



แกรฟีนควอนตัมดอทและการนำไปประยุกต์ใช้

Graphene Quantum Dots and its Potential Applications

วิสุตา บุญทา¹ และ ศิริพันธ์ กุลชาติ^{1*}

¹สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น จังหวัดขอนแก่น 40002

*Corresponding Author, Email: sirikul@kku.ac.th

Received: 1 May 2019 | Revised: 16 June 2019 | Accepted: 27 August 2019

บทคัดย่อ

แกรฟีนควอนตัมดอท (Graphene Quantum Dots) เป็นหนึ่งในวัสดุนาโนที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในปัจจุบัน เนื่องจากมีคุณสมบัติที่เป็นเอกลักษณ์และน่าสนใจ มีขนาดเล็ก สามารถดูดกลืนแสงได้ทั้งในช่วงยูวีและวิสิเบิล สามารถคายแสงฟลูออเรสเซนซ์ได้เป็นอย่างดี มีช่วงของการกระตุ้นแสงที่กว้าง และแสงฟลูออเรสเซนซ์ที่คายออกมายังขึ้นอยู่กับขนาดของอนุภาคของควอนตัมดอท มีความเสถียรทางความร้อนสูง มีความเป็นพิษต่ำและสามารถเข้ากันได้กับสิ่งมีชีวิต โดยแกรฟีนควอนตัมดอทสามารถสังเคราะห์ได้สองวิธี คือการสังเคราะห์จากใหญ่ไปเล็กและจากเล็กไปใหญ่ ซึ่งการสังเคราะห์แต่ละวิธีก็จะทำให้ได้แกรฟีนควอนตัมดอทที่มีลักษณะและขนาดที่ต่างกันส่งผลให้มีสมบัติแตกต่างกันด้วย ทำให้สามารถนำเอาแกรฟีนควอนตัมดอทมาประยุกต์ใช้งานได้หลากหลายทั้งทางกายภาพ เช่น เซนเซอร์ ตัวเร่งเชิงแสง เป็นส่วนประกอบในเซลล์แสงอาทิตย์ และทางด้านชีวภาพ เช่น การถ่ายภาพเซลล์ และตัวขนส่งยา บทความนี้จึงได้มุ่งเน้นการนำเสนอคุณสมบัติ การสังเคราะห์ และการนำไปประยุกต์ใช้งานทางด้านต่าง ๆ ของแกรฟีนควอนตัมดอท

ABSTRACT

In recent years, graphene quantum dots (GQDs) have rapidly emerged as a prominent class of novel nanomaterials. They exhibit some unique and advantageous properties such as small size, absorption in both the ultraviolet and visible regions, strong and tunable photoluminescence, high photostability, and low toxicity thus high biocompatibility. GQDs can be synthesized through either “top-down” or “bottom-up” approaches which affect to their size, shape, and properties. They show enormous potential for many applications, for instance in sensing, photocatalysis, photovoltaics, bioimaging, and drug delivery. This review summarizes recent progress in the field, covering the properties of GQDs, methods for their fabrication, and their applications in many fields.

คำสำคัญ: แกรฟีนควอนตัมดอท ฟลูออเรสเซนซ์ คุณสมบัติ การสังเคราะห์ การนำไปประยุกต์ใช้

Keywords: Graphene quantum dots, Fluorescence, Properties, Synthetic approaches, Applications

1. บทนำ

ในช่วงทศวรรษที่ผ่านมาได้มีการพัฒนาอย่างรวดเร็วของวัสดุนาโน (Nanomaterials) ทำให้เทคโนโลยีทางด้านนาโนเข้ามามีบทบาทต่อชีวิตประจำวันของมนุษย์มากยิ่งขึ้น เช่น ทางด้านเครื่องนุ่งห่ม ได้มีการนำเทคโนโลยีทางด้านนาโนมาใช้ในการทำให้เครื่องนุ่งห่มมีคุณสมบัติพิเศษขึ้น เช่น กันน้ำและกำจัดแบคทีเรีย ด้านที่อยู่อาศัย ได้นำเอาวัสดุนาโนมาผสมในสีทาบ้านเพื่อกำจัดแบคทีเรียและสามารถทำความสะอาดตัวเองได้ และนำมาเป็นส่วนประกอบในสิ่งของต่าง ๆ เพื่อเพิ่มคุณสมบัติพิเศษ เช่น ในไม้เทนนิส เพื่อให้เบา แข็งแรงและยืดหยุ่นมากขึ้น เป็นต้น โดยวัสดุนาโน หมายถึงวัสดุที่มีขนาดในช่วง 1-100 นาโนเมตร ซึ่งสามารถประยุกต์ใช้ได้กับทุกสาขาวิชาทั้งทางด้านวิทยาศาสตร์ เช่น เคมี ชีววิทยา ฟิสิกส์ และวัสดุศาสตร์ ด้านวิทยาศาสตร์การแพทย์ วิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อมและทางด้านวิศวกรรมศาสตร์ และในปัจจุบันการศึกษาเกี่ยวกับวัสดุนาโนได้รับความสนใจอย่างมากในหมู่นักวิทยาศาสตร์ และหนึ่งในวัสดุนาโนที่ได้รับความสนใจอย่างมากในปัจจุบันก็คือ “แกรฟีนควอนตัมดอท (Graphene Quantum Dots, QDs)”

แกรฟีนควอนตัมดอทถูกพัฒนามาจากแกรฟีนซึ่งถูกค้นพบขึ้นเป็นครั้งแรกในปี ค.ศ. 2003 โดย ศ.ดร.อังเดร ไกม์ (Andre Geim) ศ.ดร.คอนสแตนติน โนโวเซลอฟ (Konstantin Novoselov) และคณะที่มหาวิทยาลัยแมนเชสเตอร์ (Novoselov et al., 2004) โดยการเอาสก็อตเทปทาบลงบนแกรไฟต์แล้วดึงออกจนกระทั่งได้ชั้นที่บางที่สุดเพียงชั้นเดียวที่เรียงตัวต่อกันเป็นวงหกเหลี่ยม (hexagonal) ที่เรียกว่า “แกรฟีน” และเนื่องจากแกรฟีนประกอบด้วยธาตุคาร์บอนเรียงตัวต่อกันเป็นวงหกเหลี่ยมด้วยพันธะโคเวเลนต์ที่แข็งแรงและเชื่อมต่อกันเป็นโครงร่างลักษณะเหมือนกับรังผึ้ง ทำให้แกรฟีนมีความแข็งแรงมากและมีสมบัติที่โดดเด่น เช่น มีความแข็งแรงเชิงกลสูง มีความยืดหยุ่นที่ดี มีเสถียรภาพทางความร้อนสูง และนำไฟฟ้าได้ดี (Geim, 2014)

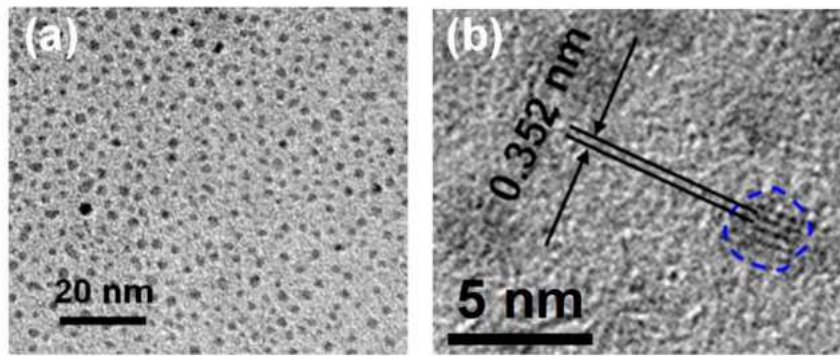
และด้วยสมบัติเหล่านี้ทำให้แกรฟีนถูกนำไปพัฒนาเป็นอุปกรณ์ต่าง ๆ มากมาย เช่น ใช้เป็นเกราะกันกระสุนแทนเคพลาร์ (Kevlar) (Lee et al., 2014) ทำหน้าจอสัมผัสที่โค้งงอได้ (Park et al., 2017) และนำมาเป็นขั้วไฟฟ้าในแบตเตอรี่ (Cai et al., 2017) เป็นต้น

แต่อย่างไรก็ตาม แต่ละชั้นของแกรฟีนจะมีแรงดึงดูดระหว่างกันที่เรียกว่า แรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals) ทำให้เกิดปัญหาเรื่องการยึดเกาะกันเป็นชั้นขนาดใหญ่ ทำให้มีพื้นที่ผิวลดลงและมีสมบัติที่เปลี่ยนแปลงไป ทำให้เกิดข้อจำกัดในการใช้งาน นักวิทยาศาสตร์จึงได้พัฒนาแกรฟีนให้มีขนาดเล็กลงจนได้วัสดุนาโนศูนย์มิติที่มีลักษณะเป็นจุด เรียกว่า แกรฟีนควอนตัมดอท ซึ่งถูกสังเคราะห์ขึ้นเป็นครั้งแรกโดย Dengyu Pan และคณะ ในปี ค.ศ. 2010 (Pan et al., 2010) โดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลในการตัดแผ่นแกรฟีน (Graphene Sheets, GSs) ที่มีขนาดในระดับไมโครเมตรให้ได้เป็นแกรฟีนควอนตัมดอทที่มีขนาดในระดับนาโนเมตร

2. คุณสมบัติของแกรฟีนควอนตัมดอท

2.1 โครงสร้าง (Structure)

โดยทั่วไปแกรฟีนควอนตัมดอทจะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 10 นาโนเมตร (Liu et al., 2011) มีรูปร่างเป็นทรงกลม (circular) หรือทรงคล้ายไข่ (elliptical) ดังแสดงในรูปที่ 1 และเป็นโครงสร้างนาโนแบบศูนย์มิติ โดยแกรฟีนควอนตัมดอทจะประกอบไปด้วยแผ่นแกรฟีนตั้งแต่ 1 ถึง 10 ชั้น โดยมีระยะห่างภายในระนาบ (graphitic in-plane lattice spacing) อยู่ในช่วง 0.18 ถึง 0.24 นาโนเมตร และมีระยะห่างระหว่างระนาบ (graphitic inter-layer spacing) 0.33 นาโนเมตร ซึ่งสามารถหาได้จากเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนความละเอียดสูงแบบส่องผ่าน (High-resolution transmission electron microscopy, HRTEM) และเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD) (Zheng et al., 2015)



รูปที่ 1 (a) ภาพถ่ายจาก TEM และ (b) ภาพถ่ายจาก HRTEM ของ GQDs (Tang et al., 2012)

2.2 สมบัติเชิงแสง (Optical properties)

เนื่องจากแกรฟีนควอนตัมดอทเป็นอนุภาคที่มีขนาดในระดับนาโนเมตร ทำให้แกรฟีนควอนตัมดอทแสดงสมบัติเชิงแสงที่เป็นเอกลักษณ์ โดยจะมีการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นต่ำ ซึ่งจะแสดงการดูดกลืนแสงที่เด่นชัดในช่วงยูวี ช่วงความยาวคลื่น 260-320 นาโนเมตร ซึ่งเป็นการทรานซิชันของอิเล็กตรอนจากไฮไปยังไพสตาตาร์ ($\pi \rightarrow \pi^*$) ของพันธะคู่ระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอน (C=C) (Li et al., 2013) และส่วนใหญ่จะปรากฏไหล่ฟิค (shoulder peak) ในช่วง 270-390 นาโนเมตร ซึ่งเป็นการทรานซิชันของอิเล็กตรอนจากเอ็นไปยังไพสตาตาร์ ($n \rightarrow \pi^*$) ของพันธะคู่ระหว่างคาร์บอนกับออกซิเจน (C=O) (Eda et al., 2010)

นอกจากนี้แกรฟีนควอนตัมดอทยังสามารถคายแสงฟลูออเรสเซนส์ได้เป็นอย่างดีเนื่องจากมีผลการกักกันเชิงควอนตัม (quantum confinement effect) ซึ่งเป็นคุณสมบัติเฉพาะของอนุภาคที่มีขนาดในระดับนาโนเมตร และมีสีที่แตกต่างกันขึ้นกับขนาดและวิธีที่ใช้ในการสังเคราะห์ (Zheng et al., 2015) ทำให้สามารถนำเอาแกรฟีนควอนตัมดอทไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลาย

2.3 สมบัติเชิงไฟฟ้าเคมี (Electrochemical Properties)

สมบัติเชิงไฟฟ้าเคมีหรือการถ่ายโอนอิเล็กตรอนของแกรฟีนควอนตัมดอทขึ้นอยู่กับการจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนที่เป็นโครงสร้างหลัก หมู่ฟังก์ชันที่อยู่บนพื้นผิวของแกรฟีนควอนตัมดอท และอะตอมที่เจือลงไป เช่น ไนโตรเจน ซัลเฟอร์ หรือโบรอน (Ambrosi et al., 2014) นอกจากนี้อะตอมที่เจือลงไปในแกรฟีนควอนตัมดอทยังช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการคายแสงฟลูออเรสเซนส์และเพิ่มสมบัติการถ่ายโอนอิเล็กตรอนของแกรฟีนควอนตัมดอทด้วย (Li et al., 2012)

การถ่ายโอนอิเล็กตรอนของแกรฟีนควอนตัมดอทมีประสิทธิภาพสูงเนื่องจากมีขนาดเล็ก ทำให้มีพื้นที่ผิวมาก อีกทั้งยังมีพื้นที่บริเวณขอบ (edge site) มาก โดยการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างแกรฟีนควอนตัมดอทกับโมเลกุลต่าง ๆ ส่วนใหญ่จะเกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่บริเวณขอบของแกรฟีนควอนตัมดอท (Shinde and Pillai., 2013) ดังนั้นการที่มีพื้นที่บริเวณขอบมากจึงทำให้เกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนได้ดี จึงสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานทางด้านตัวเร่งปฏิกิริยาและเซนเซอร์ได้ดี

2.4 ความเป็นพิษต่อเซลล์ (Cytotoxicity)

