

การสังเคราะห์และสมบัติของวัสดุคอมโพสิตเทอร์โมอิเล็กทริกแบบยืดหยุ่นจากแบคทีเรียเซลลูโลสและอนุภาคนาโนเลดเซเลไนด์

Synthesis and Properties of Flexible Thermoelectric Composites Based on Bacterial Cellulose and Lead Selenide Nanoparticles

โสภา พันธุ์วรรณ (Sopha Phanthuwan)* ดร.วิยะดา มงคลธนาธิกร (Dr.Wiyada Mongkolthanarak)**

ดร.สุปรีย์ พิณจสุนทร (Dr.Supree Pinitsoontorn)***

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์และศึกษาสมบัติของนาโนคอมโพสิตจากแบคทีเรียเซลลูโลส (BC) และอนุภาคนาโนเลดเซเลไนด์ (PbSe) โดยที่ BC ถูกสังเคราะห์ด้วยเชื้อแบคทีเรียสายพันธุ์ Komagataibacter nataicola อนุภาคนาโน PbSe ถูกสังเคราะห์โดยวิธีเคมีเปียก BC จะถูกจุ่มลงในสารละลาย Se/NaBH₄ และ PbCO₃ ในระยะเวลาต่างๆ เพื่อให้เกิดการแพร่ของอนุภาคนาโน PbSe ในโครงสร้างนาโนของ BC ลักษณะและสมบัติของนาโนคอมโพสิต BC/PbSe ถูกวิเคราะห์โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM), การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD), อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีการแปลงฟูเรียร์ (FTIR), วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักและสมบัติทางความร้อน (TGA) ผลการทดลองแสดงให้เห็นการกระจายตัวของอนุภาคนาโน PbSe ที่เกาะและแทรกตัวอยู่บนเส้นใยและช่องว่างในโครงสร้าง BC ตลอดทั้งปริมาตร ผลึกของ BC และคอมโพสิต BC/PbSe ถูกวิเคราะห์จากพีค XRD และการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักและสมบัติทางความร้อนของตัวอย่างด้วยเทคนิค TGA แสดงให้เห็นจำนวนอนุภาคที่เข้าไปอยู่ใน BC ที่มีจำนวนต่างกันตามรูปแบบของการทดลอง จากการวัดสภาพนำความร้อนด้วยเครื่อง Laser Flash Analysis, LFA พบว่าเมื่อทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเลดเซเลไนด์เข้าไปในโครงสร้าง BC ส่งผลให้ค่าการนำความร้อนของวัสดุคอมโพสิตสูงขึ้น ตามจำนวนอนุภาคที่สังเคราะห์เข้าไปจากเงื่อนไขการแช่ BC ที่เวลาต่างกัน

ABSTRACT

In this project, the synthesis and properties of the composite based on bacterial cellulose (BC) and PbSe nanoparticles were studied. The BC was biosynthesized using the bacteria strain Komagataibacter nataicola. The PbSe nanoparticles were synthesized by a wet-chemical method. The BC hydrogels were immersed in the Se/NaBH₄ and PbCO₃ solution for various times to allow the diffusion of PbSe nanoparticles in the nanostructure of BC. The characteristics and properties of the BC/PbSe nanocomposite were analyzed by using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and thermogravimetric analysis (TGA). The results showed the homogeneous distribution of PbSe nanoparticles in the BC structure throughout the whole volume. The crystalline phases of BC and BC/PbSe composite were observed from XRD peaks. The weight change and thermal properties from the TGA technique showed that the quantity of PbSe particles in the BC structure depended on the synthesis conditions. From the thermal conductivity measurement using the Laser Flash Analysis, LFA, it was found that the thermal conductivity increased with the quantity of PbSe particles in the BC composites.

คำสำคัญ: แบคทีเรียเซลลูโลส นาโนคอมโพสิต เทอร์โมอิเล็กทริกเลดเซเลไนด์

Keywords: Bacterial cellulose, Nanocomposite, PbSe thermoelectric

*นักศึกษาระดับปริญญาโท สาขาวิชาวัสดุศาสตร์และนาโนเทคโนโลยี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

**ผู้ช่วยศาสตราจารย์ สาขาวิชาจุลชีววิทยา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

***รองศาสตราจารย์ สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

บทนำ

ในปัจจุบันปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมได้เพิ่มมากขึ้นอย่างต่อเนื่องโดยเฉพาะปัญหาทางด้านความร้อนเหลือทิ้งที่มาจากโรงงานอุตสาหกรรม ท่อไอเสียรถยนต์ รวมไปถึงคอมพิวเตอร์ยังปล่อยความร้อนเหลือทิ้งออกมา ความร้อนเหลือทิ้งมีอุณหภูมิอยู่ระหว่างตั้งแต่ 20 ถึง 1,600 องศาเซลเซียส จึงมีการสำรวจแหล่งพลังงานทดแทนที่มีประสิทธิภาพขึ้นมา ยกตัวอย่างเช่นพลังงานหมุนเวียนหรือเรียกว่าอีกชื่อที่ว่าพลังงานสะอาด แต่ก็ยังไม่สามารถตอบสนองความต้องการได้ เนื่องจากพลังงานหมุนเวียนเองก็ยังผลิตความร้อนเหลือทิ้ง ส่งผลให้ความร้อนเหลือทิ้งมีมากขึ้นไปอีก การรีไซเคิลความร้อนเหลือทิ้งจึงนำไปสู่การแก้ไขปัญหาพลังงานบางส่วนโดยใช้วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกนั่นเอง

อุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก (thermoelectric devices) เป็นอุปกรณ์ที่สามารถเปลี่ยนพลังงานความร้อนให้เป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรงและในทางกลับกันก็ยังสามารถเป็นอุปกรณ์ที่สามารถเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าให้กลายเป็นพลังงานความร้อนได้ โดยผ่านวัสดุตัวกลางที่มีสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก ได้แก่ ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect) ซึ่งเกิดขึ้นเมื่อวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกได้รับอุณหภูมิที่แตกต่างกันระหว่างปลายทั้งสองข้าง พบว่าจะมีการถ่ายเทอุณหภูมิ จากอุณหภูมิสูงไปยังอุณหภูมิต่ำกว่า แล้วทำให้เกิดความต่างศักย์ไฟฟ้าคร่อมปลายทั้งสองด้านของวัสดุ ดังนั้นปรากฏการณ์นี้ จึงเป็นปรากฏการณ์ที่เป็นความสัมพันธ์กันระหว่างศักย์ไฟฟ้าและความต่างอุณหภูมิที่ปลายทั้งสองด้านของวัสดุ ทำให้เกิดการไหลของตัวพาประจุเรียกว่ากระแสไฟฟ้า

ตัวอย่างวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีการศึกษาในปัจจุบันเช่น บิสมาทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) เลดเทลลูไรด์ (PbTe) โลหะผสมของซิลิกอน-เจอร์เมเนียม (Si-Ge) และเลดเซลไนด์ (PbSe) ซึ่งเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีในช่วงอุณหภูมิ 300-700 K มีช่องว่างแถบพลังงานประมาณ 0.32 eV ที่ 300 K มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (S) สูงกว่า Bi_2Te_3 อย่างไรก็ตามวัสดุที่กล่าวถึงข้างต้นยังมีปัญหาต่าง ๆ สำหรับการนำไปประยุกต์ใช้งานจริง ทั้งนี้เนื่องจากวัสดุเหล่านี้มีราคาแพง (B.H. Jia, 2019) เป็นพิษ และหายากเนื่องจากมีจำนวนเหลือน้อยในเปลือกโลก (Gayner C., 2018) วัสดุบางชนิดมีขีดจำกัดในเรื่องอุณหภูมิ เนื่องจากมีการเปลี่ยนเฟสที่อุณหภูมิสูง และวัสดุบางชนิดขึ้นงานยังมีความเปราะ ไม่สามารถดัดงอหรือโค้งได้ ส่งผลให้วัสดุไม่สามารถถ่ายโอนพลังงานความร้อนได้อย่างเต็มที่

การพัฒนาอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีความยืดหยุ่น มีความต้องการที่เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง เพื่อใช้ในการเก็บเกี่ยวพลังงานได้อย่างยั่งยืนและหลากหลายขึ้น อุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกที่มีความยืดหยุ่นจึงได้กลายเป็นที่สนใจอย่างรวดเร็วเนื่องจากสามารถเปลี่ยนพลังงานความร้อนเหลือทิ้งเป็นพลังงานไฟฟ้า (Bahk, 2015 ; Snyder, 2008) เมื่อเปรียบเทียบกับเทอร์โมอิเล็กทริกแบบดั้งเดิมซึ่งเปราะและแข็ง เทอร์โมอิเล็กทริกที่มีความยืดหยุ่นนั้นมีข้อดีที่น่าสนใจ (Bahk, 2015 ; Wan, 2015) ประการแรก ความยืดหยุ่นที่ดีเป็นสิ่งสำคัญในการติดแนบขั้วระหว่างพื้นผิวของวัสดุกับแหล่งความร้อนรูปทรงตามที่ต้องการ เช่น ร่างกายมนุษย์ ท่อไอเสียหรืออุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีความยืดหยุ่นจึงช่วยลดพื้นที่การสูญเสียความร้อน ประการที่สองวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกแบบฟิล์มบางยังเป็นที่ต้องการมากเพราะสามารถถ่ายโอนพลังงานไปยังพื้นผิวได้ง่ายทำให้สามารถปรับปรุงประสิทธิภาพได้ง่ายโดยลดการสูญเสียพลังงานความร้อน (Alvarez-Quintana, 2015 ; Glatz, 2009) จึงมีการนำเอาวัสดุที่สามารถยืดหยุ่นหลายชนิดมาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก เช่น พอลิเมอร์ที่มีความยืดหยุ่นสูงแต่ค่าการนำไฟฟ้าต่ำ (Cho, 2016 ; Ashutosh K, 2020) เซลลูโลสจากพืช (Qun Jin, 2018) และเซลลูโลสจากแบคทีเรีย เป็นต้น

