

การพัฒนาวัสดุนาโนของสารกึ่งตัวนำในเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสงสำหรับการตรวจวัดไอออนทองแดง

Development of Semiconductor Nanomaterials in Photoelectrochemical Sensor for Detection of
Copper(II) Ion



ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2558

เรื่อง การพัฒนาวัสดุนาโนของสารกึ่งตัวนำในเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสงสำหรับการตรวจวัดไอออนทองแดง

โดย นายชนวีร์ มณีปนต์

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา

ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ

..... ประจักษ์ วรรณกิจ ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. บุษยรัตน์ ธรรมพัฒน์กิจ)

..... นำพล อินสิน อาจารย์ที่ปรึกษา

(อาจารย์ ดร. นำพล อินสิน)

..... เจนจิรา ปานชมพู กรรมการ

(อาจารย์ ดร. เจนจิรา ปานชมพู)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

.....

(รองศาสตราจารย์ ดร. วุฒิชัย พาราสุข)

หัวหน้าภาควิชาเคมี

วัน เดือน พ.ศ.

คุณภาพของการเขียนรายงานเล่มนี้อยู่ในระดับ ดีมาก ดี พอใช้

ชื่อโครงการ การพัฒนาวัสดุนาโนของสารกึ่งตัวนำในเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสงสำหรับ
การตรวจวัดไอออนทองแดง

ชื่อนิสิตในโครงการ นายชนวีร์ มณีปนต์ เลขประจำตัว 5533067423

ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา อาจารย์ ดร. นำพล อินสิน

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2558

บทคัดย่อ

เซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสงเป็นหนึ่งในเซ็นเซอร์ที่มีประสิทธิภาพสำหรับการตรวจวัดปริมาณไอออนทองแดง (Cu(II)) อย่างไรก็ตาม ชนิดวัสดุนาโนของสารกึ่งตัวนำในเซ็นเซอร์นี้ที่ใช้ในงานวิจัยก่อนหน้านี้ยังคงใช้เพียงแค่วอนต์มดอทชนิดแคดเมียมซัลไฟด์และแคดเมียมเทลลูไรด์ และจากวอนต์มดอทชนิดแคดเมียมซีสไนด์เป็นวอนต์มดอทที่มีความเสถียรและประสิทธิภาพการเปล่งแสงสูงกว่าวอนต์มดอทชนิดแคดเมียมซัลไฟด์และแคดเมียมเทลลูไรด์ที่ใช้ในงานวิจัยก่อนหน้านี้ ดังนั้น ผู้วิจัยจึงสนใจที่จะพัฒนาประสิทธิภาพเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสงสำหรับการตรวจวัดไอออนทองแดง โดยใช้ชนิดวัสดุนาโนของสารกึ่งตัวนำเป็นวอนต์มดอทชนิดแคดเมียมซีสไนด์ ทั้งนี้ยังศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซ็นเซอร์ อันได้แก่ ศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับขั้วไฟฟ้าใช้งาน ความเข้มและสีแสงที่ให้กับขั้วไฟฟ้าใช้งาน ชนิดและความเข้มข้นของวอนต์มดอท โดยพบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมที่จะให้กับขั้วไฟฟ้าใช้งานมีค่าเท่ากับ -0.75 โวลต์ และเมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าใช้งานที่เตรียมจากการนำแกนกลางวอนต์มดอทสีเหลืองที่สังเคราะห์โดยไม่ใช่ trioctylphosphine ที่มีความเข้มข้น 10 เท่ามาตรึงบนแผ่นกระจกอินเดียมทินออกไซด์ด้วยวิธีการจุ่ม จะให้ค่า relative photocurrent สูงสุด เมื่อกระตุ้นด้วยแสงสีม่วง ที่มีความเข้มแสง 5947 lux และสำหรับการศึกษาประสิทธิภาพในการตรวจวัดไอออนทองแดง (Cu(II)) ด้วยเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสงที่เตรียมขึ้นมาในงานวิจัยนี้ พบว่ามีช่วงการตรวจวัดเป็นเส้นตรงในช่วง 1×10^{-7} ถึง 4×10^{-6} โมลาร์ และมีค่าขีดจำกัดของการตรวจวัดเท่ากับ 1.05×10^{-9} โมลาร์

คำสำคัญ: เซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสง, วอนต์มดอท

Title Development of Semiconductor Nanomaterials in Photoelectrochemical
Sensor for Detection of Copper(II) Ion

Student name Mr. Chonnavee Manipuntee ID 55330674823

Advisor name Dr. Numpon Insin

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic Year 2015



Abstract

Photoelectrochemical sensor (PEC sensor) is an efficient sensor for detection of copper (II) ion. However, only cadmium sulfide and cadmium telluride quantum dots were used as semiconductor nanomaterials in previous studies. Since cadmium selenide quantum dots have more stability and quantum yield than the quantum dots in previous studies, in this work cadmium selenide quantum dots were used in order to improve the performance of PEC sensor for copper (II) ion detection. In addition, factors including potential applied to working electrode, intensity and color of excitation light, and types and concentration of quantum dots were studied to optimize performance of PEC sensor for copper (II) ion detection. The sensor has maximum relative photocurrent intensity when potential of -0.75 volt was applied to working electrode, yellow core quantum dots synthesized without trioctylphosphine at 10-fold concentration to deposit on indium tin oxide glass slide by dip method were used, and violet light at intensity 5947 lux was illuminated onto working electrode. For studying performance of this sensor for copper (II) ion detection, the measured photocurrent depends on copper (II) ion concentration with a linear range from 0.1 to 4.0 μM with a detection limit of 1.05 nM.

Keywords: Photoelectrochemical sensor, Quantum dot

กิตติกรรมประกาศ

ในการทำโครงการวิจัยนี้ผู้จัดทำขอขอบคุณอาจารย์ ดร.นำพล อินสิน อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการที่ได้กรุณาให้ความช่วยเหลือให้คำปรึกษา ถ่ายทอดประสบการณ์ต่างๆ รวมทั้งให้ความอนุเคราะห์สถานที่ห้องปฏิบัติการ พร้อมทั้งเครื่องมือและสารเคมีในการทำวิจัยจนสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบคุณศาสตราจารย์ ดร.ธวัชชัย ต้นขูลานี ที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่องมือที่สำคัญสำหรับงานวิจัยนี้

ขอขอบคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.บุษยรัตน์ ธรรมพัฒน์กิจ และอาจารย์ ดร.เจนจิรา ปานชมพู ที่กรุณาสละเวลาอันมีค่าให้เกียรติเป็นกรรมการในโครงการวิจัยครั้งนี้ ตลอดจนกรุณาให้คำแนะนำและตรวจสอบการแก้ไขรายงานฉบับนี้ให้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วัลภา เอื้องไมตรีภิมย์ อาจารย์ผู้ประสานงานในรายวิชา Senior Project 2302499 ที่คอยดูแลและให้คำปรึกษาในรายวิชานี้

ขอขอบคุณโครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ของฝ่ายวิชาการจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยและภาควิชาเคมีที่ได้ให้ความสนับสนุนและทุนอุดหนุนในโครงการวิจัยนี้

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณความช่วยเหลือจากเพื่อนในภาควิชาเคมีทุกคน รวมไปถึงพี่น้องนิสิตปริญญาโทและปริญญาเอกในกลุ่มวิจัยที่ได้ให้ความรู้เกี่ยวกับเทคนิคต่างๆ ในการใช้และดูแลรักษาเครื่องมือ รวมไปถึงคำปรึกษาและคำแนะนำต่าง ๆ งานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญตารางประกอบ	ช
สารบัญรูปประกอบ	ฉ
สารบัญภาคผนวก	ญ
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจในการนำเสนอโครงการ	1
1.2 ทฤษฎีที่สำคัญ	1
1.2.1 ควอนตัมดอท (Quantum dots)	2
1.2.2 วิธีการสังเคราะห์ควอนตัมดอท	5
1.2.3 การเปล่งแสงของสารกึ่งตัวนำ	7
1.2.4 ทองแดง (copper)	8
1.2.5 เซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสง (Photoelectrochemical sensor)	9
1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	11
1.4 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	14
บทที่ 2 วิธีการทดลอง	
2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์	15
2.2 สารเคมี	16
2.3 วิธีการทดลอง	17
2.3.1 การสังเคราะห์แกนกลางควอนตัมดอทสี่เหลี่ยมแบบใช้ trioctylphosphine	17
2.3.2 การสังเคราะห์แกนกลางควอนตัมดอทสี่เหลี่ยมแบบใช้ trioctylphosphine	20
2.3.3 การสังเคราะห์แกนกลางควอนตัมดอทสี่เหลี่ยมแบบไม่ใช้ trioctylphosphine	20

2.3.4 การสังเคราะห์แก๊สกลางควอนตัมดอทสีเหลืองแบบไม่ใช้ trioctylphosphine	21
2.3.5 การสังเคราะห์เปลือกหุ้มแก๊สกลาง	22
2.3.6 การดัดแปลงขั้วไฟฟ้าใช้งาน	24
2.3.7 การศึกษาการทำงานของเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสง	24
2.3.8 การศึกษาประสิทธิภาพในการตรวจวัดปริมาณไอออนทองแดง	26

บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

3.1 การสังเคราะห์ควอนตัมดอท	27
3.2 การดัดแปลงขั้วไฟฟ้าใช้งาน	33
3.3 การศึกษาการทำงานของเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสง	34
3.4 การศึกษาประสิทธิภาพในการตรวจวัดปริมาณไอออนทองแดง	39

บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง

4.1 สรุปผลการทดลอง	43
4.2 การพัฒนางานวิจัยในอนาคต	44

เอกสารอ้างอิง	45
ภาคผนวก ก	49
ภาคผนวก ข	54
ภาคผนวก ค	59
ประวัติผู้ทำวิจัย	60

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตารางประกอบ

ตารางที่	หน้า	
3.1	ชื่อย่อและค่าความยาวคลื่นของจุดยอดของฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัมของควอนตัมดอทแต่ละชนิด	29
3.2	ค่าประสิทธิภาพการเปล่งแสงของควอนตัมดอทแต่ละชนิด	30
3.3	ค่า relative photocurrent ที่ปรับเปลี่ยนตามสีแสงที่ใช้กระตุ้น ชนิดและความเข้มข้นของควอนตัมดอทที่ใช้ตรึงบนแผ่น ITO	37



สารบัญญรูปประกอบ

รูปที่		หน้า
1.1	ช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่มีค่าเปลี่ยนแปลงไปตามขนาดของควอนตัมดอท	2
1.2	ลักษณะและโครงสร้างของควอนตัมดอท	3
1.3	ชนิดของโครงสร้างแกนกลาง-เปลือกหุ้ม	3
1.4	แบบจำลองแลมเมอร์แสดงกลไกการเกิดอนุภาค	6
1.5	แผนภาพจาลอนสกีแสดงกลไกการเปล่งแสงฟลูออเรสเซนซ์ของควอนตัมดอท	7
1.6	องค์ประกอบของเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสง	10
1.7	กลไกการทำงานของเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสง	11
1.8	กลไกการทำงานของเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสงของ Wang และคณะ	12
1.9	กลไกการทำงานของเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสงของ Wang และคณะ	13
2.1	การตั้งอุปกรณ์สำหรับสังเคราะห์แกนกลางควอนตัมดอท	18
2.2	การติดตั้งอุปกรณ์เพื่อสร้างเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสง	25
3.1	กระบวนการ trap assisted recombination	30
3.2	กลไกการเพิ่มค่าประสิทธิภาพการเปล่งแสงของเปลือกหุ้มซิงค์ซัลไฟด์	31
3.3	ภาพถ่ายควอนตัมดอททั้ง 8 ชนิด ก่อนและหลังฉายแสงยูวีที่ความยาวคลื่น 395 นาโนเมตร	33
3.4	กลไกการเกิด photocurrent ของเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสง	34
3.5	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสที่วัดได้กับค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับขั้วไฟฟ้าใช้งาน	35
3.6	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง photocurrent และ relative photocurrent กับค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับขั้วไฟฟ้าใช้งาน	36
3.7	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง relative photocurrent กับความเข้มของแสงกระตุ้น	38
3.8	กลไกการทำงานของเซ็นเซอร์เมื่อมีไอออนทองแดงปรากฏอยู่ในสารละลายที่ทำการตรวจวัด	39
3.9	การลดลงของ relative photocurrent เมื่อไอออนทองแดง (Cu(II)) ในระบบมีค่าเพิ่มขึ้น	40
3.10	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง relative photocurrent กับ $-\log[\text{Cu(II)}]$	40
3.11	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง relative photocurrent ที่ลดลงกับ $\log[\text{Cu(II)}]$	41
3.12	กราฟแสดง normalized relative photocurrent ของไอออนโลหะชนิดต่างๆ	42

สารบัญภาคผนวก

ภาคผนวก ก	หน้า
รูปที่ 1 ยูวี-วิสิเบิลและฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัมของ Rhodamine 6G	49
รูปที่ 2 ยูวี-วิสิเบิลและฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัมของควอนตัมดอท CG	49
รูปที่ 3 ยูวี-วิสิเบิลและฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัมของควอนตัมดอท SG	50
รูปที่ 4 ยูวี-วิสิเบิลและฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัมของควอนตัมดอท CGNT	50
รูปที่ 5 ยูวี-วิสิเบิลและฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัมของควอนตัมดอท SGNT	51
รูปที่ 6 ยูวี-วิสิเบิลและฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัมของควอนตัมดอท CY	51
รูปที่ 7 ยูวี-วิสิเบิลและฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัมของควอนตัมดอท SY	52
รูปที่ 8 ยูวี-วิสิเบิลและฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัมของควอนตัมดอท CYNT	52
รูปที่ 9 ยูวี-วิสิเบิลและฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัมของควอนตัมดอท SYNT	53
ภาคผนวก ข	หน้า
รูปที่ 1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟฟลูออเรสเซนซ์กับค่า absorbance ที่ความยาวคลื่น 480 นาโนเมตรของ Rhodamine 6G ที่ความเข้มข้นต่างๆ	54
รูปที่ 2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟฟลูออเรสเซนซ์กับค่า absorbance ที่ความยาวคลื่น 480 นาโนเมตรของควอนตัมดอท CG ที่ความเข้มข้นต่างๆ	54
รูปที่ 3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟฟลูออเรสเซนซ์กับค่า absorbance ที่ความยาวคลื่น 480 นาโนเมตรของควอนตัมดอท SG ที่ความเข้มข้นต่างๆ	55
รูปที่ 4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟฟลูออเรสเซนซ์กับค่า absorbance ที่ความยาวคลื่น 480 นาโนเมตรของควอนตัมดอท CGNT ที่ความเข้มข้นต่างๆ	55
รูปที่ 5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟฟลูออเรสเซนซ์กับค่า absorbance ที่ความยาวคลื่น 480 นาโนเมตรของควอนตัมดอท SGNT ที่ความเข้มข้นต่างๆ	56
รูปที่ 6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟฟลูออเรสเซนซ์กับค่า absorbance ที่ความยาวคลื่น 480 นาโนเมตรของควอนตัมดอท CY ที่ความเข้มข้นต่างๆ	56

รูปที่ 7	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟฟลูออเรสเซนซ์กับค่า absorbance ที่ความยาวคลื่น 480 นาโนเมตรของควอนตัมดอท SY ที่ความเข้มข้นต่างๆ	57
รูปที่ 8	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟฟลูออเรสเซนซ์กับค่า absorbance ที่ความยาวคลื่น 480 นาโนเมตรของควอนตัมดอท CYNT ที่ความเข้มข้นต่างๆ	57
รูปที่ 9	ยูกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟฟลูออเรสเซนซ์กับค่า absorbance ที่ความยาวคลื่น 480 นาโนเมตรของควอนตัมดอท SYNT ที่ความเข้มข้นต่างๆ	58
รูปที่ 10	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟฟลูออเรสเซนซ์กับค่า absorbance ที่ความยาวคลื่น 480 นาโนเมตรของ Rhodamine 6G ที่ความเข้มข้นต่างๆ สำหรับใช้ในการคำนวณหาค่าประสิทธิภาพการเปล่งแสงของควอนตัมดอท CYNT	58

ภาคผนวก ค

หน้า

รูปที่ 1	กราฟแสดงค่ากระแสไฟฟ้าสัมพัทธ์เมื่อไม่ให้หรือให้แสงกระตุ้นแก่เซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสง	59
----------	--------------------------------------------------------------------------------------	----

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจในการนำเสนอโครงการ

ทองแดง เป็นธาตุที่มีชีวิตส่วนมากต้องการในปริมาณน้อย และใช้ในกระบวนการการถ่ายโอนอิเล็กตรอน การขนส่งออกซิเจน และการเร่งปฏิกิริยาด้วยเอนไซม์ ทองแดงที่พบในธรรมชาติมักพบในรูปไดวาเลนต์ (Cu(II)) เนื่องจากเป็นรูปไอออนที่มีความเสถียรในธรรมชาติ ทั้งนี้หากมนุษย์ได้รับไอออนทองแดงปริมาณมากเกินไป อาจส่งผลกระทบต่อระบบทางเดินอาหาร ตับ ไต รวมไปถึงภาวะอัมพาตของทองแดงอีกด้วย ทำให้การตรวจวัดไอออนทองแดงในอาหาร น้ำดื่ม และแหล่งน้ำจึงมีความสำคัญมาก

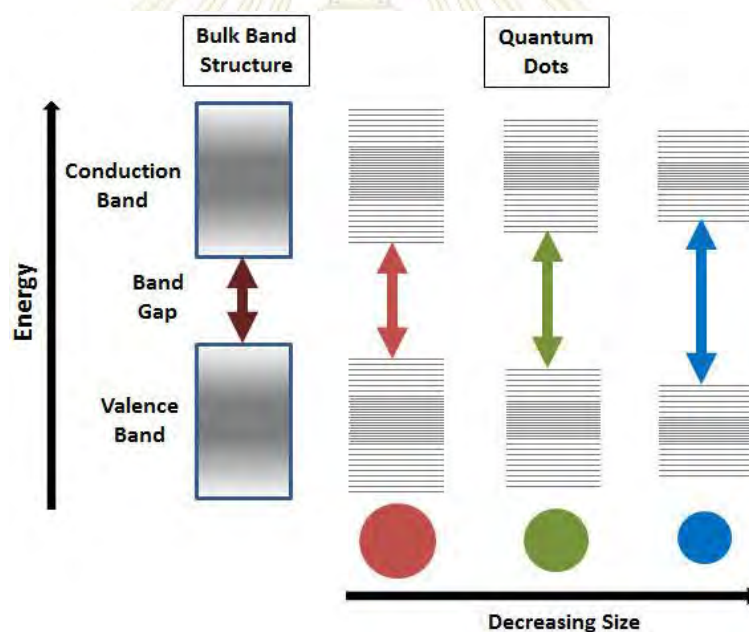
การตรวจวัดไอออนทองแดงมีหลายวิธี เช่น อะตอมมิคแอบซอร์บชันสเปกโทรสโกปี สเปกโทรโฟโตเมตรี ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี โวลแทมเมตรี เป็นต้น ปัจจุบันการใช้เซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสงเพื่อตรวจวัดไอออนทองแดง เป็นวิธีการตรวจวัดที่มีประสิทธิภาพวิธีหนึ่ง เนื่องจากสามารถใช้งานได้หลายภาวะ มีความเลือกจำเพาะสูง (selectivity) มีสภาพไวสูง (sensitivity) เครื่องมือมีราคาไม่แพง และสามารถควบคุมได้ง่าย

เซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสงที่ใช้วัสดุนาโนของสารกึ่งตัวนำ หรือควอนตัมดอท (Quantum Dots) เช่น แคดเมียมซัลไฟด์ ซิงค์ซัลไฟด์ เป็นสารตัวกลางระหว่างขั้วไฟฟ้าใช้งานกับสารละลายสามารถตรวจวัดสารได้หลายชนิด เช่น ออกซิเจน (1) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (2) เป็นต้น สำหรับการสร้างเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสงให้มีความเลือกจำเพาะต่อการตรวจวัดไอออนทองแดงนั้น จำเป็นต้องเลือกชนิดของวัสดุนาโนของสารกึ่งตัวนำที่เหมาะสม จึงได้มีการนำเสนอโครงการพัฒนาวัสดุนาโนของสารกึ่งตัวนำที่เหมาะสมสำหรับการสร้างเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสงสำหรับการตรวจวัดไอออนทองแดง

1.2 ทฤษฎีที่สำคัญ

1.2.1 ควอนตัมดอท (Quantum dots)

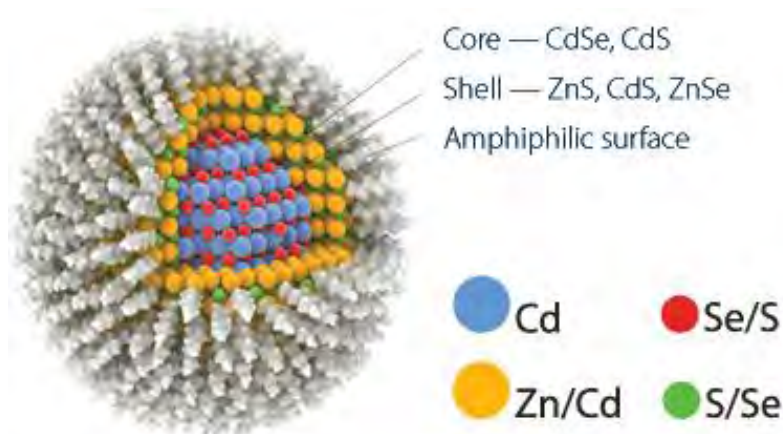
ควอนตัมดอท (Quantum dots) หรือผลึกนาโนของสารกึ่งตัวนำ โดยทั่วไปมีขนาดประมาณ 2-10 นาโนเมตร หรือ 10-50 อะตอม สำหรับสารกึ่งตัวนำ เช่น แคดเมียมซีลีไนด์ แคดเมียมซัลไฟด์ ซิงค์ซีลีไนด์ เป็นต้น เมื่อมีขนาดอนุภาคน้อยกว่าสองเท่าของรัศมีบอร์ของเอ็กซิตรอน (exciton Bohr radius) จะส่งผลให้เกิดการจำกัดทางควอนตัม (quantum confinement) ทำให้ผลต่างระหว่างแถบพลังงานของแถบเวเลนซ์ (valence band) และแถบการนำ (conduction band) หรือช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (energy band gap) มีค่าเพิ่มขึ้นตามขนาดของควอนตัมดอทที่ลดลง ดังแสดงในรูปที่ 1.1 ด้วยสมบัติดังกล่าวทำให้ควอนตัมดอทสามารถเปล่งแสงฟลูออเรสเซนซ์สีต่างๆ ได้ตามขนาดและชนิดของควอนตัมดอท (3)



รูปที่ 1.1 ช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่มีค่าเปลี่ยนแปลงไปตามขนาดของควอนตัมดอท (3)

จากความสามารถในการปรับสีของแสงที่เปล่งออกมาจากควอนตัมดอท ทำให้มีการนำควอนตัมดอทมาใช้ประโยชน์มากมาย อาทิ ไดโอดเปล่งแสง (light emitting diode) หลอดไฟได้จอโทรทัศน์ การพิมพ์ทางชีวภาพ (bioimaging) รวมไปถึงทำเครื่องมือสำหรับการตรวจวัดโลหะหนัก เช่น พรอท เป็นต้น

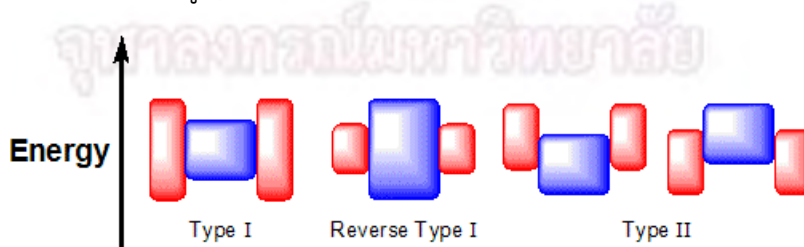
สำหรับโครงสร้างควอนตัมดอทประกอบด้วยองค์ประกอบ 3 ส่วน (ดังรูปที่ 1.2) ดังนี้



รูปที่ 1.2 ลักษณะและโครงสร้างของควอนตัมดอท (4)

1. แกนกลาง (core) เป็นส่วนของผลึกนาโนของสารกึ่งตัวนำ มีขนาดประมาณ 2-10 นาโนเมตรขึ้นกับชนิดของสารกึ่งตัวนำ ซึ่งแกนกลางควอนตัมดอทนี้จะเป็นตัวกำหนดสีของแสงฟลูออเรสเซนซ์ที่ควอนตัมดอทจะเปล่งออกมา โดยชนิดของสารกึ่งตัวนำจะเป็นตัวกำหนดช่วงของแสงฟลูออเรสเซนซ์ที่จะเปล่งออกมา ส่วนขนาดและรูปร่างของผลึกจะเป็นตัวกำหนดแสงที่เปล่งออกมาที่ความยาวคลื่นที่แน่นอน เช่น แกนกลางเป็นแคดเมียมซัลไฟด์ ควอนตัมดอทจะสามารถเปล่งแสงในช่วงสีเขียวถึงสีแดงได้ ซึ่งหากมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 6 นาโนเมตร ควอนตัมดอทจะเปล่งแสงที่ความยาวคลื่น 655 นาโนเมตร เป็นต้น

2. เปลือกหุ้ม (shell) เป็นส่วนชั้นที่ช่วยเพิ่มความเสถียรและประสิทธิภาพการเปล่งแสง (quantum yield) ให้กับควอนตัมดอท ซึ่งชนิดของวัสดุที่ใช้เป็นเปลือกหุ้มนั้น ขึ้นอยู่กับการออกแบบของควอนตัมดอทที่แบ่งเป็น 3 แบบ ตามชนิดของโครงสร้างแกนกลาง-เปลือกหุ้ม (core-shell structure) ดังแสดงในรูปที่ 1.3 ดังนี้



รูปที่ 1.3 ชนิดของโครงสร้างแกนกลาง-เปลือกหุ้ม (5)

2.1 ชนิดที่ 1 (type I) ชนิดของวัสดุที่ใช้เป็นเปลือกหุ้มนั้น จะมีช่องว่างระหว่างแถบพลังงานกว้างกว่าแกนกลาง เช่น ควอนตัมดอทที่มีแกนกลางเป็นแคดเมียมซีสไนด์ และมีเปลือกหุ้มเป็นซิงค์ซัลไฟด์ เป็นต้น การใช้เปลือกหุ้มที่มีช่องว่างระหว่างแถบพลังงานกว้างกว่า จะทำให้สามารถลดการเกิดกระบวนการ trap recombination ซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้ประสิทธิภาพการเปล่งแสงของแกนกลางลดลง

2.2 ชนิดที่ 1 แบบผันกลับ (reverse type I) ชนิดของวัสดุที่ใช้เป็นเปลือกหุ้มนั้น จะมีช่องว่างระหว่างแถบพลังงานแคบกว่าแกนกลาง เช่น ควอนตัมดอทที่มีแกนกลางเป็นแคดเมียมซัลไฟด์ และมีเปลือกหุ้มเป็นแคดเมียมซีสไนด์ ควอนตัมดอทชนิดนี้สามารถปรับความยาวคลื่นของแสงฟลูออเรสเซนซ์ที่เปล่งออกมาได้จากการปรับความหนาของเปลือกหุ้ม