แกรฟีนควอนตัมดอทมีองค์ประกอบหลักเป็นธาตุคาร์บอนซึ่งเป็นหนึ่งในธาตุที่สำคัญและเป็นองค์ประกอบหลักของโลก ทำให้มีความเป็นพิษต่อเซลล์ต่ำ อีกทั้งยังสามารถเข้ากับสิ่งมีชีวิตได้ (biocompatibility) เมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุนาโนควอนตัมดอทตัวอื่น ๆ เช่น แคดเมียมซัลไฟด์ควอนตัมดอท (CdS QDs) โดยมีหลายงานวิจัยที่ได้ทำการทดสอบความเป็นพิษของแกรฟีนควอนตัมดอทต่อเซลล์สิ่งมีชีวิตโดยใช้ methylthiazolyldiphenyl-tetrazoliumbromide (MTT) assay เช่น Weihu Shang และคณะ (Shang et al., 2014) ได้ทดสอบความเป็นพิษของแกรฟีนควอนตัมดอทต่อเซลล์ต้นกำเนิด (stem cell) และพบว่าการอยู่รอด (viability) การเพิ่มจำนวน (Proliferation) อัตราเมตาบอลิซึม (metabolic activity) และความสามารถในการเปลี่ยนแปลงไปเป็นเซลล์ชนิดอื่น (self-renewal ability) ของเซลล์ต้นกำเนิดไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญหลังจากเติมแกรฟีนควอนตัมดอท ด้วยเหตุนี้แกรฟีนควอนตัมดอทจึงสามารถนำมาประยุกต์ใช้งานทางด้านชีวภาพได้ เช่น การถ่ายภาพเซลล์ และตัวขนส่งยา เป็นต้น

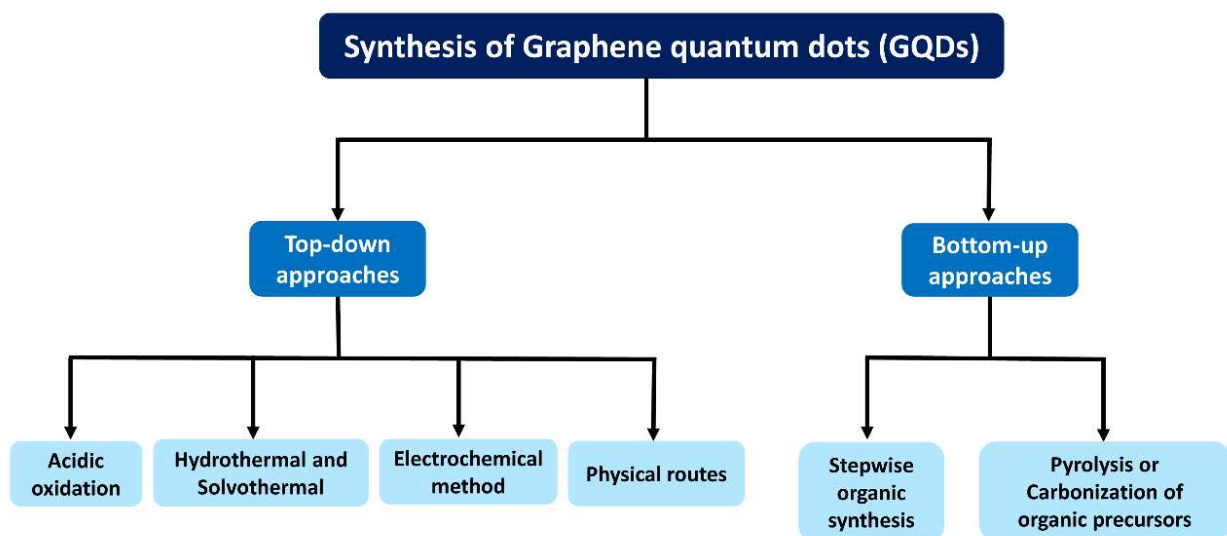
3. การสังเคราะห์แกรฟีนควอนตัมดอท

ในปัจจุบันการสังเคราะห์แกรฟีนควอนตัมดอทสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธีใหญ่ๆ คือ จากใหญ่ไปเล็ก (top-down approaches) และจากเล็กไปใหญ่ (bottom-up approaches) (Tian et al., 2018) ดังแสดงในรูปที่ 2

3.1 การสังเคราะห์จากใหญ่ไปเล็ก (top-down approaches)

เป็นวิธีการสังเคราะห์โดยใช้เทคนิคทางกายภาพและทางเคมี แต่โดยส่วนใหญ่แล้วจะนิยมใช้เทคนิคทางเคมีในการทำลายหรือย่อยสลายสารตั้งต้นที่มีขนาดใหญ่เพื่อให้ได้เป็นสารผลิตภัณฑ์ที่เป็นควอนตัมดอทที่มีขนาดเล็กในระดับนาโน โดยการสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้จะเริ่มจากสารตั้งต้นที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ โดยสารตั้งต้นที่นำมาใช้ในการสังเคราะห์จะต้องประกอบไปด้วยวงอะโรมาติกที่มีการจัดเรียงตัวแบบเอสพีสอง (sp^2) เช่น แกรฟีน แกรฟีนออกไซด์ (graphene oxide) เส้นใยคาร์บอน (carbon fibers) ท่อนาโนคาร์บอน (carbon nanotubes) และคาร์บอนแบล็ค (carbon black) แล้วนำมาผ่านกระบวนการทางเคมีเพื่อทำให้มีขนาดเล็กลง เช่น ปฏิกริยา

ออกซิเดชันโดยใช้กรด (acidic oxidation) กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) กระบวนการโซลโวเทอร์มอล (solvothermal) กระบวนการทางไฟฟ้าเคมี (electrochemical strategies) และการใช้คลื่นอัลตราโซนิกและคลื่นไมโครเวฟช่วยในการสังเคราะห์ (sonication and microwave assisted method) เป็นต้น การสังเคราะห์จากใหญ่ไปเล็กนั้นข้อดีคือเป็นวิธีที่ง่าย สามารถเลือกใช้สารตั้งต้นได้หลากหลายและสามารถสังเคราะห์สารในปริมาณมากได้ นอกจากนี้การสังเคราะห์จากใหญ่ไปเล็กส่วนใหญ่จะปรากฏหมู่ฟังก์ชันที่เป็นองค์ประกอบที่พื้นผิวของแกรฟีนควอนตัมดอท ทำให้กระจายตัวในน้ำได้ดี แต่อย่างไรก็ตาม วิธีการนี้ยังมีข้อเสียคือมีร้อยละผลได้ (yield) ที่ต่ำ และต้องใช้สารเคมีช่วยในการสลายสารตั้งต้นจากขนาดใหญ่ให้มีขนาดเล็กซึ่งควบคุมได้ยาก ส่งผลให้มีความจำเพาะเจาะจง (selectivity) ของสารผลิตภัณฑ์ต่ำจึงไม่สามารถควบคุมลักษณะพื้นผิว (morphology) และการกระจายตัวของขนาด (size distribution) ของแกรฟีนควอนตัมดอทที่สังเคราะห์ได้ (Li et al., 2013; Zheng et al., 2015)



รูปที่ 2 แผนผังแสดงวิธีการสังเคราะห์ GQDs

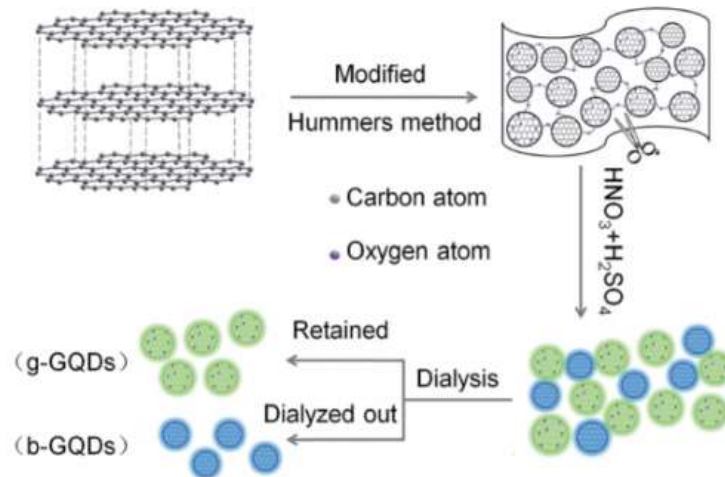
3.1.1 ปฏิกริยาออกซิเดชันโดยใช้กรด (acidic oxidation) เป็นการใช้กรดแก่ในการลอก (exfoliate) สารตั้งต้นคาร์บอน เช่น แกรฟีนออกไซด์ เส้นใยคาร์บอนและท่อนาโนคาร์บอนให้ได้เป็นแกรฟีนควอนตัมดอท จากนั้นกรดที่เหลือจะถูกกำจัดโดยทำให้เป็นกลางและนำมาผ่านกระบวนการไดอะไลซิส ซึ่งวิธีนี้สามารถนำไปใช้ในสังเคราะห์แกรฟีนควอนตัมดอทใน

ปริมาณมากได้โดยใช้สารตั้งต้นคาร์บอนที่มีราคาถูกและหาได้ง่าย แต่วิธีการนี้ก็มีข้อเสียตรงที่การกำจัดตัวออกซิไดส์หรือกรดส่วนเกิน เช่น กรดไนตริก นั้นสามารถทำได้ยาก

ในปี ค.ศ. 2016 Tang และคณะ (Tang et al., 2016) ได้รายงานวิธีการสังเคราะห์แกรฟีนควอนตัมดอทผ่านปฏิกริยาออกซิเดชันโดยใช้กรด โดยใช้แกรฟีนออกไซด์เป็นสารตั้งต้นและ

ใช้สารละลายผสมระหว่างกรดไนตริกและกรดซัลฟิวริกเป็นตัวออกซิไดส์เพื่อลอกและตัดแผ่นแกรฟีนออกไซด์ให้บางจนได้แกรฟีนควอนตัมดอท จากนั้นแกรฟีนควอนตัมดอทที่สังเคราะห์ได้จะถูกแยกเป็นแกรฟีนควอนตัมดอทที่เปล่งแสงสีฟ้า (blue-

photoluminescent GQDs; b-GQDs) และแกรฟีนควอนตัมดอทที่เปล่งแสงสีเขียว (green-photoluminescent GQDs; g-GQDs) ดังแสดงในรูปที่ 3



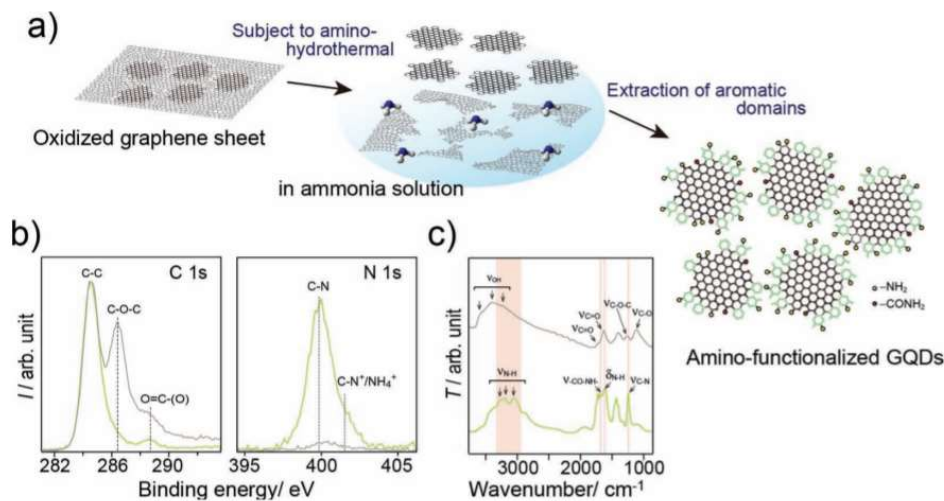
รูปที่ 3 แผนภาพแสดงการสังเคราะห์และการแยก b-GQDs และ g-GQDs (Tang et al., 2016)

3.1.2 กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) และกระบวนการโซลโวเทอร์มอล (solvothermal) เป็นการสังเคราะห์แกรฟีนควอนตัมดอทที่อุณหภูมิและความดันสูง ซึ่งเป็นวิธีที่ง่ายและสะดวก โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลจะใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย ส่วนกระบวนการโซลโวเทอร์มอลจะใช้เป็นตัวทำละลายอินทรีย์ โดยทั่วไปแล้วกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและกระบวนการโซลโวเทอร์มอลจะต้องมีการเติมสารที่มีความเป็นเบสสูง เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) หรือแอมโมเนีย (NH_3) ซึ่งสารเหล่านี้จะทำหน้าที่เป็นเหมือนกรรไกรที่ตัดสารตั้งต้นที่มีขนาดใหญ่ให้มีขนาดเล็กลงและป้องกันการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Li et al., 2013; Zheng et al., 2015)

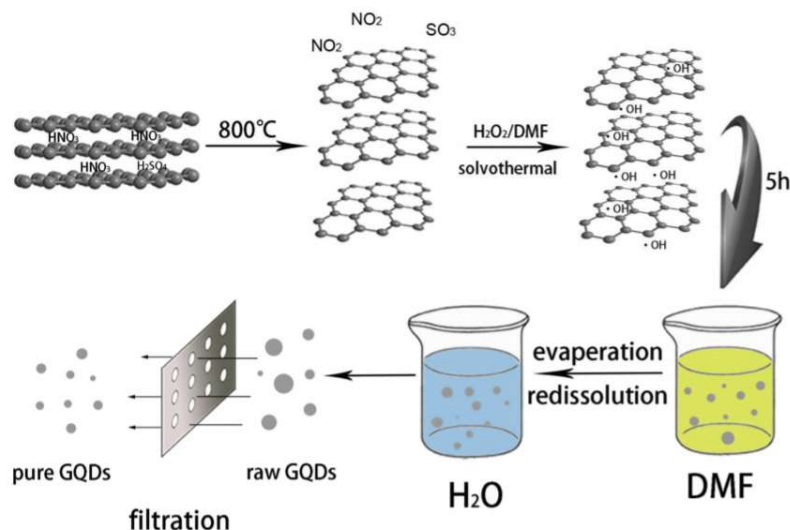
ในปี ค.ศ. 2012 Hiroyuki Tetsuka และคณะ (Tetsuka et al., 2012) ได้รายงานการสังเคราะห์แกรฟีนควอนตัมดอทที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยกรดอะมิโน (amino-functionalized graphene quantum dots; af-GQDs) ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 70-150 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง โดยใช้แผ่นแกรฟีนที่ถูกออกซิไดส์ (oxidized graphene sheet; OGS) เป็นสารตั้งต้นและใช้แอมโมเนียเป็นสารเคมีที่ทำหน้าที่ในการตัดแผ่นแกรฟีนที่ถูกออกซิไดส์ ดังแสดงในรูปที่ 4 หลังจากนั้นนำมาอบให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงเพื่อกำจัดแอมโมเนียส่วนเกินและพิสูจน์เอกลักษณ์ของ