แบคทีเรียเซลลูโลส (Bacterial Cellulose : BC) คือ เส้นใยนาโนที่สามารถผลิตได้จากการเพาะเลี้ยงเชื้อแบคทีเรีย ซึ่งเส้นใยดังกล่าวมีขนาดน้อยกว่า 100 นาโนเมตร มีขนาดเล็กเมื่อเทียบกับเซลลูโลสจากพืช (Adisak, 2019) มีโครงสร้างเชื่อมต่อกันเป็นโครงข่าย 3 มิติ ซ้อนทับกันไปมา ขนาดของเส้นใยมีความสม่ำเสมอ เส้นใยมีความบริสุทธิ์สูง เซลลูโลสที่ได้จากแบคทีเรียมีสมบัติเฉพาะคือ ความสามารถในการอุ้มน้ำได้สูง เส้นใยมีลักษณะใส ยืดหยุ่นสูง ทนต่อแรงดึง (Klemm D., 2006) และยังสามารถย่อยสลายง่ายในธรรมชาติ จึงถูกนำมาประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมด้านต่าง ๆ เช่น อุตสาหกรรมอาหาร อุตสาหกรรม

การผลิตพลาสติกชีวภาพ อุตสาหกรรมสิ่งทอ อุตสาหกรรมการผลิตยาและทางการแพทย์ เป็นต้น จากสมบัติที่กล่าวมาข้างต้น จึงมีแนวคิดจะนำแบคทีเรียเซลลูโลสที่เป็นสารอินทรีย์และมีความยืดหยุ่นดีมากมาผสมกับวัสดุเทอร์โมเทอร์โมอีเล็กทริกเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพให้อุปกรณ์เทอร์โมอีเล็กทริกสามารถยืดหยุ่นได้

ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงได้ทำการสังเคราะห์และศึกษาสมบัติเทอร์โมอีเล็กทริกของอนุภาคนาโนเลดเซลไนด์ (PbSe) เนื่องจากเซลไนด์เป็นสารประกอบที่หาง่าย มีราคาต้นทุนที่ถูกและยังสามารถใช้งานที่อุณหภูมิสูงได้ดี จึงได้สังเคราะห์อนุภาค PbSe ในโครงสร้างของแบคทีเรียเซลลูโลส (BC/PbSe) โดยใช้วิธีตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) และศึกษาสมบัติพื้นฐานโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction Analysis : XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM) ศึกษาความเสถียรของวัสดุเมื่อได้รับความร้อนโดยเทคนิค Differential Thermal Analysis (DTA) และ Thermogravimetric Analysis (TGA)

วัตถุประสงค์การวิจัย

เพื่อศึกษาโครงสร้างทางจุลภาค ลักษณะเฉพาะของวัสดุคอมโพสิตระหว่างแบคทีเรียเซลลูโลสกับอนุภาคนาโนเลดเซลไนด์โดยการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเลดเซลไนด์ในโครงสร้างแบคทีเรียเซลลูโลส

วิธีการวิจัย

ผงเซลเนียม (Se) ผงโซเดียมโบโรไฮไดรด์ (NaBH_4) ผงเลดคาร์บอเนต (PbCO_3) จากบริษัท SIGMA-ALDRICH สารสกัดจากยีสต์ (yeast extract powder) จากบริษัท HIMEDIA และเด็กโตรส แอนไฮไดรต ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) จากบริษัท KEMAUS กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) ยี่ห้อ : FEI ,Model : TECNAI G2 20 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) ยี่ห้อ : FEI ,Model : Helios NanoLab G3 CX เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer, XRD) ยี่ห้อ PANalytical รุ่น EMPYREAN เครื่องวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันโดยเทคนิค FTIR spectrum ของ Bruker รุ่น TENSOR27 เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักและสมบัติทางความร้อน (Simultaneous Thermal Analysis; STA) โหมด Thermogravimetric Analysis, TGA ยี่ห้อ NETZSCH รุ่น STA 449 F5 เครื่องทดสอบสมบัติการนำความร้อน (Light flash analysis, LFA) ยี่ห้อ Linseis รุ่น LFA500

การสังเคราะห์แบคทีเรียเซลลูโลส

1. เตรียมอาหารเลี้ยงเชื้อแบบเหลว (Glucose Yeast Extract Broth, GYEB) โดยใช้ความเข้มข้นกลูโคส 100 กรัม และยีสต์ 10 กรัม ต่อน้ำ 1 ลิตร เทอาหารเลี้ยงเชื้อใส่ขวดรูปชมพู่แล้วใช้กระดาษพอยล์หุ้มที่ปากขวด นำอาหารเลี้ยงเชื้อไปนึ่งในหม้อนึ่งอัตไอน้ำ (Autoclave) ที่อุณหภูมิ 115 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 25 นาที

2. การเลี้ยงเชื้อแบคทีเรีย

ในขั้นตอนการเลี้ยงเชื้อแบคทีเรียทุกขั้นตอนจะต้องทำในตู้เขี่ยเชื้อและใช้เทคนิคปลอดเชื้อ โดยเชื้อที่ใช้มีชื่อทางวิทยาศาสตร์ว่า *Komagataiebacter nataicola* ลงเชื้อในอาหารเลี้ยงเชื้อแบบเหลว เทอาหารเหลวที่ผ่านการเลี้ยงเชื้อใส่ในขวดแก้ว ใช้ออตเปิดดูอาหารเลี้ยงเชื้อในหลอดบรรจุเชื้อแบคทีเรีย จากนั้นนำขวดแก้วเลี้ยงเชื้อทั้งหมดที่ใส่เชื้อแบคทีเรียแล้วไปเก็บไว้ในตู้บ่มอุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 14 วัน

