# การสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกคอมโพสิตแบบยืดหยุ่นได้จากแบคทีเรียเซลลูโลสกับบิสมัทเทลลู ไรด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

## Synthesis of Flexible Thermoelectric Materials from Bacterial Cellulose/Bismuth Telluride Composite by a Hydrothermal Method

พีรณัฐ กิจธรบัญชา (Peeranut Kitthonbancha)\* ดร.วิยะดา มงคลธนารักษ์ (Dr.Wiyada Mongkolthanaruk)\*\* ดร.สุปรีดิ์ พินิจสุนทร (Dr.Supree Pinitsoontorn)\*\*\*

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาหากระบวนการสังเคราะห์อนุภาคบิสมัทเทลลูไรด์ (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) และวัสดุเทอร์โมอิเล็ก-ทริกแบบ ยึดหยุ่นด้วยการคอมโพสิตระหว่างแบคทีเรียเซลลูโลสกับอนุภาคบิสมัทเทลลูไรด์ (BC/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล นำมาวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของวัสดุด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ การทดสอบเสถียรภาพทางความร้อน การ ตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคด้วยการส่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและส่องผ่าน และวัดสมบัติการนำ ความร้อนของวัสดุ พบว่าลำดับการเติมสารที่ทำหน้าที่เป็นรีดิวซ์ซิ่งเอเจนท์และคอมเพล็กซิ่งเอเจนท์ทำให้ได้เฟสของ อนุภาค Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ที่แตกต่างกัน การศึกษากระบวนการสังเคราะห์วัสดุ BC/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> เพื่อเพิ่มความสามารถในการยึดหยุ่นแก่ วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกโดยใช้เส้นใย BC พบว่าการละลายสารตั้งต้นแล้วนำ BC มาแซ่ทิ้งไว้จะช่วยเพิ่มปริมาณอนุภาคใน โครงข่ายสามมิติของ BC ได้ดีกว่ากระบวนการอื่น นอกจากนี้ได้ทำการวัดสภาพนำความร้อนของวัสดุ พบว่าความสามารถ ในการนำความร้อนของวัสดุมีปัจจัยที่เกี่ยวข้องหลากหลายปัจจัย ไม่ว่าจะเป็นปริมาณ การกระจายตัว หรือขนาดของ อนุภาค เป็นต้น อย่างไรก็ตาม ยังจำเป็นต้องศึกษาเพิ่มเติมเพื่อพัฒนาสมบัติของวัสดุจนนำไปสู่การใช้งานได้จริงในอนาคต

#### ABSTRACT

In this work, we studied the synthesis of bismuth telluride (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) particles, and the flexible thermoelectric composite material from bacterial cellulose (BC) and Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> particles (BC/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) by a hydrothermal method. The samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscope and transmission electron microscope. The thermal stability and thermal conductivity were also measured. It was found that the mixing order of the reducing agent and the complexing agent affected the formation of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Furthermore, the synthesis parameters for BC/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> were investigated. The result showed that when BC was soaked in the Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O solution for 24 h, before adding other chemicals, the quantity of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> particles within BC 3D-structure was increased more than other processes. The thermal conductivity measurement showed that there were many factors (i.e., distribution, size, quantity of particles, etc.) which could affect to the thermal conductivity. However, further research is still required to develop this flexible thermoelectric material for practical use.

Keywords: Bismuth telluride, Bacterial cellulose, Flexible thermoelectric

<sup>\*</sup>นักศึกษา หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวัสดุศาสตร์และนาโนเทคโนโลยี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

<sup>\*\*</sup>ผู้ช่วยศาสตราจารย์ สาขาวิชาจุลชีววิทยา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

<sup>\*\*\*</sup>รองศาสตราจารย์ สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

**PMO1-2** 

### บทนำ

เทอร์โมอิเล็กทริกเจนเนอเรเตอร์ (thermoelectric generator, TEG) เป็นอุปกรณ์ชนิดหนึ่งที่สามารถผลิตไฟฟ้าจาก ความร้อน ภายในอุปกรณ์ TEG จะประกอบไปด้วยวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (thermoelectric, TE) ซึ่งมีสมบัติเปลี่ยน พลังงานความร้อนให้เป็นพลังงานไฟฟ้า โดยอาศัยปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck's effect) (Bahk et al., 2015) นอกจากนี้วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกยังสามารถสร้างผลต่างอุณหภูมิได้โดยการต่อเข้ากับแหล่งพลังงานไฟฟ้า ซึ่งเป็นที่รู้จักใน ชื่อของแผ่นเพลเทียร์ สำหรับประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกสามารถบอกได้จากค่าไดเมนชั่นเลสฟิคเกอร์ออฟเม อริท (dimensionless figure of merit, ZT) ซึ่งมีความสัมพันธ์ดังสมการ ZT = α<sup>2</sup>σT/κ โดย α คือ ค่าสัมประสิทธิ์ซี เบค σ คือ ค่าสภาพนำไฟฟ้า และ κ คือ ค่าสภาพนำความร้อน (Triit et al., 2006; Mohamed et al., 2019) จาก สมการ ZT จะเห็นได้ว่าประสิทธิของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกจะขึ้นอยู่กับค่าการนำไฟฟ้า ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค แต่แปรผกผัน กับค่าสภาพนำความร้อนของวัสดุ (He et al., 2012) นอกจากนี้วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกแต่ละชนิดจะมีช่วงอุณหภูมิที่ เหมาะสมต่อการทำงานที่แตกต่างกันทำให้เราต้องเลือกวัสดุเกอร์โมอิเล็กทริกแต่ละชนิดให้เหมาะต่อการนำไปประยุกต์ใช้ ยกตัวอย่างเช่น Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> จะมีประสิทธิภาพสูงในช่วงอุณหภูมิประมาณ 200-400 เคลวิน (Mamur et al., 2018) ซึ่งต่าง จาก SiGe ที่จะมีประสิทธิภาพที่สูงในช่วงอุณหภูมิ 800 เคลวิน (Tzounis, 2019)

การพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกในช่วงที่ผ่านมานั่น วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกถูกนำมาใช้งานในลักษณะเป็นชิ้นงาน ของแข็ง (bulk) แต่ในปัจจุบันมีการนำวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกมาประยุกต์ใช้ สำหรับงานที่มีพื้นผิวซับซ้อน มีลักษณะโค้ง เว้า หรือบริเวณที่ต้องการการยืดหยุ่นสูง ส่งผลให้เกิดการพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีความสามารถยืดหยุ่นสูง เพื่อ เพิ่มขีดความสามารถในการนำวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกไปใช้อย่างกว้างขวาง ยกตัวอย่างเช่นในงานวิจัยของ Choi (2017) และคณะได้ทำการประดิษฐ์ TEG ที่มีความยืดหยุ่น ซึ่งประกอบไปด้วยวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดเอ็นและพี ได้แก่ HgSe และ HgTe ตามลำดับ เคลือบลงบนพื้นผิวพลาสติก จำนวน 40 คู่ เรียงต่อกันเป็นวงกลมด้วยวิธีสปันโคทติง หรือใน งานวิจัยของ Kong (2019) และคณะได้ทำการสังเคราะห์ Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ลงบนพอลิอิไมด์ (PI) ด้วยวิธีสปัตเตอริ่ง แต่เมื่อทำการ ทดสอบสมบัติการยืดหยุ่น ผู้วิจัยพบว่าวัสดุเกิดรอยแตกร้าวบนผิว จึงได้นำชิ้นงานมาเคลือบด้วยพอลิเมอร์เพื่อลดรอยแตก ร้อยของชิ้นงานลง

จากงานวิจัยข้างต้นจะเห็นได้ว่าการทำให้วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกมีความยืดหยุ่นได้นั้น สามารถทำได้หลากหลายวิธี แต่ วิธีต่าง ๆ ก็ยังมีข้อจำกัดต่อความสามารถในการยืดหยุ่นของวัสดุอยู่บ้าง ทำให้ต้องมีการพัฒนาและศึกษางานวิจัยทางด้าน นี้ ซึ่งงานวิจัยนี้ผู้วิจัยได้เสนอแนวทางสำหรับการผลิตวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่สามารถยืดหยุ่นได้ด้วยการสังเคราะห์วัสดุ เทอร์โมอิเล็กทริกของคอมโพสิตระหว่างแบคทีเรียเซลลูโลสกับอนุภาคนาโน Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ซึ่งเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีค่า ZT (~1) สูงในช่วงใกล้อุณหภูมิห้อง (room temperature, RT) ประมาณ 250-500 เคลวิน (He et al., 2012) เมื่อเทียบ กับวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดอื่นที่ทำงานในช่วงอุณหภูมิที่ใกล้เคียงกัน อีกทั้งยังนิยมนำมาใช้เป็นอุปกรณ์ที่มีความทันสมัย (state-of-the-art devices) ในช่วงใกล้ RT อีกด้วย (Zhao et al., 2005) ยกตัวอย่างเช่น อุปกรณ์ลดความเย็นขนาดเล็ก หรือ เครื่องกำเนิดพลังงานที่ใช้อุณหภูมิต่ำ เป็นต้น (Mohamed et al., 2019) โดยได้อ้างอิงวิธีการสังเคราะห์อนุภาค Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลจากงานวิจัยของ Masoud (2010) และคณะมาเป็นแนวทางในการสังเคราะห์อนุภาค Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ด้วยวิธีไต้โลรเทอร์มอลจากงานวิจัยของ Masoud (2010) และคณะมาเป็นแนวทางในการสังเคราะห์อนุภาค Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบไฮโดรเทอร์มอลเพื่อทำให้อนุภาค Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ถูกสังเคราะห์ขึ้นภายใน (in-situ) โครงข่ายสามมิติของแบคทีเรียเซลลูโลสทำให้อนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีขนาดอยู่ในระดับนาโน นอกจากนี้ผู้วิจัยได้ทำการ ทดลองหาปริมาณการใช้ 1,3-ไดอะมิโนโพรเพน ที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ยืดหยุ่นได้

## วัตถุประสงค์การวิจัย

เพื่อศึกษาหาวิธีการสังเคราะห์อนุภาค Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> และกระบวนการผลิตวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกคอมโพสิตแบบยืดหยุ่นได้ จากแบคทีเรียเซลลูโลสกับอนุภาคนาโนบิสมัทเทลลูไรด์ (BC/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) และศึกษาสมบัติการนำความร้อนของวัสดุ BC/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