แกรฟีนควอนตัมดอทที่สังเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิคเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS) และเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Infrared spectroscopy) โดยผลการทดลองยืนยันว่าสามารถสังเคราะห์แกรฟีนควอนตัมดอทได้สำเร็จและมีร้อยละผลได้สูงถึง 19-29%

ในปี ค.ศ. 2016 Renbing Tian และคณะ (Tian et al., 2016) ได้ทำการสังเคราะห์แกรฟีนควอนตัมดอทโดยใช้แกรไฟต์เป็นสารตั้งต้นผ่านกระบวนการโซลโวเทอร์มอลโดยใช้ไดเมทิลฟอร์มาไมด์เป็นตัวทำละลายดังแสดงในรูปที่ 5 โดยเริ่มแรกมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมงเพื่อให้ระยะห่างระหว่างระนาบของแกรฟีนเกิดการขยาย แล้วทำการเติมกรดซัลฟิวริกและกรดไนตริกซึ่งกรดจะเกิดการสลายตัวและเข้าไปแทรกอยู่ระหว่างชั้นของแกรไฟต์ จากนั้นทำการเติมไดเมทิลฟอร์มาไมด์และทำการโซลโวเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 170 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมงก็จะได้สารละลายของแกรฟีนควอนตัมดอท จากนั้นทำให้แกรฟีนควอนตัมดอทที่สังเคราะห์ได้บริสุทธิ์โดยการระเหยตัวทำละลายแล้วละลายน้ำกลับตามด้วยการกรอง ซึ่งแกรฟีนควอนตัมดอทที่สังเคราะห์ได้นี้มีความเสถียรสูงในหลากหลายช่วงพีเอช



รูปที่ 4 (a) แผนภาพการสังเคราะห์ af-GQDs (b) ผล XPS แสดง C1s และ N1s สเปกตร้าของ af-GQDs ที่ได้จากการเตรียมที่อุณหภูมิ 90 °C (เส้นสีเขียว) และ OGS (เส้นสีเทา) (c) อินฟราเรดสเปกตร้าของ af-GQDs ที่ได้จากการเตรียมที่อุณหภูมิ 90 °C (เส้นสีเขียว) และ OGS (เส้นสีเทา) (Tetsuka et al., 2012)



รูปที่ 5 แผนภาพการสังเคราะห์ GQDs ด้วยกระบวนการโซลโวเทอร์มอล (Tian et al., 2016)

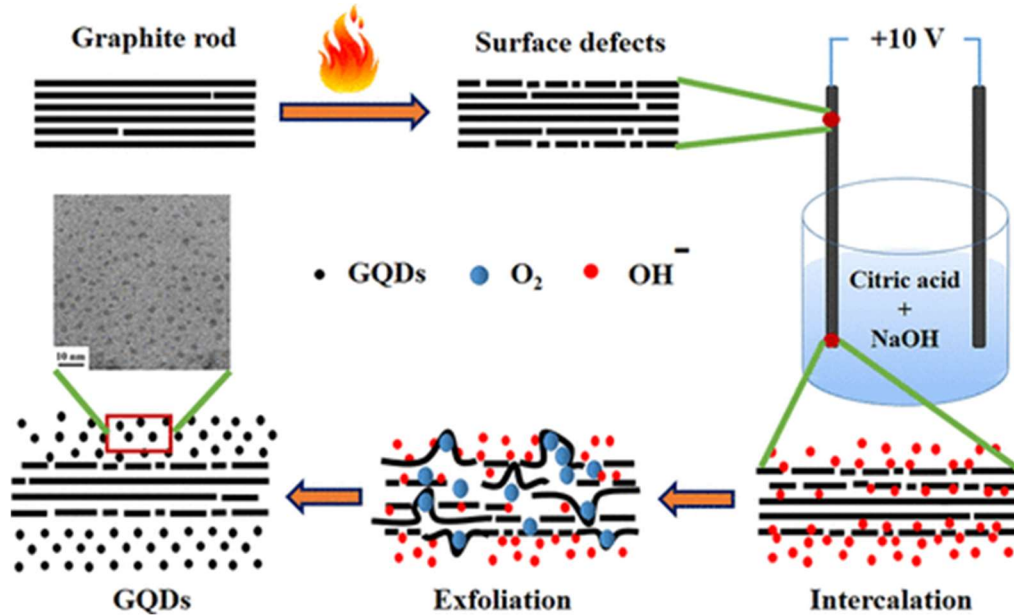
3.1.3 กระบวนการทางไฟฟ้าเคมี (electrochemical method) เป็นการสังเคราะห์แกรฟีนควอนตัมดอตโดยใช้หลักการทางไฟฟ้าเคมีในการแยกชั้นของคาร์บอนที่เป็นสารเริ่มต้นในการสังเคราะห์ เช่น ท่อนาโนคาร์บอน (Shinde and Pillai., 2012) แท่งแกรไฟต์ (Ahirwar et al., 2017; Deng et al., 2015) และแผ่นฟิล์มแกรฟีนออกไซด์ (Hu et al., 2010) โดยมีการเสนอกลไกในการแยกชั้นของคาร์บอนว่าเกิดจากอนุมูลอิสระของไฮดรอกซิล ($\cdot\text{OH}$) และอนุมูลอิสระของออกซิเจน ($\cdot\text{O}$) ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำและพันธะเดี่ยวของ

คาร์บอนที่ซัวแอโนด ทำหน้าที่เป็นเหมือนกรรไกรในการตัดสารเริ่มต้นที่ใช้สังเคราะห์ให้ได้เป็นแกรฟีนควอนตัมดอต (Lu et al., 2009) นอกจากนี้สารละลายอิเล็กโทรไลต์เกือหนุน (supporting electrolyte) ยังสามารถแตกตัวและเข้าไปแทรกอยู่ในชั้นของคาร์บอนทำให้เกิดการแยกออกของชั้นคาร์บอนจนมีขนาดเล็กลงและเกิดเป็นแกรฟีนควอนตัมดอต (Li et al., 2013; Zheng et al., 2015)

ในปี ค.ศ. 2017 Satyaprakash Ahirwar และคณะ (Ahirwar et al., 2017) ได้เสนอการสังเคราะห์ แกรฟีน

ควอนตัมดอทโดยวิธีทางไฟฟ้าเคมีอย่างง่ายโดยใช้แท่งแกรไฟต์เป็นขั้วอิเล็กโทรด และใช้กรดซิตริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ดังแสดงในรูปที่ 6 โดยเริ่มแรกจะมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงแก่แท่งแกรไฟต์เพื่อทำให้เกิดความบกพร่อง (defects) ที่พื้นผิวของขั้วอิเล็กโทรด จากนั้นไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) ที่อยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะเข้าไปแทรกอยู่ในชั้นของแกรไฟต์ จากนั้นโมเลกุลออกซิเจนที่เกิดจากปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมีจะเข้าไปในระนาบของแกรไฟต์ทำให้เกิดการลอก (exfoliation) ของระนาบแกรไฟต์และมีการสร้างแกรไฟน์ควอนตัมดอทเกิดขึ้น ซึ่งแกรไฟน์ควอนตัมดอทที่เกิดขึ้นนี้มีช่วงการกระจายตัวของขนาดที่แคบ ซึ่งแสดงถึงความเป็นเนื้อเดียวกันของสารผลิตภัณฑ์ที่ได้

ไปแทรกอยู่ในชั้นของแกรไฟต์ จากนั้นโมเลกุลออกซิเจนที่เกิดจากปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมีจะเข้าไปในระนาบของแกรไฟต์ทำให้เกิดการลอก (exfoliation) ของระนาบแกรไฟต์และมีการสร้างแกรไฟน์ควอนตัมดอทเกิดขึ้น ซึ่งแกรไฟน์ควอนตัมดอทที่เกิดขึ้นนี้มีช่วงการกระจายตัวของขนาดที่แคบ ซึ่งแสดงถึงความเป็นเนื้อเดียวกันของสารผลิตภัณฑ์ที่ได้

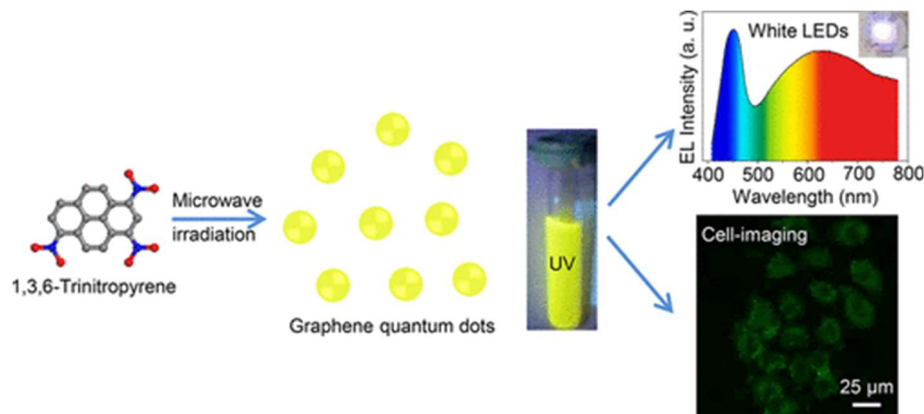


รูปที่ 6 แผนภาพการสังเคราะห์ GQDs ด้วยกระบวนการทางไฟฟ้าเคมีโดยการเหนี่ยวนำให้เกิดความบกพร่องที่พื้นผิวของแกรไฟต์ (Ahirwar et al., 2017)

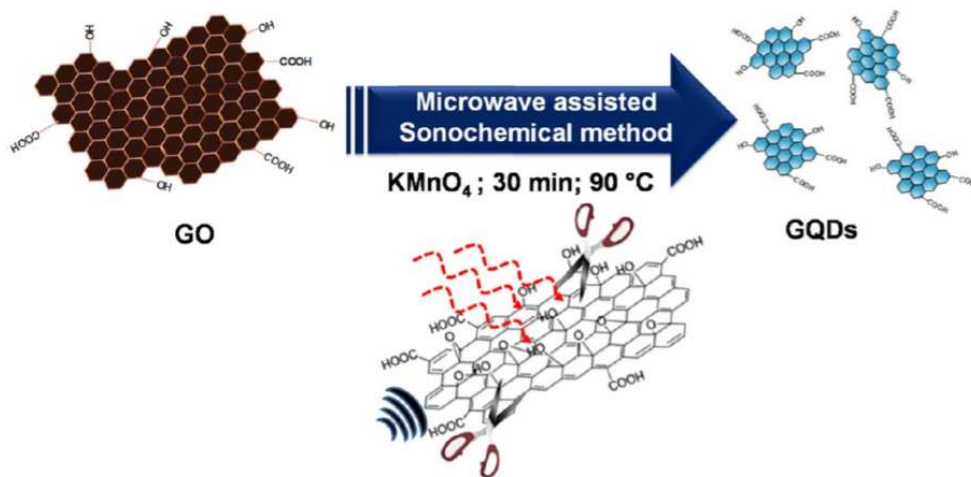
3.1.4 กระบวนการทางกายภาพ (physical routes) เป็นการใช้คลื่นอัลตราโซนิกและคลื่นไมโครเวฟช่วยในการสังเคราะห์ (sonication and microwave assisted method) โดยการใช้คลื่นไมโครเวฟจะเป็นวิธีที่รวดเร็วและมีการกระจายความร้อนของตัวกลางที่ทั่วถึง ทำให้ได้สารผลิตภัณฑ์ที่มีร้อยละผลได้ที่ดี (Li et al., 2012) โดยในปี ค.ศ. 2018 Weitao Li และคณะ (Li et al., 2018) ได้นำเสนอกระบวนการที่ง่ายและรวดเร็วโดยการใช้คลื่นรังสีไมโครเวฟเพียงแค่ 3 นาทีในการสังเคราะห์แกรไฟน์ควอนตัมดอทโดยใช้ 1,3,6-ไตรไนโตรไพรินเป็นสารตั้งต้นดังแสดงในรูปที่ 7

สำหรับการใช้คลื่นอัลตราโซนิกในการสังเคราะห์นั้นสามารถสร้างคลื่นความดันสูง-ต่ำในของเหลวได้ โดยคลื่นอัลตราโซนิกจะทำให้เกิดการสร้างฟองอากาศของตัวทำละลายและจากนั้นจะมีการโตของฟองอากาศจนกระทั่งฟองอากาศนั้นแตกแล้วให้ความดันและอุณหภูมิสูง ณ สภาวะนั้น จนทำให้เกิดการ

แยกออกของชั้นคาร์บอนอย่างต่อเนื่องจนได้เป็นแกรไฟน์ควอนตัมดอท (Li et al., 2013; Zheng et al., 2015) เช่น ในงานวิจัยของ Raji V. Nair และคณะ (Nair et al., 2017) ที่ได้รายงานกระบวนการสังเคราะห์แกรไฟน์ควอนตัมดอทที่ง่ายรวดเร็ว เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและสามารถปรับขนาดของแกรไฟน์ควอนตัมดอทได้โดยใช้คลื่นอัลตราโซนิกและใช้คลื่นไมโครเวฟในการให้ความร้อนเป็นระยะ โดยใช้แกรไฟน์ออกไซด์เป็นสารตั้งต้นและโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนสเป็นตัวออกซิไดส์เพื่อตัดระนาบของแกรไฟน์ออกไซด์ให้มีขนาดเล็กลงจนได้แกรไฟน์ควอนตัมดอทดังแสดงในรูปที่ 8 โดยแกรไฟน์ควอนตัมดอทที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้มีการคายแสงฟลูออเรสเซนซ์ที่ดีและมีความเป็นพิษต่อเซลล์ต่ำและสามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นเซนเซอร์ในการตรวจวัดไอออนโลหะหนักและถ่ายภาพเซลล์สิ่งมีชีวิตได้



รูปที่ 7 แผนภาพการสังเคราะห์ GQDs โดยคลื่นไมโครเวฟ (Li et al., 2018)



