที่ 7



ภาพที่ 6 แสดงการเปรียบเทียบกันของกราฟความเข้ม $\lambda_{\text{emission}}$ กับกราฟขนาดของ CQDs ที่เงื่อนไขอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอล 170–240 °C



ภาพที่ 7 กราฟความเข้มของย่านแสงกระตุ้นและ $\lambda_{\text{emission}}$ กับความยาวคลื่นของแต่ละเงื่อนไขอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอล 170–240 °C

อภิปรายผลการวิจัย

พบว่าภายใต้การกระตุ้นด้วยแสงยูวีย่าน 350 nm การวาวแสงของเงื่อนไขอุณหภูมิ 170 °C จะมีความวาวแสงต่ำมากเมื่อเทียบกับการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิอื่นๆ เนื่องจากมีย่านแสงกระตุ้นที่ให้ความเข้ม $\lambda_{\text{emission}}$ ที่แตกต่างจากกลุ่มเงื่อนไขอุณหภูมิ 180 – 240 °C ที่ค่อนข้างเลื่อนไปทางย่านแดง (Red shift) อย่างเห็นได้ชัด ซึ่งส่งผลให้สีของสารแขวนลอย CQDs ภายใต้แสงไฟปกติมีการเลื่อนไปทางย่านแดง (Red shift) อย่างเห็นได้ชัดเช่นกัน

จากผลการวิเคราะห์จากเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีเพื่อตรวจสอบการดูดกลืนคลื่นอินฟราเรดจากการสั่นของพันธะของโมเลกุลจากสารแขวนลอย CQDs พบการสั่นของ CH₂ แบบงอ (C–H bending) ที่เลขคลื่น 673 cm⁻¹ (Pandey *et al.*, 2013) นอกจากนั้นยังพบการสั่นของพันธะ C=O ที่มีพันธะไฮโดรเจน (H) ภายในโมเลกุลแบบยึดที่เลขคลื่น 1635 cm⁻¹ (Reckmeier *et al.*, 2016) และพบการสั่นแบบยึดของพันธะของกลุ่มไฮดรอกซิลที่เลขคลื่น 3318 cm⁻¹ (Bhatt *et al.*, 2018) ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าอนุภาค CQDs ในการทดลองนี้พบหมู่ฟังก์ชันของ C–H C=O และหมู่ไฮดรอกซิล เกาะพื้นผิวของ CQDs

จากการสังเคราะห์สารแขวนลอยทุกเงื่อนไขอุณหภูมิการสังเคราะห์ตั้งแต่ 170–240 °C มีค่าการดูดกลืนอยู่ในช่วง 276–278 nm แสดงให้เห็นถึงการมีอยู่ของการทรานสิชันแบบ $n - \pi^*$ ของ C=O และการทรานสิชันแบบ $\pi - \pi^*$ ของ C=C (Zhang *et al.*, 2012)

เมื่อพิจารณาลักษณะโครงสร้างของอนุภาค CQDs จากผลของเครื่องรามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy) แสดงให้เห็นถึง 2 จุดสูงสุด คือ ที่เลขคลื่น (wave number) เป็น 1322 และ 1565 cm⁻¹ โดยแสดงให้เห็นถึงการมีอยู่ของ D band และ G band โดยย่านของ D band คือ 1300 – 1350 cm⁻¹ ส่วนย่านของ G band คือ 1550 – 1600 cm⁻¹ (Oza *et al.*, 2016) ซึ่งเมื่อเราพิจารณาความเป็นผลึกแกรไฟต์

การที่พบ G band แสดงให้เห็นถึงการของไฮบริโดเซชันแบบ sp² ส่วน D band คือ การมีอยู่ของการจับตัวที่บกพร่อง (defect) ในแกรไฟต์ คือ ไฮบริโดเซชันแบบ sp, sp³ (Pimenta *et al.*, 2007) โดยสามารถแสดงค่าของการเปรียบเทียบระหว่างอัตราส่วนระหว่าง D band และ G band คือ I_D/I_G ยิ่งมีค่ามากจะแสดงให้เห็นถึงการจับตัวที่บกพร่องมาก ผลการวัด ค่าของ I_D/I_G มีค่าอยู่ที่ประมาณ 0.23 แสดงให้เห็นถึงโครงสร้างส่วนใหญ่ของอนุภาค CQDs เป็นไฮบริโดเซชันแบบ sp² หรือ CQDs ที่สังเคราะห์ได้ มีความเป็นผลึกแกรไฟต์ค่อนข้างมาก