2.3 ชนิดที่ 2 (type II) ชนิดของวัสดุที่ใช้เป็นเปลือกหุ้มนั้น อาจมีของระดับพลังงานของแถบเวเลนซ์และแถบการนำสูงหรือต่ำกว่าแกนกลาง เช่น ควอนตัมดอทที่มีแกนกลางเป็นแคดเมียมเทลลูไรด์ และมีเปลือกหุ้มเป็นแคดเมียมซีสไนด์ เป็นต้น ควอนตัมดอทชนิดนี้เกิดการเปล่งแสงฟลูออเรสเซนซ์ผ่านกระบวนการ recombination ระหว่างแถบของเปลือกหุ้มและแกนกลาง ทำให้ช่องว่างระหว่างแถบพลังงานแคบลงเมื่อเทียบกับแกนกลาง ทำให้สามารถเปล่งแสงฟลูออเรสเซนซ์ที่มีความยาวคลื่นมากกว่าแกนกลางได้

3. ผิวนเคลือบ (coating) หรือลิแกนด์ เป็นสารที่ทำให้ควอนตัมดอทสามารถคงสภาพมีขนาดนาโน และไม่เกิดการรวมตัว (aggregation) จนกลายเป็นสารกึ่งตัวนำขนาดใหญ่ นอกจากนี้ความสามารถในการละลายของควอนตัมดอทยังสามารถกำหนดได้จากชนิดของลิแกนด์ที่นำมาเคลือบบนผิวของควอนตัมดอท เช่น hexadecylamine ที่จะหันปลายอะตอมไนโตรเจนเข้าสู่ควอนตัมดอท และหันปลายอัลคิลออกสู่ตัวทำละลาย ทำให้ควอนตัมดอทสามารถกระจายตัวได้ดีในตัวทำละลายอินทรีย์ที่ไม่มีขั้ว หรือ 1,4-benzenedithiol ที่จะหันปลายซัลเฟอร์ข้างหนึ่งเข้าสู่ควอนตัมดอทและอีกข้างออกสู่ตัวทำละลาย ทำให้ควอนตัมดอทสามารถกระจายตัวได้ดีในตัวทำละลายที่มีขั้ว อาทิ น้ำ เป็นต้น

สำหรับงานวิจัยนี้ผู้วิจัยได้เลือกใช้ควอนตัมดอทชนิดที่ 1 ที่มีแกนกลางเป็นแคดเมียมซีสไนด์ และเปลือกหุ้มเป็นซิงค์ซัลไฟด์ เนื่องจากเป็นควอนตัมดอทที่สามารถปรับความยาวคลื่นของแสงฟลูออเรสเซนซ์ได้จากการปรับเปลี่ยนขนาดของแกนกลาง มีความเสถียรและประสิทธิภาพการเปล่งแสงสูง เมื่อเทียบกับควอนตัมดอทชนิดอื่น ซึ่งขึ้นอยู่กับวิธีการสังเคราะห์ที่จะกล่าวในหัวข้อถัดไป

1.2.2 วิธีการสังเคราะห์ควอนตัมดอท

วิธีการสังเคราะห์ควอนตัมดอทถือเป็นหนึ่งในปัจจัยสำคัญที่เป็นตัวกำหนดความเสถียร ประสิทธิภาพการเปล่งแสงและการกระจายของขนาดอนุภาค รวมไปถึงความยากง่ายและความสามารถในการทำซ้ำ ซึ่งในวิธีการสังเคราะห์แต่ละวิธีก็อาจจำเป็นต้องใช้สารที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยา หรืออาจต้องใช้อุณหภูมิที่สูง อาจก่อให้เกิดอันตรายได้ ดังนั้น งานวิจัยมากมายในปัจจุบันจึงมีการพัฒนาวิธีการสังเคราะห์ควอนตัมดอท เพื่อให้ได้วิธีการที่ง่าย ลดการใช้สารที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยา สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิต่ำ สามารถทำซ้ำได้ เพื่อให้ได้ควอนตัมดอทที่มีความเสถียรสูง มีประสิทธิภาพการเปล่งแสงสูง และมีการกระจายของขนาดอนุภาคแคบ (6)

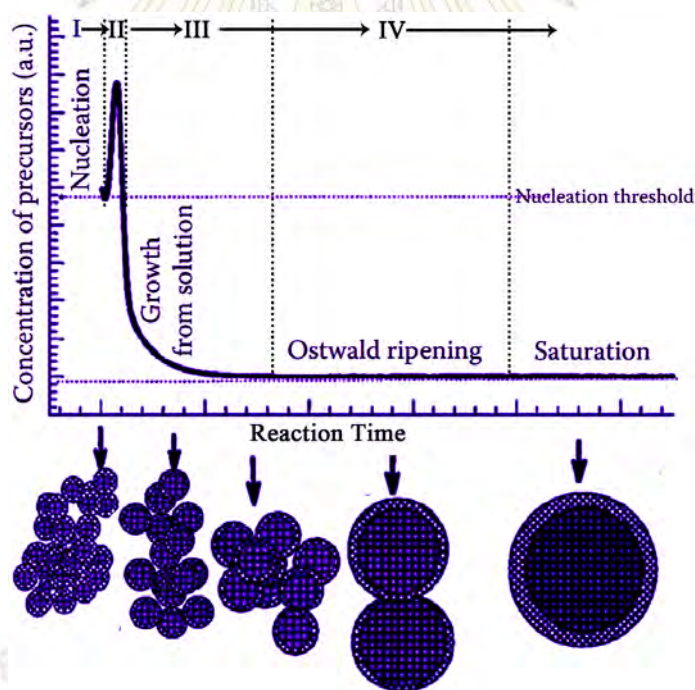
สำหรับวิธีการสังเคราะห์ควอนตัมดอทที่นิยมใช้ แบ่งออกเป็น 2 ชนิด ตามชนิดของตัวทำละลาย ดังนี้

1. การสังเคราะห์ในตัวทำละลายที่มีขี้ว หรือใช้กระบวนการทางเคมีแบบเปียก (wet chemical process) เป็นกระบวนการสังเคราะห์ที่ใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่ต่ำ เนื่องจากถูกจำกัดด้วยจุดเดือดของตัวทำละลาย ซึ่งส่วนใหญ่มักใช้น้ำเป็นตัวทำละลายและสังเคราะห์ที่อุณหภูมิห้อง จากการโตของผลึกที่อุณหภูมิต่ำส่งผลให้ผลึกมี defect สูง เป็นเหตุให้ควอนตัมที่สังเคราะห์ได้จากวิธีนี้มีประสิทธิภาพทางแสงที่ต่ำและมีการกระจายของขนาดอนุภาคกว้าง แต่การสังเคราะห์ควอนตัมดอทด้วยวิธีนี้ก็ยังคงถูกใช้และพัฒนาต่อมา เนื่องจากเป็นวิธีที่ง่ายและควอนตัมดอทที่ได้กระจายอยู่ในน้ำ ซึ่งสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ง่ายมากขึ้น

2. การสังเคราะห์ในตัวทำละลายที่ไม่มีขี้ว หรือใช้กระบวนการโซลโวเทอร์มอล (solvothermal process) เป็นกระบวนการสังเคราะห์ที่ใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่สูงเพื่อตกผลึกควอนตัมดอท โดยจะใช้ตัวทำละลายที่มีจุดเดือดสูง เช่น Trioctylphosphine oxide หรือ Hexadecylamine เป็นต้น ในยุคเริ่มแรกที่มีสังเคราะห์ควอนตัมดอทด้วยวิธีนี้ โดยใช้สารประกอบโลหะอินทรีย์ (organometallic compounds) เป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา เช่น ไดมethylแคดเมียม ไดเอทิลซิงค์ เป็นต้น ได้ควอนตัมดอทที่มีประสิทธิภาพทางแสงสูงถึงร้อยละ 50 (7) แต่เนื่องจากสารประกอบโลหะอินทรีย์มีความเป็นพิษสูง ว่องไวต่อปฏิกิริยา ติดไฟได้ มีราคาสูง และไม่เสถียรที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งเสี่ยงต่อการระเบิดได้ ทำให้ต่อมาได้มีการพัฒนาวิธีการสังเคราะห์ใหม่โดยไม่ใช้สารประกอบโลหะอินทรีย์ เช่น A. Z. Peng และ X. Peng (8) ได้สังเคราะห์แคดเมียมซัลไฟด์ควอนตัมดอท โดยละลาย CdO ใน Trioctylphosphine oxide ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และทำการฉีดสารละลายซัลไฟด์ไนต์ใน Trioctylphosphine oxide ที่อุณหภูมิเดียวกัน ซึ่งทำให้ได้ผลึก

ควอนตัมดอทที่มีประสิทธิภาพทางแสงสูงประมาณร้อยละ 20 เป็นต้น ด้วยเหตุนี้ วิธีการสังเคราะห์ควอนตัมดอทในตัวทำละลายไม่มีขี้ผึ้งจึงเป็นหนึ่งในวิธีที่นิยมและมีประสิทธิภาพสูง

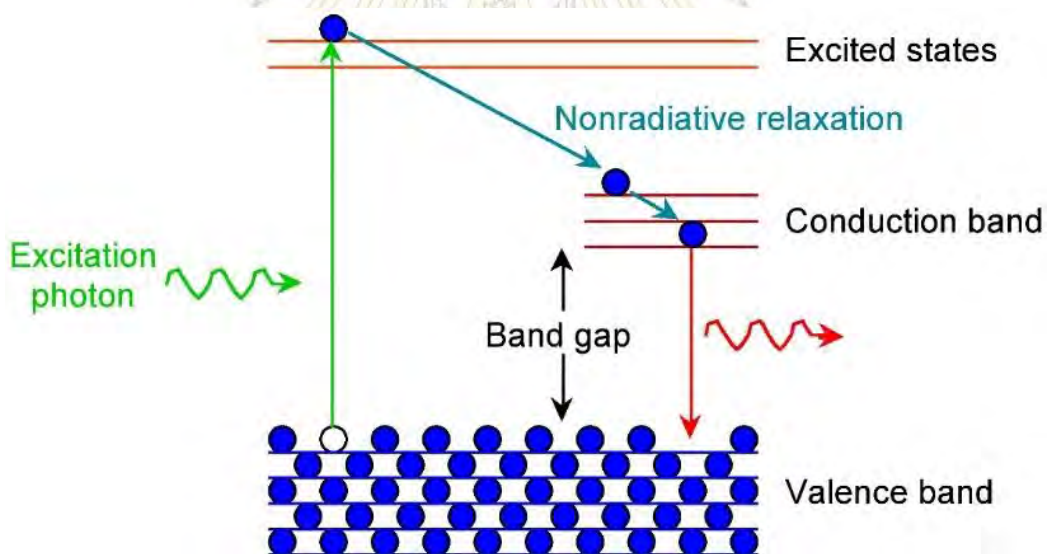
สำหรับการสังเคราะห์ควอนตัมดอทด้วยวิธีนี้ จำเป็นต้องใช้สารตั้งต้นที่ประกอบไปด้วยแคโทไอออน และแอนไอออนตามชนิดของควอนตัมดอท ตัวทำละลาย และลิแกนด์ ซึ่งในบางกรณีตัวทำละลายอาจทำหน้าที่เป็นลิแกนด์ด้วย เช่น Hexadecylamine เป็นต้น สำหรับกลไกการเกิดควอนตัมดอทสามารถอธิบายได้ด้วยแบบจำลองลาเมอร์ (La Mer model) ดังแสดงในรูปที่ 1.4 โดยเมื่อทำการฉีดสารตั้งต้นทั้งสองให้ทำปฏิกิริยากันที่อุณหภูมิสูง จะทำให้เกิดนิวเคลียสของผลึกขนาดเล็กอย่างรวดเร็ว จากนั้นจะค่อยๆ เกิดการโตของผลึก โดยจะมีลิแกนด์และอุณหภูมิควบคุมอัตราการโตของผลึก นอกจากนี้ลิแกนด์ยังทำหน้าที่ป้องกันไม่ให้ผลึกรวมตัวกัน (aggregation) และกำจัด defect บริเวณผิวของผลึกด้วย ทำให้ควอนตัมดอทที่ได้มีประสิทธิภาพทางแสงสูง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้การสังเคราะห์ควอนตัมดอทในตัวทำละลายที่ไม่มีขี้ผึ้ง



รูปที่ 1.4 แบบจำลองลาเมอร์แสดงกลไกการเกิดอนุภาค (9)

1.2.3 การเปล่งแสงของสารกึ่งตัวนำ

กลไกการเปล่งแสงฟลูออเรสเซนซ์ของควอนตัมดอท สามารถอธิบายได้จากแผนภาพจาบลอนสกี (Jablonski diagram) ดังแสดงในรูปที่ 1.5 เมื่อโมเลกุลควอนตัมดอทดูดกลืนรังสีจากการแผ่รังสี ทำให้อิเล็กตรอนในสถานะพื้นหรือแถบเวเลนซ์ถูกกระตุ้นขึ้นไปอยู่ในสถานะกระตุ้นซึ่งเป็นสถานะที่ไม่เสถียร โมเลกุลจะลดพลังงานเพื่อกลับสู่สถานะพื้น โดยรูปแบบการลดพลังงานมีทั้งแบบคายพลังงานในรูปรังสีและไม่ใช้รังสี สำหรับโมเลกุลที่ถูกกระตุ้น อิเล็กตรอนในสถานะกระตุ้นอาจคายพลังงานในรูปแบบที่ไม่ใช้รังสี เช่น การสั่น การชน เป็นต้น จนกระทั่งเมื่อมีระดับพลังงานอยู่ในขั้นต่ำสุดของแถบการนำ อิเล็กตรอนจะคายพลังงานในรูปแบบรังสี เพื่อให้อิเล็กตรอนกลับสู่แถบเวเลนซ์ เนื่องด้วยช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของควอนตัมดอทมีค่าผลต่างพลังงานอยู่ในช่วงยูวี-วิสิเบิล ทำให้รังสีที่คายออกมาเป็นแสงในช่วงยูวี-วิสิเบิล จึงเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า “การเปล่งแสงฟลูออเรสเซนซ์” โดยส่วนมากแสงฟลูออเรสเซนซ์ที่เปล่งออกมามีความยาวคลื่นมากกว่าแสงที่ดูดกลืนเข้าไป



รูปที่ 1.5 แผนภาพจาบลอนสกีแสดงกลไกการเปล่งแสงฟลูออเรสเซนซ์ของควอนตัมดอท (10)

1.2.4 ทองแดง (copper)

ทองแดง เป็นหนึ่งในธาตุส่วนน้อย (trace element) ที่มีความจำเป็นต่อสิ่งมีชีวิต ส่วนมากพบในรูปของไดวาเลนต์ (Cu(II)) ซึ่งเป็นรูปไอออนที่มีความเสถียรในธรรมชาติ สำหรับหน้าที่หลักของทองแดงในสิ่งมีชีวิตถูกใช้ใน 3 กระบวนการหลัก (11, 12) ซึ่งได้แก่

1. กระบวนการลำเลียงออกซิเจน สัตว์ในไฟลัม Mollusca และ Arthropoda มีการใช้ฮีโมไซยานินเป็นสารในการลำเลียงออกซิเจนเข้าสู่ร่างกาย โดยโครงสร้างของฮีโมไซยานินเป็น metalloprotein ที่มีศูนย์กลางเป็นไอออนทองแดง (I) ซึ่งสามารถจับกับออกซิเจนด้วยพันธะโคออดิเนตโคเวเลนต์แบบผันกลับได้

2. กระบวนการถ่ายโอนอิเล็กตรอน ในกระบวนการถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นภายในไมโทคอนเดรียเพื่อสังเคราะห์พลังงาน (ATP) จะมี cytochrome C oxidase ที่อยู่บนเมมเบรนของไมโทคอนเดรีย ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน ซึ่งอาศัยการทำงานร่วมกันของไอออนทองแดงและเหล็กในการเร่งปฏิกิริยาผ่านกระบวนการถ่ายโอนอิเล็กตรอน

3. กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยเอนไซม์ เนื่องด้วยทองแดงที่พบในร่างกายมักอยู่ในสมดุคของมอนอวาเลนต์ (Cu(I)) และไดวาเลนต์ (Cu(II)) ผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์ สำหรับเอนไซม์บางชนิดอาศัยความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของทองแดงในการเร่งปฏิกิริยา เช่น superoxide dismutase เป็นเอนไซม์ที่เร่งการสลายตัวของ superoxide ที่เป็นพิษสูงและเป็นอนุมูลอิสระ โดยจะเกิดปฏิกิริยาดังสมการ



หรือเกิดปฏิกิริยารวมดังนี้ $2\text{O}_2^- + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ เป็นต้น

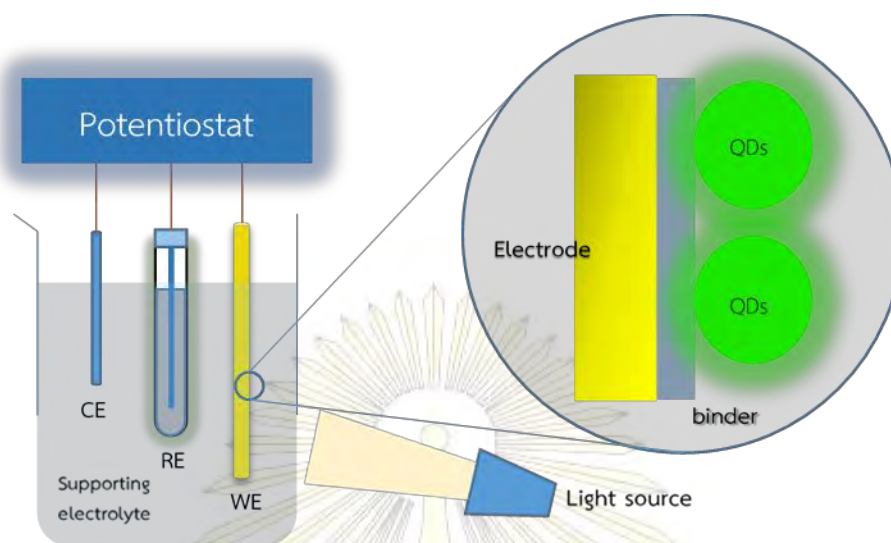
ทั้งนี้หากมนุษย์ได้รับปริมาณทองแดงที่มากเกินไปเข้าสู่ร่างกาย อาจส่งผลให้เกิดการยับยั้งการทำงานของเอนไซม์บางชนิด เช่น catalase (13) เป็นต้น และเนื่องด้วยความสามารถในการถ่ายโอนอิเล็กตรอน อาจก่อให้เกิดอนุมูลอิสระ (free radical) ที่สามารถสร้างความเสียหายต่อเซลล์ได้ด้วยเหตุนี้การได้รับปริมาณทองแดงที่มากเกินไปจึงส่งผลกระทบต่อภาวะธำรงดุลของทองแดง (copper homeostasis) ในร่างกายของมนุษย์ได้ ดังนั้น องค์การอนามัยโลก (World Health Organization) จึงมีการกำหนดให้มีปริมาณทองแดงในน้ำดื่มไม่เกิน 2 มิลลิกรัมต่อลิตร หรือ 30 ไมโครโมลาร์ (14) และได้รับปริมาณทองแดงเข้าสู่ร่างกายได้ไม่เกิน 1000 ไมโครกรัมต่อวัน (15) ด้วยเหตุนี้เองการตรวจวัดปริมาณทองแดงในอาหารและน้ำดื่มให้มีปริมาณไม่เกินค่ามาตรฐานจึงมีความสำคัญ

1.2.5 เซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสง (Photoelectrochemical sensor)

เซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสง เป็นหนึ่งในเครื่องมือที่มีประสิทธิภาพสำหรับการตรวจวัดโมเลกุลทางเคมีและชีวภาพ เซ็นเซอร์ชนิดนี้ทำการประยุกต์ดัดแปลงมาจากเทคนิคโวลแทมเมตรี โดยจะทำการตรึงควอนตัมดอทลงบนผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าใช้งาน (working electrode) ซึ่งควอนตัมดอทจะทำหน้าที่เป็นตัวกลางควบคุมการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างขั้วไฟฟ้าใช้งานกับสารที่จะวิเคราะห์ ซึ่งจะทำให้ได้เซ็นเซอร์สำหรับการตรวจวัดโมเลกุลต่างๆ ที่มีความเลือกจำเพาะสูง (selectivity) ความไวสูง (sensitivity) ควบคุมง่าย และมีราคาถูก (16)

สำหรับองค์ประกอบของเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสงประกอบไปด้วย

1. ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (working electrode, WE) อาทิ ขั้วทองคำ ขั้วอินเดียมทินออกไซด์ ซึ่งจะถูกล้อมด้วยสารเชื่อมระหว่างควอนตัมดอทและขั้วไฟฟ้า (binder) และตรึงด้วยควอนตัมดอท ซึ่งขั้วไฟฟ้าชนิดนี้เป็นส่วนที่สารที่ต้องการวิเคราะห์ จะเกิดปฏิกิริยาที่บริเวณผิวหน้าของขั้ว และถ่ายโอนอิเล็กตรอนให้กับควอนตัมดอท
2. ขั้วไฟฟ้าช่วย (auxiliary or counter electrode, CE) อาทิ ขั้วแพลทินัม เป็นขั้วไฟฟ้าที่จะเกิดปฏิกิริยาตรงข้าม (counter reaction) กับขั้วไฟฟ้าใช้งานเพื่อให้กระแสในระบบครบวงจร
3. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode, RE) อาทิ ขั้วซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ เป็นขั้วไฟฟ้าที่มีค่าศักย์ไฟฟ้าที่แน่นอน ซึ่งใช้เพื่อเทียบศักย์ไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้าใช้งาน
4. potentiostat เป็นเครื่องมือที่ควบคุมศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับขั้วไฟฟ้าใช้งาน และวัดปริมาณกระแสที่เกิดขึ้น
5. แหล่งกำเนิดแสง อาทิ หลอดยูวี หลอดไดโอดเปล่งแสง ทำหน้าที่กระตุ้นให้ควอนตัมดอทเกิดโฟโตอิเล็กตรอน ซึ่งความยาวคลื่นของแสงที่ใช้ขึ้นอยู่กับชนิดของควอนตัมดอท
6. สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (supporting electrolyte) เป็นสารละลายของเกลือไอออนิกที่ไม่เกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าที่ขั้วไฟฟ้าใช้งาน มีปริมาณมากกว่าสารที่จะวิเคราะห์ 50 ถึง 100 เท่า ทำหน้าที่ลดความต้านทานไฟฟ้า และรักษา ionic strength ของระบบให้คงที่

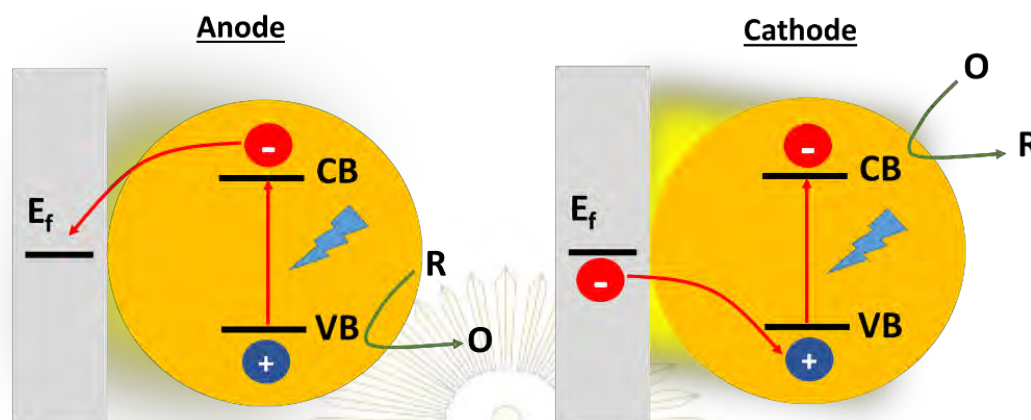


รูปที่ 1.6 องค์ประกอบของเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสง

สำหรับกลไกการทำงานของเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสง จะขึ้นอยู่กับชนิดของขั้วไฟฟ้าใช้งาน ซึ่งแบ่งออกเป็น 2 ประเภท (16) ได้แก่

1. ขั้วแอโนด หรือเมื่อเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบนขั้วไฟฟ้าใช้งาน โดยเมื่อทำการฉายแสงจากแหล่งกำเนิดไปที่ขั้วไฟฟ้าใช้งาน จะทำให้อิเล็กตรอนจากแถบเวเลนซ์ถูกกระตุ้นสู่แถบการนำ และเกิดโฮลในแถบเวเลนซ์ จากนั้นเมื่อทำการให้ศักย์กับขั้วไฟฟ้าใช้งานจนมีระดับพลังงานเฟอร์มิ (Fermi energy level) ต่ำกว่าแถบการนำ จะทำให้อิเล็กตรอนถ่ายโอนจากแถบการนำไปสู่ขั้วไฟฟ้าใช้งาน และเมื่อตัวรีดอกซ์มาเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันรับโฮลจากแถบเวเลนซ์ จะทำให้กระแสไฟฟ้าในระบบครบวงจร ดังแสดงในรูปที่ 1.7 (ซ้าย) ซึ่งกระแสไฟฟ้าที่วัดได้จะแปรผันตามปริมาณตัวรีดอกซ์ในระบบ

2. ขั้วแคโทด หรือเมื่อเกิดปฏิกิริยารีดักชันบนขั้วไฟฟ้าใช้งาน โดยเมื่อทำการฉายแสงจากแหล่งกำเนิดไปที่ขั้วไฟฟ้าใช้งาน จะทำให้อิเล็กตรอนจากแถบเวเลนซ์ถูกกระตุ้นสู่แถบการนำ และเกิดโฮลในแถบเวเลนซ์ จากนั้นเมื่อทำการให้ศักย์กับขั้วไฟฟ้าใช้งานจนมีระดับพลังงานเฟอร์มิ (Fermi energy level) สูงกว่าแถบเวเลนซ์ จะทำให้เกิดการถ่านโฮลสู่ขั้วไฟฟ้าใช้งาน และเมื่อตัวออกซิไดซ์มาเกิดปฏิกิริยารีดักชันบนขั้วไฟฟ้า จะเกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากแถบการนำไปสู่ตัวออกซิไดซ์ จะทำให้กระแสไฟฟ้าในระบบครบวงจร ดังแสดงในรูปที่ 1.7 (ขวา) ซึ่งกระแสไฟฟ้าที่วัดได้จะแปรผันตามปริมาณตัวออกซิไดซ์ในระบบ



รูปที่ 1.7 กลไกการทำงานของเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสง (16)

เมื่อขั้วไฟฟ้าใช้งานเป็นขั้วแอโนด (ซ้าย) หรือขั้วแคโทด (ขวา)

จากกลไกการทำงานที่กล่าวไว้ข้างต้น จะเห็นได้ว่าสารที่จะมาเกิดปฏิกิริยารีดักชันหรือออกซิเดชันบนขั้วไฟฟ้าใช้งานได้นั้นจะต้องมีขอบของแถบพลังงาน (energy band edge) ใกล้เคียงกับแถบเวเลนซ์และแถบการนำของควอนตัมดอท จึงทำให้เซ็นเซอร์ชนิดนี้มีความเลือกจำเพาะต่อสารที่จะวิเคราะห์สูง ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของควอนตัมดอทที่นำมาตรึงลงบนขั้วไฟฟ้าใช้งาน

1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากงานวิจัยที่ผ่านมา มีการพัฒนาวิธีการสังเคราะห์ควอนตัมดอทในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว ดังนี้