รูปที่ 8 แผนภาพกระบวนการสังเคราะห์แกรฟีนควอนตัมดอทโดยใช้คลื่นอัลตราโซนิกและใช้คลื่นไมโครเวฟในการให้ความร้อนเป็นระยะ (Nair et al., 2017)

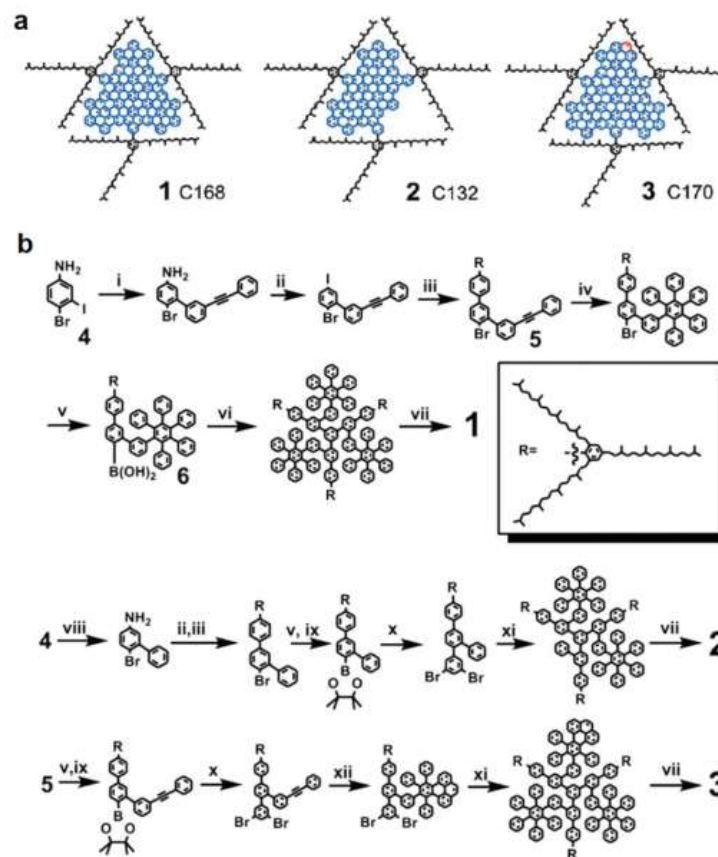
3.2 การสังเคราะห์จากเล็กไปใหญ่ (bottom-up approaches)

เป็นการสังเคราะห์แกรฟีนควอนตัมดอทโดยใช้ปฏิกิริยาไพโรไลซิส (pyrolysis) หรือปฏิกิริยาการรวมตัวของคาร์บอน (carbonization) ที่มาจากโมเลกุลอินทรีย์ขนาดเล็กหรือปฏิกิริยาการรวมตัวของสารเคมีอย่างต่อเนื่อง (step-wise chemical fusion) ของโมเลกุลอะโรมาติกขนาดเล็ก (Li et al., 2013; Zheng et al., 2015)

3.2.1 ปฏิกิริยาการรวมตัวของสารเคมีอย่างต่อเนื่อง (stepwise organic synthesis) การสังเคราะห์แกรฟีนควอนตัมดอทด้วยวิธีนี้ โดยทั่วไปจะใช้โมเลกุลอินทรีย์ที่มีวงอะโรมาติกเป็นสารตั้งต้น โดยแกรฟีนควอนตัมดอทที่ได้ส่วนใหญ่จะมีช่วงการกระจายตัวของขนาดที่แคบ แต่อย่างไรก็ตาม การสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้ก็มีข้อเสียอยู่ตรงที่ว่าสามารถป้องกันการรวมตัวกันของสารผลิตภัณฑ์ (aggregation) ได้ยาก เนื่องจากมี

อันตรกิริยาแบบไพ-ไพ (π - π interaction) ทำให้สารผลิตภัณฑ์เกิดการรวมตัวกันได้ง่าย (Zheng et al., 2015)

โดยในปี ค.ศ. 2010 ได้มีรายงานการสังเคราะห์แกรฟีนควอนตัมดอทด้วยปฏิกิริยาการรวมตัวของสารเคมีอย่างต่อเนื่อง โดย Xin Yan และคณะ (Yan et al., 2010) ได้ทำการสังเคราะห์แกรฟีนควอนตัมดอทที่ประกอบไปด้วยคาร์บอนคอนจูเกต 168 132 และ 170 อะตอม ซึ่งแทนด้วย GQDs 1 2 และ 3 ตามลำดับ โดย GQDs ที่ได้สังเคราะห์จากปฏิกิริยาควบนแน่นแบบออกซิเดชัน (oxidative condensation) ของพอลิฟีนิลสไตรเจนตำแหน่งเอริล โดยใช้ 3-iodo-4-bromoaniline เป็นสารตั้งต้นผ่านการรวมตัวของสารเคมีอย่างต่อเนื่องจนได้แกรฟีนควอนตัมดอทเป็นผลิตภัณฑ์ดังแสดงในรูปที่ 9

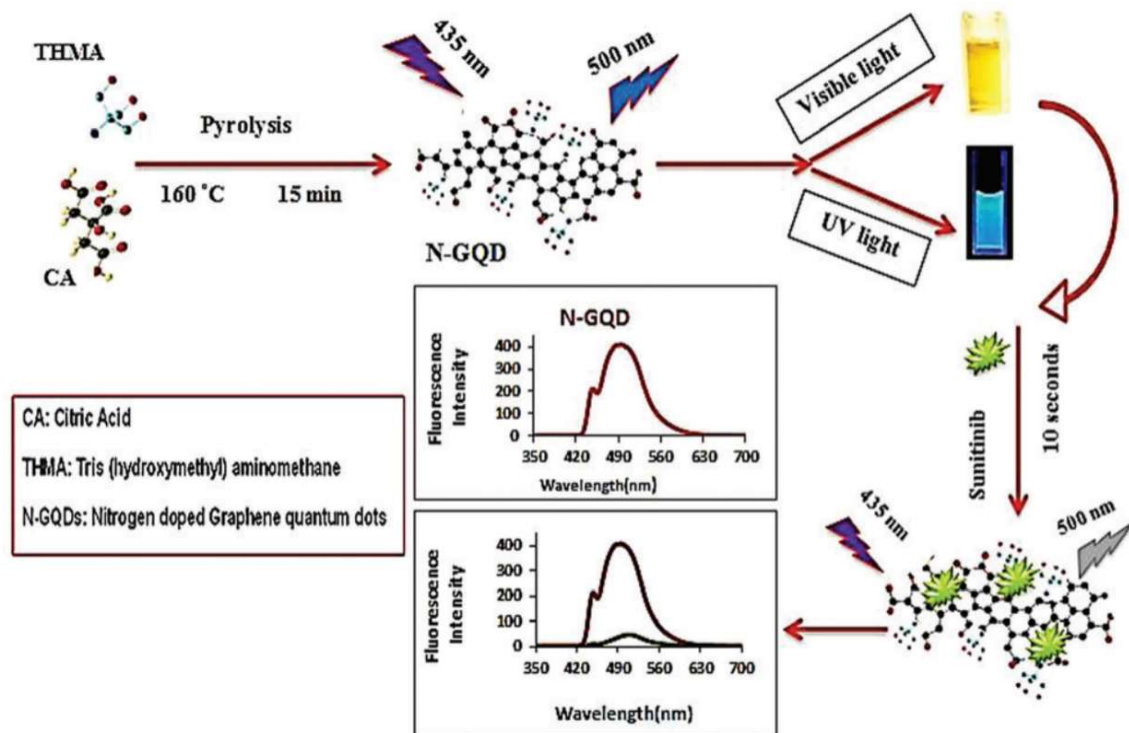


รูปที่ 9 (a-b) แผนภาพการสังเคราะห์ GQDs (1-3) จาก 3-iodo-4-bromoaniline (4) ผ่านปฏิกิริยาการรวมตัวของสารเคมีอย่างต่อเนื่อง (Yan et al., 2010)

3.2.2 ไพโรไลซิส (pyrolysis) หรือปฏิกิริยาการรวมตัวของคาร์บอน (carbonization) ของสารอินทรีย์ ในปัจจุบันการสังเคราะห์ GQDs ด้วยวิธีไพโรไลซิส (pyrolysis) หรือปฏิกิริยาการรวมตัวของคาร์บอน (carbonization) ของสารอินทรีย์ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากและมีการรายงานอย่างแพร่หลาย เนื่องจากการสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้สามารถทำได้ง่ายและให้ประสิทธิภาพสูง อีกทั้งยังเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากสามารถใช้โมเลกุลอินทรีย์ที่มีในธรรมชาติเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ได้ (Li et al., 2013) โดยการสังเคราะห์ด้วยวิธีการนี้เป็นการให้ความร้อนสูงกว่าจุดเดือดของสารอินทรีย์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ โดยการเผาที่อุณหภูมิสูง การใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลหรือใช้คลื่นไมโครเวฟ เพื่อให้สารตั้งต้นนั้นเกิดการสลายตัว จากนั้นอะตอมจะเกิดการควบแน่น การก่อนิวเคลียสผลึกและเกิดการรวมตัวกันจนมีขนาดใหญ่ขึ้น และเกิดเป็นแกรไฟีนควอนตัมดอท (Zheng et al., 2015) โดยสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์แกรไฟีนควอนตัมดอทด้วยวิธีนี้

ส่วนใหญ่จะเป็นโมเลกุลอินทรีย์หรือเกลือของสารอินทรีย์ เช่น กรดกาแฟ (Hsu et al., 2012) กลีเซอรอล (Lai et al., 2012) กรดแอสคอบิก (Jia et al., 2012) กรดซิตริก (Dong et al., 2012a) และเกลือของเอทิลีนไดเอมีนเตตระอะซิติกแอซิด (EDTA) (Deng et al., 2013) เป็นต้น ซึ่งการสังเคราะห์ผ่านวิธีการนี้เป็นการสังเคราะห์ที่ง่าย ค่าใช้จ่ายสามารถปรับปริมาณสารในการสังเคราะห์ได้และสามารถเจือจางได้ตามที่ต้องการ (Zheng et al., 2015)

ในปี ค.ศ. 2017 H. Mahmood Kashani และคณะ (Kashani et al., 2017) ได้รายงานการสังเคราะห์แกรไฟีนควอนตัมดอทที่เจือด้วยอะตอมไนโตรเจน (N-GQDs) ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสโดยใช้กรดซิตริกเป็นแหล่งของคาร์บอน และใช้ tris(hydroxymethyl)aminomethane (THMA) เป็นแหล่งของไนโตรเจน และทำให้เป็นกลางโดยการเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 10 ซึ่ง N-GQDs ที่สังเคราะห์ได้มีความเป็นพิษต่ำและมีความเสถียรเชิงแสงสูง

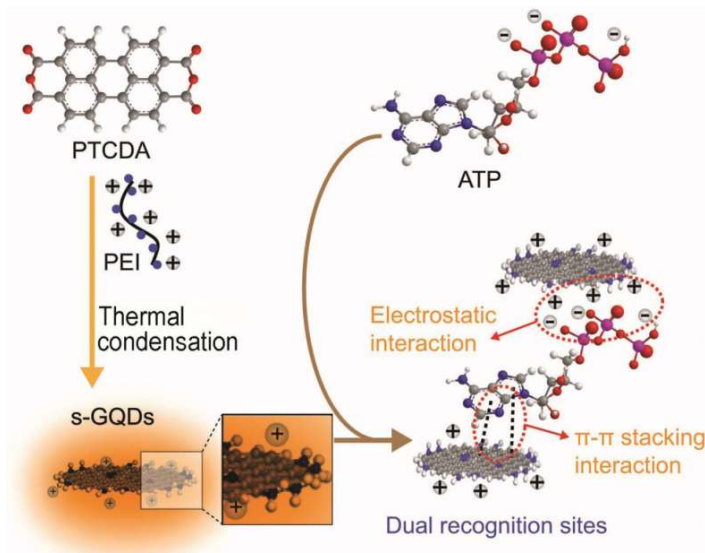


รูปที่ 10 แผนภาพการสังเคราะห์ N-GQDs ด้วยกระบวนการไพโรไลซิสและการนำไปประยุกต์ใช้เป็นเซนเซอร์ในการตรวจวัดยาซุนิตินิบ (Sunitinib) (Kashani et al., 2017)

ในส่วนของการสังเคราะห์ GQDs ด้วยปฏิกิริยาการรวมตัวของคาร์บอน (carbonization) ของสารอินทรีย์ได้มีรายงานในปี ค.ศ. 2018 โดย Jia Hui Liu และคณะ (Liu et al., 2018) ที่ได้สาธิตการเตรียมแกรฟีนควอนตัมดอทที่มีความหนาเพียงหนึ่งชั้น (s-GQDs) โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 180 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดการย่อยสลายของสารตั้งต้นคือ perylene tetracarboxylic anhydride (PTCDA) และ polyethylenimine (PEI) แล้วเกิดการควบแน่นใหม่อีกครั้งเกิดเป็น s-GQDs ดังแสดงในรูปที่ 11 ซึ่ง s-GQDs ที่สังเคราะห์ได้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการตรวจวัด ATP

โดยการเกิดอันตรกิริยาทางไฟฟ้า (electrostatic interaction) และอันตรกิริยาแบบไพ-ไพ (π - π interaction) ระหว่าง s-GQDs และ ATP นอกจากนี้ยังสามารถนำไปใช้ในการถ่ายภาพ ATP ในเซลล์ของสิ่งมีชีวิตได้ด้วย

จะเห็นได้ว่าการสังเคราะห์แกรฟีนควอนตัมดอทสามารถสังเคราะห์ได้หลายวิธีและสามารถเลือกใช้สารตั้งต้นและสภาวะในการสังเคราะห์ได้หลากหลายดังที่กล่าวมาข้างต้นและดังที่แสดงในตารางที่ 1 ทำให้ได้แกรฟีนควอนตัมดอทที่มีขนาดและสมบัติที่แตกต่างกัน ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลาย



รูปที่ 11 แผนภาพการสังเคราะห์ s-GQDs ผ่านปฏิกิริยาการรวมตัวของคาร์บอน (carbonization) ของสารอินทรีย์โดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและกลไกในการตรวจวัด ATP (Liu et al., 2018)