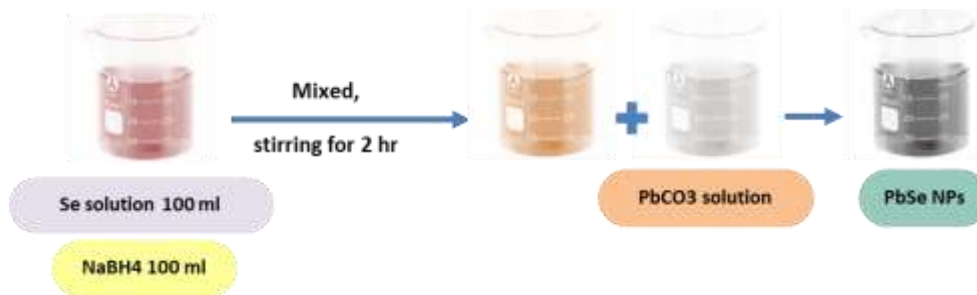
3. การเก็บและทำความสะอาด

ใช้คีบคีบ (Forcep) คีบเซลลูโลสจากแบคทีเรียจากขวดแก้วเพาะเชื้อ นำแผ่นเซลลูโลสจากแบคทีเรียไปต้มด้วยน้ำกลั่นที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทำซ้ำ 2 ครั้ง ต่อมาแช่เซลลูโลสในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

(Sodium hydroxide(NaOH)) ความเข้มข้น 0.5 M เป็นเวลา 15 นาที และแช่ซ้ำอีกครั้งแต่ใช้ความเข้มข้น 1.25 M เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นปรับค่า pH ของเซลล์ูโลสจากเบคทีเรียโดยการล้างด้วยน้ำกลั่นหลายๆครั้งจนกระทั่งค่า pH มีค่าเท่ากับค่า pH ของน้ำ ($\text{pH} \approx 7$)

การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเลดเซลไนด์ (PbSe Nanoparticles)

ละลายผง Se 0.24 กรัมและ NaBH_4 0.31 กรัมในน้ำ DI อย่างละ 100 มิลลิลิตรแล้วผสมกัน คนสารด้วยเครื่อง magnetic stirrer ที่อุณหภูมิห้อง 2 ชั่วโมง ระหว่างนั้นทำการละลาย PbCO_3 0.8 กรัมด้วยน้ำ DI 180 มิลลิลิตรตามด้วย HCl 20 มิลลิลิตร จากนั้นคนสารจนกว่าผงจะละลาย เมื่อครบ 2 ชั่วโมงนำสารละลาย PbCO_3 เทผสมลงในสารละลาย Se สีของสารละลายจะเปลี่ยนเป็นสีเทาเข้มจนถึงดำทันที ดังภาพที่ 1 แล้วคนต่ออีก 15 นาที แล้วล้างโดยการเทสารละลายที่ได้ลงในหลอดเซนติฟิล และล้างด้วยสารละลายเมทานอลและอะซิโตนโดยเครื่องปั่นเหวี่ยงเป็นเวลา 15 นาทีจำนวน 3 รอบ จนอนุภาคตกตะกอนจากนั้นนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้ผงอนุภาคสีดำออกมา (Gervas C., 2016)



ภาพที่ 1 แผนผังขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเลดเซลไนด์ (PbSe Nanoparticles)

การเตรียมวัสดุคอมโพสิตของแบคทีเรียเซลล์ูโลส และเลดเซลไนด์

เนื่องจากต้องการสังเคราะห์อนุภาคให้เข้าไปในโครงสร้างของ BC เป็นจำนวนมาก จากการทดลองพบว่าการแช่ BC ในสารละลาย Se มีข้อจำกัดเรื่องเวลา เนื่องจากแช่ BC ในสารละลาย Se ได้สูงสุด 2 ชั่วโมง ก่อนที่สารละลาย Se จะตกตะกอนเปลี่ยนเป็นผงอีกรอบ จึงได้มีการปรับขบวนการทดลอง โดยทดลองแช่ BC ในสารละลาย Pb ก่อน เกิดเป็นการสังเคราะห์รูปแบบที่ 2

วิธีการทดลองรูปแบบที่ 1 แช่ BC ในสารละลาย Se ก่อนทำปฏิกิริยา

ละลายผง Se 0.24 กรัมต่อน้ำ DI 100 มิลลิลิตรผสมกับ NaBH_4 0.31 กรัมต่อน้ำ DI 100 มิลลิลิตร คนสารละลายต่อเนื่องที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลาประมาณ 40 นาที จนสีของสารละลายเปลี่ยนเป็นสีส้มแล้วทำการจุ่ม BC ลงในสารละลายแล้วทำการคนสารละลายอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 2 4 12 24 และ 48 ชั่วโมงแทนด้วยสัญลักษณ์ S2 S4 S12 S24 และ S48 ตามลำดับ ระหว่างนั้นทำการละลาย PbCO_3 0.8 กรัม ด้วยน้ำ DI 180 มิลลิลิตรตามด้วย HCl 20 มิลลิลิตร จากนั้นคนสารต่อเนื่องที่อุณหภูมิห้อง 30 นาทีจนสารละลายมีสีใส เมื่อครบ 2 ชั่วโมงนำสารละลาย PbCO_3 ที่ละลายแล้วผสมลงในสารละลาย Se ที่มี BC แช่อยู่ สีของสารละลายจะเปลี่ยนเป็นสีเทาเข้มจนถึงดำทันทีเนื่องจากสารละลาย Se ทำปฏิกิริยากับสารละลาย PbCO_3 คนสารละลายที่อุณหภูมิห้องต่อเนื่องอีก 2 4 12 24 และ 48 ชั่วโมง แทนด้วยสัญลักษณ์