จากการวิเคราะห์ความเข้มการวาวแสง ผลที่ได้จากการทดลองมีแนวโน้มเป็นไปในลักษณะเดียวกับการทดลองในปี ค.ศ. 2016 ของ Zhang และคณะ โดยการใช้แอมโมเนีย (ammonia) แบบสารละลาย และกรดมะนาว (citric acid) เป็นสารตั้งต้นโดยใช้การสังเคราะห์แบบไฮโดรเทอร์มอล ซึ่งการก่อตัวของ CQDs จากการทดลองดังกล่าวได้อธิบายไว้เป็น 3 ช่วง (Zhang *et al.*, 2016) ดังต่อไปนี้

ช่วงที่ 1 อุณหภูมิที่ 120°C สารแขวนลอยถูกความร้อนและความดันสูงภายในออโตเคลฟทำให้โมเลกุลเริ่มแตกตัวเป็นโมเลกุลเล็กลง โดยบางส่วนเริ่มเปลี่ยนเป็นโมเลกุลวาวแสงขนาดเล็ก (small fluorescence molecules) จากนั้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 140°C โมเลกุลวาวแสงขนาดเล็ก (small fluorescence molecules) เริ่มจับตัวกันเป็นสายสั้นๆ (short fluorescence polymer chain) จากนั้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 160°C เริ่มมีการจับตัวเป็นสายยาวขึ้น (short and long fluorescence polymer chain) และเริ่มมีการก่อตัวเป็นโมเลกุลคล้ายโพลิเมอร์ที่ เรียกว่า polymer-like Carbon Quantum Dots จึงทำให้มีความเข้มของ $\lambda_{\text{emission}}$ เพิ่มขึ้นตามลำดับจากอุณหภูมิ 120–160°C

ช่วงที่ 2 เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 160–180°C ในช่วงนี้เริ่มเกิดการคาร์บอนไนเซชันของโมเลกุลคล้ายโพลิเมอร์และเริ่มมีการก่อตัวของแกนของที่เป็นคาร์บอนขึ้นมา แต่ส่วนที่เป็นโพลิเมอร์วาวแสงสายสั้นยังคงถูกสร้างอย่างต่อเนื่องด้วยความเร็วที่มากกว่าการสร้างแกนคาร์บอน ทำให้เกิดเป็น CQDs ที่ส่วนผิวมีโพลิเมอร์วาวแสงสายสั้นเกาะอยู่มาก จึงส่งผลให้ที่อุณหภูมิช่วงนี้มีความเข้ม $\lambda_{\text{emission}}$ มากที่สุด

ช่วงที่ 3 ด้วยอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นกว่า 200°C อุณหภูมิและการควบคุมจากความดันสูงขึ้นการคาร์บอนไนเซชัน จึงมีมากขึ้นและการก่อตัวของแกนคาร์บอนในแต่ละอนุภาคก็จะเริ่มใหญ่ขึ้นตามลำดับ ในช่วงนี้ความเร็วของการสร้าง โพลิเมอร์วาวแสงสายสั้นเริ่มน้อยลงเมื่อเทียบกับช่วงที่ 2 ทำให้ที่ผิวของแกนคาร์บอนในแต่ละอนุภาคนั้นมีโพลิเมอร์วาวแสงสายสั้นเกาะน้อยลงตามลำดับ ส่งผลให้ความเข้มของการวาวแสงน้อยลงตามไปด้วย

จากการอ้างอิงผลวิจัยที่ได้กล่าวมา ถึงแม้ช่วงอุณหภูมิการสังเคราะห์ที่ให้ค่าความเข้ม $\lambda_{\text{emission}}$ สูงที่สุดจะเป็นคนละอุณหภูมิกับงานวิจัยนี้ แต่แนวโน้มของความเข้ม $\lambda_{\text{emission}}$ ก็เป็นไปในทางเดียวกัน กล่าวคือ ค่าความเข้มการวาวแสงของ CQDs จะค่อยๆ เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาที่มากขึ้น และจะมีค่าสูงสุดที่อุณหภูมิหนึ่ง จากนั้นจะลดลง ซึ่งสามารถนำผลการทดลองของ Zhang และคณะมาอธิบายว่าทำไมค่าความเข้ม $\lambda_{\text{emission}}$ จึงเพิ่มมากขึ้นที่เงื่อนไขอุณหภูมิ 170–200°C พร้อมกับขนาดที่ลดลง แล้วจึงมีค่าความเข้มลดลงที่เงื่อนไขอุณหภูมิ มากกว่า 200 C ขึ้นไป พร้อมกับขนาดที่เพิ่มขึ้น