4. การประยุกต์ใช้

เนื่องจากแกรฟีนควอนตัมดอทมีสมบัติเฉพาะตัวที่น่าสนใจและสามารถสังเคราะห์ได้หลากหลายวิธี จึงมีการนำเอาแกรฟีนควอนตัมดอทไปประยุกต์มากมายทั้งทางกายภาพและชีวภาพ เช่น ใช้ในการถ่ายภาพทางชีวภาพ ใช้เป็นตัวขนส่งยา ใช้เป็นตัวแยกดีเอ็นเอ ใช้เป็นเซนเซอร์ในการตรวจวัดโลหะและโมเลกุลชีวภาพ ใช้เป็นตัวเร่งเชิงแสง และประยุกต์ใช้ทางด้านพลังงาน เป็นต้น (Li et al., 2013)

4.1 ถ่ายภาพทางชีวภาพ (Bioimaging)

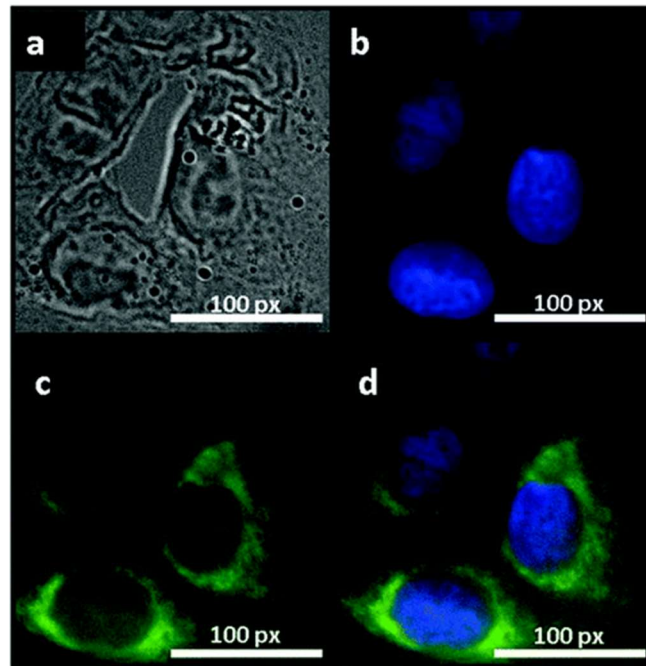
แกรฟีนควอนตัมดอทมีสมบัติเชิงแสงที่เป็นเอกลักษณ์ และสามารถคายแสงฟลูออเรสเซนซ์ที่มีความเข้มสูง ทำให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้จริง และที่สำคัญคือแกรฟีนควอนตัมดอทนั้นมีความเป็นพิษต่อเซลล์ต่ำเนื่องจากสามารถเลือกใช้สารตั้งต้นในการสังเคราะห์ที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและมีความเป็นพิษต่ำได้ จึงสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการถ่ายภาพ

เซลล์ (cellular imaging) ในสิ่งมีชีวิตได้ เช่น ในปี ค.ศ. 2012 Juan Peng และคณะ (Ge et al., 2012) ได้รายงานการถ่ายภาพเซลล์มะเร็งเต้านมมนุษย์ T47D (human breast cancer cell lines T47D) โดยใช้แกรฟีนควอนตัมดอทที่เปล่งแสงที่เขียวซึ่งได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีออกซิเดชันโดยใช้กรด โดยใช้เส้นใยคาร์บอน (carbon fibers, CF) เป็นสารตั้งต้น

โดยแกรฟีนควอนตัมดอทที่ทำการสังเคราะห์ได้นี้มีการเปล่งแสงสีเขียว ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการถ่ายภาพเซลล์มะเร็งเต้านมมนุษย์ T47D ได้ โดยได้ทำการย้อมสีนิวเคลียสของเซลล์ด้วยสีย้อม DAPI ซึ่งแสดงสีน้ำเงินเมื่อทำการถ่ายภาพโดยใช้กล้องที่มีฟลูออเรสเซนซ์เป็นแหล่งกำเนิดแสง จากนั้นทำการบ่มเซลล์มะเร็งนี้กับแกรฟีนควอนตัมดอทที่สังเคราะห์ได้เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าแกรฟีนควอนตัมดอทสามารถนำไปใช้ในการถ่ายภาพเซลล์มะเร็งเต้านมมนุษย์ T47D ได้และมีความคมชัดของภาพสูงดังแสดงในรูปที่ 12 ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการแพทย์ต่อไปได้

ตารางที่ 1 ตัวอย่างการสังเคราะห์แกรฟีนควอนตัมดอทด้วยวิธีต่าง ๆ

วิธีหลัก	วิธีย่อย	สารตั้งต้นที่ใช้	ขนาด (nm)	ความสูง (nm)	สี	อ้างอิง
ใหญ่ไปเล็ก	ปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้กรด	แกรฟีนออกไซด์	5-19	-	น้ำเงิน	(Shen et al., 2011)
		คาร์บอนแบล็ค	15	0.5	เขียว	(Dong et al., 2012)
		แกรไฟต์	17	0.84	น้ำเงิน	(Ciesielski et al., 2016)
		อนุภาคนาโนแกรไฟต์	3-4	1	น้ำเงิน	(Nguyen and Kim., 2018)
	ไฮโดรเทอร์มอล	แกรฟีนออกไซด์	5-13	1-2	น้ำเงิน	(Pan et al., 2010)
		รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์	2-5	-	น้ำเงิน	(Yang et al., 2012)
		แกรฟีนออกไซด์	3-10	0.5-2.5	น้ำเงิน	(Sun et al., 2015)
	โซลโวเทอร์มอล	แกรฟีนออกไซด์	5.3	12	เขียว	(Zhu et al., 2011)
		แกรฟีนออกไซด์	3-5	0.95	น้ำเงินถึงเขียว	(Zhu et al., 2012)
	ไมโครเวฟ	แกรฟีนออกไซด์	2-7	0.5-2	เขียวและน้ำเงิน	(Li et al., 2012)
	ไมโครเวฟและไฮโดรเทอร์มอล	แกรฟีนออกไซด์	3	<0.7	น้ำเงิน	(Chen et al., 2012)
	อัลตราโซนิก	แกรฟีน	3-5	-	น้ำเงิน	(Zhuo et al., 2012)
	กระบวนการทางไฟฟ้าเคมี	แกรฟีน	3-5	1-2	เขียว	(Hu et al., 2010)
		แท่งแกรไฟต์	5-10	<0.5	เหลือง	(Zhang et al., 2012)
	ปฏิกิริยาโฟโตเฟนตัน (Photo-Fenton reaction)	แกรฟีนออกไซด์	40	1.2	น้ำเงิน	(Zhou et al., 2012)
เล็กไปใหญ่	การกัดผิวด้วยออกซิเจนพลาสมา (Oxygen plasma etching)	แกรฟีน	11 ± 4.3	4.5	-	(Kim et al., 2012)
	ปฏิกิริยาการรวมตัวของสารเคมีอย่างต่อเนื่อง	อะโรมาติก	-	-	-	(Mueller et al., 2010)
		ไฮโดรคาร์บอน	-	-	-	(Mueller et al., 2010)
	ไพโรไลซิส	กรดมาเลอิก	2-8	<0.6	เขียว	(Li et al., 2018)
		และกรดฟอสฟอริก	-	-	-	-
		ไตรโซเดียมไซเตรต	1.3 ± 0.5	0.6	น้ำเงิน	(Hong et al., 2018)
	ไฮโดรเทอร์มอล	กรดซิตริก	1.0-4.0	0.5-2.0	-	(Xu et al., 2019)
		กลูโคส แอมโมเนีย	4.34	-	เขียว	(Tam and Choi., 2018)
		กากน้ำตาล	3.5 ± 1.25	0.9-1.1	น้ำเงิน	(Sangam et al., 2018)
		เอทิลลีนไดเอมีน	3.2	-	น้ำเงิน	(Zhang et al., 2019)
	เร่งการเปิดวง (Catalyzed cage-opening)	C ₆₀	2.7-10	-	-	(Lu et al., 2011)
		C ₆₀	2-3	0.6-1	เขียว	(Chua et al., 2015)
	ไพโรไลซิสและการลอก (exfoliation)	Unsubstituted HBC	~60	2-3	น้ำเงิน	(Liu et al., 2011)



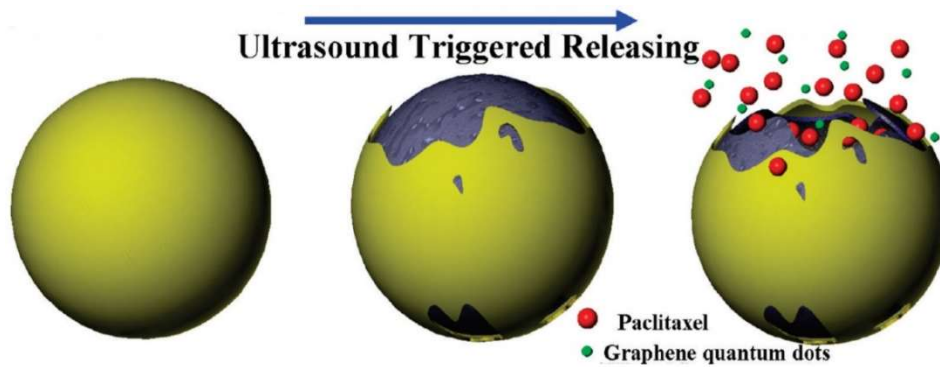
รูปที่ 12 ภาพถ่ายทางฟลูออเรสเซนซ์ของเซลล์มะเร็งเต้านมมนุษย์ T47D หลังจากบ่มด้วยแกรฟีนควอนตัมดอทเป็นเวลา 4 ชั่วโมง (a) ภาพถ่ายเซลล์ T47D (b) ภาพถ่ายนิวเคลียสของเซลล์ T47D หลังจากย้อมด้วยสีย้อม DAPI ซึ่งเปล่งแสงสีน้ำเงิน (c) ภาพถ่ายเซลล์ T47D หลังจากบ่มด้วย QDs เป็นเวลา 4 ชั่วโมงซึ่งจะเห็นการรวมตัวของ QDs ซึ่งเปล่งแสงสีเขียวรอบ ๆ นิวเคลียสของเซลล์ T47D (d) ภาพซ้อนทับของนิวเคลียสที่ย้อมด้วย DAPI (สีน้ำเงิน) และ QDs (สีเขียว) (Ge et al., 2012)

4.2 ตัวขนส่งยา (Drug delivery)

ขนาดที่เล็กในระดับนาโนเมตรของแกรฟีนควอนตัมดอททำให้สามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็นตัวขนส่งยาได้ดีเนื่องจากมีพื้นที่ผิวมากและมีความจำเพาะเจาะจงต่อเป้าหมาย และสามารถเกิดอันตรกิริยาที่หลากหลายผ่านอันตรกิริยาแบบไพ-ไพ (π - π stacking) แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic interaction) แรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตย (electrostatic attraction) หรือการดูดซับทางกายภาพ (physisorption) อีกทั้งยังสามารถดูดซึมเข้าสู่เซลล์ได้ง่าย มีความเข้ากันได้กับเนื้อเยื่อในร่างกายและมีความเป็นพิษต่อเซลล์ต่ำ (Zheng et al., 2015)

ในปัจจุบันได้มีรายงานเกี่ยวกับการนำเอาแกรฟีนควอนตัมดอทมาใช้เป็นตัวขนส่งยามากมาย ยกตัวอย่างเช่น ในปี ค.ศ. 2011 Yujia Jing (Zhu et al., 2010) และคณะได้คิดค้นแคปซูลที่ใช้ในการขนส่งยาแพคลิแทกเซล (Paclitaxel) ซึ่งเป็นยาที่ใช้ในการรักษาโรคมะเร็ง ซึ่งแคปซูลที่สังเคราะห์ขึ้นนี้มี

โครงสร้างเป็นแบบที่มีเปลือกหุ้มและแกนกลาง (core-shell) โดยชั้นที่เป็นเปลือกหุ้ม (shell) จะมีองค์ประกอบเป็นไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ที่มีความหนาสองชั้น (dual layer) ซึ่งจะเป็นชั้นที่ป้องกันไม่ให้เกิดการปลดปล่อยของยาถ้าไม่ได้รับการกระตุ้น ส่วนชั้นที่เป็นแกนกลาง (core) จะประกอบไปด้วยน้ำมันมะกอก ซึ่งทำหน้าที่เป็นแหล่งเก็บยาที่สามารถละลายได้ดีในน้ำมัน (oil-soluble drug) นอกจากนี้ภายในชั้นที่เป็นแกนกลางจะมีเหล็กออกไซด์ (Fe_3O_4) ซึ่งเป็นตัวกำหนดเป้าหมายโดยใช้สมบัติแม่เหล็ก (magnetic targeting) และแกรฟีนควอนตัมดอทซึ่งจะทำให้สามารถติดตามการเคลื่อนที่และการทำงานของตัวขนส่งยาได้โดยการถ่ายภาพเซลล์ด้วยแหล่งกำเนิดฟลูออเรสเซนซ์ โดยยาแพคลิแทกเซลจะถูกปล่อยออกมาจากแคปซูลหลังจากมีการกระตุ้นให้ชั้นของไทเทเนียมไดออกไซด์เกิดการแตกออกโดยใช้คลื่นอัลตราโซนิก ดังแสดงในรูปที่ 13 โดยการปลดปล่อยยาสามารถควบคุมได้โดยการกำหนดระยะเวลาในการให้คลื่นอัลตราโซนิก



รูปที่ 13 แผนภาพกระบวนการในการปลดปล่อยยาแพคลิแทกเซลโดยการให้คลื่นอัลตราโซนิกเพื่อทำให้เกิดการแตกออกของเปลือกแคปซูลที่ใช้ในการขนส่งยา (Zhou et al., 2012)

4.3 ตัวแยกดีเอ็นเอ (DNA cleavage system)