L2 L4 L12 L24 และ L48 ตามลำดับ จากนั้นแช่ปรับ pH ด้วยเมทานอลและอะซิโตน อบแห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำไปอัดไฮโดรลิกและเข้าตูบที่ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที ดังภาพที่ 2



ภาพที่ 2 แผนผังขั้นตอนการสังเคราะห์คอมโพสิตระหว่างแบคทีเรียเซลลูโลสกับอนุภาคนาโนเลดเทลไนด์ (BC/PbSe) ด้วยวิธีสังเคราะห์รูปแบบที่ 1 โดยการแช่ BC ในสารละลาย Se ก่อน

วิธีการทดลองรูปแบบที่ 2 แช่ BC ในสารละลาย PbCO₃ ก่อนทำปฏิกิริยา

ละลายผง PbCO₃ 0.8 กรัม ด้วยน้ำ DI 180 มิลลิลิตรตามด้วย HCl 20 มิลลิลิตรจากนั้นคนสารอย่างต่อเนืองที่อุณหภูมิห้อง 30 นาที เมื่อสารละลายกลายเป็นสีใสจะทำกรุ่ม BC แช่ไว้เป็นเวลา 2 4 12 24 และ 48 ชั่วโมง แทนด้วยสัญลักษณ์ L2 L4 L12 L24 และ L48 ตามลำดับ แล้วละลาย Se powder 0.24 กรัมต่อน้ำ DI 100 มิลลิลิตรผสมกับ NaBH₄ 0.31 กรัมต่อน้ำ DI 100 มิลลิลิตรที่อุณหภูมิห้องประมาณ 40 นาทีจนสีของสารละลายเปลี่ยนเป็นสีส้ม จากนั้นนำสารละลาย Se ที่ละลายแล้วผสมลงในสารละลาย PbCO₃ ที่มี BC แช่อยู่ สีของสารละลายจะเปลี่ยนเป็นสีเทาเข้มจนถึงดำทันทีเนื่องจากสารละลาย Se ทำปฏิกิริยากับสารละลาย PbCO₃ คนสารละลายที่อุณหภูมิห้องต่อเนื่องอีกเป็นเวลา 2 4 12 24 และ 48 ชั่วโมงแทนด้วยสัญลักษณ์ S2 S4 S12 S24 และ S48 ตามลำดับ จากนั้นแช่ปรับ pH ด้วยเมทานอลและอะซิโตน อบแห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำไปอัดไฮโดรลิกและเข้าตูบที่ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที ดังภาพที่ 3

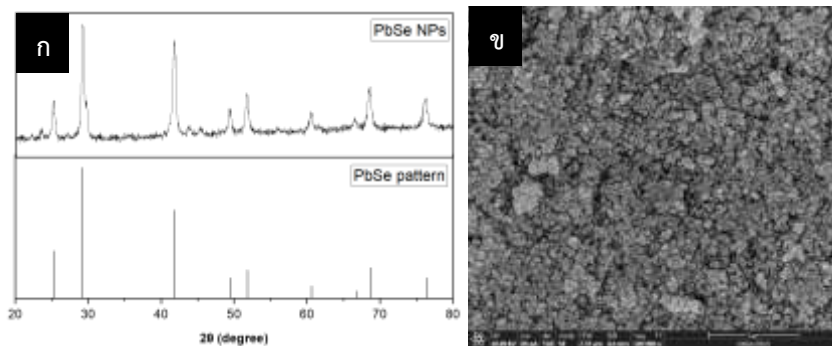


ภาพที่ 3 แผนผังขั้นตอนการสังเคราะห์คอมโพสิตระหว่างแบคทีเรียเซลลูโลสกับอนุภาคนาโนเลดเทลไนด์ (BC/PbSe) ด้วยวิธีสังเคราะห์รูปแบบที่ 2 โดยการแช่ BC ในสารละลาย PbCO₃ ก่อน

ผลการวิจัย

ผงอนุภาคนาโนเลดเซลไนด์

จากการสังเคราะห์ผงอนุภาคนาโนเลดเซลไนด์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมระหว่าง สารละลายเซลไนด์นิยมผสมกับโซเดียมโบโรไฮไดรด์ ทำปฏิกิริยากับสารละลายเลดคาร์บอเนตที่ใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวทำละลาย โครงสร้างผลึกของผงอนุภาคถูกศึกษาด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ โดยผลที่ได้แสดงดังภาพที่ 4(ก) เห็นได้ว่าอนุภาคนาโนที่ได้จากการสังเคราะห์ครั้งนี้ มีพีคค่อนข้างตรงเมื่อเทียบกับฐานข้อมูล ICDD (International Center for Diffraction Data) หมายเลข 03-065-0133 (Noda, 1987) โดยมีพีคอยู่ที่ 26°, 28°, 42°, 49°, 52°, 62°, 69° และ 76° องศาโดยปราศจากเฟสอื่นที่ไม่ต้องการ แสดงถึงการสังเคราะห์ได้สารที่บริสุทธิ์ ข้อมูลภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยใช้กำลังขยายสูงสุด 100,000 เท่าแสดงในภาพที่ 4(ข) จากภาพจะสังเกตเห็นว่าผงมีลักษณะจับตัวกันเป็นก้อนเล็กๆกระจายตัวกันอยู่ทั่วผิวหน้ามีขนาดอนุภาคประมาณ 80 นาโนเมตร