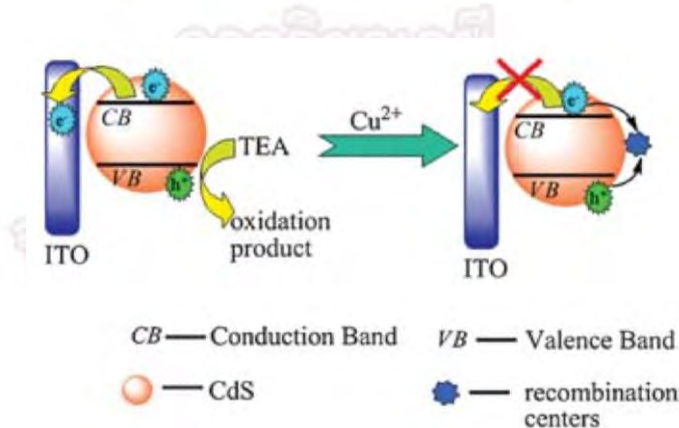
Fisher และคณะ (17) ได้สังเคราะห์แกนกลางแคดเมียมซัลไฟด์ควอนตัมดอท โดยใช้สารตั้งต้นเป็นผงซิลิเนียมที่ละลายใน trioctylphosphine ผสมกับแคดเมียมอะซิเตตที่ละลายใน trioctylphosphine โดยมี 1,2-hexadecanethiol เป็นสารเพิ่มความเสถียร ซึ่งจะฉีดสารตั้งต้นดังกล่าวเข้าสู่ตัวทำละลายผสมระหว่าง hexadecylamine และ trioctylphosphine อย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอน ซึ่งทำให้ได้ผลึกขนาดนาโนของแคดเมียมซัลไฟด์ หรือควอนตัมดอทที่สามารถเปล่งแสงได้ในช่วงสีเขียวถึงสีแดง ขึ้นอยู่กับปริมาณสารตั้งต้น อุณหภูมิของตัวทำละลายและเวลาที่หยุดเพื่อให้ผลึกโต ควอนตัมดอทที่ได้มีความเสถียรสูง และมีค่าประสิทธิภาพการเปล่งแสงประมาณร้อยละ 10 ถึง 20

จากวิธีของ Fisher และคณะ ที่มีการใช้ trioctylphosphine ซึ่งเป็นสารที่เป็นพิษ มีราคาสูง และสามารถลุกติดไฟได้ที่อุณหภูมิห้อง ทำให้การสังเคราะห์ด้วยวิธีดังกล่าวต้องสังเคราะห์ภายใต้บรรยากาศเฉื่อย ซึ่งทำให้เกิดความยุ่งยากในการสังเคราะห์และต้องใช้เวลา

Zhang และคณะ (18) ได้เสนอวิธีการสังเคราะห์ควอนตัมดอทแบบใหม่ โดยใช้สารที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาอย่าง trioctylphosphine ปริมาณน้อย สามารถสังเคราะห์ภายใต้สภาวะบรรยากาศปกติและไม่ต้องการฉีดสารตั้งต้นเข้าสู่ตัวทำละลายที่อุณหภูมิสูง แต่ทำการนำแคดเมียมออกไซด์ผงซิลิเนียม ซิงค์ไนเตรท ผงกำมะถัน trioctylphosphine กรดสเตียริก และ 1-octadecene ผสมกันในขวดสามคอ และให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ซึ่งทำให้ได้ควอนตัมดอทที่แกนกลางเป็นแคดเมียมซิลิไซด์และมีเปลือกหุ้มเป็นอัลลอยด์แคดเมียมซิงค์ซัลไฟด์ สามารถเปล่งแสงได้ในช่วงสีเขียวถึงสีแดง ขึ้นอยู่กับปริมาณสารตั้งต้น มีความเสถียรสูง และมีค่าประสิทธิภาพการเปล่งแสงประมาณร้อยละ 55 ถึง 83

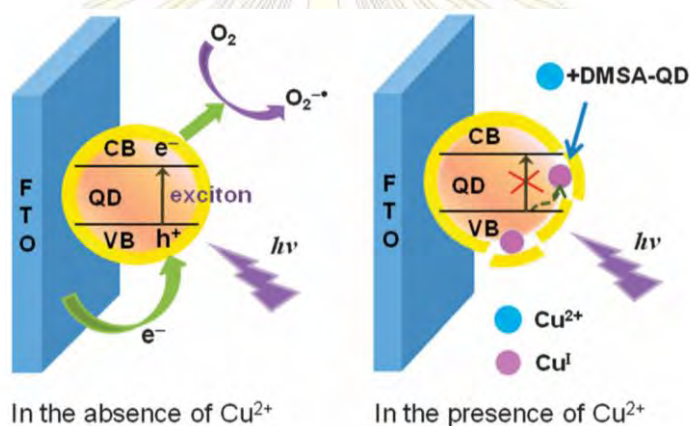
และจากงานวิจัยที่ผ่านมา มีการพัฒนาเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสงสำหรับการตรวจวัดไอออนทองแดง ดังนี้

Wang และคณะ (19) ใช้อนุภาคนาโนของแคดเมียมซัลไฟด์ตรึงบนผิวหน้าของชั้นอินเดียมทินออกไซด์ (ITO) ซึ่งทำให้ได้ขั้วไฟฟ้าใช้งานแบบแอโนด โดยวัดค่ากระแสไฟฟ้าจากการออกซิไดซ์ triethanolamine ในสารละลาย เมื่อเติม Cu^{2+} ลงในสารละลายพบว่ากระแสไฟฟ้าที่วัดได้ลดลงแปรผันกับความเข้มข้นของ Cu^{2+} ในสารละลาย เนื่องด้วยไอออนทองแดงเข้าไปแทนที่ไอออนแคดเมียมที่ผิวของแคดเมียมซัลไฟด์ ทำให้สามารถตรวจวัดไอออนทองแดงได้ มีค่า detection limit เท่ากับ 1.0×10^{-8} M และ linear range เท่ากับ 2.0×10^{-8} ถึง 2.0×10^{-5} M ดังแสดงในรูปที่ 1.8 ทั้งนี้พบว่าเซ็นเซอร์นี้สามารถตรวจจับการตรวจวัดได้เมื่อมีไอออนเงินปรากฏในสารละลาย



รูปที่ 1.8 กลไกการทำงานของเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสงของ Wang และคณะ (19)

Wang และคณะ (20) ใช้อนุภาคขนาดนาโนของแคดเมียมเทลลูไรด์เคลือบด้วย meso-2,3-dimercaptosuccinic acid และตรึงบนผิวหน้าของขั้วฟลูออรีนทินออกไซด์ (FTO) เพื่อให้ได้ขั้วไฟฟ้าใช้งานชนิดแคโทด ซึ่งทำให้ไม่ต้องใช้ triethanolamine เป็นตัวรีดิวซ์ และไม่ถูกรบกวนจากตัวรีดิวซ์ในสารละลายตัวอย่าง โดยวัดค่ากระแสไฟฟ้าจากการรีดิวซ์ออกซิเจนในสารละลาย เมื่อเติม Cu(II) ลงในสารละลายพบว่ากระแสไฟฟ้าที่วัดได้ลดลงแปรผันกับความเข้มข้นของ Cu(II) ในสารละลาย เนื่องด้วยไอออนทองแดงเข้าไปจับกับอะตอมซัลเฟอร์ของ meso-2,3-dimercaptosuccinic acid แทนไอออนแคดเมียมของแคดเมียมเทลลูไรด์ ทำให้สามารถตรวจวัดไอออนทองแดงได้ ดังแสดงในรูปที่ 1.9 มีค่า detection limit ต่ำลงเท่ากับ 5.9×10^{-9} M และ linear range กว้างขึ้นเท่ากับ 8.0×10^{-8} ถึง 1.0×10^{-4} M



รูปที่ 1.9 กลไกการทำงานของเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสงของ Wang และคณะ (20)

Foo และคณะ (21) ใช้อนุภาคแคดเมียมซัลไฟด์เคลือบด้วยกราฟีนออกไซด์ที่ถูกรีดิวซ์ และตรึงบนผิวหน้าของขั้ว carbon cloth ทำให้สามารถตรวจวัดไอออนทองแดงได้เช่นเดียวกับเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสงของ Wang และคณะ (19) โดยเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีเชิงแสงนี้ใช้ขั้ว carbon cloth ทำให้เซ็นเซอร์มีความยืดหยุ่น ใช้งานได้หลากหลาย และมีราคาถูกกว่าเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสงของงานวิจัยก่อนหน้า

ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะพัฒนาวัสดุนาโนของสารกึ่งตัวนำ หรือควอนตัมดอทในเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสง โดยจะใช้อนุภาคขนาดนาโนของแคดเมียมซัลไฟด์ที่มีความเสถียรมากกว่าแคดเมียมซัลไฟด์และแคดเมียมเทลลูไรด์ เพื่อให้ได้เซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสงสำหรับการตรวจวัดไอออนทองแดงที่มีประสิทธิภาพมากขึ้น สามารถใช้งานได้หลายครั้ง มีสภาพไวสูง และกระแสไฟฟ้าที่วัดได้มีค่าเบี่ยงเบนต่ำ หรือคงที่ขณะทำการตรวจวัด

1.4 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อสังเคราะห์ควอนตัมดอทที่มีแกนกลางเป็นแคดเมียมซัลไฟด์ด้วยวิธีใหม่โดยไม่ใช้ trioctylphosphine และเปรียบเทียบประสิทธิภาพการเปล่งแสงเทียบกับควอนตัมดอทที่มีแกนกลางเป็นแคดเมียมซัลไฟด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ trioctylphosphine เป็นตัวทำละลายของสารตั้งต้น
2. เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสง ซึ่งได้แก่ ความเข้มแสงและความยาวคลื่นของแสงที่ให้กับเซ็นเซอร์ ศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับขั้วไฟฟ้าใช้งานของเซ็นเซอร์ ชนิดและความเข้มข้นของควอนตัมดอทที่ใช้ตรึงบนผิวของขั้วไฟฟ้าใช้งาน
3. เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการตรวจวัดไอออนทองแดงด้วยเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสงที่ใช้แกนกลางควอนตัมดอทเป็นแคดเมียมซัลไฟด์ เทียบกับงานวิจัยก่อนหน้าที่ใช้แกนกลางควอนตัมดอทเป็นแคดเมียมเทลลูไรด์ และแคดเมียมซัลไฟด์



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

วิธีการทดลอง

2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

นอกจากอุปกรณ์และเครื่องแก้วพื้นฐานที่ใช้ในห้องปฏิบัติการเคมีทั่วไปแล้ว ยังมีเครื่องมือและอุปกรณ์ที่สำคัญดังต่อไปนี้

1. เครื่องชั่งไฟฟ้าทศนิยม 4 ตำแหน่ง (Mettler Toledo, AB204-S)
2. เครื่องให้ความร้อนพร้อมกวนสารด้วยแม่เหล็ก (Heidolph, MR Hei-Tec)
3. เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (Shinko, PCD-33A)
4. เครื่องปั่นเหวี่ยง (Hettich, Rotofix 32A)
5. เครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุน (BUCHI Rotavapor, R-114)
6. เครื่องฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Agilent Technologies)
7. เครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Agilent Technologies, Cary 8453)
8. เครื่อง Potentiostat (μ AUTOLABIII, FRA2)
9. เครื่องฟั่นอากาศ (Twin, Magic 8800)
10. หลอดไดโอดเปล่งแสงชนิดปรับสีได้ แบบเกลียว E27 ขนาด 5 วัตต์ (EagleLight, R16)
11. โคมไฟตั้งโต๊ะ แบบเกลียว E27 (M.T., M. 88)
12. เครื่องวัดระดับความเข้มแสงแบบดิจิทัล (LX-1010BS)
13. ไมโครปิเปต (eppendorf)
14. ขั้วไฟฟ้าแพลทินัมชนิดแท่ง
15. ขั้วไฟฟ้า $\text{Ag(s)}/\text{AgNO}_3$ (0.1 M)
16. แผ่นกระจกที่เคลือบด้วยอินเดียมทินออกไซด์ ขนาด 2.5×2.5 ตารางเซนติเมตร ความต้านทานที่ผิว $70-100 \Omega/\text{sq}$ (Sigma-Aldrich, USA)
17. แท่งคนแม่เหล็ก
18. เครื่องปั๊มสุญญากาศ (LABCONCO, 195))

2.2 สารเคมี

1. Hexadecylamine (HDA), technical grade, 90% จาก Sigma-Aldrich, USA
2. Trioctylphosphine oxide (TOPO), technical grade, 90% จาก Sigma-Aldrich, USA
3. Trioctylphosphine (TOP), 97% จาก Sigma-Aldrich, USA
4. Trioctylamine (TOA), 98% จาก Sigma-Aldrich, USA
5. Cadmium acetylacetonate ($\text{Cd}(\text{acac})_2$), $\geq 99.9\%$ trace metals basis จาก Sigma-Aldrich, USA
6. Selenium powder, ~ 100 mesh, $\geq 99.5\%$ trace metals basis จาก Sigma-Aldrich, USA
7. 1,2-Hexadecanediol (HDDO), technical grade, 90% จาก Sigma-Aldrich, USA
8. Zinc acetate dehydrate ($\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ACS reagent grade, 98% จาก Sigma-Aldrich, USA
9. Sulfur powder, $\geq 99.98\%$ trace metals basis จาก Sigma-Aldrich, USA
10. Rhodamine 6G, Dye content, 99% จาก Sigma-Aldrich, USA
11. Hexane, AR. Grade, 99.0% จาก RCI Labscan, Thailand
12. Ethanol, AR. Grade, 99.9% จาก RCI Labscan, Thailand
13. Oleic acid (ODA), technical grade, 90% จาก Sigma-Aldrich, USA
14. 1-Octadecene (ODE), technical grade, 90% จาก Sigma-Aldrich, USA
15. Sodium dihydrogen orthophosphate ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) จาก UNIVAR, Australia
16. Sodium phosphate dibasic ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_4$), $\geq 99.0\%$ จาก Sigma-Aldrich, USA
17. Sodium chloride (NaCl) จาก UNIVAR, Australia
18. Potassium chloride (KCl) จาก UNIVAR, Australia
19. Copper(II) nitrate trihydrate, ACS reagent grade, $\geq 99.0\%$ จาก RIEDEL-DE HAEN AD, Germany
20. Silver(I) nitrate (AgNO_3), ACS reagent grade, $\geq 99.0\%$ จาก Sigma-Aldrich, USA
21. Zinc chloride (ZnCl_2), 95% จาก UNILAB, Australia

2.3 วิธีการทดลอง

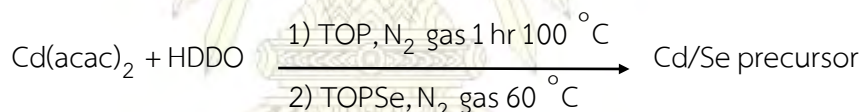
2.3.1 การสังเคราะห์แกนกลางควอนตัมดอทสีเขียวแบบใช้ trioctylphosphine

สำหรับการสังเคราะห์แกนกลางควอนตัมดอทสีเขียวแบบใช้ trioctylphosphine ได้มีการอ้างอิงและปรับเปลี่ยนมาจากวิธีของ Fisher และคณะ (17) ซึ่งมีวิธีการดังต่อไปนี้

1. เตรียมสารละลาย 1.5 M trioctylphosphine selenide 20 mL โดย

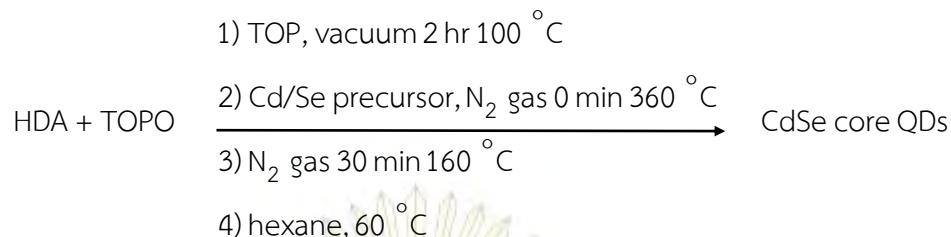
- 1.1 ชั่ง selenium powder 2.3688 กรัม ใส่ขวดรูปกรวย จากนั้นใส่แท่งคนแม่เหล็ก (magnetic bar) และปิดปากขวดด้วยเซปตัม (septum)
- 1.2 ทำให้ภายในขวดมีสถานะสุญญากาศด้วยเครื่องปั๊มสุญญากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- 1.3 ผ่านแก๊สไนโตรเจนเข้าไปในขวดเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อให้ภายในขวดมีสถานะเฉื่อย
- 1.4 ฉีด trioctylphosphine ปริมาณ 20 มิลลิลิตรเข้าสู่ขวด ภายใต้สถานะแก๊สไนโตรเจน
- 1.5 นำขวดที่ได้ตั้งบนเครื่องกวนสารด้วยแม่เหล็กตลอดเวลา เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

2. เตรียมสารละลายผสม cadmium/selenium precursor โดย



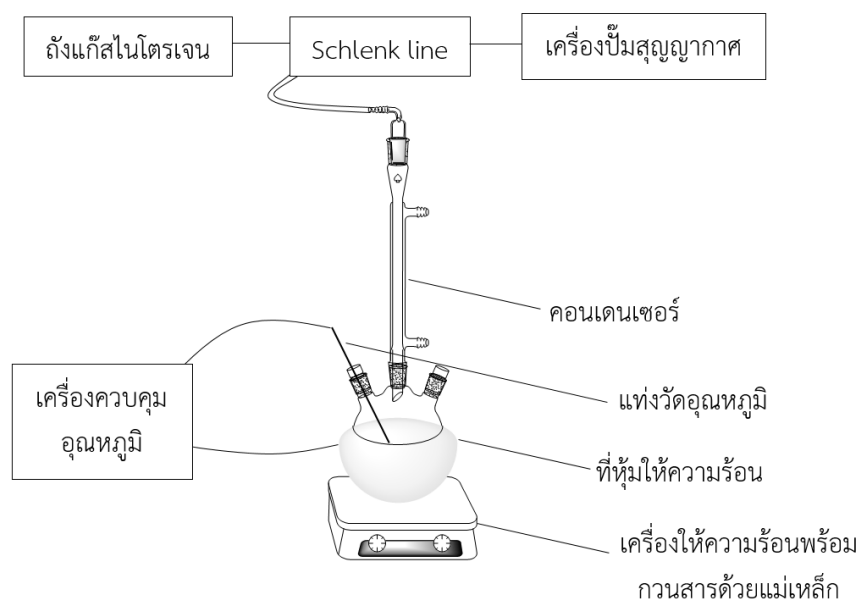
- 2.1 ชั่ง cadmium acetylacetonate ($\text{Cd}(\text{acac})_2$) 0.076 กรัม และ 1,2-hexadecanediol (HDDO) 1.7 กรัม ใส่ขวดขนาดเล็ก (vial) จากนั้นใส่แท่งคนแม่เหล็ก (magnetic bar) และปิดปากขวดด้วยเซปตัม (septum)
- 2.2 ทำให้ภายในขวดมีสถานะสุญญากาศด้วยเครื่องดูดอากาศ เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นผ่านแก๊สไนโตรเจนเข้าไปในขวดเป็นเวลา 5 นาที เพื่อภายในขวดอยู่ภายใต้สถานะแก๊สไนโตรเจน
- 2.3 ฉีด trioctylphosphine (TOP) ปริมาณ 4 มิลลิลิตรเข้าสู่ขวด ภายใต้สถานะแก๊สไนโตรเจน แล้วให้ความร้อนด้วยอ่างน้ำมัน 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พร้อมคนสารตลอดเวลาด้วยเครื่องกวนสารด้วยแม่เหล็ก
- 2.4 หลังจากคนสารครบ 1 ชั่วโมง ลดอุณหภูมิภายในขวดให้มีอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส แล้วฉีดสาร trioctylphosphine selenide (TOPSe) จากข้อที่ 1. ปริมาณ 6 มิลลิลิตร เข้าสู่ขวด
- 2.5 นำขวดที่ได้ตั้งบนเครื่องกวนสารด้วยแม่เหล็กตลอดเวลา

3. สังเคราะห์แกนกลางควอนตัมดอท โดย



3.1 ชั่ง hexadecylamine (HDA) 5.75 กรัม และ trioctylphosphine oxide (TOPO) 6.25 กรัม ใส่ในขวดสามคอ จากนั้นใส่แท่งคนแม่เหล็ก (magnetic bar) และปิดปากขวดด้านข้างทั้งสองด้วยเซปตัม (septum)

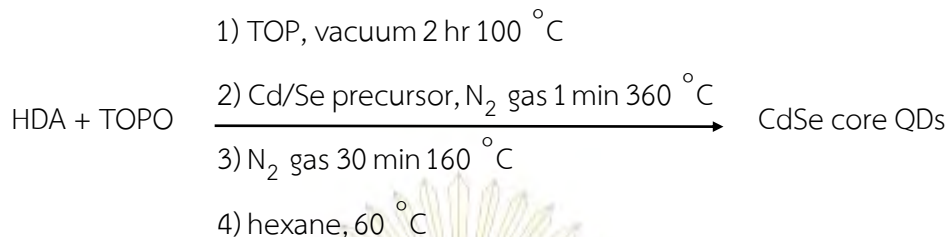
3.2 ตั้งอุปกรณ์ดังรูปที่ 2.1 โดยนำขวดสามคอตั้งบนที่หุ้มให้ความร้อน (heating mantle) ที่ตั้งอยู่บนเครื่องให้ความร้อนพร้อมกวนสารด้วยแม่เหล็ก จากนั้นต่อท่อคอนเดนเซอร์เข้ากับขวดสามคอ และต่อท่อจากปลายท่อคอนเดนเซอร์เข้าสู่ Schlenk line ซึ่งจะทำหน้าที่เป็นสวิตช์ระหว่างเครื่องปั๊มสุญญากาศและถังแก๊สไนโตรเจน สุดท้ายเสียบแท่งวัดอุณหภูมิ (temperature probe) ให้สัมผัสกับเนื้อสารในขวดสามคอ ซึ่งจะทำหน้าที่วัดอุณหภูมิให้กับเครื่องควบคุมอุณหภูมิ เพื่อให้เครื่องควบคุมอุณหภูมิสามารถควบคุมความร้อนที่จะให้ผ่านทางที่หุ้มให้ความร้อนได้



รูปที่ 2.1 การตั้งอุปกรณ์สำหรับสังเคราะห์แกนกลางควอนตัมดอท

- 3.3 ทำให้ภายในระบบมีสภาวะสุญญากาศด้วยเครื่องดูดอากาศ เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นผ่านแก๊สไนโตรเจนเข้าไปในระบบเป็นเวลา 5 นาที เพื่อภายในระบบอยู่ภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจน
- 3.4 ฉีด trioctylphosphine ปริมาณ 3.5 มิลลิลิตรเข้าสู่ขวด ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน พร้อมคนสารตลอดเวลาด้วยเครื่องกวนสารด้วยแม่เหล็ก
- 3.5 ให้ความร้อนจนสารภายในขวดมีอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะสุญญากาศ เพื่อให้สารทั้ง 3 ชนิดในขวดละลายเป็นเนื้อเดียวกัน และกำจัดน้ำที่อยู่ในสารทั้ง 3 ชนิด
- 3.6 ฉีด cadmium/selenium precursor ที่ได้จากข้อ 2. อย่างรวดเร็ว เข้าสู่ขวดสามคอ ขณะที่สารภายในขวดมีอุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน
- 3.7 หลังจากฉีด cadmium/selenium precursor เสร็จ รีบทำการลดอุณหภูมิของสารภายในขวดให้มีค่าเท่ากับ 160 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นลดอุณหภูมิของสารให้มีค่าเท่ากับ 60 องศาเซลเซียส
- 3.8 ฉีด hexane 20 มิลลิลิตร ขณะที่สารมีอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส
- 3.9 นำสารละลายที่ได้ 8 มิลลิลิตรเข้าเครื่องปั่นเหวี่ยง โดยใช้ความเร็ว 4000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที
- 3.10 นำส่วนของเหลวมาตกตะกอนด้วย ethanol 20 มิลลิลิตร จากนั้นนำเข้าเครื่องปั่นเหวี่ยง โดยใช้ความเร็ว 4000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที
- 3.11 ทิ้งตะกอนที่ได้ให้แห้ง แล้วละลายด้วย hexane ให้มีปริมาตร 8 มิลลิลิตร จะทำให้ได้สารละลายแกนกลางควอนตัมดอทสีเขียว (ควรเก็บสารละลายนี้ไว้ในที่อับแสง)

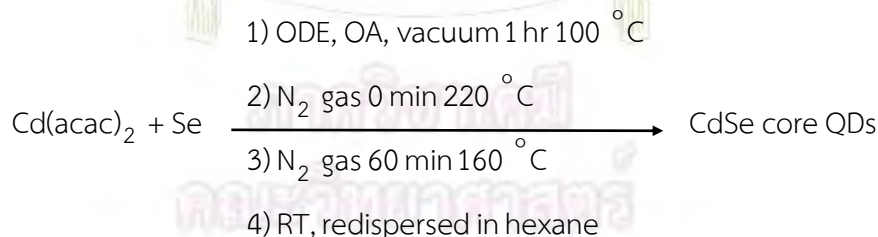
2.3.2 การสังเคราะห์แกนกลางควอนตัมดอทสีเหลืองแบบใช้ trioctylphosphine



สำหรับการสังเคราะห์แกนกลางควอนตัมดอทสีเหลืองแบบใช้ trioctylphosphine ได้มีการอ้างอิงและปรับเปลี่ยนมาจากวิธีของ Fisher และคณะ (17) โดยใช้วิธีการทดลองเช่นเดียวกันกับการสังเคราะห์แกนกลางควอนตัมดอทสีเขียวแบบใช้ trioctylphosphine ข้อ 2.3.1 แต่จะทำการปรับเปลี่ยนวิธีการทดลองในข้อที่ 3.7 โดยหลังจากฉีด cadmium/selenium precursor เสร็จคงอุณหภูมิของสารภายในขวดไว้ที่ 360 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 นาที จากนั้นลดอุณหภูมิของสารภายในขวดให้มีค่าเท่ากับ 160 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที และลดอุณหภูมิของสารให้มีค่าเท่ากับ 60 องศาเซลเซียส ตามลำดับต่อมา

2.3.3 การสังเคราะห์แกนกลางควอนตัมดอทสีเขียวแบบไม่ใช้ trioctylphosphine

สำหรับการสังเคราะห์แกนกลางควอนตัมดอทแบบไม่ใช้ trioctylphosphine ได้มีการอ้างอิงและปรับเปลี่ยนมาจากวิธีของ Zhang และคณะ (18) ซึ่งมีวิธีการดังต่อไปนี้

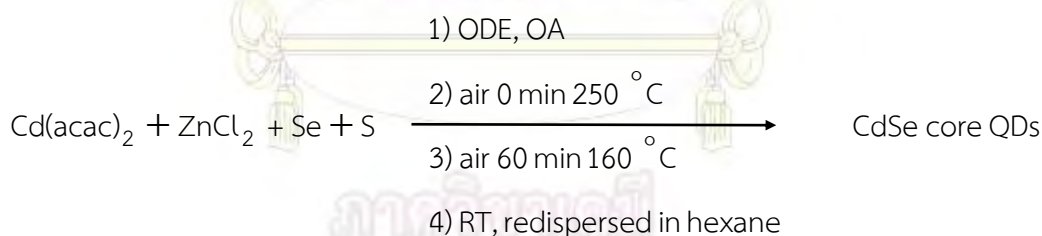


1. ชั่ง cadmium acetylacetonate 0.2485 กรัม และ selenium powder 0.016 กรัม ใส่ในขวดสามคอ จากนั้นเติม oleic acid (OA) 1.4 มิลลิลิตร และ 1-octadecene (ODE) 10 มิลลิลิตร แล้วใส่แท่งคนแม่เหล็ก (magnetic bar) และปิดปากขวดด้านข้างทั้งสองด้วยเซปตัม (septum)
2. ตั้งอุปกรณ์เช่นเดียวกับข้อที่ 3.2 ดังภาพที่ 2.1