และจากผลการทดลองได้แสดงให้เห็นว่า ขนาดของ CQDs จะมีลักษณะแปรผันตาม $\lambda_{\text{emission}}$ ที่ปล่อยออกมา มีแนวโน้มเป็นไปตามปรากฏการณ์ขนาดของควอนตัม คือ ขนาดของ E_g ของอนุภาคจะมีขนาดเล็กลงตามขนาดของอนุภาคที่ใหญ่ขึ้น

องค์ความรู้ใหม่จากการวิจัย

จากการวิจัยนี้ทำให้สามารถนำขยะที่เหลือทิ้งทางการเกษตรอย่างเปลือกมังคุดมาสังเคราะห์เป็น CQDs ผ่านวิธีไฮโดรเทอร์มอลแบบเคมีสีเขียวได้ โดยขนาดของ CQDs ที่เล็กที่สุดจะอยู่ที่เงื่อนไขอุณหภูมิที่เหมาะสมค่าหนึ่ง โดยขนาดจะเพิ่มขึ้นเมื่อเงื่อนไขอุณหภูมิมากขึ้น อีกทั้งยังทำให้ทราบถึงความสัมพันธ์ของขนาด CQDs และ E_g ซึ่งจากผลการทดลองพบว่า เป็นไปตามเป็นไปตามปรากฏการณ์ขนาดของควอนตัม ถึงแม้จะเป็นการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลแบบเคมีสีเขียว

สรุป

หลังจากที่ผู้วิจัยได้ทดลองสังเคราะห์ CQDs ด้วยการเปลี่ยนเงื่อนไขอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ ตั้งแต่ $170^{\circ}\text{C} - 240^{\circ}\text{C}$ พบว่าการสังเคราะห์ CQDs ที่อุณหภูมิ 200°C จะเกิด CQDs ที่มีขนาดเล็ก 3.1 nm มีความเข้มของ $\lambda_{\text{emission}}$ อยู่ที่ความยาวคลื่น 438 nm ซึ่งอยู่ในย่านสีฟ้า และที่อุณหภูมิ 170°C CQDs ที่เกิดขึ้นมีขนาดเล็ก 7.2 nm มีความเข้มของการวาวแสงต่ำสุดอยู่ที่ความยาวคลื่น 502 nm ซึ่งอยู่ในย่านแสงสีเขียว เมื่อพิจารณาขนาดของ CQDs กับค่าความยาวความคลื่นของ $\lambda_{\text{emission}}$ ที่อุณหภูมิการสังเคราะห์ตั้งแต่ $170-240^{\circ}\text{C}$ พบว่ามีความสอดคล้องกับปรากฏการณ์ขนาดของควอนตัม คือ เมื่อขนาดของ CQDs เล็กลงส่งผลให้ E_g มีขนาดใหญ่ขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่า เมื่ออุณหภูมิการสังเคราะห์ที่ค่า 200°C มีค่า $\lambda_{\text{emission}}$ สูงที่สุดเมื่อเทียบกับอุณหภูมิอื่นๆ ซึ่งจะส่งผลให้แกนคาร์บอนมีขนาดใหญ่ขึ้นและ $\lambda_{\text{emission}}$ จะลดลงตามอุณหภูมิการสังเคราะห์ที่เพิ่มขึ้น

ข้อเสนอแนะ

จากผลการวิจัย ผู้วิจัยมีข้อเสนอแนะ ดังนี้

1. ข้อเสนอแนะในการนำผลการวิจัยไปใช้ประโยชน์

1) ในการสังเคราะห์ CQDs ในขั้นตอนการกรองละเอียดของการเตรียมสารสกัด CQDs ใช้เวลาในการกรองประมาณ 5-6 ชั่วโมง หากขั้นตอนนี้สามารถใช้ตัวกรองสำหรับเข้มนิดยาที่มีขนาดรูพรุนประมาณ $2.5\ \mu\text{m}$ จะสามารถลดเวลาในการสังเคราะห์ได้ประมาณ 2-3 เท่า