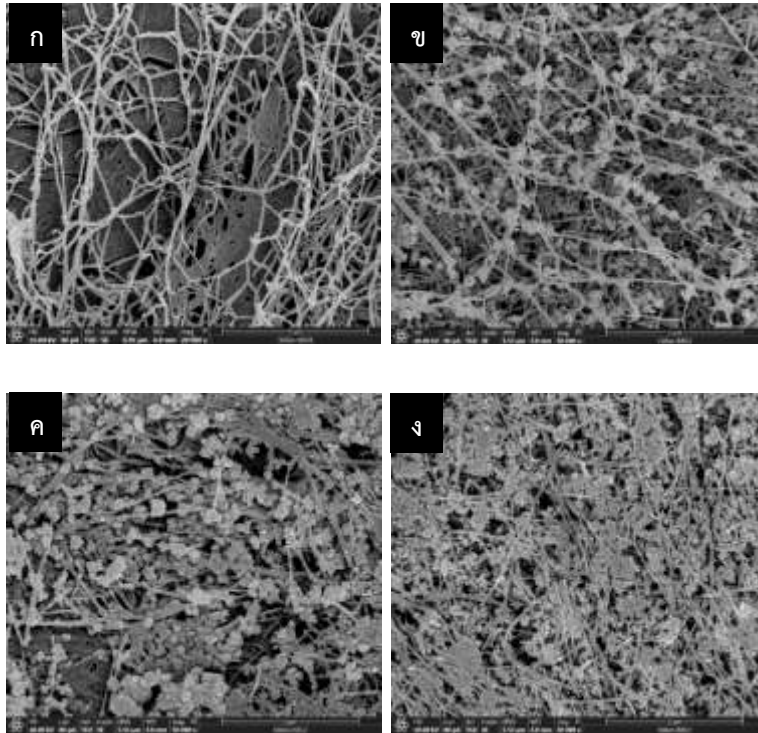


ภาพที่ 4 (ก) พีคความเป็นผลึกของอนุภาคนาโนเลดเซลไนด์ (ข) ภาพถ่ายอนุภาคนาโนเลดเซลไนด์จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 100,000x

คอมโพสิตระหว่างแบคทีเรียเซลลูโลสกับอนุภาคนาโนเลดเซลไนด์

หลังจากการเตรียมตัวอย่างด้วยวิธีการทดลองรูปแบบที่ 1 คือการแช่ BC ในสารละลาย Se ก่อนทำปฏิกิริยา เป็นเวลา 2 4 12 24 และ 48 ชั่วโมง จากนั้นแช่ทำปฏิกิริยาระหว่างสารละลาย Se กับสารละลาย $PbCO_3$ ต่อเป็นเวลา 2 4 12 24 และ 48 ชั่วโมง จากการทดลองสรุปได้ว่าวิธีการทดลองรูปแบบที่ 1 ขึ้นงานที่ทำการแช่สารละลาย Se 2 ชั่วโมงแล้วเทสารละลาย $PbCO_3$ ลงไปผสมและทำปฏิกิริยาต่ออีก 24 และ 48 ชั่วโมง คือเงื่อนไขที่สามารถสังเคราะห์อนุภาคเข้าไปในโครงสร้างของ BC ได้ดี มีชื่อชิ้นงานว่า BC/PbSe-S2-L24 และ BC/PbSe-S2-L48 ตามลำดับ เนื่องจากเงื่อนไขอื่นใช้เวลาแช่ BC ในสารละลาย Se นานเกิน 2 ชั่วโมงแล้วสารละลาย Se จะกลับมามากตะกอนเป็นผงดั้งเดิม ส่งผลให้อนุภาคเกาะอยู่บนผิวหน้าของแผ่น BC ไม่สามารถเข้าไปสู่โครงสร้างของเส้นใยได้ จากการสังเกตลักษณะสัณฐานวิทยาจากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ดังภาพที่ 5 จะเห็นว่า 5(ก) คือเส้นใยแบคทีเรียเซลลูโลสบริสุทธิ์ที่ยังไม่มีการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของเลดเซลไนด์เข้าไปมีขนาดเส้นใยอยู่ที่ประมาณ 84 นาโนเมตร จากภาพ 5(ข) จะเห็นว่าชิ้นงาน BC/PbSe-S2-L24 ที่แช่ทำปฏิกิริยา 24 ชั่วโมงมีอนุภาคนาโนเลดเซลไนด์ขนาดประมาณ 249 นาโนเมตร เกาะอยู่บนเส้นใยและกระจายตัวกันอยู่บางๆ ในขณะที่ 5(ค) BC/PbSe-S2-L48 มีจำนวนอนุภาคที่รวมตัวกันหนาแน่นขึ้นซึ่งมีขนาดประมาณ 278 นาโนเมตร ที่เกาะอยู่บนเส้นใยและแทรกตัวอยู่ตามช่องว่างระหว่างเส้นใย เนื่องจากใช้เวลาแช่หลังทำปฏิกิริยานานกว่า 48 ชั่วโมงส่งผลให้ BC ดูซึมสารละลายได้เยอะกว่า