## วิธีการวิจัย

## วัสดุและเครื่องมือ

บิสมัท(III)ในเตรต เพนตะไฮเดรต (Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•5H<sub>2</sub>O) เทลลูเรียมเตตระคลอไรด์ (TeCl<sub>4</sub>) โพแทสเซียมโบโรไฮ-ไดรด์ (KBH<sub>4</sub>) และ 1,3-ไดอะมิโนโพรเพน (NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>) จากบริษัท SIGMA-ALDRICH สารสกัดจากยีสต์ (yeast extract powder) จากบริษัท HIMEDIA และ เด็กโตรส แอนไฮดรัส (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) จากบริษัท KEMAUS เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบน ของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction analysis, XRD) ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 Advance เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลง น้ำหนักและสมบัติทางความร้อน (Simultaneous Thermal Analysis; STA) ยี่ห้อ NETZSCH รุ่น STA 449 F5 กล้อง จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscopy, FESEM) ยี่ห้อ FEI รุ่น Helios NanoLab G3 CX กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM) ยี่ห้อ FEI รุ่น TECNAI G2 20 เครื่องทดสอบสมบัติการแพร่ทางความร้อน (Light flash analysis, LFA) ยี่ห้อ LINSEIS รุ่น LFA 500

## การเตรียมแบคทีเรียเซลลูโลส

แบคทีเรียเซลลูโลสสามารถเตรียมได้โดยใช้แบคทีเรียชนิด Komagataeibacter xylinus (K. xylinus) นำมาเลี้ยงใน อาหารเลี้ยงเชื้อแบบเหลว (GYEB) ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 4 วัน จากนั้นแผ่นแบคทีเรียเซลลูโลสจะ ถูกนำมาทำความสะอาดและแปรสภาพให้อยู่ในรูปของแผ่นแบคทีเรียเซลลูโลสแบบแห้ง ด้วยวิธีการทำแห้งเยือกแข็ง (freeze-dry)

## การสังเคราะห์อนุภาค Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

การสังเคราะห์อนุภาคบิสมัทเทลลูไรด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล เริ่มจากนำสารตั้งต้น Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•5H<sub>2</sub>O 0.2425 กรัม และ TeCl₄ 0.2021 กรัม ใส่ลงในกระบอกเทฟลอน จากนั้นเติมน้ำปราศจากไอออนปริมาณ 200 มิลลิลิตร แล้วเติม KBH₄ 0.1 กรัม ซึ่งทำหน้าที่เป็นรีดิวซ์ซิ่งเอเจนท์ และ 1,3-ไดอะมิโนโพรเพนจำนวน 1000 ไมโครลิตร ซึ่งทำหน้าที่เป็นคอมเพลี คซึ่งเอเจนท์ จากนั้นนำกระบอกเทฟลอนใสในเครื่องไฮโดรเทอร์โมมอลแล้วทำการปิดฝาทันที ใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ ที่ 180 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง พร้อมทั้งเปิดระบบกวนสาร (magnetic stirrer) ที่ความเร็วรอบ 150 รอบต่อนาที หลังจากนั้นอนุภาคที่ได้จะถูกนำมาล้างด้วยน้ำ ปราศจากไอออนและเอทานอล จนกระทั้งมี pH = 7 นำไปอบ ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นดังรูปที่ 1ก. ซึ่งงานวิจัยนี้จะทำการหากระบวนการที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์ อนุภาคด้วยการปรับลำดับการใส่ KBH₄ และ 1,3-ไดอะมิโนโพรเพน โดยแบ่งเป็น รูปแบบ A เริ่มจากการเติม 1,3-ไดอะมิ โนโพรเพน ก่อนการเติม KBH₄ และรูปแบบ B ซึ่งจะเป็นการเติม KBH₄ ก่อนการเติม1,3-ไดอะมิโนโพรเพน

## การสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกแบบยึดหยุ่นได้ $\mathsf{BC}/\mathsf{Bi}_2\mathsf{Te}_3$

การสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกแบบยืดหยุ่นได้ BC/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> หลังจากที่ได้ทำการหาลำดับการเติม KBH<sub>4</sub> และ 1,3-ไดอะมิโนโพรเพนแล้ว ในการทดลองนี้ผู้วิจัยได้ใช้กระบวนสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลเช่นเดียวกับการสังเคราะห์ อนุภาค แต่ได้มีการนำแบคทีเรียเซลลูโลสมาคอมโพสิตร่วมด้วย ซึ่งเบื้องต้นการสังเคราะห์จะถูกแบ่งการทดลองออกเป็น 2 ส่วน ได้แก่ 1 ขั้นตอนการแช่ BC (I ในรูป 1ข.) ซึ่งจะเป็นขั้นตอนที่ทำการแช่ BC ในสารละลายเป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง และ 2. ขั้นตอนไฮโดรเทอร์มอล (II ในรูป 1ข.) เป็นการนำสารจากขั้นตอนที่ 1 เทลงในกระบอกเทฟลอนและเติมสารตั้ง ต้นที่เหลือ จากนั้นนำกระบอกเทฟลอนเข้าเครื่องไฮโดรเทอร์มอลแล้วทำการปิดฝาทันที ใช้เวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ

**PMO1-4** 

180 องศาเซลเซียส พร้อมทั้งใช้ระบบกวนสาร หลังจากนั้นตัวอย่างจะถูกนำมาล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนและเอทานอล จนกระทั่งมี pH = 7 แล้วนำตัวอย่างเข้าอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นระเวลา 1 คืน ในขั้นสุดท้ายตัวอย่างจะถูก นำไปอัดด้วยเครื่องอัดไฮโดรลิคด้วยแรง 10 ตัน ดังแผนภาพในรูปที่ 1ข. ซึ่งกระบวนการสังเคราะห์จะถูกออกแบบเป็น 6 รูปแบบ ดังที่ได้แสดงในตารางที่ 1

กระบวนการสังเคราะห์	การแช่ BC	ไฮโดรเทอร์มอล	หมายเหตุ
P1	-	Bi+Te+BC+KBH₄+pn	-
P2	Bi+BC	Te+KBH₄+pn	-
P3	Te+BC	Bi+KBH <sub>4</sub> +pn	-
P4	Bi+Te+BC	KBH <sub>4</sub> +pn	-
P5	Bi+Te+BC	KBH₄+pn	ละลาย Bi ในน้ำ 100 มล. และ Te ในน้ำ 100 มล. ก่อน แล้ว
			นำมาเทรวมกัน
P6	Bi+BC	Te+KBH₄+pn	ละลาย Bi ในน้ำ 100 มล. แล้ว
			นำ BC มาแซ่ และทำการ
			ละลาย Te ในน้ำ 100 มล.

ตารางที่ 1 รูปแบบกระบวนการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกแบบยืดหยุ่น BC/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

หมายเหตุ

1. Bi คือ Bi(NO₃)₃•5H₂O, Te คือ TeCl₄, pn คือ 1,3-ไดอะมิโนโพรเพน

 กระบวนการ P1-P6 ใช้ปริมาณ 1,3-ไดอะมิโนโพรเพน อยู่ที่ 400 ไมโครลิตร และน้ำปราศจาก ไอออน จำนวน 200 มิลลิลิตร

3. การเติม KBH₄ จะทำการเติมก่อนเติม 1,3-ไดอะมิโนโพรเพน

## การสังเคราะห์วัสดุ BC/Bi₂Te₃ โดยควบคุมปริมาณ 1,3-ไดอะมิโนโพรเพน

การสังเคราะห์วัสดุ BC/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> โดยควบคุมปริมาณ 1,3-ไดอะมิโนโพรเพน จะถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยอ้างอิงกระบวนการสังเคราะห์จากกระบวนการ P6 โดยเริ่มจากการสารละลาย Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•5H<sub>2</sub>O ในน้ำ 100 มิลลิลิตร แล้วนำ BC มาแช่เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง และทำการละลาย TeCl<sub>4</sub> ในน้ำ 100 มิลลิลิตร หลังจากนั้นแช่ BC เรียบร้อย แล้ว สารละลายทั้งสองจะถูกเทลงในกระบอกเทฟลอน แล้วทำการเติม KBH<sub>4</sub> จากนั้นเติม 1,3-ไดอะมิโนโพรเพน ที่ทำการ ควบคุมปริมาณเป็นจำนวน 200 400 600 800 1000 และ 1200 ไมโครลิตร ตามลำดับ นำเข้าเครื่องไฮโดรเทอร์มอลและ ทำการปิดฝาทันที หลังจากนั้นตัวอย่างจะถูกนำมาล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนและเอทานอลจนมีค่า pH = 7 นำเข้าอบที่ อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส แล้วนำไปอัดด้วยเครื่องอัดไฮโดรลิคด้วยแรง 10 ตัน ดังแผนภาพในรูปที่ 1ค.

**หมายเหตุ** กระบวนการทดลองทั้งหมดเป็นการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็น ระยะเวลา 24 ชั่วโมง พร้อมทั้งใช้ระบบกวนสาร โดยใช้สารตั้งต้น Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•5H<sub>2</sub>O จำนวน 0.2425 กรัม TeCl<sub>4</sub> จำนวน 0.2021 กรัม และ KBH<sub>4</sub> จำนวน 0.1 กรัม ทุกการทดลอง





**รูปที่ 1** แผนภาพแสดงวิธีการสังเคราะห์อนุภาค Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (ก.) การสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกแบบยืดหยุ่น BC/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (ข.) และการสังเคราะห์วัสดุ BC/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ที่ทำการควบคุมปริมาณ pn (ค.)

### ผลการวิจัย

### การศึกษาเฟสของอนุภาค Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> และ BC/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

การศึกษาเฟสของอนุภาค  $Bi_2Te_3$  และ  $BC/Bi_2Te_3$  ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ในรูปที่ 2 แสดงตำแหน่ง การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของอนุภาค  $Bi_2Te_3$  ที่สังเคราะห์ตามรูปแบบ A และ B การสังเคราะห์อนุภาค  $Bi_2Te_3$  ด้วยการ เติม 1,3-ไดอะมิโนโพรเพน ก่อนการเติม KBH<sub>4</sub> (รูปแบบ A) พบว่าอนุภาคที่ได้จะเกิดเป็นเฟสของ  $Bi_2O_3$  แทน สามารถ สังเกตได้จากที่ตำแหน่ง 2 $\theta$  = 27.80° 31.19° 32.71° 45.82° 46.93° 53.45° และ 57.43° ซึ่งสอดคล้องกับฐานข้อมูล JCPDS ของ  $Bi_2O_3$  เลขที่ 01-076-0147 แต่เมื่อสังเคราะห์ตามรูปแบบ B พบว่าอนุภาคที่ได้มีตำแหน่งการเลี้ยวเบนจาก รังสีเอ็กซ์ที่ตำแหน่ง 2 $\theta$  = 27.7° 37.8° 41.1° 50.3° และ 66.9° ตรงกับระนาบ (015) (1010) (110) (205) และ (125) ตามลำดับ ตรงกับฐานข้อมูล JCPDS เลขที่ 00-15-0863 ของ  $Bi_2Te_3$  (Jin et al., 2018; Deng et al.,2002)