การที่แกรฟีนควอนตัมดอทมีขนาดเล็กทำให้สามารถเข้าไปแทรกสอด (intercalation) ในสายดีเอ็นเอได้ ทำให้สามารถช่วยในการตัดแยก ซ่อมแซมและช่วยในการส่งสัญญาณของสายดีเอ็นเอได้ โดยในปี ค.ศ. 2012 Xuejiao Zhou และคณะ (Zhou et al., 2012) ได้คิดค้นตัวแยกดีเอ็นเอชนิดใหม่โดยใช้แกรฟีนควอนตัมดอทและไอออนโลหะคอปเปอร์ (Cu^{2+}) ซึ่งพบว่าเมื่อเติมแกรฟีนควอนตัมดอท และ Cu^{2+} ส่งผลให้ดีเอ็นเอที่มีรูปร่างเป็นวงแหวนที่พันเกลียวซ้อน (supercoiled DNA) กว่า 90 เปอร์เซ็นต์เกิดการแยกออกแล้วเปลี่ยนไปเป็นดีเอ็นเอแบบวงแหวนที่มีช่องเปิด (nicked DNA) ในขณะที่การเติมแกรฟีนออกไซด์ (GO) และ Cu^{2+} ในปริมาณเท่ากันมีการเปลี่ยนแปลงเพียงแค่ 59 เปอร์เซ็นต์ ดังแสดงในรูปที่ 14 ถึงแม้ว่าจะไม่ทราบกลไกการแทรกสอดของ GO และ QGDs เข้าไปในสายดีเอ็นเอที่แน่นชัด แต่อย่างไรก็ตามการที่ QGDs มีขนาดเล็กกว่า GO ทำให้สามารถแทรกสอดเข้าไปในสายดีเอ็นเอได้มากกว่า ส่งผลให้เกิดการแยกของสายดีเอ็นเอและเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างจากแบบวงแหวนที่พันเกลียวซ้อนไปเป็นแบบวงแหวนที่มีช่องเปิดได้มากกว่าซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากอะกาโรส-เจลอิเล็กโทรโฟริซิส

4.4 เซนเซอร์ (Sensors)

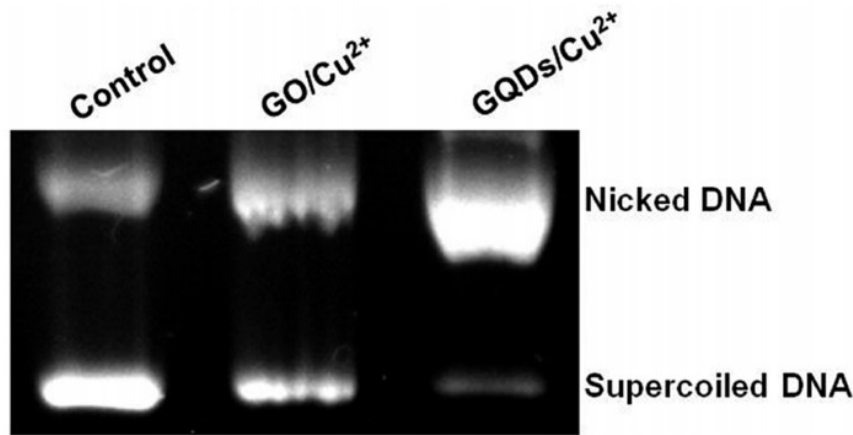
เนื่องจากแกรฟีนควอนตัมดอทมีสมบัติเชิงแสงโดยสามารถคายแสงฟลูออเรสเซนซ์ที่ให้ความเข้มสูง มีสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์และสมบัติทางไฟฟ้าเคมีทำให้แกรฟีนควอนตัมดอทมีความไวต่อการรบกวนสูง ดังนั้นจึงมีการนำเอาแกรฟีนควอนตัมดอทมาใช้เป็นเซนเซอร์ในการตรวจวัดไอออนโลหะและ

โมเลกุลทางชีวภาพและติดตามการเปลี่ยนแปลงและหาปริมาณของสารเป้าหมายได้หลากหลายวิธี เช่น การเปลี่ยนแปลงของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ ติดตามการเปลี่ยนแปลงสี และใช้เทคนิคทางเคมีไฟฟ้า เป็นต้น (Zheng et al., 2015)

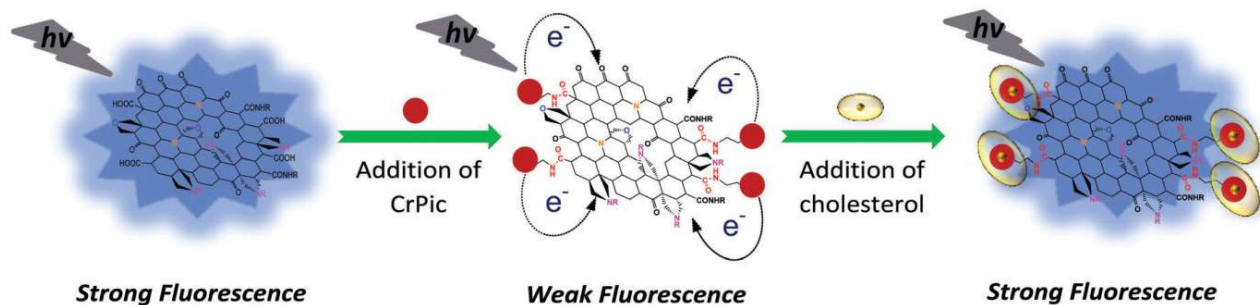
ในปี ค.ศ. 2017 Long Sun และคณะ (Sun et al., 2017) ได้รายงานการตรวจวัดคลอเรสเทอรอลด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี โดยใช้ตัวตรวจวัดคือสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างแกรฟีนควอนตัมดอทที่เจือด้วยอะตอมไนโตรเจน (N-GQDs) และโครเมียมพิกลิเลต (CrPic) โดยเริ่มแรกได้ทำการสังเคราะห์ N-GQDs ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 190°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยใช้กรดซิตริกและเอทิลีนไดเอมีนเป็นสารตั้งต้น ซึ่ง N-GQDs ที่สังเคราะห์ได้นี้ให้ความเข้มของการคายแสงฟลูออเรสเซนซ์ที่สูง จากนั้นหลังจากการทำการต่อกิ่ง (grafting) N-GQDs ด้วย CrPic โดยมีซิสเตอีนเป็นตัวเชื่อมขวางพบว่าหลังจากการต่อกิ่ง N-GQDs ด้วย CrPic ให้ความเข้มของการคายแสงฟลูออเรสเซนซ์ของ N-GQDs ลดลง เนื่องจากเกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่เหนี่ยวนำด้วยแสง (พีอีที) โดยมี CrPic ทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอนและ N-GQDs ทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน และเมื่อเติมสารเป้าหมายคือคลอเรสเทอรอลลงในระบบเซนเซอร์ N-GQDs/CrPic พบว่าความเข้มของการคายแสงฟลูออเรสเซนซ์ของ N-GQDs เพิ่มขึ้น เนื่องจาก CrPic เป็นตัวรับที่ชอบจับกับโมเลกุลคลอเรสเทอรอลและมีอันตรกิริยาแบบไฟ-ไฟระหว่าง CrPic และคลอเรสเทอรอลซึ่งเป็นแรงเสริมทำให้เกิดอันตรกิริยากันแข็งแรงยิ่งขึ้น ซึ่งช่วยขัดขวางการเกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่เหนี่ยวนำด้วยแสง (พีอีที) ทำให้ N-GQDs มีความเข้มของการคายแสงฟลูออเรสเซนซ์ของ N-GQDs เพิ่มขึ้น ทำให้

สามารถตรวจวัดคลอเรสเซเตอร์อลได้โดยผ่านกลไกการลดและเพิ่ม (off-on) ของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ดังแสดงในรูปที่ 15 และระบบเซนเซอร์นี้สามารถตรวจวัดคลอเรสเซเตอร์อลได้อย่างมีประสิทธิภาพโดยมีความจำเพาะเจาะจงสูงและมีขีดจำกัดการ

ตรวจวัดที่ความเข้มข้นต่ำคือ 0.4 ไมโครโมลาร์ อีกทั้งยังสามารถประยุกต์ใช้ในการหาปริมาณของคลอเรสเซเตอร์อลในตัวอย่างจริงคือเซรัมของมนุษย์ได้



รูปที่ 14 อะกาโรสเจลอิเล็กโทรโฟรีซิสของแกรฟีนออกไซด์ (GO) และแกรฟีนควอนตัมดอท (GQDs) กับไอออนโลหะคอปเปอร์ (Cu^{2+}) หลังจากบ่มที่อุณหภูมิ 37°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงในสารละลายทริสบัฟเฟอร์ความเข้มข้น 50 mM (พีเอช 2) โดยใช้ความเข้มข้นของ Cu^{2+} เท่ากับ 10 mM และใช้ความเข้มข้นของ GO และ GQDs เท่ากับ $50\text{ }\mu\text{g/mL}$ (Zhou et al., 2012)



รูปที่ 15 แผนภาพกลไกการลดและเพิ่มของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ของ N-GQDs หลังจากการเติม CrPic และคลอเรสเซเตอร์อล (Sun et al., 2017)

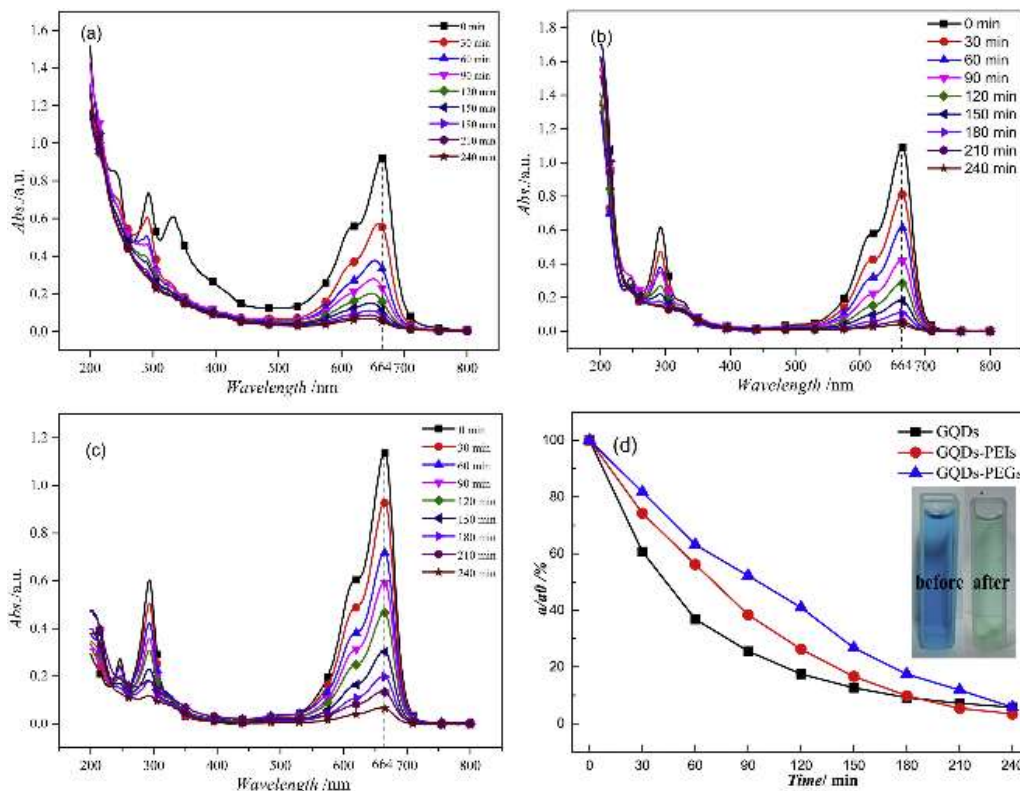
4.5 ตัวเร่งเชิงแสง (Photocatalyst)

การนำแกรฟีนควอนตัมดอทไปประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งเชิงแสงถือเป็นอีกหนึ่งการประยุกต์ใช้ที่น่าสนใจและยังไม่มีรายงานมากนักในปัจจุบัน โดยตัวเร่งเชิงแสงที่สำคัญในปัจจุบันที่มีรายงานอย่างแพร่หลายคือสารกึ่งตัวนำไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เนื่องจากมีความเสถียรเชิงความร้อนสูง ทนต่อการกัดกร่อนได้ดี มีราคาถูกและไม่เป็นพิษ อีกทั้งยังสามารถดูดกลืนแสงยูวีได้ดี ทำให้นิยมนำมาทำเป็นตัวเร่งเชิงแสงภายใต้แสงยูวี แต่ยังมีข้อจำกัดตรงที่ TiO_2 ดูดกลืนแสงได้ดีในช่วงยูวี

เท่านั้น ทำให้ไม่สามารถเป็นตัวเร่งเชิงแสงในช่วงวิสิเบิลได้ ดังนั้นการพัฒนาตัวเร่งเชิงแสงที่สามารถดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลจึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจเนื่องจากในแสงอาทิตย์มีแสงวิสิเบิลมากกว่าแสงยูวีและเนื่องจากแสงในช่วงวิสิเบิลมีพลังงานน้อยกว่าแสงในช่วงยูวี ทำให้การใช้แสงวิสิเบิลในการสลายสีย้อมมีความร้อนเกิดขึ้นน้อยกว่าการใช้แสงยูวีจึงไม่จำเป็นต้องใช้ระบบหล่อเย็น ซึ่งนำไปประยุกต์ใช้งานได้ง่ายและมีต้นทุนต่ำ และหนึ่งในสารกึ่งตัวนำที่มีรายงานว่าสามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งเชิงแสงภายใต้แสงวิสิเบิลได้ก็คือ แกรฟีนควอนตัมดอท (Li et al., 2013)

ในปี ค.ศ. 2016 Jiexin Fan และคณะ (Fan et al., 2016) ได้รายงานการสลายสีของเมทิลีนบลู (Methylene Blue) โดยใช้แกรฟีนควอนตัมดอทเป็นตัวเร่งเชิงแสงภายใต้การฉายแสง UV-Vis โดยแกรฟีนควอนตัมดอทที่ Jiexin รายงานมีทั้งหมดสามชนิดคือ แกรฟีนควอนตัมดอท (GQDs) แกรฟีนควอนตัมดอทที่ดัดแปลงหมู่ฟังก์ชันด้วยพอลิเอทิลีนอิมิน (GQDs-PEIs) และแกรฟีนควอนตัมดอทที่ดัดแปลงหมู่ฟังก์ชันด้วยพอลิเอทิลีนไกลคอล (GQDs-PEGs) โดยแกรฟีนควอนตัมดอททั้งสาม