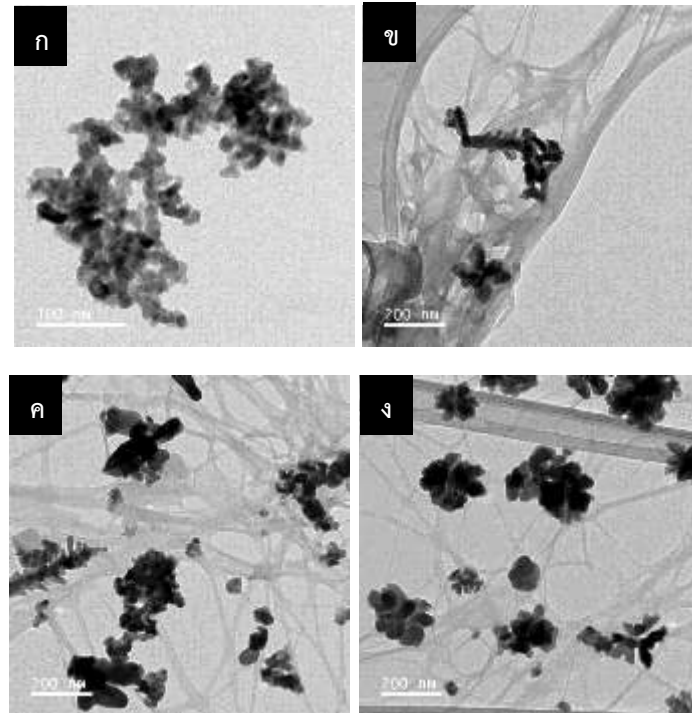
จากวิธีการทดลองรูปแบบที่ 2 คือการแช่ BC ในสารละลาย $PbCO_3$ 24 ชั่วโมงก่อนทำปฏิกิริยา และแช่ BC ในสารละลายหลังการทำปฏิกิริยาระหว่างสารละลาย C และสารละลาย Se ต่ออีกเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ดังรูป 5(ง) ภาพถ่ายชิ้นงาน BC/PbSe-L24-S24 จะเห็นว่าวิธีการทดลองรูปแบบที่ 2 ก็สามารถสังเคราะห์อนุภาคเลดเซลไนด์เข้าไปในโครงสร้างของ BC ได้เช่นเดียวกัน และมีจำนวนอนุภาคแทรกตัวอยู่ระหว่างเส้นใยอย่างหนาแน่น เนื่องจากสามารถแช่ BC ในสารละลาย $PbCO_3$ ได้นานมากขึ้นเพราะสารละลายไม่กลับมาเป็นผงเหมือนสารละลาย Se และอนุภาคจับตัวกันเป็นก้อน ซึ่งมีขนาดของอนุภาคอยู่ที่ประมาณ 532 นาโนเมตร



ภาพที่ 5 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของ (ก) เส้นใยแบคทีเรียเซลลูโลส (ข) BC/PbSe-S2-L24 (ค) BC/PbSe-S2-L48 (ง) BC/PbSe-L24-S24

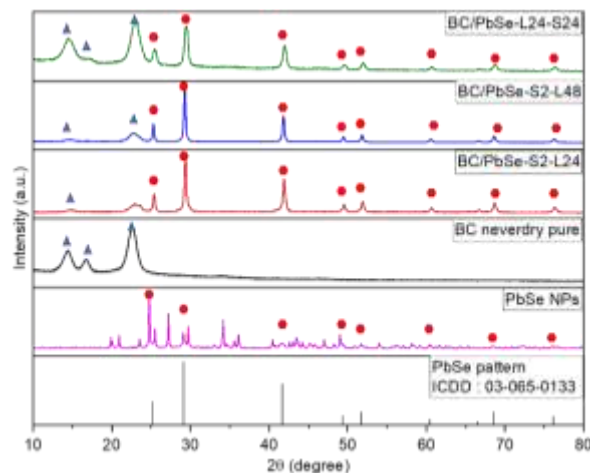
ในการถ่ายภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดอาจยังมองเห็นรูปร่างของอนุภาคนาโนของเลดเซลไนด์ยังไม่ชัดเจน จึงได้ทำการถ่ายภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ดังภาพที่ 6 โดยที่ 6(ก) คือภาพถ่ายของอนุภาคนาโนเลดเซลไนด์ซึ่งมีขนาดอนุภาคประมาณ 14 นาโนเมตร 6(ข) และ 6(ค) คือภาพถ่ายของอนุภาคนาโนที่ทำกรสังเคราะห์เข้าไปในโครงสร้างของแบคทีเรียเซลลูโลสที่ทำการแช่ในสารละลาย Se เป็นเวลา 24 และ 48 ชั่วโมงตามลำดับ จะเห็นได้ว่ามีอนุภาคนาโนขนาดประมาณ 47 และ 51 นาโนเมตร เกาะอยู่บนเส้นใยและช่องว่างระหว่างเส้นใย มีการกระจายตัวเพียงเล็กน้อย