3. ให้ความร้อนจนสารภายในขวดมีอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะสุญญากาศ เพื่อกำจัดน้ำที่อยู่ในสารทั้งหมด
4. เพิ่มอุณหภูมิของสารภายในขวดให้มีค่าเท่ากับ 220 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน
5. เมื่ออุณหภูมิของสารภายในขวดมีค่าเท่ากับ 220 องศาเซลเซียส รีบลดอุณหภูมิของสารภายในขวดให้มีค่าเท่ากับ 160 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที จากนั้นลดอุณหภูมิของสารให้มีค่าเท่ากับอุณหภูมิห้อง
6. นำสารละลายที่ได้เข้าเครื่องปั่นเหวี่ยง โดยใช้ความเร็ว 4000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที
7. นำส่วนของเหลวมาตกตะกอนด้วย ethanol 75 มิลลิลิตร จากนั้นนำเข้าเครื่องปั่นเหวี่ยง โดยใช้ความเร็ว 4000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที
8. ทิ้งตะกอนที่ได้ไว้ให้แห้ง แล้วละลายด้วย hexane 10 มิลลิลิตร จะทำให้ได้สารละลายแกนกลางควอนตัมดอทสีเขียว (ควรเก็บสารละลายนี้ไว้ในที่อับแสง)

2.3.4 การสังเคราะห์แกนกลางควอนตัมดอทสีเหลืองแบบไม่ใช้ trioctylphosphine

สำหรับการสังเคราะห์แกนกลางควอนตัมดอทแบบไม่ใช้ trioctylphosphine ได้มีการอ้างอิงและปรับเปลี่ยนมาจากวิธีของ Zhang และคณะ (18) ซึ่งมีวิธีการดังต่อไปนี้



1. ชั่ง cadmium acetylacetonate 0.2485 กรัม zinc chloride (ZnCl_2) 0.0545 กรัม selenium powder 0.016 กรัม และ sulfur powder 0.013 กรัม ใส่ในขวดสามคอ จากนั้นเติม oleic acid 1.4 มิลลิลิตร และ 1-octadecene 10 มิลลิลิตร แล้วใส่แท่งคนแม่เหล็ก (magnetic bar) และปิดปากขวดด้านข้างทั้งสองด้วยเซปตัม (septum)
2. ตั้งอุปกรณ์เช่นเดียวกับข้อที่ 3.2 ดังภาพที่ 2.1
3. เพิ่มอุณหภูมิของสารภายในขวดให้มีค่าเท่ากับ 250 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะบรรยากาศปกติ

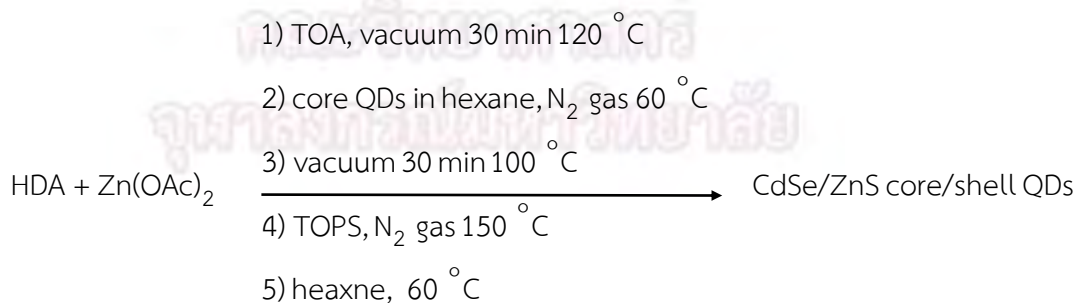
4. เมื่ออุณหภูมิของสารภายในขวดมีค่าเท่ากับ 250 องศาเซลเซียส รีบลดอุณหภูมิของสารภายในขวดให้มีค่าเท่ากับ 160 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที จากนั้นลดอุณหภูมิของสารให้มีค่าเท่ากับอุณหภูมิห้อง
5. นำสารละลายที่ได้เข้าเครื่องปั่นเหวี่ยง โดยใช้ความเร็ว 4000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที
6. นำส่วนของเหลวมาตกตะกอนด้วย ethanol 75 มิลลิลิตร จากนั้นนำเข้าเครื่องปั่นเหวี่ยง โดยใช้ความเร็ว 4000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที
7. ทิ้งตะกอนที่ได้ไว้ให้แห้ง แล้วละลายด้วย hexane 10 มิลลิลิตร จะทำให้ได้สารละลายแกนกลางควอนตัมดอทสีเหลือง (ควรเก็บสารละลายนี้ไว้ในที่อับแสง)

2.3.5 การสังเคราะห์เปลือกหุ้มแกนกลาง

สำหรับการสังเคราะห์เปลือกหุ้มแกนกลาง มีวิธีการดังต่อไปนี้

1. เตรียมสารละลาย trioctylphosphine sulfide โดย
 - 1.1 ชั่ง sulfur powder 0.0647 กรัม ใส่ขวดขนาดเล็ก จากนั้นใส่แท่งคนแม่เหล็ก (magnetic bar) และปิดปากขวดด้วยเซปตัม (septum)
 - 1.2 ทำให้ภายในขวดมีสภาวะสุญญากาศด้วยเครื่องปั๊มสุญญากาศ เป็นเวลา 30 นาที
 - 1.3 ผ่านแก๊สไนโตรเจนเข้าไปในขวดเป็นเวลา 5 นาที เพื่อให้ภายในขวดมีสภาวะเฉื่อย
 - 1.4 ฉีด trioctylphosphine ปริมาณ 5 มิลลิลิตรเข้าสู่ขวด ภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจน
 - 1.5 นำขวดที่ได้ตั้งบนเครื่องกวนสารด้วยแม่เหล็กตลอดเวลา จนกระทั่ง sulfur powder ละลายหมด สารละลาย trioctylphosphine sulfide จึงพร้อมใช้งาน

2. สังเคราะห์เปลือกหุ้มแกนกลาง โดย



- 3.1 ชั่ง Hexadecylamine (HDA) 5.75 กรัม และ zinc acetate ($ZnCl_2$) 0.2093 กรัม ใส่ในขวดสามคอ จากนั้นใส่แท่งคนแม่เหล็ก (magnetic bar) และปิดปากขวด ด้านข้างทั้งสองด้วยเซปตัม (septum)
- 3.2 ตั้งอุปกรณ์เช่นเดียวกันกับข้อที่ 3.2 ดังภาพที่ 2.1
- 3.3 ทำให้ภายในระบบมีสถานะสุญญากาศด้วยเครื่องดูดอากาศ เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นผ่านแก๊สไนโตรเจนเข้าไปในระบบเป็นเวลา 5 นาที เพื่อภายในระบบอยู่ภายใต้สถานะแก๊สไนโตรเจน
- 3.4 ฉีด trioctylamine (TOA) ปริมาณ 5 มิลลิลิตรเข้าสู่ขวด ภายใต้สถานะแก๊สไนโตรเจน พร้อมคนสารตลอดเวลาด้วยเครื่องกวนสารด้วยแม่เหล็ก
- 3.5 ให้ความร้อนจนสารภายในขวดมีอุณหภูมิ 120 เป็นเวลา 30 นาที ภายใต้สถานะสุญญากาศ เพื่อให้สารในขวดละลายเป็นเนื้อเดียวกัน และกำจัดน้ำที่อยู่ในสารทั้งหมด
- 3.6 ลดอุณหภูมิของสารภายในขวดให้มีค่าเท่ากับ 60 องศาเซลเซียส จากนั้นฉีดสารละลายแกนกลางควอนตัมดอท จากข้อ 2.3.1 หรือ 2.3.2 ปริมาณ 8 มิลลิลิตร หรือจากข้อ 2.3.3 หรือ 2.3.4 ปริมาณ 2.8 มิลลิลิตร ภายใต้สถานะแก๊สไนโตรเจน
- 3.7 หลังจากฉีดสารละลายแกนกลางควอนตัมดอทเสร็จ เพิ่มอุณหภูมิของสารภายในขวดให้มีค่าเท่ากับ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ภายใต้สถานะสุญญากาศ เพื่อระเหย hexane และน้ำออกจากระบบ จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิของสารให้มีค่าเท่ากับ 150 องศาเซลเซียส
- 3.8 ค่อยๆ หยดสารละลาย trioctylphosphine sulfide (TOPS) ที่ได้จากข้อ 1. เข้าสู่ขวดสามคอ ขณะที่สารภายในขวดมีอุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ภายใต้สถานะแก๊สไนโตรเจน
- 3.9 จากนั้นลดอุณหภูมิของสารให้มีค่าเท่ากับ 60 องศาเซลเซียส
- 3.10 ฉีด hexane 10 มิลลิลิตร ขณะที่สารมีอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส จะทำให้ได้สารละลายเปลือกหุ้มแกนกลางควอนตัมดอท (ควรเก็บสารละลายนี้ไว้ในที่อับแสง)

2.3.6 การตัดแปลงขั้วไฟฟ้าใช้งาน

สำหรับงานวิจัยนี้ ใช้แผ่นกระจกที่เคลือบด้วยอินเดียมทินออกไซด์ หรือแผ่นกระจก ITO เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน เนื่องจากไม่ดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลและมีค่าความต้านทานต่ำ จึงเหมาะสมสำหรับเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสงที่ต้องใช้แสงกระตุ้นในช่วงวิสิเบิล นอกจากนี้ ยังเลือกใช้วิธีการจุ่ม (dip method) ในการตรึงควอนตัมดอทลงบนผิวหน้าของแผ่นกระจก ITO เนื่องจากเป็นวิธีที่ง่าย ใช้เวลาการตรึงน้อย และตรึงควอนตัมดอทได้ปริมาณมาก

สำหรับวิธีการตรึงควอนตัมดอทลงบนผิวหน้าของแผ่นกระจก ITO ด้วยวิธีการจุ่ม เพื่อสร้างขั้วไฟฟ้าใช้งาน มีวิธีการดังต่อไปนี้

1. นำแผ่น ITO ล้างด้วย ethanol และ hexane ตามลำดับ จากนั้นทิ้งไว้ให้แห้ง
2. นำสารละลายควอนตัมดอทปริมาตรอย่างน้อย 1 มิลลิลิตร ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 25 มิลลิลิตร
3. นำแผ่น ITO จุ่มลงในสารละลายควอนตัมดอทที่อยู่ในบีกเกอร์ จากนั้นดึงขึ้น แล้วทิ้งไว้ให้แห้ง จะทำให้ได้แผ่นกระจก ITO ที่ตรึงควอนตัมดอทลงบนผิวหน้าแล้ว

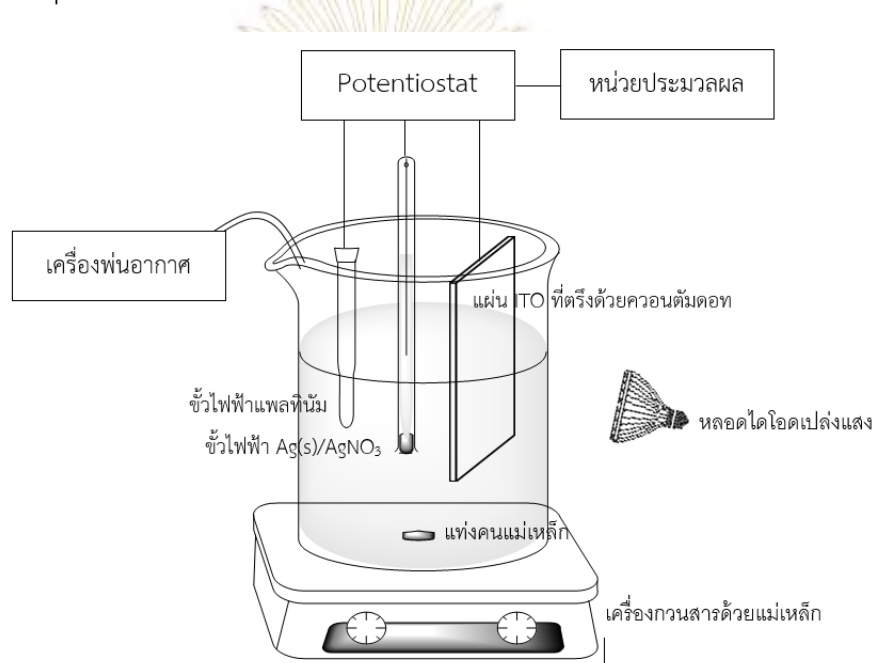
2.3.7 การศึกษาการทำงานของเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสง

สำหรับการศึกษาการทำงานของเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสงนั้น จะ

ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อกระแสไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสง (photocurrent) อันได้แก่ ความเข้มแสงของแสงที่ให้กับเซ็นเซอร์ ความยาวคลื่นของแสงที่ให้กับเซ็นเซอร์ ศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับขั้วไฟฟ้าใช้งานของเซ็นเซอร์ ชนิดและความเข้มข้นของควอนตัมดอทที่ใช้ตรึงบนผิวของขั้วไฟฟ้าใช้งาน ซึ่งมีวิธีการดังต่อไปนี้

1. เตรียม 0.1 M phosphate buffer solution (PBS) pH 7.4 ปริมาตร 100 mL โดยชั่ง sodium chloride 8 กรัม potassium chloride 0.2 กรัม Sodium dihydrogen orthophosphate 0.3 กรัม และ Sodium phosphate dibasic 1.16 กรัม ใส่ขวดกำหนดปริมาตร 100 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำ milliQ
2. เทสารละลาย PBS จากข้อ 1. ปริมาณ 80 มิลลิลิตร ลงในบีกเกอร์ขนาด 100 มิลลิลิตร จากนั้นพ่นอากาศลงในสารละลายด้วยเครื่องพ่นอากาศเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อให้สารละลายอิ่มตัวด้วยอากาศ

3. ติดตั้งอุปกรณ์เพื่อสร้างเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสง ดังรูปที่ 2.2 โดยใช้ขั้วไฟฟ้าใช้งานเป็นแผ่นกระจก ITO ที่ตรึงด้วยควอนตัมดอท จากข้อ 2.3.6 ใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเป็นขั้วไฟฟ้า $\text{Ag(s)}/\text{AgNO}_3$ (0.1 M) และใช้ขั้วไฟฟ้าช่วยเป็นขั้วไฟฟ้าแพลทินัมชนิดแท่ง ต่อขั้วไฟฟ้าทั้งสามชนิดเข้ากับ potentiostat เพื่อควบคุมการทำงานของเซ็นเซอร์ โดยควบคุมผ่านโปรแกรม AutoLab GPES 4.9 และใช้หลอดไดโอดเปล่งแสงชนิดปรับสีได้เป็นแหล่งกำเนิดแสงกระตุ้นให้เกิด photocurrent โดยวางห่างจากขั้วไฟฟ้าใช้งาน 15 เซนติเมตร



รูปที่ 2.2 การติดตั้งอุปกรณ์เพื่อสร้างเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสง

4. เลือกใช้โหมด voltammetry ในการศึกษาการทำงานของเซ็นเซอร์ โดยใช้อัตราในการสแกน 0.003 โวลต์ต่อวินาที โดยเมื่อ potentiostat ให้ศักย์ไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้าใช้งานจะเกิดกระแสไฟฟ้าขึ้นในวงจรของระบบ กระแสที่ได้จะถูกวัดโดย potentiostat และประมวลผลแสดงออกมาในรูปแบบของกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสที่วัดได้กับศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับขั้วไฟฟ้าใช้งาน (I-E curve)
5. ศึกษาผลของศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับขั้วไฟฟ้าใช้งาน โดยเปรียบเทียบ photocurrent ที่วัดได้เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าในช่วงตั้งแต่ 0 ถึง -1.5 โวลต์ เมื่อใช้แสงสีม่วงเป็นแสงกระตุ้น และใช้แผ่นกระจก ITO ที่ตรึงด้วยแกนกลางควอนตัมดอทสีเหลือง จากข้อ 2.3.4 เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน

6. ศึกษาผลของความยาวคลื่นของแสงที่ให้กับเซ็นเซอร์ ชนิดและความเข้มข้นของควอนตัมดอทที่ใช้ตรึงบนผิวของขั้วไฟฟ้าใช้งาน โดยเปรียบเทียบ photocurrent ที่วัดได้เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้าใช้งาน -0.75 โวลต์
7. ศึกษาผลของความเข้มแสงของแสงที่ให้กับเซ็นเซอร์ โดยเปรียบเทียบ photocurrent ที่วัดได้เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้าใช้งาน -0.75 โวลต์ เมื่อใช้แสงสีม่วงเป็นแสงกระตุ้น และใช้แผ่นกระจก ITO ที่ตรึงด้วยแกนกลางควอนตัมดอทสีเหลือง จากข้อ 2.3.4 เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน

2.3.8 การศึกษาประสิทธิภาพในการตรวจวัดปริมาณไอออนทองแดง

สำหรับการศึกษาประสิทธิภาพของเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสงนี้ ในการตรวจปริมาณไอออนทองแดงนั้นจะทำการศึกษา โดยวัดปริมาณ photocurrent ในสารละลาย 0.1 M PBS ที่มีความเข้มข้นของไอออนทองแดง $0, 0.10, 0.30, 0.60, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0$ และ 10.0 ไมโครโมลาร์ ตามลำดับ เพื่อสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง photocurrent ที่วัดได้กับความเข้มข้นของไอออนทองแดงในสารละลาย รวมถึงคำนวณหาสมการความสัมพันธ์ และค่า detection limit

และสำหรับการศึกษาความเลือกจำเพาะของเซ็นเซอร์ที่มีต่อไอออนทองแดง จะทำการเปรียบเทียบ relative photocurrent ที่วัดได้โดยเซ็นเซอร์ เมื่อภายในระบบมีไอออนโลหะเข้มข้น 2×10^{-5} โมลาร์ อันได้แก่ ไอออนอะลูมิเนียม (Al(III)) ไอออนเหล็ก (Fe(III)) ไอออนตะกั่ว (Pb(II)) ไอออนแคดเมียม (Cd(II)) และไอออนเงิน (Ag(I))

บทที่ 3

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้มีเป้าหมายที่จะพัฒนาเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสงสำหรับการตรวจวัดไอออนทองแดง โดยใช้ควอนตัมดอทชนิดแคดเมียมซีสไนด์แทนควอนตัมดอทชนิดแคดเมียมซัลไฟด์และแคดเมียมเทลลูไรด์จากงานวิจัยก่อนหน้า (19, 20, 21) สำหรับแกนกลางควอนตัมดอทชนิดแคดเมียมซีสไนด์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ได้มาจากวิธีการสังเคราะห์ 2 แบบ คือ 1. การสังเคราะห์แกนกลางควอนตัมดอทแบบใช้ trioctylphosphine และ 2. การสังเคราะห์แกนกลางควอนตัมดอทแบบไม่ใช้ trioctylphosphine โดยจะทำการสังเคราะห์แกนกลางควอนตัม 2 สี คือ สีเขียวและสีเหลือง จากนั้นผู้วิจัยได้ทำการเคลือบผิวแกนกลางควอนตัมดอทด้วยซิงค์ซัลไฟด์ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเปล่งแสง และนำแกนกลางควอนตัมดอทและเปลือกหุ้มแกนกลางควอนตัมดอททั้ง 8 ชนิด มาตรึงบนแผ่นกระจกอินเดียมทินออกไซด์ เพื่อสร้างขั้วไฟฟ้าใช้งานสำหรับเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสง แล้วจึงนำมาตรวจวัดปริมาณไอออนทองแดง ซึ่งให้ผลการทดลองตามที่จะอภิปรายดังต่อไปนี้

3.1 การสังเคราะห์ควอนตัมดอท

ในงานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์แกนกลางควอนตัมดอทชนิดแคดเมียมซีสไนด์ผ่านวิธีการ 2 แบบ คือ แบบที่ใช้ trioctylphosphine และแบบที่ไม่ใช้ trioctylphosphine สำหรับ trioctylphosphine นั้นเป็นหนึ่งในสารที่นิยมใช้ในการเตรียม precursor สำหรับการสังเคราะห์ควอนตัมดอท เช่น Cd/Se precursor เพื่อให้ได้ควอนตัมดอทที่มีความเสถียร และมีประสิทธิภาพการเปล่งแสงสูง แต่ทั้งนี้ trioctylphosphine เป็นสารที่มีราคาสูง เป็นพิษ และสามารถลุกติดไฟได้ที่อุณหภูมิห้อง ทำให้ผู้วิจัยสนใจที่จะสังเคราะห์แกนกลางควอนตัมดอทแบบที่ไม่ใช้ trioctylphosphine เพื่อมาใช้ศึกษาเปรียบเทียบกับควอนตัมดอทแบบที่ใช้ trioctylphosphine โดยได้มีการอ้างอิงและปรับเปลี่ยนมาจากวิธีของ Zhang และคณะ (18) เนื่องจากเป็นวิธีการสังเคราะห์ที่ง่าย ได้ควอนตัมดอทที่มีความเสถียรและมีประสิทธิภาพการเปล่งแสงสูง

เนื่องด้วยควอนตัมดอทเป็นสารที่สามารถปรับสีของแสงที่จะเปล่งออกมาได้ โดยการปรับขนาดอนุภาคของควอนตัมดอท ซึ่งสามารถปรับได้ในขั้นตอนการสังเคราะห์แกนกลางควอนตัมดอท ทำให้ผู้วิจัยสนใจที่จะศึกษาผลจากสีของแสงฟลูออเรสเซนซ์ที่เปล่งออกมาจากควอนตัมดอทที่อาจจะมีผลต่อ

ประสิทธิภาพการทำงานของเซ็นเซอร์นี้ในการตรวจวัดไอออนทองแดง จึงได้มีการสังเคราะห์แกนกลางควอนตัมดอทที่เปล่งแสงฟลูออเรสเซนซ์สีต่างกัน จากทฤษฎีที่ได้กล่าวไว้ในบทนำว่า ควอนตัมดอทที่เปล่งแสงที่มีความยาวคลื่นสูงกว่าจะมีขนาดใหญ่กว่าควอนตัมดอทที่เปล่งแสงที่มีความยาวคลื่นต่ำกว่า และเนื่องด้วยการสังเคราะห์แกนกลางควอนตัมดอทที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์อนุภาคสารจากขนาดเล็กไปใหญ่ (bottom up) จึงต้องทำการเพิ่มขนาดอนุภาคของแกนกลางควอนตัมดอท เพื่อให้ได้ควอนตัมดอทที่สามารถเปล่งแสงฟลูออเรสเซนซ์สีต่างกันได้ สำหรับวิธีการเพิ่มขนาดอนุภาคควอนตัมดอทที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ควอนตัมดอทโดยใช้ตัวทำละลายอินทรีย์นั้นสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การปรับสัดส่วนสารตั้งต้น การเพิ่มอุณหภูมิในการเกิดนิวเคลียสของผลึก (nucleation temperature) การเพิ่มอุณหภูมิในการโตของผลึก (growth temperature) หรือ การคงเวลาในการโตของผลึกให้นานขึ้น เป็นต้น จากงานวิจัยนี้ที่ผู้วิจัยเลือกใช้แกนกลางควอนตัมดอทชนิดแคดเมียมซีลีไนด์ ทำให้ควอนตัมดอทสามารถเปล่งแสงฟลูออเรสเซนซ์ได้เฉพาะในช่วงแสงสีเขียวถึงสีแดง

สำหรับการสังเคราะห์แกนกลางควอนตัมดอทแบบที่ไม่ใช้ trioctylphosphine ที่ผู้วิจัยดัดแปลงมาจากวิธีของ Zhang และคณะ (18) พบว่าสามารถสังเคราะห์ได้เฉพาะแกนกลางควอนตัมดอทชนิดที่เปล่งแสงฟลูออเรสเซนซ์สีเขียวและสีเหลืองเท่านั้น เนื่องจากเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิในการโตของผลึกเกิน 250 องศาเซลเซียส หรือมีการคงเวลาในการโตของผลึกนานมากกว่า 1 นาที จะทำให้แกนกลางควอนตัมดอทไม่สามารถเปล่งแสงฟลูออเรสเซนซ์ได้เมื่อทำการกระตุ้นด้วยแสงยูวี ซึ่งคาดว่าอาจเกิดจากการที่อนุภาคที่ได้มีขนาดใหญ่เกินไป (มากกว่าสองเท่าของรัศมีบอร์) จึงทำให้แสงฟลูออเรสเซนซ์ที่เปล่งออกมาไม่อยู่ในช่วงวิสิเบิล แต่อาจอยู่ในช่วงอินฟราเรดแทน ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกศึกษาเฉพาะควอนตัมดอทที่สามารถเปล่งแสงสีเขียวและสีเหลืองเท่านั้น

เมื่อเสร็จสิ้นการสังเคราะห์แกนกลางควอนตัมดอท แกนกลางควอนตัมที่ได้จะถูกนำมาเคลือบผิวด้วยซิงค์ซัลไฟด์ซึ่งทำหน้าที่เป็นเปลือกหุ้มแกนกลางควอนตัมดอท เพื่อเพิ่มความเสถียรและประสิทธิภาพการเปล่งแสง และนำมาศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพการทำงานของเซ็นเซอร์นี้ในการตรวจวัดไอออนทองแดงคู่กับแกนกลางควอนตัมดอทที่ไม่มีเปลือกหุ้ม ซึ่งควอนตัมดอทที่จะใช้ในการศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพการทำงานของเซ็นเซอร์สำหรับการตรวจวัดไอออนทองแดง มีทั้งหมด 8 ชนิด โดยผู้วิจัยได้กำหนดชื่อย่อสำหรับควอนตัมดอทแต่ละชนิด และแสดงค่าความยาวคลื่นของจุดยอดของฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัม ดังแสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ชื่อย่อและค่าความยาวคลื่นของจุดยอดของฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัมของควอนตัมดอทแต่ละชนิด

ชนิดควอนตัมดอท	ชื่อย่อ	fluorescence peak (nm)
แกนกลางควอนตัมดอทสีเขียวแบบที่ใช้ trioctylphosphine	CG	555
เปลือกหุ้มแกนกลางควอนตัมดอทสีเขียวแบบที่ใช้ trioctylphosphine	SG	555
แกนกลางควอนตัมดอทสีเขียวแบบที่ไม่ใช่ trioctylphosphine	CGNT	547
เปลือกหุ้มแกนกลางควอนตัมดอทสีเขียวแบบที่ไม่ใช่ trioctylphosphine	SGNT	548
แกนกลางควอนตัมดอทสีเหลืองแบบที่ใช้ trioctylphosphine	CY	574
เปลือกหุ้มแกนกลางควอนตัมดอทสีเหลืองแบบที่ใช้ trioctylphosphine	SY	577
แกนกลางควอนตัมดอทสีเหลืองแบบที่ไม่ใช่ trioctylphosphine	CYNT	573
เปลือกหุ้มแกนกลางควอนตัมดอทสีเหลืองแบบที่ไม่ใช่ trioctylphosphine	SYNT	574