2) จากผลการวิเคราะห์การวาวแสงของ CQDs ที่สังเคราะห์จากเปลือกมังคุดด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลผู้ที่ทำงานวิจัยนี้ไปต่อยอดสามารถใช้อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอลที่ 200°C เนื่องจากทำให้ได้ประสิทธิภาพการวาวแสงสูงที่สุด

2. ข้อเสนอแนะในการทำวิจัยครั้งต่อไป

1) เนื่องจากการสังเคราะห์ CQDs ด้วยวิธีแบบเคมีสีเขียวเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นสามารถนำไปประยุกต์เป็นสารตั้งต้นหรือสารประกอบตามที่ได้กล่าวไว้ในบทนำ ที่เกี่ยวกับสิ่งมีชีวิตได้ในงานวิจัยต่อไป

2) เนื่องจาก CQDs ที่สังเคราะห์ใช้แสงค่อนข้างไปทางย่านยูวี (350 – 450 nm) ซึ่งเป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิต หากต้องนำ CQDs ที่ได้ ไปประยุกต์ใช้กับสิ่งมีชีวิตอาจจำเป็นต้องใช้แสงกระตุ้นในย่านอื่นที่ไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิต

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ที่ให้การสนับสนุนทุนวิจัย และขอขอบคุณภาควิชาฟิสิกส์และภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ที่กรุณาให้ความอนุเคราะห์สถานที่และอุปกรณ์สำหรับการทดลองตลอดงานวิจัย

เอกสารอ้างอิง

- Xia, C., Zhu, S., Feng, T., Yang, M., & Yang, B. (2019). Evolution and Synthesis of Carbon Dots: From Carbon Dots to Carbonized Polymer Dots. *Advanced Science*, 6(23), 1–23.
- So, P.T., & Dong, C.Y. (2002). *Fluorescence Spectrophotometry*. Retrieved December 4, 2018, from <http://web.mit.edu/solab/Documents/Assets/So-Fluorescence%20spectrophotometry.pdf>.
- Ding, H., Wei, J., Zhang, P., Zhou, Z., Gao, Q., & Xiong, H., (2018). Solvent-Controlled Synthesis of Highly Luminescent Carbon Dots with a Wide Color Gamut and Narrowed Emission Peak Widths. *Small*, 14(22), 1–10.
- Hasan, M. R., Saha, N., Quaid, T., & Reza, M. T. (2021). Formation of Carbon Quantum Dots via Hydrothermal Carbonization: Investigate the Effect of Precursors. *Energies*, 14(4), 986–996.
- Du, W., Xu, X., Hao, H., Liu, R., Zhang, D., Gao, F., & Lu, Q. (2015). Green Synthesis of Fluorescent Carbon Quantum Dots and Carbon Spheres from Pericarp. *Science China Chemistry*, 58(5), 863 – 870.
- Feng, T., Zeng, Q., Lu, S., Yan, X., Liu, J., Tao, S., & Yang, B. (2017). Color-Tunable Carbon Dots Possessing Solid-State Emission for Full-Color Light-Emitting Diodes Applications. *ACS Photonics*, 5(2), 502–510.

- สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร. (2562). *ข้อมูลเศรษฐกิจการเกษตร*. สืบค้นเมื่อ 19 กันยายน 2564 , จาก <https://www.oae.go.th/view/1/%E0%B8%82%E0%B9%89%E0%B8%AD%E0%B8%A1%E0%B8%B9%E0%B8%A5%E0%B9%80%E0%B8%A8%E0%B8%A3%E0%B8%A9%E0%B8%90%E0%B8%81%E0%B8%B4%E0%B8%88%E0%B8%81%E0%B8%B2%E0%B8%A3%E0%B9%80%E0%B8%81%E0%B8%A9%E0%B8%95%E0%B8%A3/TH-TH>.
- Lim, S.Y., Shen, W. and Gao, Z. (2015). Carbon Quantum Dots and their Applications. *Chemical Society Reviews*, 44(1), 362 – 381.
- Feng, S. and Li, G. (2017). *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*. (2nd ed.). Amsterdam: Elsevier, 73–104.
- Tridge Company. (2019). *Top 10 Producers of Fresh Mangosteen*. Retrieved September 19, 2021, from <https://www.tridge.com/intelligences/mangosteen/production>.
- Li, H. T., He, X. D., Kang, Z. H., Huang, H., Liu, Y., Liu, J. L., Lian, S. Y., Tsang, C. H., Yang, X. B., Lee, S.–T. (2010). Water–soluble Fluorescent Carbon Quantum Dots and Photocatalyst Design. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(26), 4430–4434.
- AZO Materials Company. (2018). *Using Spectrofluorometry for Photophysical Characterization of Perovskite Quantum Dots*. Retrieved February 9, 2019, from <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=17151>.
- Gondokesumo, M.E., Pardjianto, B., Sumitro, S.B., Widowati, W. and Dimiyati, A. (2018). Microstructural Characterization of the Garcinia Mangostana Fruit at Different Maturity Level. *Journal of Natural Remedies*, 18(2), 63 – 70.
- PhysicsOpenLab. (2018). *Quantum Dots: A True “Particle in a Box” System*. Retrieved February 9, 2019, from <http://physicsopenlab.org/2015/11/20/quantum-dots-a-true-particle-in-a-box-system>.
- ธีรยุทธ วิไลวัลย์ และวรวรรณ พันธุ์นาวัน. (2548). *อินฟราเรดสเปกโตรสโกปี*. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. กรุงเทพฯ, 1 – 16.
- Royal Society of Chemistry. (2009). *Introduction to Ultraviolet – Visible Spectroscopy (UV)*. Retrieved December 4, 2018, from http://www.rsc.org/learn-hemistry/content/filerepository/CMP/00/001/304/UV-Vis_Student%20resource%20pack_ENGLISH.pdf.
- ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ. (2544). *ห้องปฏิบัติการเปกโตรสโกปี*. สืบค้นเมื่อ 5 ธันวาคม 2561 , จาก https://www2.mtec.or.th/th/e-magazine/admin/upload/279_60.pdf.

สถาบันนวัตกรรมและพัฒนากระบวนการเรียนรู้ มหาวิทยาลัยมหิดล. (2559). *กล้องจุลทรรศน์*

อิเล็กตรอน. สืบค้นเมื่อ 16 กันยายน 2560, จาก <http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/nano/Page/Unit4-5.html>.

Pandey, S., Mewada, A., Thakur, M., Tanka, A. and Sharon, M. (2013). Cysteamine Hydrochloride Protected Carbon Quantum Dots as a Vehicle for the Efficient Release of the Anti-Schizophrenic Drug Haloperidol. *RSC Advances*, 3(48), 26290 – 26296.

Reckmeier, C. J., Schneider, J., Susa, A. S. and Rogach, A. L. (2016). Luminescent Colloidal Carbon Quantum Dots: Optical Properties and Effects of Doping [Invited]. *Optics Express*, 24(2), 312 – 340.

Bhatt, S., Bhatt, M., Kumar, A., Vyas, G., Gajaria, T. and Paul, P. (2018). Green Route for Synthesis of Multifunctional Fluorescent Carbon Quantum Dots from Tulsi Leaves and its Application as Cr(VI) Sensors, Bio-Imaging and Patterning Agents. *Colloids and Surfaces B. Biointerfaces*, 167, 126 – 133.

Zhang, Z., Hao, J., Zhang, J., Zhang, B. and Tang, J. (2012). Protein as the Source for Synthesizing Fluorescent Carbon Quantum Dots by a One-Pot Hydrothermal Route. *RSC Advances*, 2(23), 8599 – 8601.

Oza, G., Ravichandran, M., Merupo, V., Shinde, S., Mewada, A., Ramirez, T. J., Velumani, S., Madhuri, S. and Maheshwar, S. (2016). Camphor-Mediated Synthesis of Carbon Nanoparticles, Graphitic Shell Encapsulated Carbon Nanocubes and Carbon Quantum Dots for Bioimaging. *Scientific Reports*, 6(21286), 1 – 8.

Pimenta, M. A., Dresselhaus G., Dresselhaus, M. S., Cançado, L. G., Jorio, A. and Saito, R. (2007). Studying Disorder in Graphite-Based Systems by Raman Spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(11), 1276 – 1291.

Zhang, Y., Wang, Y., Feng, X., Zhang, F., Yang, Y. and Liu, X. (2016). Effect of Reaction Temperature on Structure and Fluorescence Properties of Nitrogen-Doped Carbon Quantum Dots. *Applied Surface Science*, 387, 1236 – 1246.