ชนิดสามารถสลายสีของเมทิลีนบลูได้ภายใต้การฉายแสง UV-Vis ด้วยหลอด UV-Vis (A 300 W Xe lamp) โดยสามารถสลายสีของเมทิลีนบลูได้เกือบหมดภายในเวลา 4 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 16 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าแกรฟีนควอนตัมดอทสามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งเชิงแสงภายใต้การฉายแสง UV-Vis ได้อย่างมีประสิทธิภาพ นอกจากนี้ยังสามารถควบคุมอัตราการสลายตัวของสีของเมทิลีนบลูได้โดยการดัดแปลงหมู่ฟังก์ชันด้วยโมเลกุลพอลิเมอร์ที่แตกต่างกัน



รูปที่ 16 สเปกตรัมการดูดกลืนแสง UV-Vis ของสีของเมทิลีนบลูหลังจากการฉายแสง UV-Vis โดยใช้ (a) GQDs (b) GQDs-PEIs และ (c) GQDs-PEGs เป็นตัวเร่งเชิงแสงที่เวลาต่าง ๆ และ (d) กราฟเปรียบเทียบอัตราการสลายสีของเมทิลีนบลูของตัวเร่งทั้งสามชนิด (Fan et al., 2016)

4.6 ประยุกต์ใช้งานทางด้านพลังงาน (Energy-related applications)

การนำแกรฟีนควอนตัมดอทไปประยุกต์ใช้งานทางด้านพลังงานถือเป็นการประยุกต์ใช้งานที่น่าสนใจ เช่น การนำแกรฟีนควอนตัมดอทไปใส่ในอุปกรณ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ (optoelectronic devices) ซึ่งแบ่งออกเป็นสองกลุ่มใหญ่ ๆ คือ 1) อุปกรณ์ที่ทำหน้าที่เปลี่ยนแสงให้เป็นสัญญาณทางไฟฟ้า ได้แก่ เซลล์แสงอาทิตย์ (solar cell) และตัวตรวจจับแสง

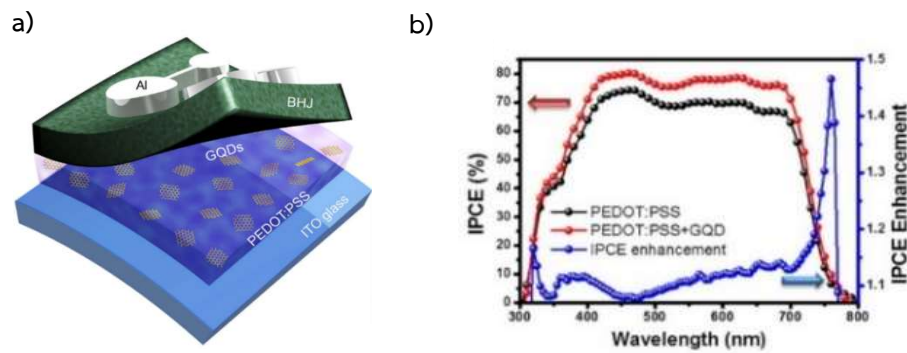
(photodetector) ชนิดต่าง ๆ เช่น โฟโตไดโอด (photodiode) และโฟโตทรานซิสเตอร์ (phototransistor) 2) อุปกรณ์ที่ทำหน้าที่เปลี่ยนสัญญาณทางไฟฟ้าให้เป็นแสง ได้แก่ สารกึ่งตัวนำ เช่น ไดโอดเปล่งแสง (light-emitting diode, LED)

เนื่องจากสมบัติเชิงแสงและเชิงไฟฟ้าของแกรฟีนควอนตัมดอทสามารถปรับเปลี่ยนได้ขึ้นอยู่กับหมู่ฟังก์ชันที่อยู่บนพื้นผิวของแกรฟีนควอนตัมดอท อีกทั้งสมบัติการกระจายตัว (dispersibility) ขึ้นอยู่กับความชอบน้ำ (hydrophilicity) และ

ความไม่ชอบน้ำ (hydrophobicity) ซึ่งควบคุมด้วยหมู่ฟังก์ชันที่ถูกเติม (functionalized) ซึ่งมีความสำคัญอย่างยิ่งเพราะช่วยให้แกรฟีนควอนตัมดอทสามารถรวมเข้ากับชั้นที่เป็นพอลิเมอร์ซึ่งเป็นองค์ประกอบภายในอุปกรณ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ได้เป็นอย่างดี

ในปี ค.ศ. 2015 Jung Kyu Kim และคณะ (Kim et al., 2015) ได้คิดค้นอุปกรณ์โฟโตวอลเทจิก (photovoltaic cell) หรือเซลล์แสงอาทิตย์โดยนำแกรฟีนควอนตัมดอทไปรวมเข้ากับชั้นที่เป็นพอลิเมอร์ดังแสดงในรูปที่ 17 และพบว่าแกรฟีนควอนตัมดอทที่ใส่เข้าไปนั้นช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการ

เปลี่ยนแปลงพลังงาน (power conversion efficiency, PCE) จากแสงเป็นสัญญาณไฟฟ้า เนื่องจากอะตอมออกซิเจนที่เป็นองค์ประกอบของหมู่ฟังก์ชันในแกรฟีนควอนตัมดอทสามารถกระจายตัวได้ดีในชั้นพอลิเมอร์ PEDOT:PSS ซึ่งช่วยปรับปรุงค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าลัดวงจรต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่โฟโตอิเล็กโทรด (short circuit current density, J_{sc}) ให้เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ ส่งผลให้ประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้า (Incident Photon to Charge Carrier Efficiency, IPCE) มีค่าสูงขึ้นด้วย ดังแสดงในรูปที่ 17



รูปที่ 17 (a) ภาพส่วนประกอบของอุปกรณ์โฟโตวอลเทจิก ประกอบไปด้วยโลหะอลูมิเนียม (Al) ชั้นบัลค์เฮเทอโรจังก์ชัน (Bulk heterojunctions, BHJ) แกรฟีนควอนตัมดอท (GQDs) ชั้น poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT: PSS) และชั้นกระจกอินเดียม ดีบุกออกไซด์ (ITO glass) และ (b) กราฟแสดงการเพิ่มขึ้นของประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้า (% IPCE) หลังจากเติมแกรฟีนควอนตัมดอท (Kim et al., 2015)

ด้วยคุณสมบัติที่น่าสนใจและขนาดที่เล็กของแกรฟีนควอนตัมดอท อีกทั้งยังมีความเป็นพิษต่ำต่อสิ่งมีชีวิต ทำให้แกรฟีนควอนตัมดอทสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลายสาขาทั้งทางด้านกายภาพและทางชีวภาพดังที่กล่าวมาข้างต้น

นอกจากนี้ยังมีนำไปประยุกต์ใช้ในงานอื่น ๆ ดังแสดงในตารางที่ 2 ด้วยเหตุนี้ทำให้แกรฟีนควอนตัมดอทนั้นเป็นหนึ่งในวัสดุนาโนที่ได้รับความสนใจและมีการศึกษา อย่างแพร่หลายในปัจจุบัน

ตารางที่ 2 ตัวอย่างการประยุกต์ใช้งานของแกรฟีนควอนตัมดอทในงานต่าง ๆ

การประยุกต์ใช้งาน	ชนิดของแกรฟีนควอนตัมดอท	วิธีที่ใช้ในการสังเคราะห์	อ้างอิง
ด้านการแพทย์			
ตัวขนส่งเปปไทด์ โกลซีน-โพรลีน-กลูตาเมต (GPE) ไปยังระบบประสาทส่วนกลาง	Graphene quantum dots (GQDs) conjugated neuroprotective peptide glycine-proline-glutamate (GQDG)	ไฮโดรเทอร์มอล	(Xiao et al., 2016)
ติดตามปริมาณของเอนไซม์อัลคาไลน์ฟอสฟาเตส (ALP) ในเซลล์สิ่งมีชีวิต	Boron-doped graphene quantum dots (BGQDs)	กระบวนการทางไฟฟ้าเคมี	(Chen et al., 2017)
ตัวขนส่งยา	Mesoporous silica nanoparticles capped with graphene quantum dots	ปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้กรด	(Gao et al., 2019)
ด้านพลังงาน			
ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเพื่อแยกสลายน้ำและเร่งปฏิกิริยารีดักชันของคาร์บอนไดออกไซด์	Graphene quantum dots (GQDs)	ปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้กรด	(Yan et al., 2018)
เซลล์แสงอาทิตย์ (solar cell)	Carboxyl edge-functionalized graphene quantum dot (COOH-GQD)	-	(Sharma and Jha., 2019)
ด้านเซนเซอร์			
เซนเซอร์ทางฟลูออเรสเซนซ์สำหรับตรวจวัดไอออนเหล็ก (Fe^{3+})	Graphene quantum dots (GQDs)	กระบวนการทางไฟฟ้าเคมี	(Ananthanarayanan et al., 2014)
เซนเซอร์ทางฟลูออเรสเซนซ์สำหรับตรวจวัดไอออนไอโอดีน (I^-) ในตัวอย่างผงนม	Nitrogen-doped graphene quantum dots (N-GQDs)	ไฮโดรเทอร์มอล	(Zhang et al., 2018)
เซนเซอร์ทางไฟฟ้าเคมีสำหรับตรวจวัดหาปริมาณยาเพนท็อกซิฟิลลีน (Pentoxifylline)	Au nanoclusters@graphene quantum dots (Au NCs@GQDs)	โฟโวลไตซิส	(Zhang et al., 2019)
ตรวจวัดปริมาณยาไอบูโพรเฟน (IBP) ในตัวอย่างยา ซีรัมในเลือดมนุษย์และในตัวอย่างน้ำเสีย	Nanocomposite from nitrogen-doped graphene quantum dots and gold nanoparticles (AuNPs@N-GQDs)	ไฮโดรเทอร์มอล	(Roushani and Shahdost-fard., 2019)

5. สรุป

บทความนี้ได้นำเสนอแกรฟีนควอนตัมดอทซึ่งเป็นหนึ่งในวัสดุนาโนที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในหมู่นักวิทยาศาสตร์ในปัจจุบัน โดยมุ่งเน้นการนำเสนอคุณสมบัติที่สำคัญ วิธีการสังเคราะห์ที่นิยมใช้ในปัจจุบันทั้งการสังเคราะห์จากใหญ่ไปเล็ก (top-down approaches) และจากเล็กไปใหญ่ (bottom-up approaches) และตัวอย่างการนำเอาแกรฟีนควอนตัมดอทไปประยุกต์ใช้งานด้านต่าง ๆ เช่น การถ่ายภาพทาง

ชีวภาพ ตัวขนส่งยา ตัวแยกดีเอ็นเอ เซนเซอร์ ตัวเร่งเชิงแสง และเซลล์แสงอาทิตย์ เป็นต้น ซึ่งสามารถพัฒนาเป็นอุปกรณ์ต่าง ๆ ที่ใช้งานได้จริงในอนาคตต่อไป

เอกสารอ้างอิง

Ahirwar, S., Mallick, S., and Bahadur, D. (2017). Electrochemical method to prepare graphene quantum dots and graphene oxide quantum dots. ACS Omega 2(11): 8343-8353.

- Ambrosi, A., Chua, C. K., Bonanni, A., and Pumera, M. (2014). Electrochemistry of graphene and related materials. *Chemical Reviews* 114(14): 7150–7188.
- Ananthanarayanan, A., Wang, X., Routh, P., Sana, B., Lim, S., Kim, D.-H., Chen, P. (2014). Facile Synthesis of Graphene Quantum Dots from 3D Graphene and their Application for Fe³⁺ Sensing. *Advanced Functional Materials* 24(20): 3021–3026.
- Cai, X., Lai, L., Shen, Z., and Lin, J. (2017). Graphene and graphene-based composites as Li-ion battery electrode materials and their application in full cells. *Journal of Materials Chemistry A* 5(30): 15423–15446.
- Chen, L., Yang, G., Wu, P., and Cai, C. (2017). Real-time fluorescence assay of alkaline phosphatase in living cells using boron-doped graphene quantum dots as fluorophores. *Biosensors and Bioelectronics* 96: 294–299.
- Chen, S., Liu, J. W., Chen, M. L., Chen, X. W., and Wang, J. H. (2012). Unusual emission transformation of graphene quantum dots induced by self-assembled aggregation. *Chemical Communications* 48(61): 7637–7639.
- Chua, C. K., Sofer, Z., Šimek, P., Jankovský, O., Klímová, K., Bakardjieva, S., Pumera, M. (2015). Synthesis of Strongly Fluorescent Graphene Quantum Dots by Cage-Opening Buckminsterfullerene. *ACS Nano* 9(3): 2548–2555.
- Ciesielski, A., Haar, S., Aliprandi, A., El Garah, M., Tregnago, G., Cotella, G. F., Samori, P. (2016). Modifying the Size of Ultrasound-Induced Liquid-Phase Exfoliated Graphene: From Nanosheets to Nanodots. *ACS Nano* 10(12): 10768–10777.
- Deng, J., Lu, Q., Li, H., Zhang, Y., and Yao, S. (2015). Large scale preparation of graphene quantum dots from graphite oxide in pure water via one-step electrochemical tailoring. *RSC Advances* 5(38): 29704–29707.
- Deng, Y., Zhao, D., Chen, X., Wang, F., Song, H., and Shen, D. (2013). Long lifetime pure organic phosphorescence based on water soluble carbon dots. *Chemical Communications* 49(51): 5751–5753.
- Dong, Y., Chen, C., Zheng, X., Gao, L., Cui, Z., Yang, H., Gao, C., Chi, Y. and Li, C. M. (2012). One-step and high yield simultaneous preparation of single- and multi-layer graphene quantum dots from CX-72 carbon black. *Journal of Materials Chemistry* 22(18): 8764–8766.
- Dong, Y., Shao, J., Chen, C., Li, H., Wang, R., Chi, Y., Lin, X. and Chen, G. (2012a). Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid. *Carbon* 50(12): 4738–4743.
- Eda, G., Lin, Y. Y., Mattevi, C., Yamaguchi, H., Chen, H. A., Chen, I. S., Chen, C. W. and Chhowalla, M. (2010). Blue photoluminescence from chemically derived graphene oxide. *Advanced Materials* 22(4): 505–509.
- Fan, J., Li, D., and Wang, X. (2016). Effect of modified graphene quantum dots on photocatalytic degradation property. *Diamond & Related Materials* 69: 81–85.
- Gao, Y., Zhong, S., Xu, L., He, S., Dou, Y., Zhao, S., Cui, X. (2019). Mesoporous silica nanoparticles capped with graphene quantum dots as multifunctional drug carriers for photo-thermal and redox-responsive release. *Microporous and Mesoporous Materials* 278: 130–137.
- Geim, A. K. (2009). Graphene: status and prospects. *Science* 324(5934): 1530–1534.
- Hong, G.-L., Zhao, H.-L., Deng, H.-H., Yang, H.-J., Peng, H.-P., Liu, Y.-H., and Chen, W. (2018). Fabrication of ultra-small monolayer graphene quantum dots by pyrolysis of trisodium citrate for fluorescent cell imaging. *International Journal of Nanomedicine* 13: 4807–4815.
- Hsu, P. C., Shih, Z. Y., Lee, C. H., and Chang, H. T. (2012). Synthesis and analytical applications of photoluminescent carbon nanodots. *Green Chemistry* 14(4): 917–920.
- Hu, Y., Hou, Y., Qu, L., Deng, L., Zhao, Y., Li, Y., and Shi, G. (2010). An electrochemical avenue to green-luminescent graphene quantum dots as potential electron-acceptors for photovoltaics. *Advanced Materials* 23(6): 776–780.
- Jia, X., Li, J., and Wang, E. (2012). One-pot green synthesis of optically pH-sensitive carbon dots with upconversion luminescence. *Nanoscale* 4(18): 5572–5575.
- Kashani, H. M., Madrakian, T., and Afkhami, A. (2017). Highly fluorescent nitrogen-doped graphene quantum dots as a green, economical and facile sensor for the determination of sunitinib in real samples. *New Journal of Chemistry* 41: 6875–6882.
- Kim, J. K., Kim, S. J., Park, M. J., Bae, S., Cho, S. P., Du, Q. G., Wang,