ดังนั้นผู้วิจัยจึงได้ทำการนำเอารูปแบบการสังเคราะห์อนุภาครูปแบบ B ไปใช้ในการทดลองหากระบวนการสังเคราะห์ วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกแบบยืดหยุ่น BC/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ผลจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แสดงดังรูปที่ 3 ปรากฏพีคหลักของ BC ในทุกกระบวนการทดลองทั้งหมด 3 ตำแหน่ง ได้แก่ ตำแหน่งที่ 20 = 14.5° 16.6° และ 22.7° ซึ่งตรงกับระนาบ (100) (010) และ (110) ตามลำดับ เช่นเดียวกับงานวิจัยของ Lee (2015) และคณะ และจะเห็นได้ว่าการสังเคราะห์ตาม กระบวนการสังเคราะห์ P2 และ P6 จะปรากฏตำแหน่งการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่สอดคล้องกับตำแหน่งพีคการ เลี้ยวเบนของอนุภาค Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> แต่ที่กระบวนการ P2 อนุภาคจะมีปริมาณน้อยกว่า สามารถสังเกตได้จากความสูงของพีค BC เทียบกับความสูงของพีคอนุภาค ทั้งนี้อาจเป็นเพราะการละลาย Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O ก่อนแข่ BC ทำให้เพิ่มโอกาสที่ สารละลายจะแทรกซึมเข้าไปยัง BC ได้มากกว่า ทำให้มีปริมาณอนุภาคภายในโครงสร้าง BC สูงกว่าในกรณีของ P2 สำหรับกระบวนการสังเคราะห์ P1 P3 และ P5 สามารถสังเคราะห์ให้ได้เฟลของอนุภาค Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ได้เช่นเดียวกัน แต่จะมี เฟสเจือปนเกิดขึ้นมาด้วย ซึ่งคาดว่าเป็นเฟสของ Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> หรือ Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>O<sub>7</sub> และในกรณีการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการ P4 หลังจากที่ได้ทำการละลาย Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O และ TeCl<sub>4</sub> แล้วนำมาเทรวมกันพร้อมทั้งนำ BC ลงไปแข่ พบว่าสารละลาย เกิดตะกอนสีเหลืองขึ้นระหว่างการแข่ก่อนที่จะนำเข้าสู่กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ผลปรากฏว่าหลังการสังเคราะห์ สังเกตเห็นแผ่น BC มีลักษณะเป็นสีขาวบริเวณกว้าง เมื่อนำไปตรวจวิเคราะห์พบว่าไม่พบเฟสของอนุภาค Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ไม่ เหมือนกับตัวอย่างจากกระบวนการอื่น ๆ ที่ได้กล่าวไปซึ่งเห็นแผ่น BC มีลักษณะเป็นสีเทาเข้มจากอนุภาค Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

ต่อมาได้ทำการสังเคราะห์ BC/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ด้วยการควบคุมปริมาณของ 1,3-ไดอะมิโนโพรเพน ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัว complexing agent ตั้งแต่ 200-1200 ไมโครลิตร โดยนำขั้นตอนการสังเคราะห์จากกระบวนการ P6 มาเป็นต้นแบบ จาก รูปที่ 4 จะเห็นว่าวัสดุที่ได้มีการเกิดทั้งเฟสของอนุภาค Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> และเฟสเจือปน อาจเป็นเพราะปฏิกิริยาเคมีของ กระบวนการสังเคราะห์อนุภาคมีความว่องไวต่อการเกิดออกไซด์ในอากาศ ทำให้เกิดเฟสเจือปนอื่นร่วมด้วย นอกจากนี้การ ใช้ปริมาณ 1,3-ไดอะมิโนโพรเพน ที่แตกต่างกันไม่มีผลต่อการเกิดเฟสของ Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> อย่างมีนัยสำคัญ แต่ปริมาณการใช้ 1,3-ไดอะมิโนโพรเพน ที่แตกต่างกันอาจทำให้ขนาดของอนุภาคที่ได้มีความแตกต่างกันออกไป เนื่องจาก 1,3-ไดอะมิโนโพ รเพน ทำหน้าที่เปรียบเสมือนสารที่ใช้ในการควบคุมขนาดของอนุภาค ดังนั้นผู้วิจัยจึงได้นำตัวอย่างไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค อื่นต่อไปเพื่อหาปริมาณและขนาดของอนุภาค

**PMO1-7** 



**รูปที่ 2** ตำแหน่งการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของการสังเคราะห์อนุภาค Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ในรูปแบบ A และ B





172



**รูปที่ 4** ตำแหน่งการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกแบบยืดหยุ่น BC/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ที่ทำการ ควบคุมปริมาณของ pn ตั้งแต่ 200 ถึง 1200 ไมโครลิตร