สำหรับควอนตัมดอททั้ง 8 ชนิดที่สังเคราะห์ได้ เมื่อพิจารณาในควอนตัมดอทสีเขียวกัน อันได้แก่ ควอนตัมดอทสีเขียวพบว่าให้ฟลูออเรสเซนซ์ความยาวคลื่นใกล้เคียงกันอยู่ในช่วง 547-555 นาโนเมตร และควอนตัมดอทสีเหลืองพบว่าให้ฟลูออเรสเซนซ์ความยาวคลื่นใกล้เคียงกันอยู่ในช่วง 573-577 นาโนเมตร ถึงแม้ว่าควอนตัมดอทสีเขียวกันจะให้ฟลูออเรสเซนซ์ความยาวคลื่นใกล้เคียงกัน แต่พบว่าประสิทธิภาพการเปล่งแสงของควอนตัมดอท หรือค่า quantum yield (QY) มีค่าไม่เท่ากัน ซึ่งคำนวณได้จากสมการ (22) ดังต่อไปนี้

$$QY = QY_R (m/m_R) (n/n_R)^2$$

เมื่อ QY = ค่าประสิทธิภาพการเปล่งแสง

m = ค่าความชันของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟฟลูออเรสเซนซ์ กับค่า absorbance

n = ค่าดัชนีหักเหของตัวทำละลาย

และ R แทน สาร fluorophore อ้างอิงที่ทราบค่าประสิทธิภาพการเปล่งแสง

สำหรับงานวิจัยนี้เลือกใช้สาร fluorophore อ้างอิงเป็น Rhodamine 6G เนื่องจากให้แสงฟลูออเรสเซนซ์ในช่วงแสงสีเขียว (ประมาณ 550 นาโนเมตร) ใกล้เคียงกับควอนตัมดอทที่ใช้ในงานวิจัยนี้ และมีค่าประสิทธิภาพการเปล่งแสงสูงเท่ากับร้อยละ 95 เมื่อทำการกระตุ้นด้วยแสงความยาวคลื่น 480 นาโนเมตร ในตัวทำละลาย ethanol (23)

เมื่อหาค่าความชันของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟฟลูออเรสเซนซ์กับค่า absorbance ของควอนตัมดอทเทียบกับ Rhodamine 6G แล้วจะทำให้คำนวณค่าประสิทธิภาพการเปล่งแสงได้ ดังแสดงในตารางที่ 3.2

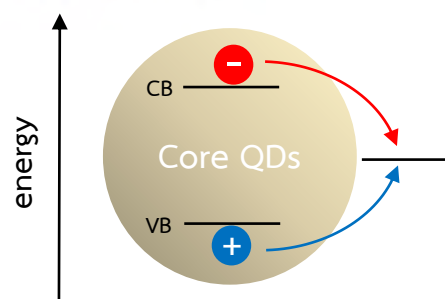
ตารางที่ 3.2 ค่าประสิทธิภาพการเปล่งแสงของควอนตัมดอทแต่ละชนิด

ชนิดสาร	ความชัน	ค่าประสิทธิภาพการเปล่งแสง (%)
Rhodamine 6G	797675	95
CG	213053	26
SG	363313	44
CGNT	114572	14
SGNT	155970	19
CY	145506	18
SY	463650	56
CYNT	-	0.045
SYNT	3683.8	0.45

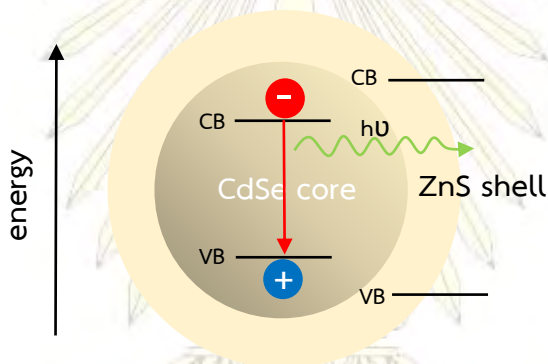
หมายเหตุ ควอนตัมดอทชนิด CYNT ทำการหาค่าประสิทธิภาพการเปล่งแสงคนละครั้งกับการทดลองชุดนี้ จึงทำให้ต้องใช้ค่าความชันของ Rhodamine 6G คนละค่า

สำหรับสาเหตุของการที่ควอนตัมดอทมีค่าประสิทธิภาพการเปล่งแสงต่ำ เมื่อเทียบกับ fluorophore บางชนิด ส่วนใหญ่เป็นผลอันเนื่องมาจากการมีสารเจือปนหรือสิ่งแปลกปลอมแทรกอยู่ภายในหรือเกาะที่ผิวของควอนตัมดอท ซึ่งจะทำหน้าที่รับโฮลจากแถบเวเลนซ์ และรับอิเล็กตรอนบางส่วนจากแถบการนำของควอนตัมดอท ทำให้เกิดการรวมตัวกันอีกครั้งของโฮลและอิเล็กตรอน ผ่านกระบวนการที่เรียกว่า “trap assisted recombination” ดังแสดงรูปที่ 3.1 ซึ่งการการรวมตัวกันของโฮลและอิเล็กตรอนผ่านกระบวนการนี้จะทำให้ไม่เกิดฟลูออเรสเซนซ์ตามปกติ จึงทำให้ประสิทธิภาพการเปล่งของควอนตัมดอทลดลง (5)

รูปที่ 3.1 กระบวนการ trap assisted recombination



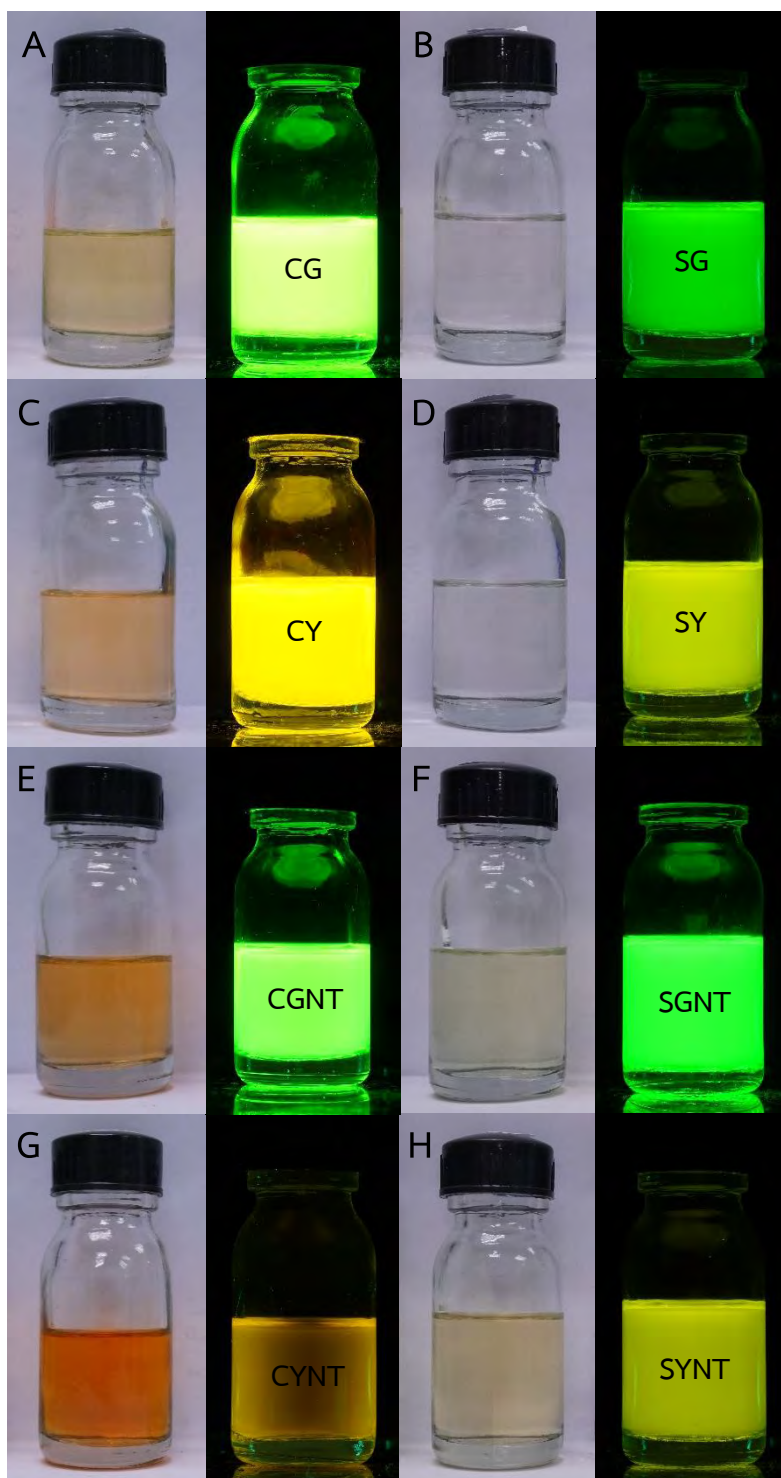
จากค่าประสิทธิภาพการเปล่งแสงของควอนตัมดอทในตารางที่ 3.2 แสดงให้เห็นว่าเมื่อทำการเคลือบผิวของแกนกลางควอนตัมดอทด้วยเปลือกหุ้มซิงค์ซัลไฟด์ พบว่าค่าประสิทธิภาพการเปล่งแสงของเปลือกหุ้มกลางควอนตัมดอททั้ง 4 ชนิด มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับแกนกลางควอนตัมดอทก่อนเคลือบผิวด้วยซิงค์ซัลไฟด์ สำหรับสาเหตุที่ค่าประสิทธิภาพการเปล่งแสงมีค่าเพิ่มขึ้นหลังจากการเคลือบผิวด้วยซิงค์ซัลไฟด์ เป็นผลมาจากการที่ซิงค์ซัลไฟด์จะเข้าไปแทนที่สิ่งแปลกปลอมที่เกาะที่ผิวของควอนตัมดอท และช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (energy band gap) ของซิงค์ซัลไฟด์มีค่ากว้างกว่าแคดเมียมซัลไฟด์ จึงทำให้ซิงค์ซัลไฟด์ที่เคลือบบนผิวแกนกลางทำหน้าที่เป็นตัวกั้นไม่ให้เกิดกระบวนการ trap assisted recombination ดังแสดงในรูปที่ 3.2 ด้วยเหตุนี้การเคลือบผิวแกนกลางด้วยเปลือกหุ้มซิงค์ซัลไฟด์ จะให้อิเล็กตรอนในแถบการนำของควอนตัมดอทคายพลังงานกลับสู่แถบเวเลนซ์ได้มากขึ้น จึงเป็นสาเหตุให้ปล่อยฟลูออเรสเซนซ์ได้มากขึ้นหรือมีค่าประสิทธิภาพการเปล่งแสงสูงขึ้น



รูปที่ 3.2 กลไกการเพิ่มค่าประสิทธิภาพการเปล่งแสงของเปลือกหุ้มซิงค์ซัลไฟด์

ในส่วนถัดมา เมื่อพิจารณาถึงค่าประสิทธิภาพการเปล่งแสงของควอนตัมดอทชนิดแบบที่ไม่ใช้ trioctylphosphine ซึ่งได้แก่ ควอนตัมดอทชนิด CGNT, SGNT, CYNT และ SYNT พบว่ามีค่าต่ำกว่าควอนตัมดอทชนิดแบบที่ใช้ trioctylphosphine โดยเฉพาะในควอนตัมชนิด CYNT และ SYNT ที่ค่าต่ำมากคือไม่ถึงร้อยละ 1 ซึ่งคาดว่าเป็นผลมาจากควอนตัมดอทที่สังเคราะห์ได้จากวิธีนี้จะมีอนุภาคบางส่วนมีขนาดใหญ่กว่าสองเท่าของรัศมีบอร์ แต่เล็กอยู่ในขนาดนาโน จึงทำให้ช่องว่างระหว่างแถบพลังงานมีความกว้างประมาณช่วงอินฟราเรด หรืออาจเกิดจากการที่มีสิ่งแปลกปลอมเกาะที่ผิวของควอนตัมดอทปริมาณมาก จึงทำให้ค่าประสิทธิภาพการเปล่งแสงของควอนตัมดอทชนิดนี้มีค่าต่ำ

จากค่าประสิทธิภาพการเปล่งแสงของควอนตัมดอทที่เป็นสัดส่วนระหว่างโฟตอนที่ควอนตัมดอทคายออกมากับโฟตอนที่ควอนตัมดอทดูดกลืนเข้าไป ซึ่งหมายความว่าในกรณีที่ควอนตัมดอทเปล่งแสงฟลูออเรสเซนซ์เท่ากัน ถ้าควอนตัมดอทมีการดูดกลืนแสงสูงกว่าหรือสลายละลายมีสีเข้มกว่าควอนตัมดอทอีกชนิด แสดงว่าควอนตัมดอทนั้นจะมีค่าประสิทธิภาพการเปล่งแสงต่ำกว่าควอนตัมดอทอีกชนิดนั่นเอง



รูปที่ 3.3 ภาพถ่ายควอนตัมดอททั้ง 8 ชนิด ก่อนและหลังฉายแสงยูวีที่ความยาวคลื่น 395 นาโนเมตร

เมื่อพิจารณารูปที่ 3.3 จะเห็นได้ว่าลักษณะสารละลายควอนตัมดอทที่ได้ ให้ผลสอดคล้องกับค่าประสิทธิภาพการเปล่งแสงที่คำนวณได้ ตัวอย่างเช่น เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 3.3 G ซึ่งเป็นภาพถ่ายของควอนตัมดอทชนิด CYNT จะเห็นว่าสารละลายมีสีเข้มกว่าหรือมีค่าการดูดกลืนแสงสูงกว่าควอนตัมดอทชนิดอื่น แต่เมื่อฉายแสงยูวีเข้าไปกระตุ้น พบว่าจะให้แสงฟลูออเรสเซนซ์ที่มีความสว่างน้อยมากเมื่อเทียบกับควอนตัมดอทชนิดอื่น จึงทำให้สามารถยืนยันด้วยตาเปล่าได้ว่าควอนตัมดอทชนิด CYNT มีค่าประสิทธิภาพการเปล่งแสงน้อยกว่าควอนตัมดอททั้ง 7 ชนิด

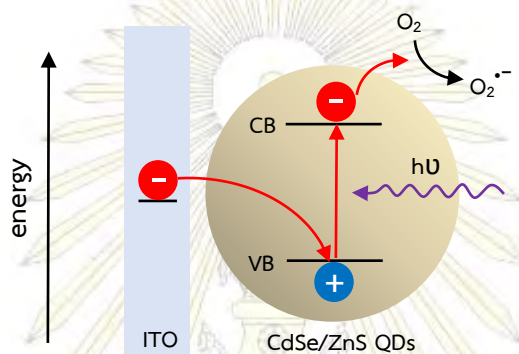
3.2 การดัดแปลงชีวไฟฟ้าใช้งาน

ในส่วนของการดัดแปลงชีวไฟฟ้าใช้งาน หรือการตรึงควอนตัมดอทลงบนแผ่นกระจกอินเดียมทินออกไซด์ (แผ่น ITO) ผู้วิจัยไม่ได้ทำการดัดแปลงชั้นผิวเคลือบของควอนตัมดอท ซึ่งคาดว่าควอนตัมดอทที่จะนำมาใช้มีชนิดของลิแกนด์ที่ชั้นผิวเคลือบดังนี้คือ ควอนตัมดอทชนิด CG, SG, CY, SY, SGNT และ SYNT มี trioctylphosphine oxide และ hexadecylamine เกาะที่ผิวของควอนตัมดอท โดยจะหันอะตอมออกซิเจนและอะตอมไนโตรเจนเข้าจับกับไอออนโลหะที่ผิวของควอนตัมดอทผ่านพันธะโคออดิเนตโคเวเลนต์ตามลำดับ และควอนตัมดอทชนิด CGNT และ CYNT มี oleic acid เกาะที่ผิวของควอนตัมดอท โดยจะหันออกซิเจนอะตอมเข้าจับกับไอออนโลหะที่ผิวของควอนตัมดอทผ่านพันธะโคออดิเนตโคเวเลนต์เช่นเดียวกัน จะเห็นได้ว่าควอนตัมดอททุกชนิดจะหันส่วนที่เป็นหมู่แอลคิลหรือส่วนที่ไม่ชอบน้ำออกสู่ด้านนอก ดังนั้นการตรึงควอนตัมดอทลงบนแผ่น ITO จะอาศัยการเกิดแรงแวนเดอร์วาลส์ระหว่างหมู่แอลคิลที่ปลายของลิแกนด์ชั้นผิวเคลือบของควอนตัมดอท กับไอออนของอินเดียม ทินและออกไซด์บนผิวของแผ่น ITO

สำหรับวิธีการตรึงควอนตัมดอทลงบนแผ่น ITO ในงานวิจัยนี้ได้เลือกวิธีการจุ่ม (dip method) โดยจะนำแผ่น ITO จุ่มในสารละลายควอนตัมดอททั้งแผ่น แล้วนำขึ้นมาผึ่งทิ้งไว้ให้ hexane ระเหย โดยจะพบว่าวิธีนี้มีข้อดีกว่าวิธีการบ่ม (Incubation method) ที่ต้องใช้เวลาาน และวิธีเคลือบด้วยการหมุน (spin coating) ที่ตรึงควอนตัมดอทได้ในปริมาณน้อยและไม่ให้สัญญาณกระแสไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสง (photocurrent) ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงเลือกใช้วิธีการตรึงควอนตัมดอทลงบนแผ่น ITO ด้วยวิธีการจุ่ม (dip method)

3.3 การศึกษาการทำงานของเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสง

สำหรับกลไกการทำงานของเซ็นเซอร์นี้ อ้างอิงจากงานวิจัยของ Tanne และคณะ (24) ที่กล่าวว่า เปลือกหุ้มแกนกลางควอนตัมดอทชนิดแคดเมียมซัลไฟด์/ซิงค์ซัลไฟด์ สามารถให้สัญญาณกระแสไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นได้เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสง หรือ photocurrent ผ่านกระบวนการรีดักชันของแก๊สออกซิเจน โดยมีอิเล็กตรอนจากแถบการนำของควอนตัมดอทนี้ถูกถ่ายโอนให้ ดังแสดงในรูปที่ 3.4



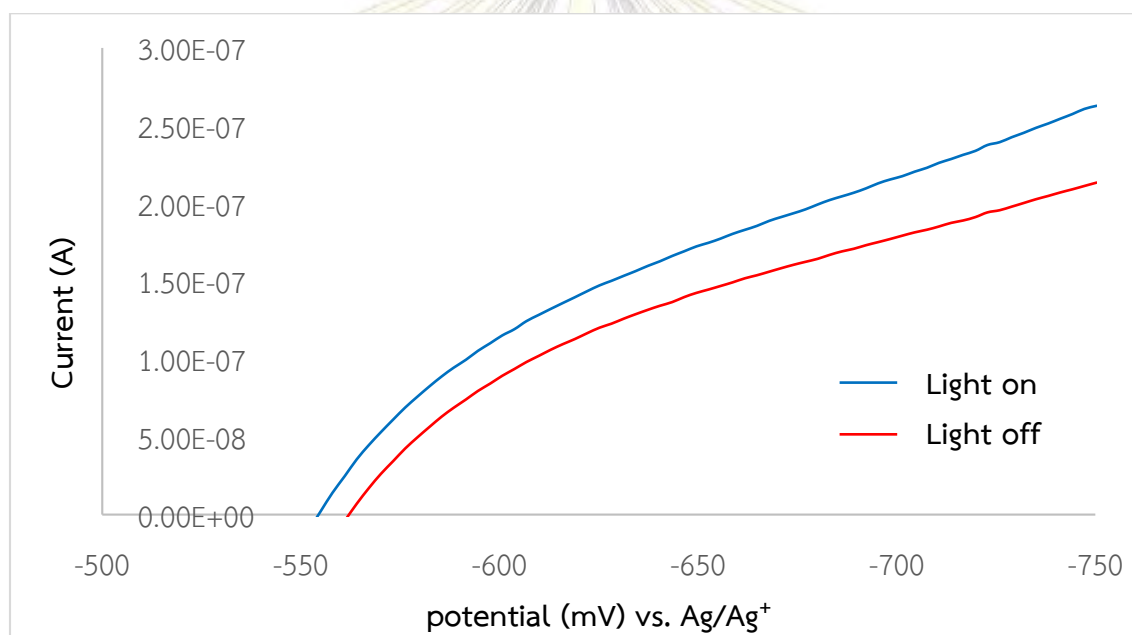
รูปที่ 3.4 กลไกการเกิด photocurrent ของเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสงที่ใช้ควอนตัมดอทชนิดแคดเมียมซัลไฟด์/ซิงค์ซัลไฟด์

กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สออกซิเจนบนขั้วไฟฟ้าใช้งานของเซ็นเซอร์นี้จะขึ้นอยู่กับปริมาณความเข้มข้นของแก๊สออกซิเจนในสารละลายที่ทำการตรวจวัด ดังนั้น ก่อนการวัดค่ากระแสไฟฟ้า เพื่อให้ค่ากระแสไฟฟ้ามีค่าแน่นอนเมื่อทำการวัดซ้ำ จึงต้องพ่นอากาศเข้าไปในสารละลายที่จะทำการตรวจวัดอย่างน้อย 1 ชั่วโมง

สำหรับปัจจัยแรกในการศึกษาการทำงานของเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสง คือ ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับขั้วไฟฟ้าใช้งาน โดยใช้แผ่น ITO ที่ตรึงด้วยควอนตัมดอทชนิด CYNT เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน เมื่อผู้วิจัยทำการให้ศักย์ไฟฟ้าไปทางลบกับขั้วไฟฟ้าใช้งาน จาก 0 ถึง -1.2 โวลต์ จะทำให้ระดับพลังงาน fermi ของขั้วไฟฟ้าใช้งานหรือ ITO มีค่าสูงขึ้นจนทำให้สามารถถ่ายโอนอิเล็กตรอนจาก ITO ไปสู่แถบเวเลนซ์ของควอนตัมดอทหรือออกซิเจนได้ โดยพบว่าก่อนให้แสงกระตุ้นแก๊สขั้วไฟฟ้าใช้งาน เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับขั้วไฟฟ้าใช้งานมากขึ้น กระแสที่วัดได้ก็มีค่ามากขึ้นตามไปด้วย ในช่วงศักย์ไฟฟ้า 0 ถึง -1.2 โวลต์ เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag(s)/AgNO₃ (0.1 M) แต่พบว่าเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้าใช้งานที่มีค่าน้อยกว่า -1.0 โวลต์ จะทำให้เกิดของแข็งสีน้ำตาลเกาะบนผิวของแผ่น ITO ซึ่งคาดว่าเป็นอนุภาคของแคดเมียมออกไซด์เกาะที่ผิวของแผ่น ITO หลังจากทำการล้างแผ่น ITO ด้วยการแช่สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์

ความเข้มข้น 2 โมลาร์ เพื่อกำจัดของแข็งสีน้ำตาลดังกล่าว พบว่า แผ่น ITO กลับมามีลักษณะใสอีกครั้ง แต่บริเวณแผ่นที่จุ่มในสารละลายที่ทำการตรวจวัดหรือมีของแข็งสีน้ำตาลมาเกาะนั้นไม่สามารถนำไฟฟ้าได้ (มีค่าความต้านทานไฟฟ้ามากกว่า 2 ล้านโอห์ม) ทำให้แผ่น ITO ไม่สามารถนำมาใช้งานได้อีกครั้ง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกศึกษาความต่างศักย์ในช่วง -0.5 ถึง -0.75 โวลต์ เพื่อให้แผ่น ITO สามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้

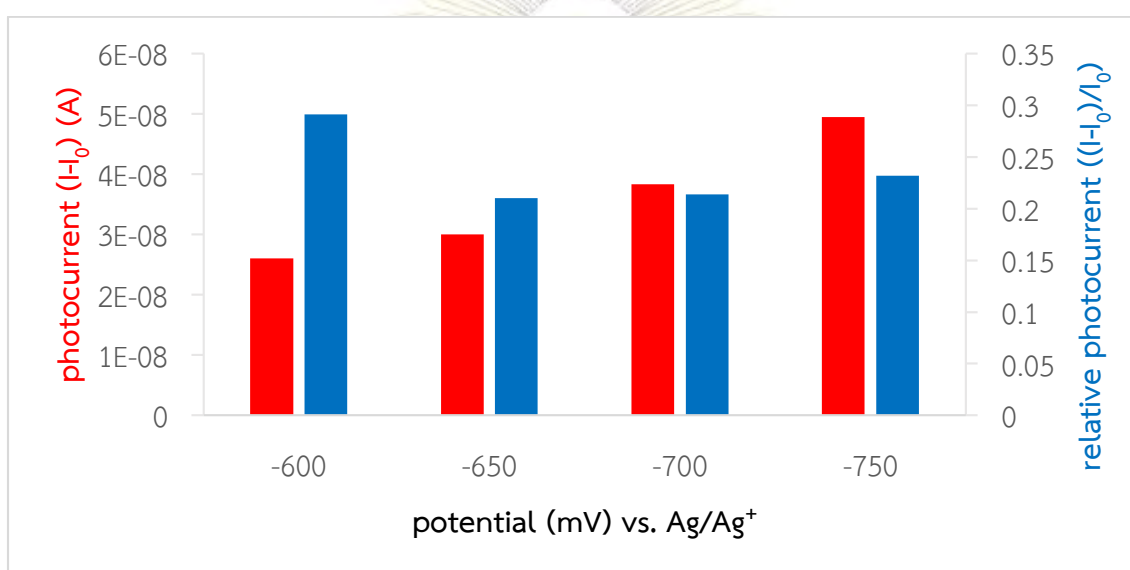
เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 3.5 ซึ่งเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสที่วัดได้กับค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับขั้วไฟฟ้าใช้งาน (I-E curve) พบว่ากระแสไฟฟ้าที่วัดได้มีค่าเพิ่มขึ้นตามค่าศักย์ไฟฟ้าที่ลดลง (เป็นลบมากขึ้น) และเมื่อทำการฉายแสงกระตุ้นสีม่วงแก่ขั้วไฟฟ้าใช้งานแล้วพบว่ากระแสไฟฟ้าที่วัดได้มีค่าเพิ่มขึ้นด้วย โดยกระแสไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นจากการให้แสงกระตุ้น จะเรียกว่า “photocurrent”



รูปที่ 3.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสที่วัดได้กับค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับขั้วไฟฟ้าใช้งาน โดยใช้แผ่น ITO ที่ตรึงด้วยควอนตัมดอทชนิด CYNT เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน ใช้แสงกระตุ้นสีม่วง ใช้อัตราเร็วการสแกน 0.003 โวลต์ต่อวินาที และวัดใน 0.1 M PBS pH 7.4

เมื่อนำค่ากระแสไฟฟ้าจาก I-E curve ในกราฟรูปที่ 3.5 มาคำนวณค่า photocurrent และ relative photocurrent ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า -600, -650, -700 และ -750 มิลลิโวลต์ จะได้กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง photocurrent และ relative photocurrent กับค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับขั้วไฟฟ้าใช้งาน ดังแสดงในรูปที่ 3.6 เพื่อนำมาใช้ในการเปรียบเทียบค่าศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมสำหรับเซ็นเซอร์นี้