- D. H., Park, J. H. and Hong, B. H. (2015). Surface-engineered graphene quantum dots incorporated into polymer layers for high performance organic photovoltaics. *Scientific Reports* 5: 14276.
- Kim, S.-S., Choi, J.-Y., Kim, K., and Sohn, B.-H. (2012). Large area tunable arrays of graphene nanodots fabricated using diblock copolymer micelles. *Nanotechnology* 23(12): 125301.
- Lai, C. W., Hsiao, Y. H., Peng, Y. K., and Chou, P. T. (2012). Facile synthesis of highly emissive carbon dots from pyrolysis of glycerol; Gram scale production of carbon dots/mSiO₂ for cell imaging and drug release. *Journal of Materials Chemistry* 22(29): 14403–14409.
- Lee, J.-H., Loya, P. E., Lou, J., and Thomas, E. L. (2014). Dynamic mechanical behavior of multilayer graphene via supersonic projectile penetration. *Science* 346(6213): 1092–1096.
- Li, L. L., Ji, J., Fei, R., Wang, C. Z., Lu, Q., Zhang, J. R., Jiang, L. P. and Zhu, J. J. (2012). A facile microwave avenue to electrochemiluminescent two-color graphene quantum dots. *Advanced Functional Materials* 22(14): 2971–2979.
- Li, L., Wu, G., Yang, G., Peng, J., Zhao, J., and Zhu, J. J. (2013). Focusing on luminescent graphene quantum dots: Current status and future perspectives. *Nanoscale* 5(10): 4015–4039.
- Li, Q., Zhang, S., Dai, L., and Li, L. (2012). Nitrogen-doped colloidal graphene quantum dots and their size-dependent electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction. *Journal of the American Chemical Society* 134(46): 18932–18935.
- Li, R., Wang, X., Li, Z., Zhu, H., and Liu, J. (2018). Folic acid-functionalized graphene quantum dots with tunable fluorescence emission for cancer cell imaging and optical detection of Hg²⁺. *New Journal of Chemistry* 42(6): 4352–4360.
- Li, W., Li, M., Liu, Y., Pan, D., Li, Z., Wang, L., and Wu, M. (2018). Three minute ultrarapid microwave-assisted synthesis of bright fluorescent graphene quantum dots for live cell staining and white LEDs. *ACS Applied Nano Materials* 1(4): 1623–1630.
- Liu, J. H., Li, R. S., Yuan, B., Wang, J., Li, Y. F., and Huang, C. Z. (2018). Mitochondria-targeting single-layered graphene quantum dots with dual recognition sites for ATP imaging in living cells. *Nanoscale* 10(36): 17402–17408.
- Liu, R., Wu, D., Feng, X., and Müllen, K. (2011). Bottom-up fabrication of photoluminescent graphene quantum dots with uniform morphology. *Journal of the American Chemical Society* 133(39): 15221–15223.
- Lu, J., Yang, J., Wang, J., Lim, A., Wang, S., and Loh, K. P. (2009). One-pot synthesis of fluorescent carbon nanoribbons, nanoparticles, and graphene by the exfoliation of graphite in ionic liquids. *ACS Nano* 3(8): 2367–2375.
- Lu, J., Yeo, P. S. E., Gan, C. K., Wu, P., and Loh, K. P. (2011). Transforming C₆₀ molecules into graphene quantum dots. *Nature Nanotechnology* 6: 247.
- Mueller, M. L., Yan, X., McGuire, J. A., and Li, L. S. (2010). Triplet states and electronic relaxation in photoexcited graphene quantum dots. *Nano Letters* 10(7): 2679–2682.
- Nair, R. V., Thomas, R. T., Sankar, V., Muhammad, H., Dong, M., and Pillai, S. (2017). Rapid, acid-free synthesis of high-quality graphene quantum dots for aggregation induced sensing of metal ions and bioimaging. *ACS Omega* 2(11): 8051–8061.
- Nguyen, D. K., and Kim, T. (2018). Graphene quantum dots produced by exfoliation of intercalated graphite nanoparticles and their application for temperature sensors. *Applied Surface Science* 427: 1152–1157.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V. and Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* 306(5696): 666–669.
- Pan, D., Guo, L., Zhang, J., Xi, C., Xue, Q., Huang, H., Li, J., Zhang, Z., Yu, W., Chen, Z., Li, Z. and Wu, M. (2012). Cutting sp² clusters in graphene sheets into colloidal graphene quantum dots with strong green fluorescence. *Journal of Materials Chemistry* 22(8): 3314–3318.
- Pan, D., Zhang, J., Li, Z., and Wu, M. (2010). Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots. *Advanced Materials* 22(6): 734–738.
- Park, J., Heo, S., Park, K., Song, M. H., Kim, J.-Y., Kyung, G., Bien, F. (2017). Research on flexible display at Ulsan National Institute of Science and Technology. *Npj Flexible*

- Electronics 1(1): 9-21.
- Peng, J., Gao, W., Gupta, B. K., Liu, Z., Romero-Aburto, R., Ge, L., Ajayan, P. M. (2012). Graphene quantum dots derived from carbon fibers. *Nano Letters* 12(2): 844-849.
- Roushani, M., and Shahdost-fard, F. (2019). Applicability of AuNPs@N-GQDs nanocomposite in the modeling of the amplified electrochemical Ibuprofen aptasensing assay by monitoring of riboflavin. *Bioelectrochemistry* 126: 38-47.
- Sangam, S., Gupta, A., Shakeel, A., Bhattacharya, R., Sharma, A. K., Suhag, D., Mukherjee, M. (2018). Sustainable synthesis of single crystalline sulphur-doped graphene quantum dots for bioimaging and beyond. *Green Chemistry* 20(18): 4245-4259.
- Shang, W., Zhang, X., Zhang, M., Fan, Z., Sun, Y., Han, M., and Fan, L. (2014). The uptake mechanism and biocompatibility of graphene quantum dots with human neural stem cells. *Nanoscale* 6(11): 5799-5806.
- Sharma, V., and Jha, P. K. (2019). Enhancement in power conversion efficiency of edge-functionalized graphene quantum dot through adatoms for solar cell applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 200: 109908-109915.
- Shen, J., Zhu, Y., Chen, C., Yang, X., and Li, C. (2011). Facile preparation and upconversion luminescence of graphene quantum dots. *Chemical Communications* 47(9): 2580-2582.
- Shinde, D. B., and Pillai, V. K. (2012). Electrochemical preparation of luminescent graphene quantum dots from multiwalled carbon nanotubes. *Chemistry - A European Journal* 18(39): 12522-12528.
- Shinde, D. B., and Pillai, V. K. (2013). Electrochemical resolution of multiple redox events for graphene quantum Dots. *Angewandte Chemie - International Edition* 52(9): 2482-2485.
- Sun, H., Ji, H., Ju, E., Guan, Y., Ren, J., and Qu, X. (2015). Synthesis of Fluorinated and Nonfluorinated Graphene Quantum Dots through a New Top-Down Strategy for Long-Time Cellular Imaging. *Chemistry - A European Journal* 21(9): 3791-3797.
- Sun, L., Li, S., Ding, W., Yao, Y., Yang, X., and Yao, C. (2017). Fluorescence detection of cholesterol using a nitrogen-doped graphene quantum dot/chromium picolinate complex-based sensor. *Journal of Materials Chemistry B* 5: 9006-9014.
- Tam, T. Van, and Choi, W. M. (2018). One-pot synthesis of highly fluorescent amino-functionalized graphene quantum dots for effective detection of copper ions. *Current Applied Physics* 18(11): 1255-1260.
- Tang, D., Liu, J., Yan, X., and Kang, L. (2016). Graphene oxide derived graphene quantum dots with different photoluminescence properties and peroxidase-like catalytic activity. *RSC Advances* 6(56): 50609-50617.
- Tang, L., Ji, R., Cao, X., Lin, J., Jiang, H., Li, X., Lau, S. P. (2012). Deep ultraviolet photoluminescence of water-soluble self-passivated graphene quantum dots. *ACS Nano* 6(6): 5102-5110.
- Tetsuka, H., Asahi, R., Nagoya, A., Okamoto, K., and Tajima, I. (2012). Optically tunable amino-functionalized graphene quantum dots. *Advanced Materials* 24(39): 5333-5338.
- Tian, P., Tang, L., Teng, K. S., and Lau, S. P. (2018). Graphene quantum dots from chemistry to applications. *Materials Today Chemistry* 10: 221-258.
- Tian, R., Zhong, S., Wu, J., Jiang, W., Shen, Y., Jiang, W., and Wang, T. (2016). Solvothermal method to prepare graphene quantum dots by hydrogen peroxide. *Optical Materials* 60: 204-208.
- Xiao, S., Zhou, D., Luan, P., Gu, B., Feng, L., Fan, S., Liu, J. (2016). Graphene quantum dots conjugated neuroprotective peptide improve learning and memory capability. *Biomaterials* 106: 98-110.
- Xu, S., Li, F., Su, B., Hu, M. Z., Gao, X., and Gao, C. (2019). Novel graphene quantum dots (GQDs)-incorporated thin film composite (TFC) membranes for forward osmosis (FO) desalination. *Desalination* 451: 219-230.
- Yan, X., Cui, X., and Li, L. (2010). Synthesis of large, stable colloidal graphene quantum dots with tunable size. *Journal of the American Chemical Society* 132(17): 5944-5945.
- Yan, Y., Chen, J., Li, N., Tian, J., Li, K., Jiang, J., Chen, P. (2018). Systematic Bandgap Engineering of Graphene Quantum Dots and Applications for Photocatalytic Water Splitting and CO₂ Reduction. *ACS Nano* 12(4): 3523-3532.
- Yang, F., Zhao, M., Zheng, B., Xiao, D., Wu, L., and Guo, Y. (2012). Influence of pH on the fluorescence properties of

- graphene quantum dots using ozonation pre-oxide hydrothermal synthesis. *Journal of Materials Chemistry* 22(48): 25471–25479.
- Zhang, B., He, Y., and Fan, Z. (2018). Nitrogen-doped graphene quantum dots as highly sensitive and selective fluorescence sensor detection of iodide ions in milk powder. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 367: 452–457.
- Zhang, M., Bai, L., Shang, W., Xie, W., Ma, H., Fu, Y., Yang, S. (2012). Facile synthesis of water-soluble, highly fluorescent graphene quantum dots as a robust biological label for stem cells. *Journal of Materials Chemistry* 22(15): 7461–7467.
- Zhang, X.-L., Li, X., Li, X.-T., Gao, Y., Feng, F., and Yang, G.-J. (2019). Electrochemiluminescence sensor for pentoxifylline detection using Au nanoclusters@graphene quantum dots as an amplified electrochemiluminescence luminophore. *Sensors and Actuators B: Chemical* 282: 927–935.
- Zhang, Y.-P., Ma, J.-M., Yang, Y.-S., Ru, J.-X., Liu, X.-Y., Ma, Y., and Guo, H.-C. (2019). Synthesis of nitrogen-doped graphene quantum dots (N-GQDs) from marigold for detection of Fe^{3+} ion and bioimaging. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 217: 60–67.
- Zheng, X. T., Ananthanarayanan, A., Luo, K. Q., and Chen, P. (2015). Glowing graphene quantum dots and carbon dots : properties, syntheses, and biological applications. *Small* 11(14): 1620–1636.
- Zhou, X., Zhang, Y., Wang, C., Wu, X., Yang, Y., Zheng, B., Zhang, J. (2012). Photo-fenton reaction of graphene oxide : A new strategy to prepare graphene quantum dots for DNA cleavage. *ACS Nano* 6(8): 6592–6599.
- Zhu, S., Zhang, J., Liu, X., Li, B., Wang, X., Tang, S., ... Yang, B. (2012). Graphene quantum dots with controllable surface oxidation, tunable fluorescence and up-conversion emission. *RSC Advances* 2(7): 2717–2720.
- Zhu, S., Zhang, J., Qiao, C., Tang, S., Li, Y., Yuan, W., Yang, B. (2011). Strongly green-photoluminescent graphene quantum dots for bioimaging applications. *Chemical Communications* 47(24): 6858–6860.
- Zhu, Y., Li, C., Shen, J., Yang, X., and Jing, Y. (2010). Ultrasound-triggered smart drug release from multifunctional core-shell capsules one-step fabricated by coaxial electrospray method. *Langmuir* 27(3): 1175–1180.
- Zhuo, S., Shao, M., and Lee, S. T. (2012). Upconversion and downconversion fluorescent graphene quantum dots: Ultrasonic preparation and photocatalysis. *ACS Nano* 6(2): 1059–1064.