## การหาปริมาณอนุภาค Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ในเส้นใย BC

การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงเชิงความร้อนของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก BC/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> โดยเลือกนำตัวอย่างที่ถูก สังเคราะห์จากกระบวนการ P2 pn1000 และ pn1200 มาเปรียบเทียบกับเส้นใยแบคทีเรียเซลลูโลส ดังรูปที่ 5 พบว่า แบคทีเรียเซลลูโลสที่ไม่มีอนุภาคเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิประมาณ 300-350 องศาเซลเซียส ในขณะที่แบคทีเรีย เซลลูโลสที่มีการคอมโพสิตด้วยอนุภาค Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> จะทำให้อุณหภูมิการสลายตัวของเส้นใย BC เพิ่มสูงขึ้นเล็กน้อยที่ประมาณ 325-400 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ยังได้ทำการคำนวณหาปริมาณอนุภาค Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ภายในโครงข่าย BC โดยนำเปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักเฉลี่ยที่อุณหภูมิ 540-600 องศาเซลเซียส ของตัวอย่าง P2 pn1000 และ pn1200 แล้วนำมาลบกับเปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักเฉลี่ยของ BC พบว่าตัวอย่าง P2 pn1000 และ pn1200 มีปริมาณอนุภาคอยู่ที่ 25.6 33.5 และ 36.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ซึ่งเห็นได้ว่ากระบวนการสังเคราะห์มีผลต่อปริมาณอนุภาคที่อยู่ภายในโครงข่ายเส้นใย BC ซึ่งตัวอย่าง pn1000 และ pn1200 เป็นตัวอย่างที่ใช้กระบวนการสังเคราะห์ P6 ที่เป็นการละลาย Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•5H<sub>2</sub>O แล้วนำ BC มาแช่ และทำการละลาย TeCl<sub>4</sub> ก่อนที่จะทำการเทรวมกันลงในกระบอกเทฟลอนทำให้การเกิดปฏิกิริยาเคมี ของอนุภาคเกิดได้ดีกว่าการเติม TeCl<sub>4</sub> ที่ไม่ได้ทำการละลายของกระบวนการสังเคราะห์ P2



**รูปที่ 5** ลักษณะการเปลี่ยนแปลงเชิงความร้อนของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก BC/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ที่สังเคราะห์จากกระบวนการ P2 pn1000 และ pn1200 เปรียบเทียบกับเส้นใย BC

## การศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของอนุภาค ${\sf Bi}_2 {\sf Te}_3$ และ ${\sf BC}/{\sf Bi}_2 {\sf Te}_3$

การศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของอนุภาค Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> และ BC/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ดังรูปที่ 6ก. แสดงให้เห็นถึงลักษณะของอนุภาค Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ที่ผ่านการสังเคราะห์ตามรูปแบบ B โดยอนุภาคมีลักษณะเป็นแผ่น คล้ายเกล็ด (flake) เกาะกลุ่มกัน มีทั้งขนาดเล็กและใหญ่ อนุภาคมีขนาดเฉลี่ยอยู่ที่ประมาณ 269±131 นาโนเมตร นอกจากนี้ยังได้ทำการตรวจสอบองค์ประกอบธาตุด้วยโหมดวิเคราะห์ EDS พบว่ามีสัดส่วนอะตอมระหว่าง Bi:Te (at%) เป็น 41.16:58.84 ซึ่งมีความใกล้เคียงกับสูตรโมเลกุลของ Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> รูปที่ 6ข. 6ค. และ 6ง. แสดงลักษณะการเกาะตัวของ อนุภาค Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> บนเส้นใยแบคทีเรียเซลลูโลสของตัวอย่าง P2 pn1000 และ pn1200 ตามลำดับ เห็นได้ว่าอนุภาคที่ สังเคราะห์ได้มีลักษณะเช่นเดียวกับตัวอย่าง Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> B แทรกอยู่ตามโครงข่ายสามมิติของเส้นใยแบคทีเรียเซลลูโลส นอกจากนี้การนำ BC มาคอมโพสิตทำให้อนุภาคที่ได้มีขนาดเล็กลงกว่าการสังเคราะห์เฉพาะอนุภาค ซึ่งมีขนาดเฉลี่ยอยู่ที่ ประมาณ 263±154 169±56 และ 246±113 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งการที่อนุภาคมีขนาดเล็กลงจะทำให้สภาพนำความ ร้อนของวัสดุลดลงจากการที่มีปริมาณขอบเกรนของอนุภาคมากขึ้น ส่งผลให้พลังงานความร้อนเกิดการแพร่ไปได้ยาก อีก ทั้งสมบัติของ BC ที่มีค่าการนำนำร้อนที่ต่ำ ทำให้มีโอกาสเพิ่มประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกได้ การตรวจสอบ องค์ประกอบธาตุด้วยโหมดวิเคราะห์ EDS พบว่ามีสัดส่วนอะตอมระหว่าง Bi:Te (at%) ของ P2 pn1000 และ pn1200 เป็น 44.69:55.31 58.38:41.62 และ 51.12:48.88 ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ปรากฏทั้ง เฟสของอนุภาค Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> และเฟสเจือปนอื่นทำให้สัดส่วนอะตอมที่ได้ยังไม่สอดคล้องกับสูตรโมเลกุลของ Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

นอกจากนี้ยังได้ทำการศึกษาลักษณะของตัวอย่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของตัวอย่าง Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>\_B และ pn1200 (รูปที่ 7) เห็นได้ว่าอนุภาคมีลักษณะเป็นแผ่น เช่นเดียวกันกับภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบ ส่องกราด นอกจากนี้ในรูปที่ 7ข. เราจะสามารถเห็นลักษณะการเกาะกลุ่มกันของอนุภาค Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> บนเส้นใย BC และยัง พบว่าอนุภาคมีรูปร่างคล้ายแผ่นหกเหลี่ยม (Witting et al., 2019)

174



**รูปที่ 6** การศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย 50000 เท่า ของตัวอย่าง Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>\_B (ก.) P2 (ข.) pn1000 (ค.) และ pn1200 (ง.) และที่กำลังขยาย 10000 เท่าของตัวอย่าง P2 (จ.) pn1000 (ฉ.) และ pn1200 (ช.)