โดยพบว่า photocurrent มีค่าเพิ่มขึ้นตามค่าศักย์ไฟฟ้าที่ลดลง (เป็นลบมากขึ้น) โดยศักย์ไฟฟ้า -0.75 โวลต์ มีค่า photocurrent สูงสุด แต่เมื่อพิจารณาค่า relative photocurrent จะพบว่า relative photocurrent ที่ศักย์ไฟฟ้า -0.75 โวลต์ มีค่าน้อยกว่าที่ศักย์ไฟฟ้า -0.60 โวลต์ แต่ทั้งนี้งานวิจัยนี้เลือกใช้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับขั้วไฟฟ้าใช้งานที่ -0.75 โวลต์ เนื่องจากในการวัดจริง photocurrent ที่วัดได้มีค่าน้อยอยู่ในช่วง 10^{-6} - 10^{-8} แอมแปร์ ซึ่งเครื่อง potentiostat ที่ใช้ (μ AUTOLABIII, FRA2) สามารถวัดกระแสได้ต่ำสุด 1×10^{-8} แอมแปร์ ทำให้การวัดค่ากระแส หรือ photocurrent ที่มีค่าต่ำๆ จะทำให้ข้อมูลเกิดความคลาดเคลื่อนได้ง่าย ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับขั้วไฟฟ้าใช้งานที่ -0.75 โวลต์



รูปที่ 3.6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง photocurrent และ relative photocurrent กับ ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับขั้วไฟฟ้าใช้งาน

จากการศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับการทำงานของเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสงซึ่งได้แก่ สีของแสงที่ใช้กระตุ้น ชนิดและความเข้มข้นของควอนตัมดอทที่ใช้ตรึงบนแผ่น ITO จากตารางที่ 3.3 พบว่ามีควอนตัมดอท 3 ชนิดที่ใช้ตรึงบนแผ่น ITO แล้วสามารถให้สัญญาณ photocurrent ได้ คือ CG, CY และ CYNT ส่วนควอนตัมดอทชนิดที่เหลือ ไม่สามารถให้สัญญาณ photocurrent ซึ่งคาดว่าอาจเกิดจากความเข้มข้นของสารละลายควอนตัมดอทที่จะนำแผ่น ITO มาจุ่ม มีค่าน้อยเกินไป ทำให้ควอนตัมดอทถูกตรึงที่แผ่น ITO ได้น้อย ดังนั้นจึงทำการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายควอนตัมดอท 10 เท่า เพื่อให้ควอนตัมดอททุกชนิดสามารถให้สัญญาณ photocurrent ได้ โดยพบว่าหลังจากเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายควอนตัมดอทที่จะใช้ตรึงบนแผ่น ITO แล้วนั้น ควอนตัมดอททุกชนิดสามารถให้สัญญาณ photocurrent ได้

ต่อมาทำการศึกษาสีของแสงที่ใช้กระตุ้น พบว่าถ้าแสงกระตุ้นมีความยาวคลื่นมากกว่าสีเขียวอันได้แก่ สีเหลือง สีส้ม สีแดง ไม่สามารถให้สัญญาณ photocurrent ได้ ซึ่งสอดคล้องกับขนาดของช่องว่างระหว่างแถบพลังงานของควอนตัมดอท ที่ต้องใช้แสงที่มีความยาวคลื่นต่ำกว่าแสงสีเขียว จึงทำให้เกิด photoelectron หรือการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากแถบเวเลนซ์ไปสู่แถบการนำได้ ทำให้งานวิจัยนี้เลือกใช้สีของแสงเพียง 3 สีในการศึกษา คือ สีม่วง สีน้ำเงิน และสีฟ้า

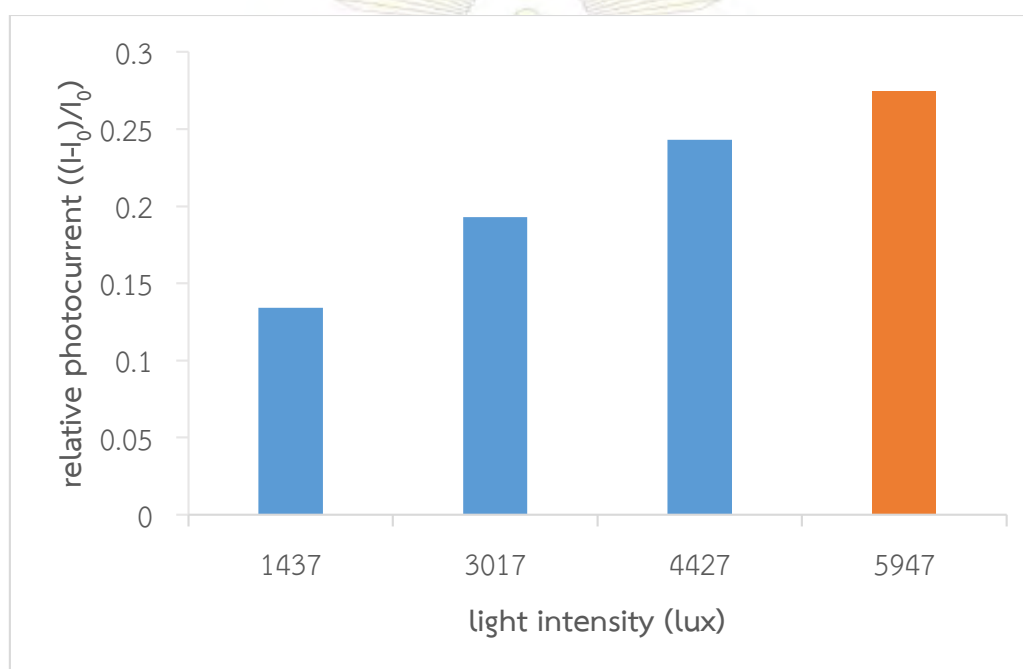
จากการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการทำงานของเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสงดังที่กล่าวไว้ข้างต้น พบว่าควอนตัมดอทชนิด CYNT สามารถให้ค่า relative photocurrent ได้สูงสุด เมื่อใช้แสงสีม่วงเป็นแสงกระตุ้น โดยเมื่อพิจารณาอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นในชั้นแถบการนำของควอนตัมดอท (รูปที่ 3.4) พบว่าเกิดการแข่งกันระหว่าง 2 กระบวนการ คือ กระบวนการถ่ายโอนอิเล็กตรอน และกระบวนการคายพลังงานในรูปแสงผ่าน band to band recombination (รูปที่ 1.5) จากควอนตัมดอทชนิด CYNT ที่มีค่าประสิทธิภาพการแปลงแสงต่ำที่สุด (0.045%) หรือเกิดกระบวนการคายพลังงานในรูปแสงผ่าน band to band recombination น้อย จึงทำให้เกิดกระบวนการถ่ายโอนอิเล็กตรอนได้มาก เป็นสาเหตุให้การถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากแถบการนำไปสู่แก๊สออกซิเจนเกิดขึ้นได้ง่ายทำให้ควอนตัมดอทชนิด CYNT ให้ค่า relative photocurrent ได้สูงสุด และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายควอนตัมดอทเป็น 10 เท่า ค่า relative photocurrent มีค่าสูงขึ้น ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ควอนตัมดอทชนิด CYNT ในสารละลายที่มีความเข้มข้นของควอนตัมดอทเพิ่มขึ้นเป็น 10 เท่า และใช้แสงสีม่วงเป็นแสงกระตุ้นให้เกิด photocurrent

ตารางที่ 3.3 ค่า relative photocurrent ที่ปรับเปลี่ยนตามสีแสงที่ใช้กระตุ้น ชนิดและความเข้มข้นของควอนตัมดอทที่ใช้ตรึงบนแผ่น ITO

Ext. light type of QDs	relative photocurrent $(I-I_0)/I_0$		
	violet	blue	cyan
CG	0.20702754	0.219472835	0.139791183
CY	0.088413098	0.069361397	0.069361397
CYNT	0.397123202	0.251940299	0.292929293
CG 10x	0.177296078	0.194951801	0.162611566
CGNT 10x	0.355937458	0.163308083	0.15522073
CY 10x	0.147577093	0.283767773	0.345489443
CYNT 10x	0.689099897	0.172220246	0.178411179
SG 10x	0.222543817	0.254273156	0.103218076
SGNT 10x	0.073426573	0.111382746	0.163548582
SY 10x	0.088143036	0.003607089	0.043295284
SYNT 10x	0.31019695	0.460987831	0.539000719

หมายเหตุ เมื่อทำการวัดโดยให้ค่าศักย์ไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้าใช้งาน -0.75 โวลต์ และวัดใน 0.1 M PBS pH 7.4

สำหรับปัจจัยสุดท้ายที่มีผลต่อการทำงานของเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสง ที่ผู้วิจัยได้ทำการศึกษา คือ ความเข้มแสงของแสงกระตุ้น โดยพบว่าเมื่อทำการเพิ่มความเข้มแสงของแสงกระตุ้น ค่า relative photocurrent มีค่าสูงขึ้นตามความเข้มแสงที่เพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 3.7 ซึ่งการเพิ่มความเข้มของแสงกระตุ้นจะทำให้ปริมาณอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นไปสู่แถบการนำมีค่ามากขึ้น จึงทำให้เกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนไปสู่แก๊สออกซิเจนได้มากขึ้น ทำให้ค่า photocurrent ที่วัดได้มีค่ามากขึ้น ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้แสงสีม่วงที่มีความเข้มแสง 5947 lux ซึ่งเป็นค่าความเข้มสูงสุดของหลอดไฟที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นแสงกระตุ้น

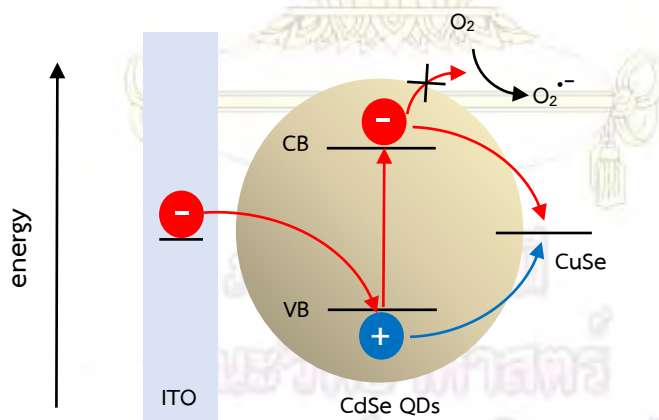


รูปที่ 3.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง relative photocurrent กับความเข้มของแสงกระตุ้น

3.4 การศึกษาประสิทธิภาพในการตรวจวัดปริมาณไอออนทองแดง

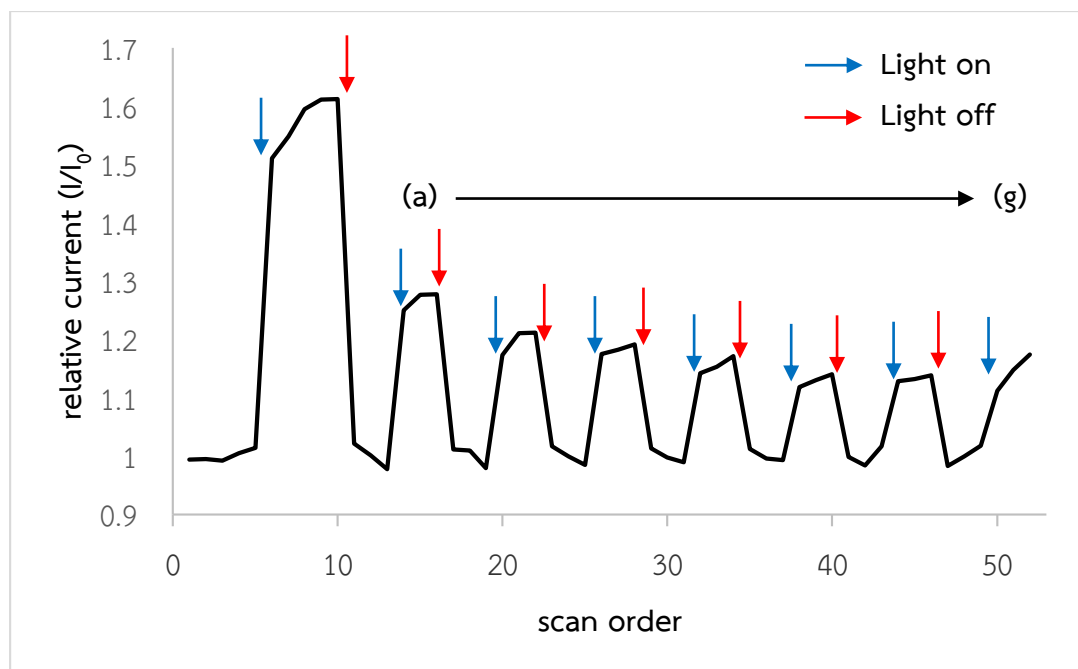
จากงานวิจัยของ Wang และคณะ (19) ที่กล่าวถึงกลไกการทำงานของเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสงที่ใช้ในการตรวจวัดไอออนทองแดง โดยอธิบายไว้ว่า เมื่อมีไอออนทองแดงปรากฏในสารละลายที่ทำให้การตรวจวัดด้วยเซ็นเซอร์นี้ ไอออนทองแดงจะเข้าไปแย่งจับอิเล็กตรอนที่บริเวณผิวจากแคดเมียม และเกิดเป็นคอปเปอร์ซัลไฟด์เกาะที่บริเวณของควอนตัมดอท ซึ่งคอปเปอร์ซัลไฟด์มีแถบพลังงานที่สามารถทำหน้าที่เป็น trap state ที่ก่อให้เกิด trap recombination ได้ จึงทำให้ photocurrent ที่วัดได้มีค่าลดลงตามความเข้มข้นของไอออนทองแดงที่เพิ่มขึ้นในระบบ

สำหรับกลไกการทำงานของเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสงที่ใช้ในการตรวจวัดไอออนทองแดงในงานวิจัยนี้ ที่มีการใช้ควอนตัมดอทชนิด CYNT หรือแกนกลางควอนตัมดอทชนิดแคดเมียมซิงค์ ผู้วิจัยคาดว่าเกิดกลไกคล้ายกับเซ็นเซอร์จากงานวิจัยของ Wang และคณะ (19) ดังที่กล่าวไว้ข้างต้น โดยเมื่อมีไอออนทองแดงปรากฏในสารละลายที่ทำให้การตรวจวัดด้วยเซ็นเซอร์นี้ ไอออนทองแดงบางส่วนจะถูกรีดิวซ์จาก Cu(II) เป็น Cu(I) และบางส่วนจะเข้าไปแย่งจับอิเล็กตรอนที่บริเวณผิวจากแคดเมียม และเกิดเป็นคอปเปอร์ซิงค์ที่มีแถบพลังงานที่สามารถทำหน้าที่เป็น trap state ที่ก่อให้เกิด trap recombination ได้ จึงทำให้ photocurrent ที่วัดได้มีค่าลดลงตามความเข้มข้นของไอออนทองแดงที่เพิ่มขึ้นในระบบ ดังแสดงในรูปที่ 3.8

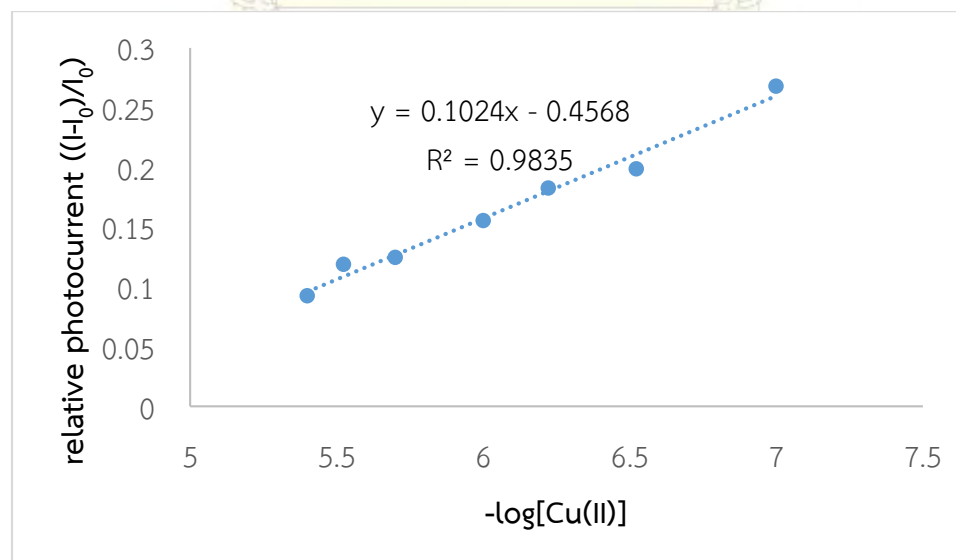


รูปที่ 3.8 กลไกการทำงานของเซ็นเซอร์เมื่อมีไอออนทองแดงปรากฏอยู่ในสารละลายที่ทำให้การตรวจวัด

ในส่วนสุดท้ายผู้วิจัยได้ทำการศึกษาประสิทธิภาพในการตรวจวัดปริมาณไอออนทองแดง โดยทำการวัดค่ากระแสไฟฟ้าสัมพันธ์ในสารละลายที่มีไอออนทองแดง (Cu(II)) ความเข้มข้น 0.1, 0.3, 0.6, 1.0, 2.0, 3.0 และ 4.0 ไมโครโมลาร์ จาก (a) ถึง (g) ในผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 3.9 ตามลำดับ



รูปที่ 3.9 การลดลงของ relative photocurrent เมื่อไอออนทองแดง (Cu(II)) ในระบบมีค่าเพิ่มขึ้น



รูปที่ 3.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง relative photocurrent กับ $-\log[\text{Cu(II)}]$

เมื่อนำค่ากระแสไฟฟ้าสัมพัทธ์ที่วัดได้ในรูปที่ 3.9 นำมาคำนวณและสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง relative photocurrent กับ $-\log[\text{Cu(II)}]$ จะกราฟดังรูปที่ 3.10 ซึ่งมีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรง จากค่า $R^2 = 0.9835$ จากนั้นผู้วิจัยได้ทำการสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง relative photocurrent ที่ลดลงกับ $\log[\text{Cu(II)}]$ ดังรูปที่ 3.11 เพื่อใช้ในการหาค่า detection limit จากสูตร

$$\text{Detection limit} = (3SD - c)/m$$

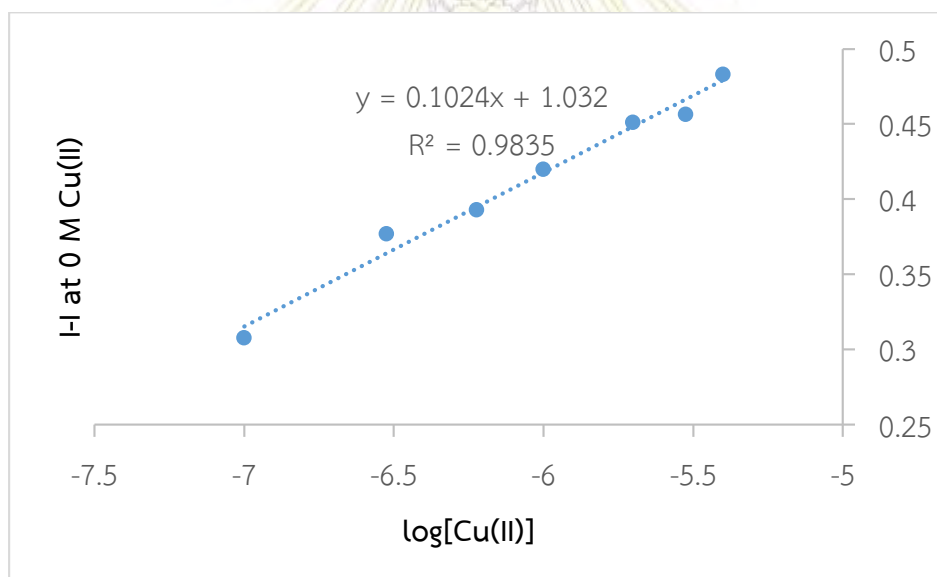
เมื่อ SD = ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของค่า y ที่ $x = 0$

c = จุดตัดแกน y ของเส้นตรง

m = ความชันของเส้นตรง

จาก $SD = 0.0375$, $m = 0.1024$ และ $c = 1.032$

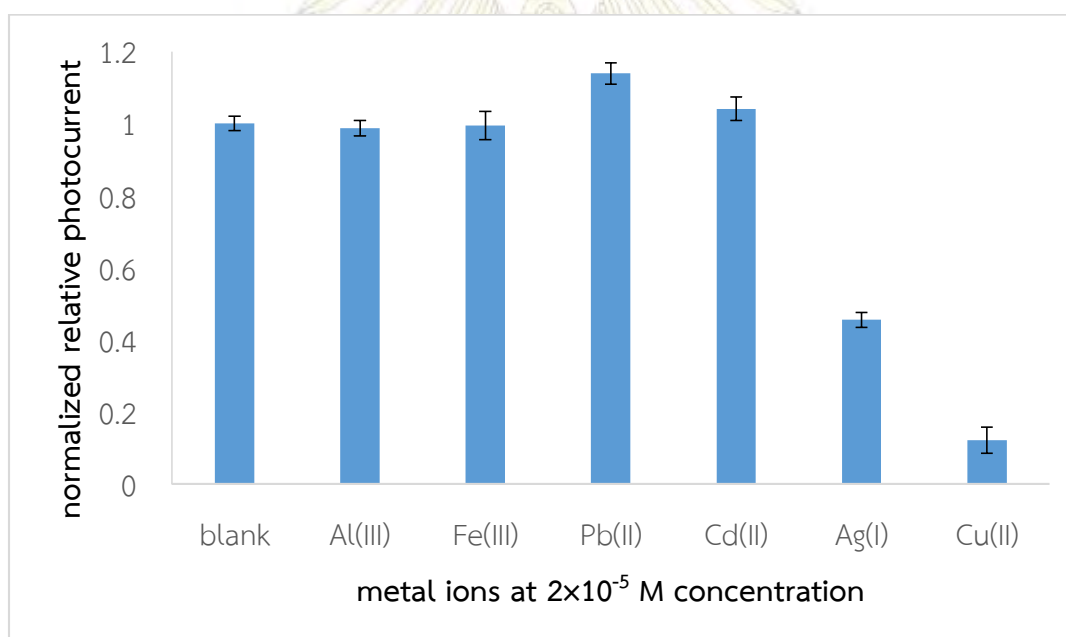
จะทำให้ได้ค่า detection limit = 1.05×10^{-9} โมลาร์



รูปที่ 3.11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง relative photocurrent (I) ที่ลดลงกับ $\log[\text{Cu(II)}]$

จากการตรวจวัดปริมาณไอออนทองแดงด้วยเซ็นเซอร์ชนิดนี้ที่มีค่า detection limit เท่ากับ 1.05×10^{-9} โมลาร์ และมีช่วงเส้นตรงในช่วง 1×10^{-7} ถึง 4×10^{-6} โมลาร์ ถึงแม้ว่าเซ็นเซอร์ในงานวิจัยนี้จะมีมีช่วงเส้นตรงที่แคบเมื่อเทียบกับงานวิจัยก่อนหน้า แต่ก็มี detection limit ที่ต่ำกว่างานวิจัยก่อนหน้า ซึ่งได้แก่ Wang และคณะ (19) มี detection limit เท่ากับ 1.0×10^{-8} M Wang และคณะ (20) มี detection limit เท่ากับ 5.9×10^{-9} M และ Foo และคณะ (21) มี detection limit เท่ากับ 5×10^{-8} M

เมื่อศึกษาความเลือกจำเพาะของเซ็นเซอร์ที่มีต่อไอออนทองแดง โดยเปรียบเทียบ relative photocurrent ที่วัดได้โดยเซ็นเซอร์ เมื่อภายในระบบมีไอออนโลหะเข้มข้น 2×10^{-5} โมลาร์ อันได้แก่ ไอออนอะลูมิเนียม (Al(III)) ไอออนเหล็ก (Fe(III)) ไอออนตะกั่ว (Pb(II)) ไอออนแคดเมียม (Cd(II)) และ ไอออนเงิน (Ag(I)) พบว่ามีเพียงไอออนเงิน (Ag(I)) ที่สามารถลดปริมาณ photocurrent ได้เช่นเดียวกับกับไอออนทองแดง ดังแสดงในรูปที่ 3.12 ทำให้ไอออนเงินรบกวนการทำงานของเซ็นเซอร์ชนิดนี้ในการตรวจวัดไอออนทองแดงได้เช่นเดียวกับงานวิจัยก่อนหน้า (19) ซึ่งคาดว่ากรรบกวนของไอออนเงินเป็นผลมาจากความสามารถในการจับกันได้ดีระหว่างไอออนซิลิไซด์ที่ทำหน้าที่เป็นเบสแบบ soft (soft base) และไอออนเงินที่ทำหน้าที่เป็นกรดแบบ soft (soft acid) อีกทั้งเมื่อไอออนเงินแย่งจับซิลิไซด์ที่บริเวณผิวจากแคดเมียม และเกิดเป็นซิลเวอร์ซิลิไซด์ที่มีแถบพลังงานที่สามารถทำหน้าที่เป็น trap state ที่ก่อให้เกิด trap recombination ได้ จึงทำให้ photocurrent ที่วัดได้มีค่าลดลงเมื่อมีไอออนเงินปรากฏในระบบเช่นเดียวกับกับไอออนทองแดง ซึ่งนับเป็นข้อจำกัดของการตรวจวัดนี้



รูปที่ 3.12 กราฟแสดง normalized relative photocurrent ของไอออนโลหะชนิดต่างๆ

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

4.1 สรุปผลการทดลอง

จากการสังเคราะห์ควอนตัมดอทเพื่อนำไปตรึงบนแผ่นกระจกอินเดียมทินออกไซด์ เพื่อให้ได้
ชีวไฟฟ้าใช้งานสำหรับเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสง โดยใช้แกนกลางควอนตัมดอทเป็นแคดเมียมซัลไฟด์
และเปลือกหุ้มเป็นซิงค์ซัลไฟด์ พบว่าแกนกลางควอนตัมดอทที่สังเคราะห์ด้วยวิธีใหม่โดยไม่ใช้
trioctylphosphine ให้ค่าประสิทธิภาพการเปล่งแสงต่ำกว่าแกนกลางควอนตัมดอทที่สังเคราะห์โดยใช้
trioctylphosphine และเมื่อทำการหุ้มด้วยเปลือกหุ้มซิงค์ซัลไฟด์ ค่าประสิทธิภาพการเปล่งแสงมีค่า
เพิ่มขึ้นไม่มากเมื่อเทียบกับแกนกลางควอนตัมดอทที่สังเคราะห์โดยใช้ trioctylphosphine โดยฉพาะ
แกนกลางควอนตัมดอทสีเหลืองที่สังเคราะห์โดยไม่ใช้ trioctylphosphine ให้ค่าประสิทธิภาพการ
เปล่งแสงน้อยกว่าร้อยละ 1 และเมื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมี
ทางแสง พบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมที่จะให้กับชีวไฟฟ้าใช้งานมีค่าเท่ากับ -0.75 โวลต์ และเมื่อใช้
ชีวไฟฟ้าใช้งานที่เตรียมจากการนำแกนกลางควอนตัมดอทสีเหลืองที่สังเคราะห์โดยไม่ใช้
trioctylphosphine ที่มีความเข้มข้น 10 เท่ามาตรึงบนแผ่นกระจกอินเดียมทินออกไซด์ด้วยวิธีการจุ่ม จะ
ให้ค่า relative photocurrent สูงสุด เมื่อกระตุ้นด้วยแสงสีม่วงที่มีความเข้มแสง 5947 lux และสำหรับ
การศึกษาประสิทธิภาพในการตรวจวัดไอออนทองแดง (Cu(II)) ด้วยเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสงที่เตรียม
ขึ้นมาในงานวิจัยนี้ พบว่ามีช่วงการตรวจวัดเป็นเส้นตรงในช่วง 1×10^{-7} ถึง 4×10^{-6} โมลาร์ มีค่า
detection limit เท่ากับ 1.05×10^{-9} โมลาร์ ซึ่งมีค่า detection limit ต่ำกว่าเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทาง
แสงจากงานวิจัยก่อนหน้าทั้งหมด และไอออนเงินสามารถบวกรบกวนการตรวจวัดไอออนทองแดง (Cu(II))
ด้วยเซ็นเซอร์นี้ได้

4.2 การพัฒนางานวิจัยในอนาคต

สำหรับเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสงที่เตรียมขึ้นมาในงานวิจัยนี้ พบว่าสามารถตรวจวัดปริมาณไอออนทองแดงได้ในช่วงแคบ ไม่เกิน 4 ไมโครโมลาร์ ซึ่งเป็นผลมาจากพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าใช้งานที่จุ่มลงในสารละลายที่จะทำการตรวจวัดมีค่าจำกัดและมีค่าน้อย จึงคาดว่าหากมีการปรับเปลี่ยนชนิดวัสดุของขั้วไฟฟ้าใช้งานเช่นเปลี่ยนจากแผ่นกระจกอินเดียมทินออกไซด์เป็นผ้าคาร์บอนที่มีความยืดหยุ่นและพื้นที่ผิวที่มากขึ้น เป็นต้น จะทำให้สามารถพัฒนาช่วงการตรวจวัดปริมาณไอออนทองแดงให้กว้างขึ้นได้



เอกสารอ้างอิง

1. Tanne, J.; Schäfer, D.; Khalid, W.; Parak, W. J.; Lisdat, F. Light-Controlled Bioelectrochemical Sensor Based on CdSe/ZnS Quantum Dots. *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 7778–7785.
2. Tu, L.; Liu, G.; Zhang, W.; Qin, J.; Yue, Z. Doped QDs Based Photoelectrochemical Sensors for Detection of H₂O₂ and Glucose. *IEEE J. Sel. Top. Quant.* **2014**, *20*, 7300709.
3. Sigma-Aldrich. Quantum Dots.
<http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/nanomaterials/quantum-dots.html>
(accessed on Apr 10, 2016).
4. Rusnano. Nanotech-Dubna.
<http://en.rusnano.com/portfolio/companies/nanotech-dubna> (accessed on Apr 10, 2016).
5. Wikipedia. Core-Shell Semiconductor nanocrystal.
https://en.wikipedia.org/wiki/Core%E2%80%93shell_semiconductor_nanocrystal
(accessed on Apr 10, 2016).
6. Dickerson, D. B. Organometallic Synthesis Kinetics of CdSe Quantum Dots. Ph.D. Dissertation, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA, 2005.
7. Dabbousi, B. O.; Rodriguez, J.; Mikulec, F. V.; Heine, J. R.; Mattoussi, H.; Ober, R.; Jensen, K. F.; Bawendi, M. G. (CdSe)ZnS Core-Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites. *J. Phys. Chem. B.* **1997**, *101*, 9463-9475
8. Peng, A. Z.; Peng, X. Mechanisms of the Shape Evolution of CdSe Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1389-1395.
9. Li, X.; Zhang, F.; Zhao, D. Lab on Upconversion Nanoparticles: Optical Properties and Applications Engineering via Designed Nanostructure. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 1346-1378.
10. Openstax CNX. Optical Characterization of Group 12-16 (II-VI) Semiconductor Nanoparticles by Fluorescence Spectroscopy.
http://cnx.org/contents/gRPw0_eN@1/Optical-Characterization-of-Gr (accessed on Apr 10, 2016).
11. Rosette, M. R.-M. Bioinorganic Chemistry: A Short Course, 2nd ed.; Wiley-Interscience: Chestertown, 2007.

12. Tchounwou, B. P.; Yedjou, G. C.; Patlolla, K. A.; Sutton, J. D. Heavy Metals Toxicity and the Environment. *EXS*. **2012**, *101*, 133–164.
13. Wikipedia. Catalase.
<https://en.wikipedia.org/wiki/Catalase> (accessed on Apr 10, 2016).
14. World Health Organization. Histories of Guideline Development.
http://www.who.int/water_sanitation_health/water-quality/guidelines/chemicals/copper-history.pdf?ua=1 (accessed on Apr 10, 2016).
15. MedlinePlus. Copper in Diet.
<https://www.nlm.nih.gov/medlineplus/ency/article/002419.htm> (accessed on Apr 10, 2016).
16. Yuet, Z.; Lisdat, F.; Parak, J. W.; Hickey, G. S.; Tu, L.; Sabir, N.; Dorfs, D.; Bigall, C. D. Quantum-Dot-Based Photoelectrochemical Sensors for Chemical and Biological Detection. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2013**, *5*, 2800–2814
17. Fisher, R. B.; Eisler, H.-J.; Stott, E. N.; Benwadi, G. M. Emission Intensity Dependence and Single-Exponential Behavior in Single Colloidal Quantum Dot Fluorescence Lifetimes. *J. Phys. Chem. B*. **2004**, *108*, 143-148.
18. Zhang, W.; Zhang, H.; Feng, Y.; Zhong, X. Scalable Single-Step Noninjection Synthesis of High-Quality Core/Shell Quantum Dots with Emission Tunable from Violet to Near Infrared. *ACS. Nano*. **2012**, *6*, 11066-11073
19. Wang, G.-L.; Xu, J.-J.; Chen, H.-Y. Selective Detection of Trace amount of Cu²⁺ Using Semiconductor Nanoparticles in Photochemical Analysis. *Nanoscale*. **2010**, *2*, 1112-1114.
20. Wang, P.; Ma, X.; Su, M.; Hao, Q.; Lei, J.; Ju, H. Cathode Photoelectrochemical Sensing of Copper(II) Based on Analyte-Induced Formation of Exciton Trapping. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10216-10218.
21. Foo, Y. C.; Lim, N. H.; Pandikumar, A.; Huang, M. N.; Ng, H. Y. Utilization of Reduced Graphene Oxide/Cadmium Sulfide-Modified Carbon Cloth for Visible-Light-Prompt Photoelectrochemical Sensor for Copper (II) ions. *J. Hazard. Mater.* **2016**, *304*, 400-408
22. Michael, W. A. *Measurement of Fluorescence Quantum Yields*; 52019; Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA, 2010.

23. Oregon Medical Laser Center. Rhodamine 6G.
<http://omlc.org/spectra/PhotochemCAD/html/083.html> (accessed on Apr 10, 2016).
24. Tanne, J.; Schafer, D.; Khalid, W.; Parak, W. J.; Lisdat, F. Light-Controlled Bioelectrochemical Sensor Based on CdSe/ZnS Quantum Dots. *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 7778–7785.

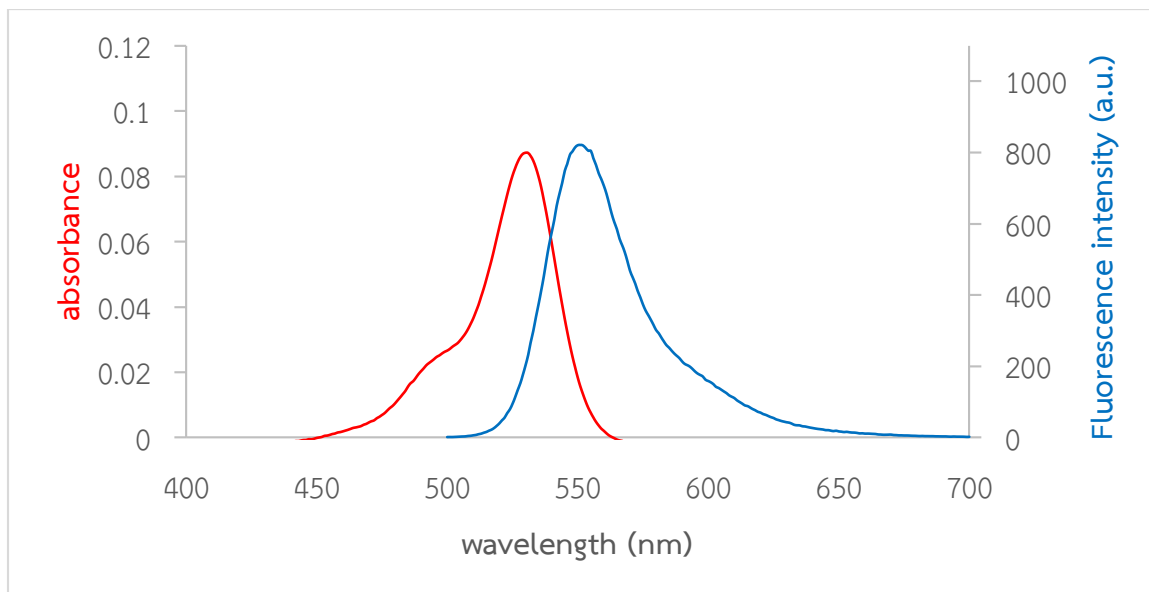




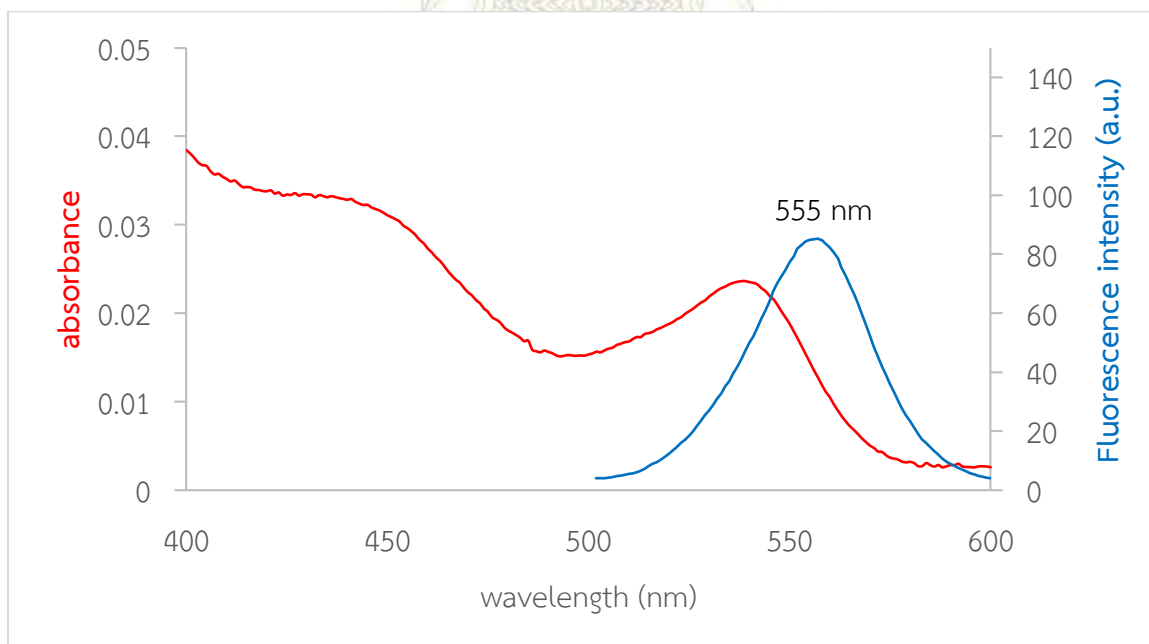
ภาคผนวก

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

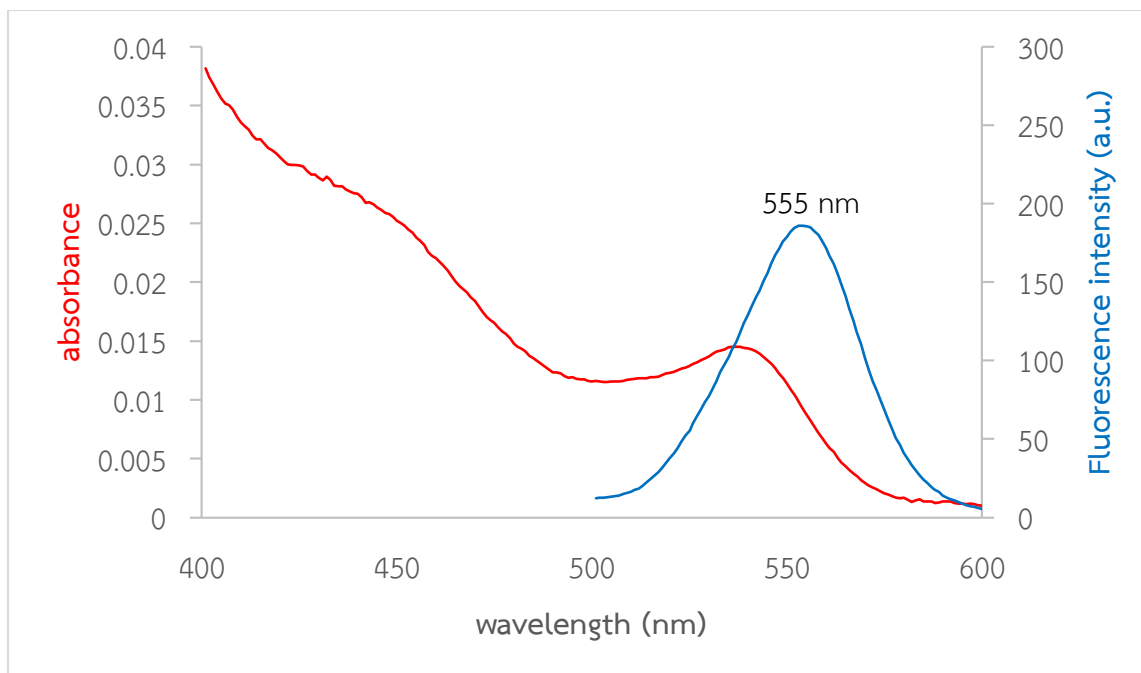
ภาคผนวก ก



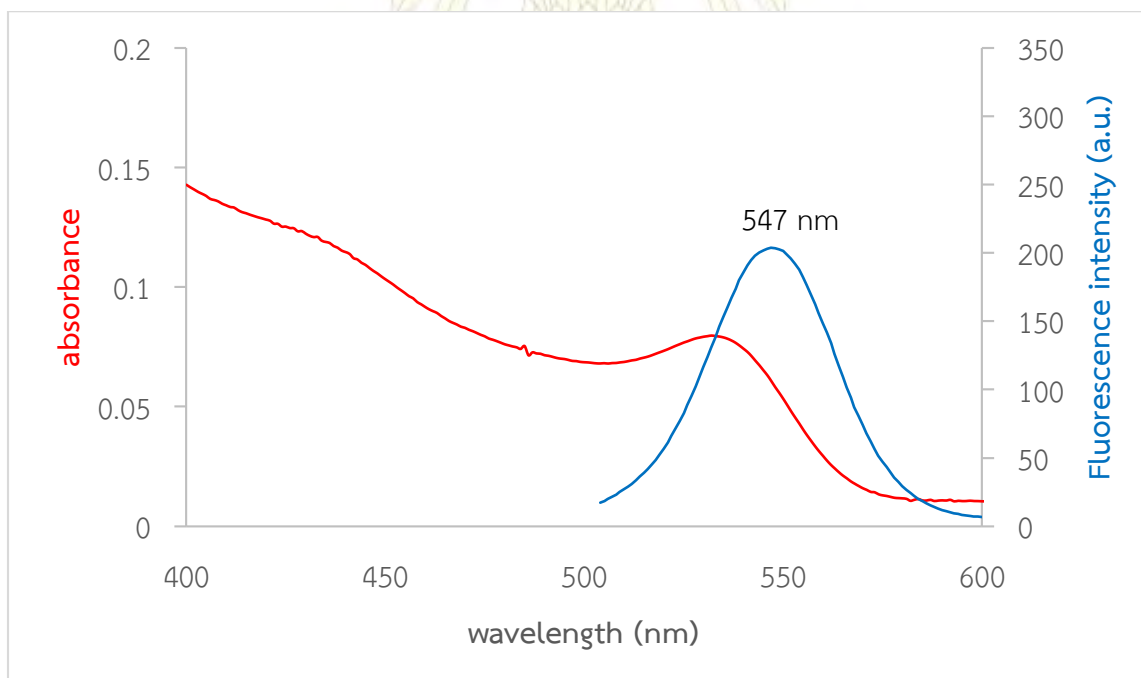
รูปที่ 1 ยูวี-วิสิเบิลและฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัมของ Rhodamine 6G



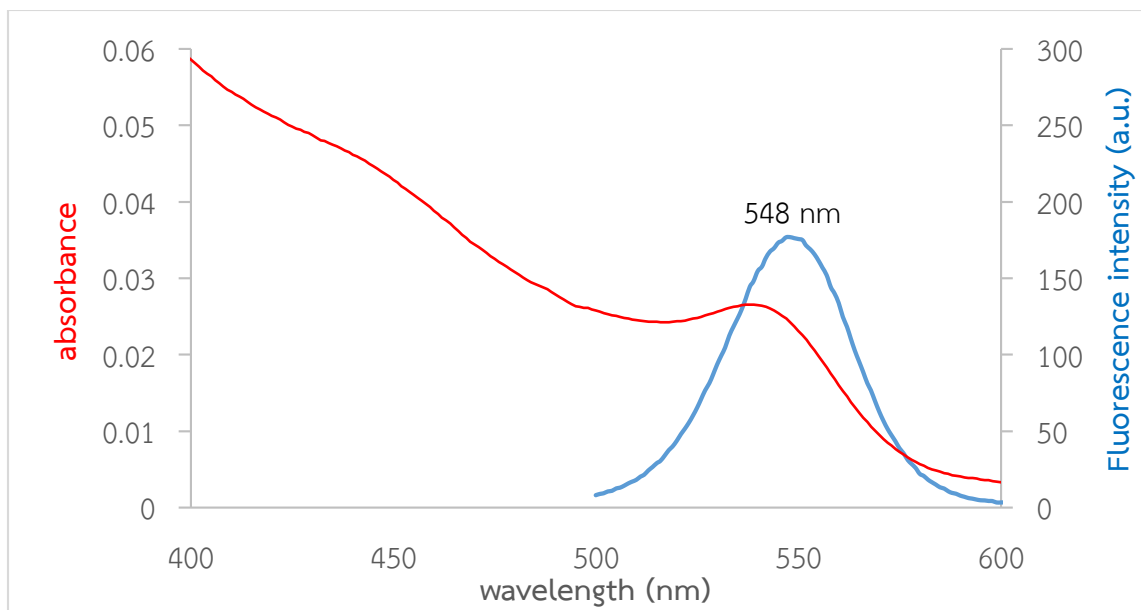
รูปที่ 2 ยูวี-วิสิเบิลและฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัมของควอนตัมดอท CG



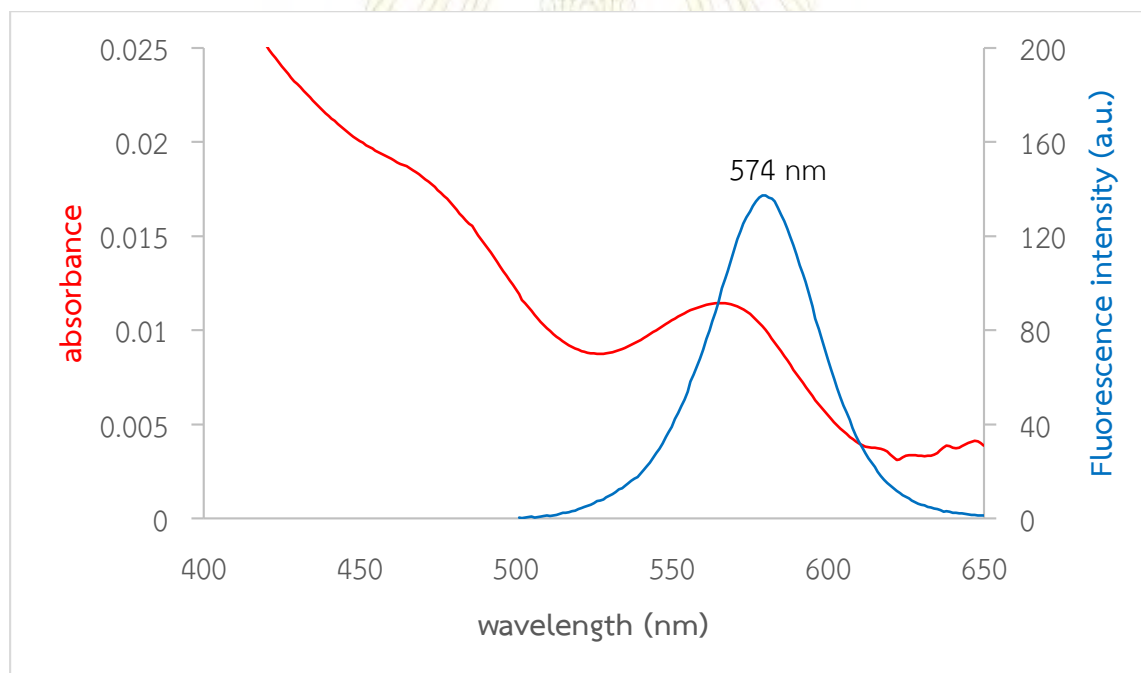
รูปที่ 3 ยูวี-วิสิเบิลและฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัมของควอนตัมดอท SG



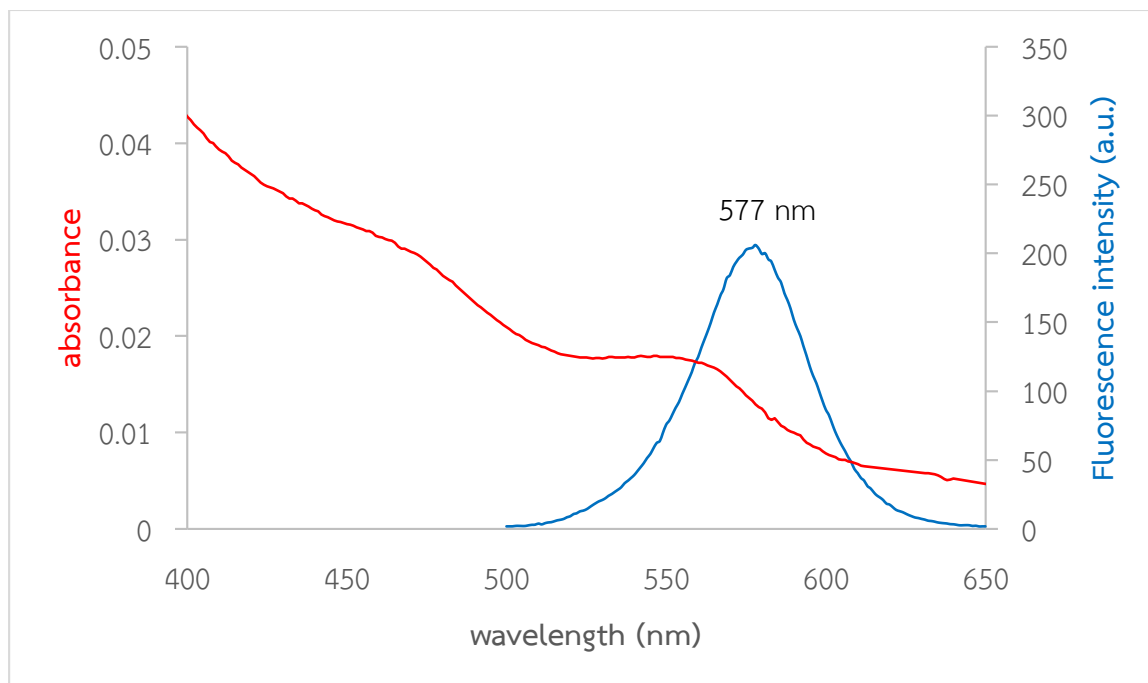
รูปที่ 4 ยูวี-วิสิเบิลและฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัมของควอนตัมดอท CGNT



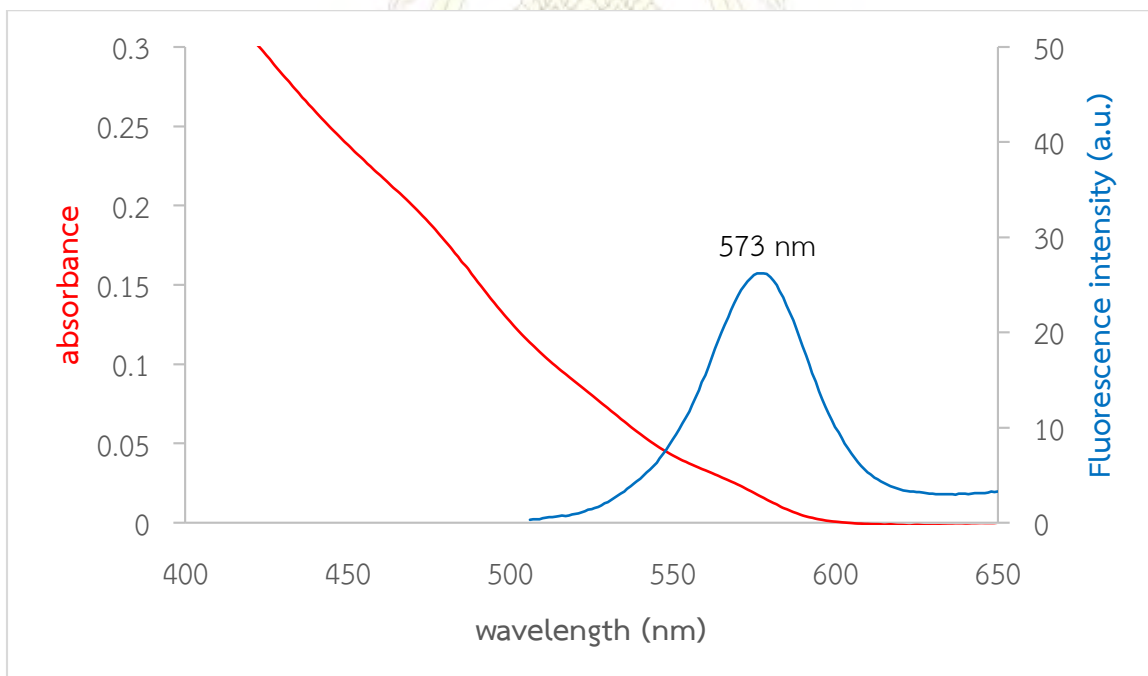
รูปที่ 5 ยูวี-วิสิเบิลและฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัมของควอนตัมดอท SGNT