**รูปที่ 7** ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ของอนุภาค Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ที่สังเคราะห์จากรูปแบบ B (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>\_B) (ก.) และอนุภาค Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> บน BC ของตัวอย่าง pn\_1200 (ข.)

## การศึกษาสมบัติการนำความร้อนของ BC/Bi2Te3

การศึกษาสมบัติการนำความร้อนของวัสดุด้วยเครื่อง LFA ทำให้ทราบค่าการแพร่ทางความร้อน (thermal diffusivity,  $\alpha$ ) ของวัสดุ จากนั้นจะนำมาค่าที่ได้มาคำนวณเพื่อหาสภาพนำความร้อนของวัสดุจากสมการ  $\lambda(T) = \alpha(T) \cdot C_p(T) \cdot \rho(T)$  เมื่อ  $\lambda$  คือ สภาพนำความร้อน  $C_p$  คือ ความจุความร้อนจำเพาะ ซึ่งสามารถคำนวณตามสมการ  $C_p = 3nR$  เมื่อ n คือ จำนวนโมล และ R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส (8.314 J/mol.K) และ  $\rho$  คือ ความหนาแน่น โดยสามารถ คำนวณได้จาก  $\rho = m/V$  เมื่อ m คือ มวล (กรัม) และ V คือ ปริมาตร (ลบ.ซม.) หลังจากการคำนวณทำให้สามารถ ศึกษาสมบัติการนำความร้อนของวัสดุได้จากรูปที่ 8 พบว่าตัวอย่าง pn1000 ที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 169±56 นา

**PMO1-11** 

โนเมตร มีสภาพนำความร้อนสูงกว่าตัวอย่าง P2 และ pn1200 ที่มีขนาดอนุภาคใหญ่กว่าอยู่ที่ 263±154 และ 246±113 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งควรมีสภาพนำความร้อนที่น้อยกว่าจากผลของจำนวนขอบเกรนที่มีมากกว่าตัวอย่างอื่น แต่เมื่อ ทำการสังเกตภาพถ่าย SEM (รูปที่ 6ค.) จะเห็นได้ว่าตัวอย่าง pn1000 มีปริมาณอนุภาคที่ค่อนข้างสูงและมีการเกาะกลุ่ม กันของอนุภาคมากกว่าตัวอย่างอื่นจึงทำให้สภาพนำความร้อนสูงกว่าวัสดุอื่น ในขณะที่ตัวอย่าง P2 และ pn1200 มีสภาพ นำความร้อนที่ต่ำกว่า นอกจากนี้เมื่อทำการวิเคราะห์สภาพนำความร้อนจากปริมาณของอนุภาคในเส้นใย BC กลับพบว่า ตัวอย่าง pn1200 ที่มีปริมาณอนุภาคมากที่สุดกลับมีสภาพนำความร้อนต่ำที่สุด ทำให้สามารถบอกได้ว่านอกจากปริมาณ อนุภาคที่สามารถส่งผลต่อสภาพนำความร้อนของวัสดุแล้ว อาจมีปัจจัยอื่นที่มีผลต่อสภาพนำความร้อนของวัสดุอีกด้วย เช่น ขนาดของอนุภาค หรือ การกระจายตัวของอนุภาค เป็นต้น ซึ่งในงานวิจัยของ Kulbashinskii (2019) และคณะได้ อธิบายถึงขนาดอนุภาคในระดับนาโนที่ทำให้สภาพนำความร้อนของวัสดุลดลง เป็นผลมาจากการกระเจิงของโฟนอนที่ บริเวณขอบเกรนของอนุภาคที่เพิ่มขึ้น



**รูปที่ 8** สภาพนำความร้อนของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก BC/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ที่ถูกสังเคราะห์จากกระบวนการ P2 pn1000 และ pn1200 เปรียบเทียบกับเส้นใย BC

## อภิปรายและสรุปผลการวิจัย

การสังเคราะห์อนุภาค Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> และวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกแบบยืดหยุ่นของคอมโพสิตระหว่างแบคทีเรียเซลลูโลสกับ บิสมัทเทลลูไรด์ ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยได้ทำการหาขั้นตอนและกระบวนการสังเคราะห์อนุภาคและวัสดุ BC/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> พบว่ากระบวนการสังเคราะห์อนุภาคด้วยการเติม KBH<sub>4</sub> ก่อนแล้วตามด้วย 1,3-ไดอะมิโน-โพรเพน (รูปแบบ B) ทำให้ได้ เฟสของอนุภาค Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> มากกว่าการเติม 1,3-ไดอะมิโนโพรเพน แล้วค่อยเติม KBH<sub>4</sub> (รูปแบบ A) นอกจากนี้การสังเคราะห์ วัสดุ BC/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ตามกระบวนการ P6 ทำให้สามารถได้วัสดุ BC/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ที่มีปริมาณของอนุภาค Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> สูงกว่ากระบวนการ อื่น การศึกษาหาปริมาณ 1,3-ไดอะมิโนโพรเพน ที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์ พบว่าปริมาณการเติมของ 1,3-ไดอะมิโนโพ รเพนมากจะทำให้มีปริมาณอนุภาคในโครงข่ายเส้นใย BC สูงกว่าตัวอย่างที่มีการใช้ปริมาณ 1,3-ไดอะมิโนโพรเพนน้อย แต่ ไม่มีผลต่อรูปร่างลักษณะของอนุภาค การวัดสมบัติสภาพนำความร้อนของวัสดุ Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> โดยเลือกนำวัสดุ P2 pn1000 และ pn1200 มาใช้ในการวิเคราะห์ พบว่า ตัวอย่าง pn1200 มีค่าสภาพนำความร้อนน้อยกว่าวัสดุชนิดอื่น ในขณะที่มีปริมาณอนุภาคในเส้นใย BC สูงที่สุด แสดงให้เห็นว่านอกจากปริมาณของอนุภาคแล้ว ยังมีปัจจัยอื่นที่ทำให้สภาพนำความร้อนของวัสดุนั้นลดลง ไม่ว่าจะเป็น ขนาดของอนุภาคหรือการกระจายตัว เป็นต้น โดยงานวิจัยนี้เป็นส่วนหนึ่งสำหรับการพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกให้มี ความสามารถในการยึดหยุ่น ด้วยการนำเสนอกระบวนการสังเคราะห์รูปแบบใหม่ และยังคงต้องมีการศึกษาวิจัยเพิ่มมาก ขึ้น เพื่อทำให้วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกแบบยืดหยุ่นสามารถนำไปใช้งานได้จริงมากยิ่งขึ้น

### กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนงบประมาณจาก ฝ่ายวิจัยและบัณฑิตศึกษา มหาวิทยาลัยขอนแก่น

### เอกสารอ้างอิง

- Bahk JH, Fang H, Yazawa K, Shakouri A. Flexible thermoelectric materials and device optimization for wearable energy harvesting. Journal of Materials Chemistry C 2015; 3: 10362-10374.
- Choi J, Cho K, Yun J, Park Y, Yang S, Kim S. Large Voltage Generation of Flexible Thermoelectric Nanocrystal Thin Films by Finger Contact. Advanced Energy Materials 2017; 7(21): 1-7.
- Deng Y, Zhou XS, Wei GD, Liu J, Nan CW, Zhao SJ. Solvothermal preparation and characterization of nanocrystalline Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> powder with different morphology. Journal of Physics and Chemistry of Solids 2002; 63: 2119-2121.
- He H, Huang D, Zhang H, Li G. Characterization of hexagonal Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nanosheets prepared by solvothermal method. Solid State Communications 2012; 152: 810–815.
- Jin Q, Shi W, Zhao Y, Qiao J, Qiu J, Sun C, et al. Cullulose Fiber-Based Hierachical Porous Bismuth Telluride for High-Performance Flexible and Tailorable Thermoelectrics. ACS Appl. Mater. Interfaces 2018; 10:1743-1751.
- Kong D, Zhu W, Guo Z, Deng Y. High-performance flexible Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> films based wearable thermoelectric generator for energy harvesting. Energy 2019; 175: 292-299.
- Kulbashinskii VA, Kytin VG, Maslov NV, Singha P, Das S, Deb AK, et al. Thermoelectrical properties of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nanocomposites. Materials Today: Proceedings 2019; 8: 573-581.
- Lee CM, Gu J, Kaflea K, Catchmark J, Kim SH. Cellulose produced by *Gluconacetobacter xylinus* strains ATCC 53524 and ATCC 23768: pellicle formation, post-synthesis aggregation and fiber density. Carbohydrate Polymers 2015; 133: 270-276.
- Mamur H, Bhuiyan MRA, Korkmaz F, Nil M. A review on bismuth telluride (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) nano structure for thermoelectric applications. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2018; 82: 4159-4169.
- Masoud SN, Mehdi B, Fatemeh D. Hydrothermal preparation and characterization of based-alloy Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nanostructure with different morphology. Journal of Alloys and Compounds 2010; 489: 530-534.
- Mohamed MAA, Ali HM, Ibrahim EMM, Wakkad MM. Optical, Electrical, and Thermoelectric Properties of Hydrothermally Synthesized Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Nanoflakes. physica status solidi A 2019; 216(7): 1800958(1-6).

- Tritt TM, Subramanian MA. Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View. MRS Bulletin 2006; 31: 188-229.
- Tzounis L, Synthesis and Processing of Thermoelectric Nanomaterials, Nanocomposites, and Devices. Nanomaterials Synthesis 2019: 295-336.
- Witting IT, Chasapis TC, Ricci F, Peters M, Heinz NA, Hautier G, et al. The Thermoelectric Properties of Bismuth Telluride. Advanced Electronic Materials 2019; -: 1800904(1-20).
- Zhao XB, Ji XH, Zhang YH, Cao GS, Tu JP. Hydrothermal synthesis and microstructure investigation of nanostructured bismuth telluride powder. Applied Physics A 2005; 80: 1567-1571.