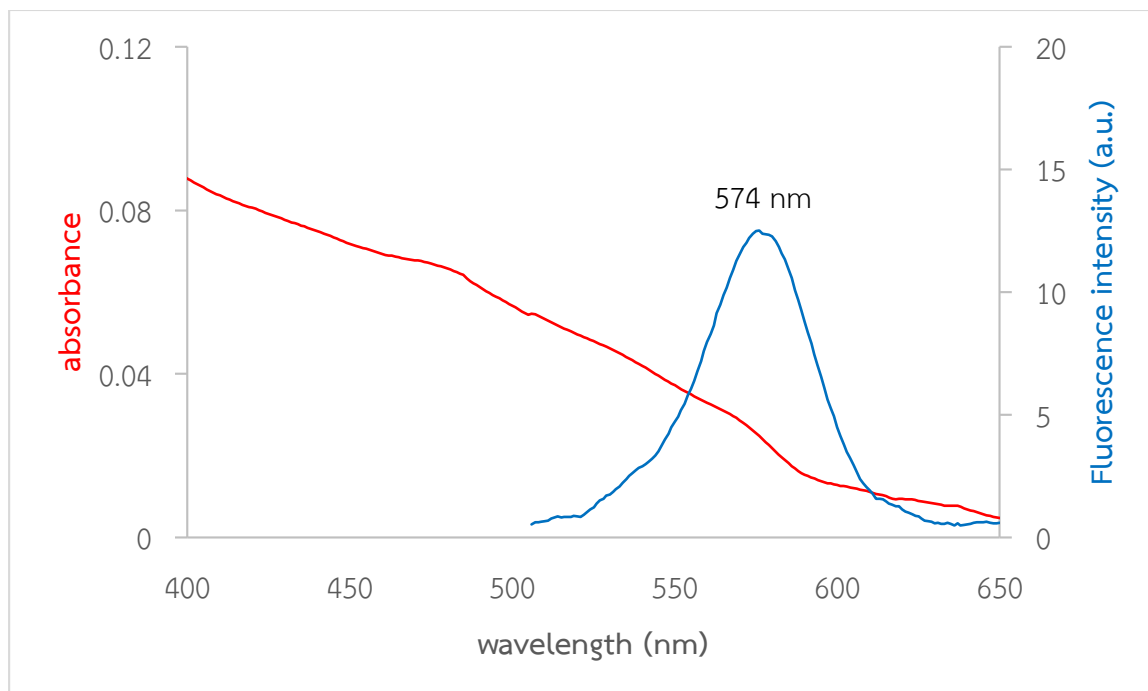
รูปที่ 6 ยูวี-วิสิเบิลและฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัมของควอนตัมดอท CY



รูปที่ 7 ยูวี-วิสิเบิลและฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัมของควอนตัมดอท SY



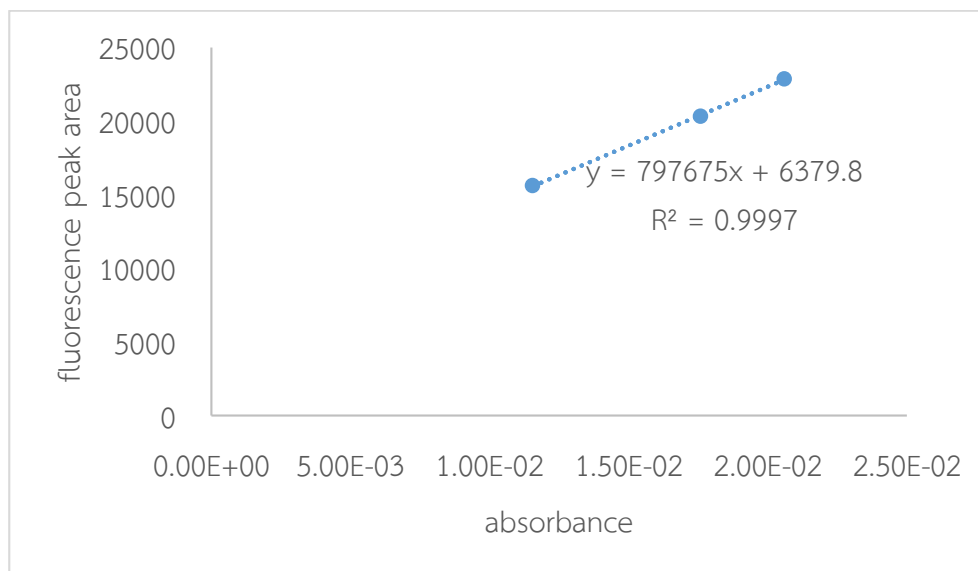
รูปที่ 8 ยูวี-วิสิเบิลและฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัมของควอนตัมดอท CYNT



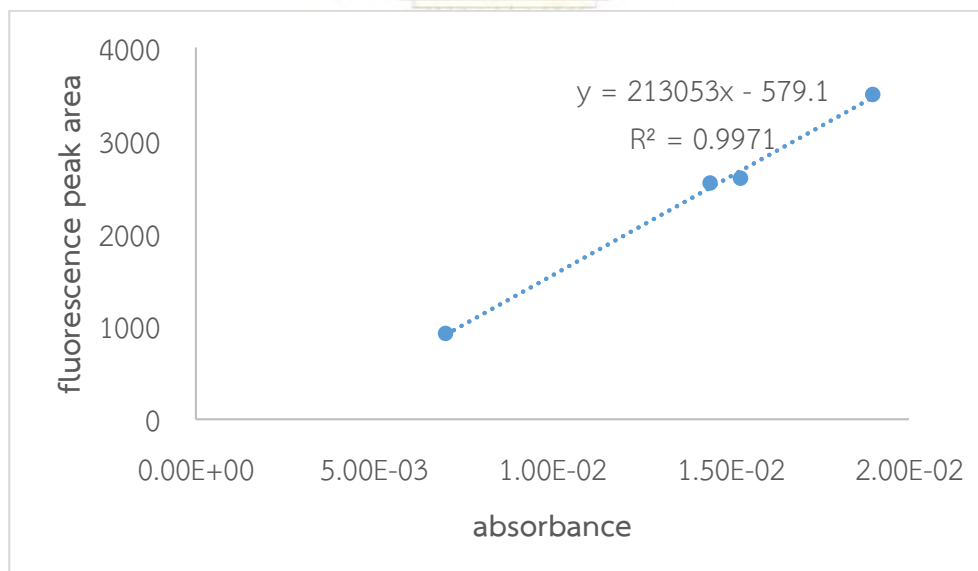
รูปที่ 9 ยูวี-วิสิเบิลและฟลูออเรสเซนซ์สเปกตรัมของควอนตัมดอท SYNT

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

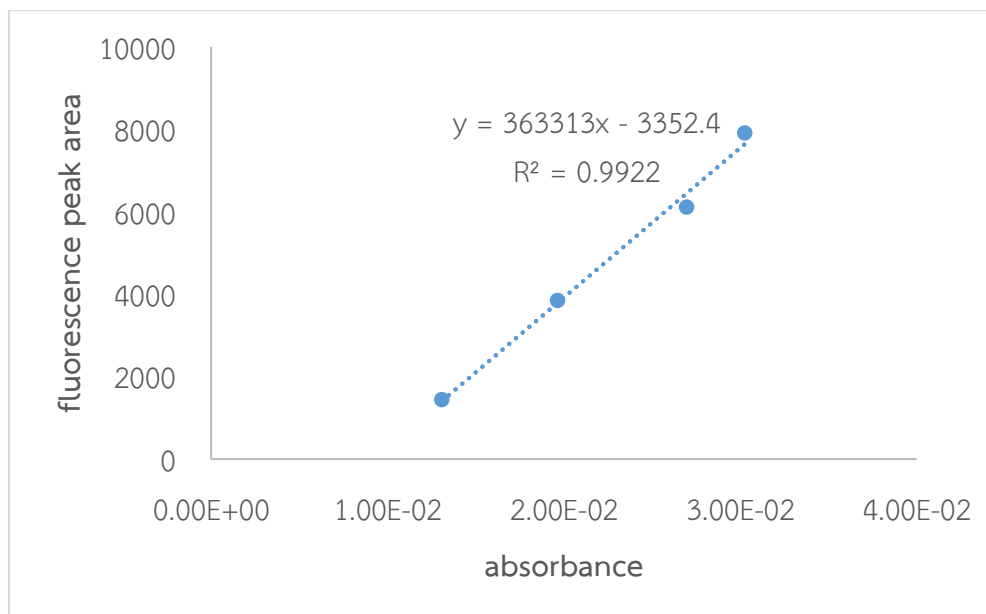
ภาคผนวก ข



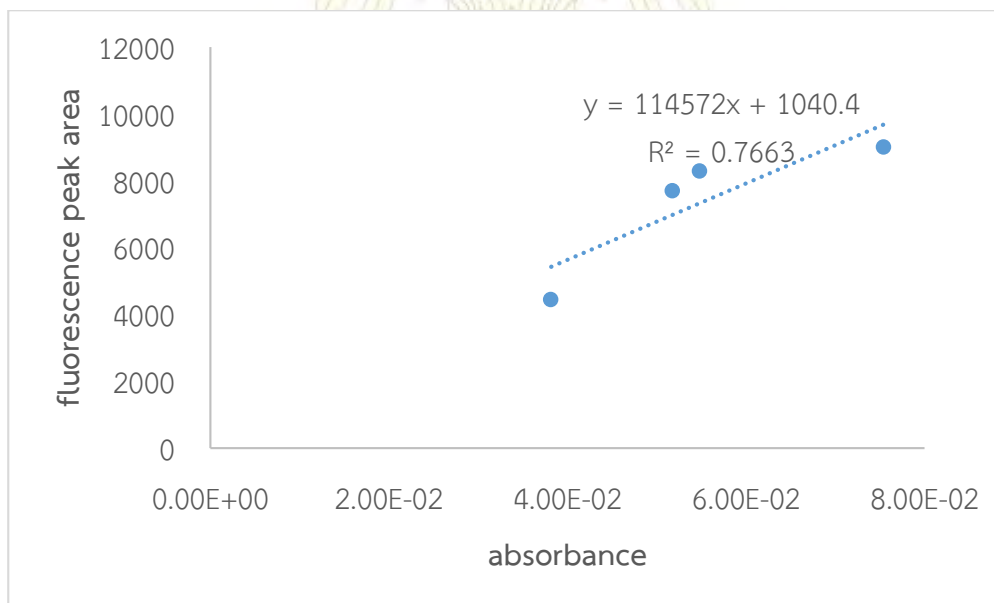
รูปที่ 1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟฟลูออเรสเซนซ์กับค่า absorbance ที่ความยาวคลื่น 480 นาโนเมตรของ Rhodamine 6G ที่ความเข้มข้นต่างๆ



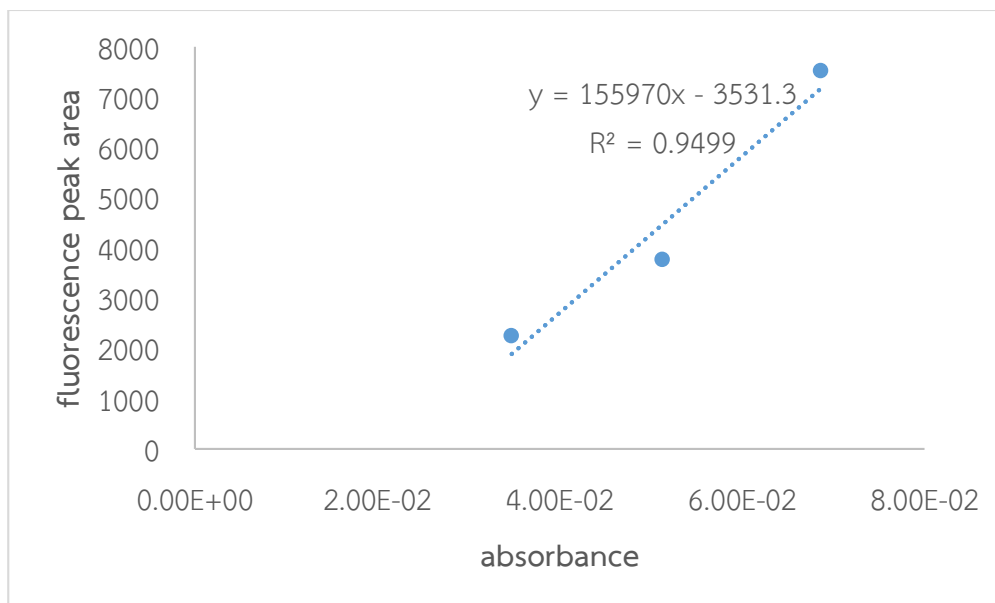
รูปที่ 2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟฟลูออเรสเซนซ์กับค่า absorbance ที่ความยาวคลื่น 480 นาโนเมตรของควอนตัมดอท CG ที่ความเข้มข้นต่างๆ



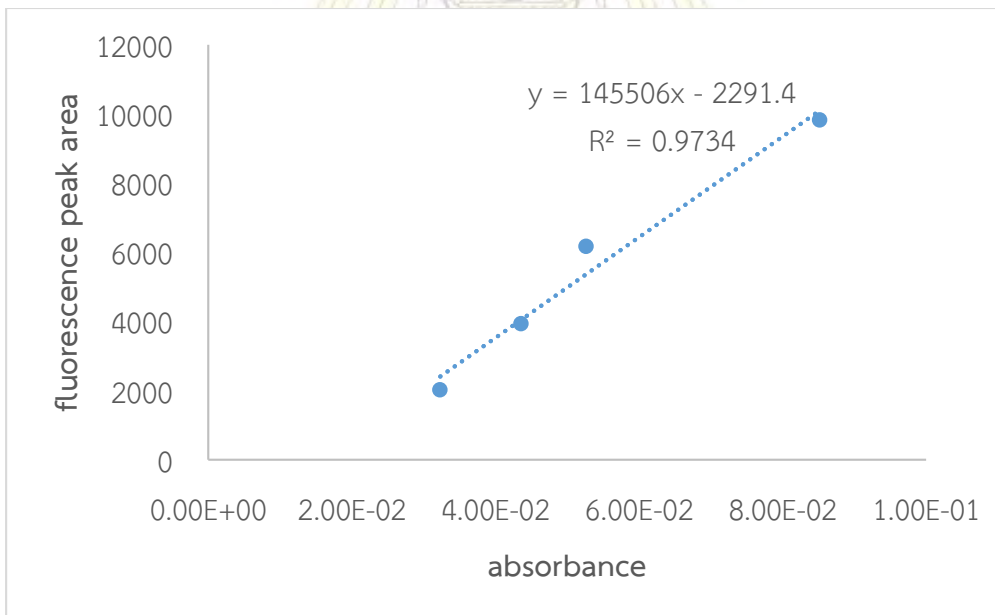
รูปที่ 3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟฟลูออเรสเซนซ์กับค่า absorbance ที่ความยาวคลื่น 480 นาโนเมตรของควอนตัมดอท SG ที่ความเข้มข้นต่างๆ



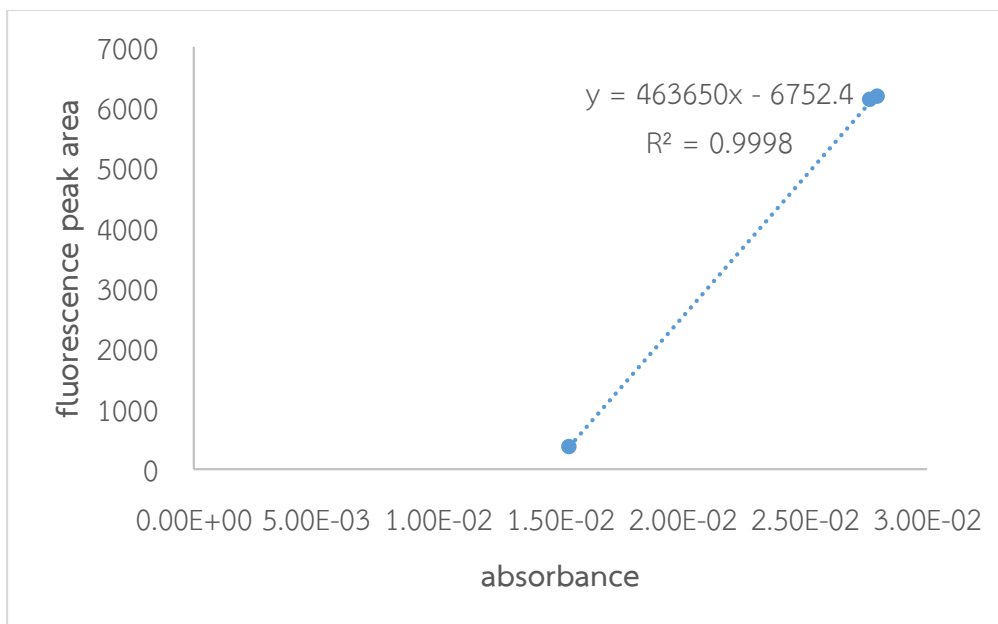
รูปที่ 4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟฟลูออเรสเซนซ์กับค่า absorbance ที่ความยาวคลื่น 480 นาโนเมตรของควอนตัมดอท CGNT ที่ความเข้มข้นต่างๆ



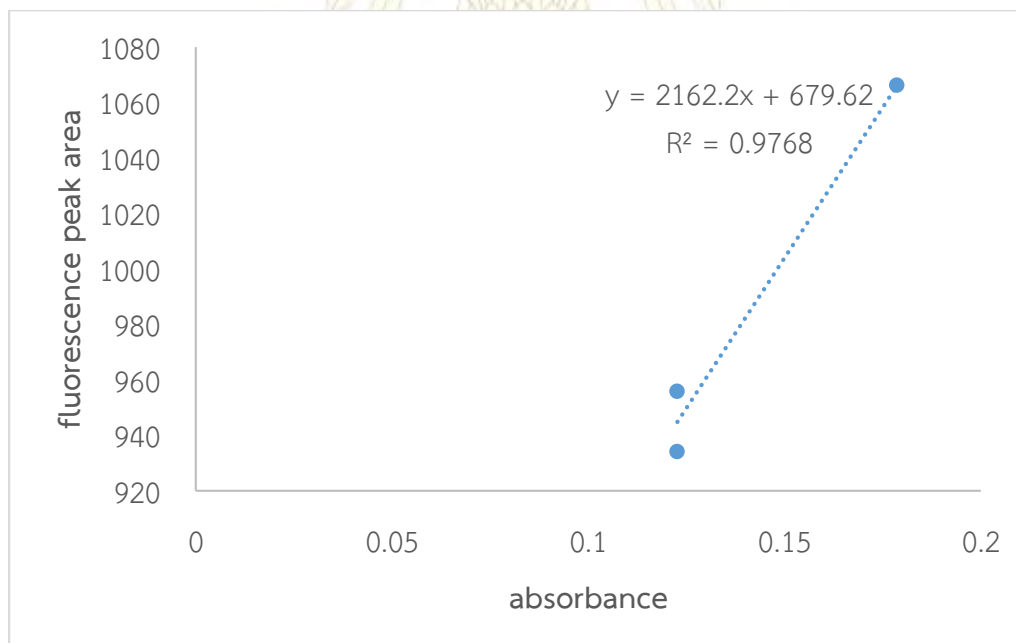
รูปที่ 5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟฟลูออเรสเซนซ์กับค่า absorbance ที่ความยาวคลื่น 480 นาโนเมตรของควอนตัมดอท SGNT ที่ความเข้มข้นต่างๆ



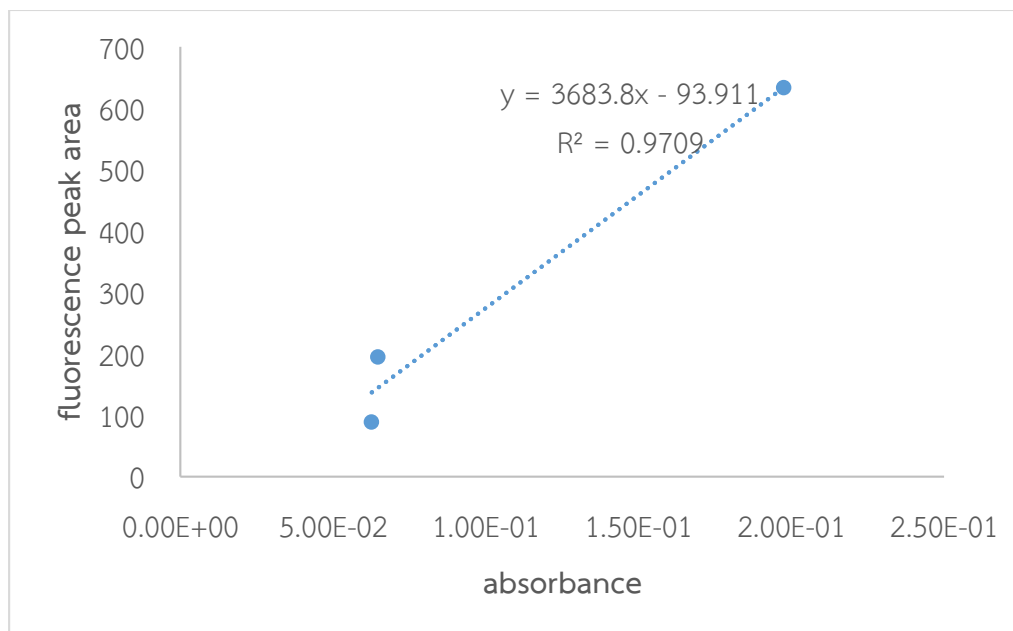
รูปที่ 6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟฟลูออเรสเซนซ์กับค่า absorbance ที่ความยาวคลื่น 480 นาโนเมตรของควอนตัมดอท CY ที่ความเข้มข้นต่างๆ



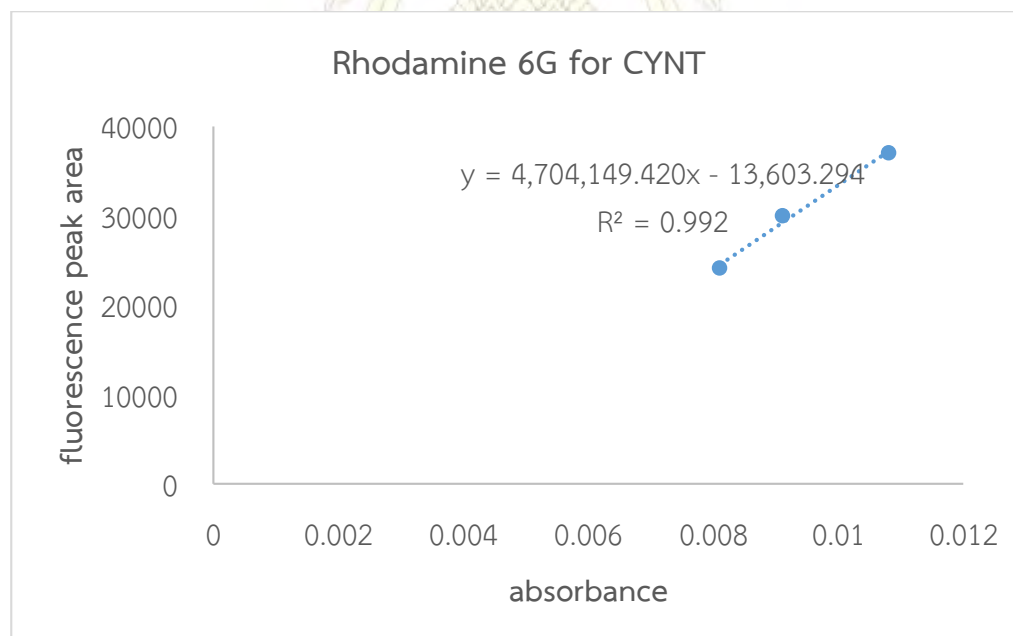
รูปที่ 7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟฟลูออเรสเซนซ์กับค่า absorbance ที่ความยาวคลื่น 480 นาโนเมตรของควอนตัมดอท SY ที่ความเข้มข้นต่างๆ



รูปที่ 8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟฟลูออเรสเซนซ์กับค่า absorbance ที่ความยาวคลื่น 480 นาโนเมตรของควอนตัมดอท CYNT ที่ความเข้มข้นต่างๆ

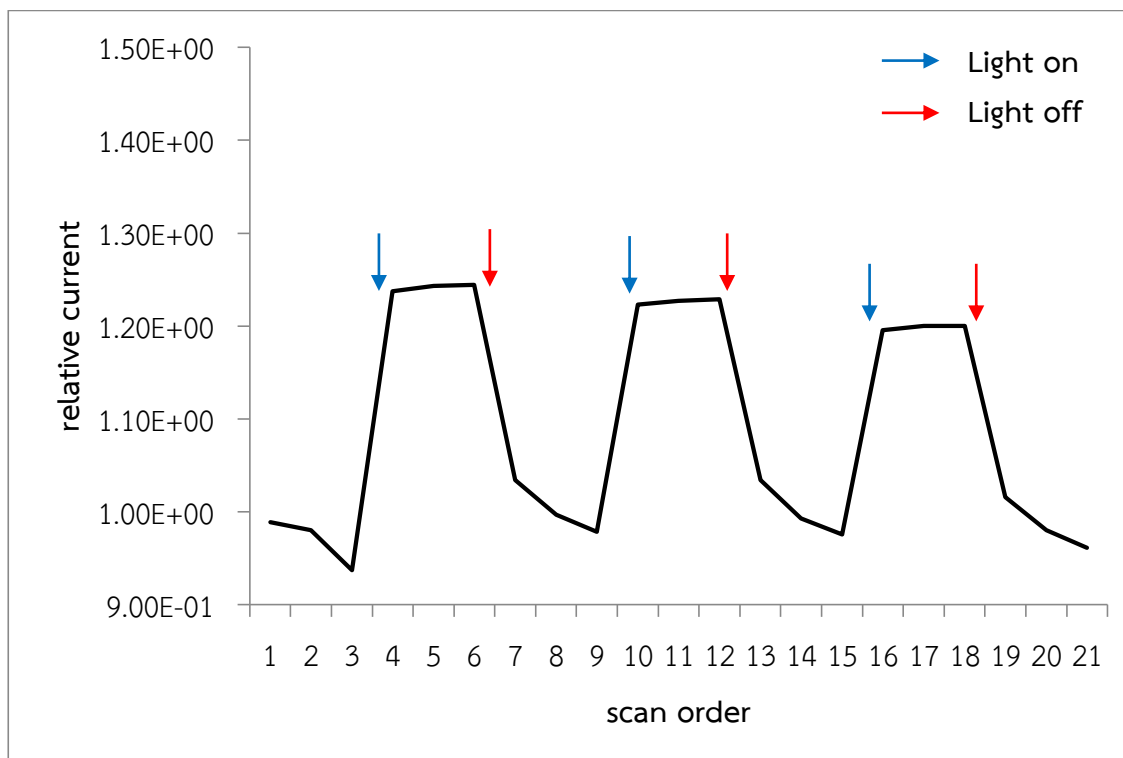


รูปที่ 9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟฟลูออเรสเซนซ์กับค่า absorbance ที่ความยาวคลื่น 480 นาโนเมตรของควอนตัมดอท SYNT ที่ความเข้มข้นต่างๆ



รูปที่ 10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟฟลูออเรสเซนซ์กับค่า absorbance ที่ความยาวคลื่น 480 นาโนเมตรของ Rhodamine 6G ที่ความเข้มข้นต่างๆ สำหรับใช้ในการคำนวณหาประสิทธิภาพการเปล่งแสงของควอนตัมดอท CYNT

ภาคผนวก ค



รูปที่ 1 กราฟแสดงค่ากระแสไฟฟ้าสัมพัทธ์เมื่อไม่ให้หรือให้แสงกระตุ้น แก่เซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีทางแสงที่ใช้ตรึงควอนตัมชนิด CYNT ไว้บนแผ่น ITO เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วไฟฟ้าใช้งาน -750 มิลลิโวลต์ และใช้แสงสีม่วงในการกระตุ้น

ประวัติผู้ทำวิจัย

นายชนวีร์ มณีปนต์ เกิดเมื่อวันที่ 10 เมษายน พ.ศ. 2537 ที่จังหวัดพิจิตร สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนจุฬาภรณราชวิทยาลัยลพบุรี จังหวัดลพบุรี เมื่อปีการศึกษา 2554 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2555 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 9/16 ถนนสอนประสิทธิ์ ตำบลวัดสิงห์ อำเภอวัดสิงห์ จังหวัดชัยนาท รหัสไปรษณีย์ 17120 อีเมล manipuntee.chon@gmail.com



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