แต่เมื่อระยะเวลาในการแช่ BC ในสารละลายทั้งก่อนทำปฏิกิริยาและหลังทำปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น จากภาพที่ 6(ง) สังเกตได้ว่าจำนวนอนุภาคมีมากขึ้นและเกาะกันเป็นก้อนใหญ่ขึ้น มีขนาดอนุภาคอยู่ที่ 86 นาโนเมตร กระจายตัวเกาะอยู่ทั่วโครงสร้างของ BC ซึ่งสอดคล้องกับภาพถ่าย SEM ในภาพที่ 5



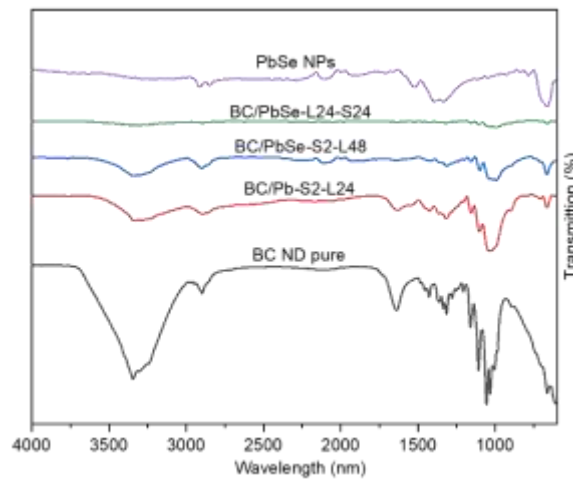
ภาพที่ 6 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของ (ก) ภาพถ่ายอนุภาคที่มีขนาด 100 nm (ข) คอมโพสิต BC/PbSe-S2-L24 (ค) คอมโพสิต BC/PbSe-S2-L48 (ง) BC/PbSe-L24-S24

จากการศึกษาสามารถยืนยันด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD) เพื่อยืนยันลักษณะโครงสร้างผลึกจากผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ โดยผลที่ได้แสดงดังภาพที่ 7 จะเห็นว่าวัสดุคอมโพสิตประกอบไปด้วยพีคของ BC ที่ 14° 16° และ 22° องศา และยังประกอบไปด้วยพีคของ PbSe ปรากฏพีคหลักที่ 26°, 28° และ 42° องศาทั้งสองพีค แต่พีคของตัวอย่าง BC/PbSe-S2-L48 (พีคสีน้ำเงิน) มีความสูงกว่า BC/PbSe-S2-L24 นั้นแสดงว่ามีความเป็นผลึกที่หนาแน่นกว่า เนื่องจากเวลาที่ทำการแช่ในสารละลายหลังทำปฏิกิริยาระหว่าง Se และ PbCO₃ นานขึ้นอีก 48 ชั่วโมง ส่งผลให้อนุภาคเกาะบนเส้นใย BC หนาและเยอะกว่า BC/PbSe-S2-L24 ที่แช่ BC ในสารละลายเพียง 24 ชั่วโมง



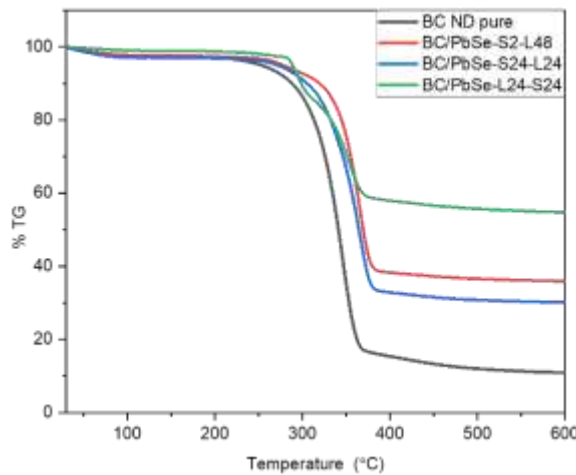
ภาพที่ 7 พีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ BC/PbSe

ผลการวิเคราะห์โดยเทคนิค FTIR spectrum ดังรูปที่ 8 เป็นผลการวิเคราะห์ของเซลลูโลสจากแบคทีเรียบริสุทธิ์ และวัสดุนาโนคอมโพสิตระหว่างแบคทีเรียเซลลูโลสกับอนุภาคนาโนเลดเซลไนด์ พบว่าแบคทีเรียเซลลูโลส (BC pure) ปรากฏเลขคลื่นที่ $3700-3000\text{ cm}^{-1}$ แสดงการสั่นแบบ stretching vibration ที่เป็นหมู่ hydroxyl (O-H group) เลขคลื่นที่ $2970-2800\text{ cm}^{-1}$ แสดงการสั่นแบบ asymmetrically stretching vibration ของพันธะ C-H และ $1034-1023\text{ cm}^{-1}$ C-C, C-OH และ C-H แบบวงแหวน เมื่อทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเลดเซลไนด์เข้าไปในโครงสร้างของ BC จากกราฟเห็นได้อย่างชัดเจนว่าพีกของ BC ลดลงเพราะอนุภาค PbSe ก่อตัวขึ้นมาแทนและปรากฏเลขคลื่นของอนุภาคที่ $660-770\text{ cm}^{-1}$ แสดงการสั่นของพันธะ $\nu(\text{C-S})$ พันธะ C-O สั่นแบบ stretching ที่เลขคลื่น $1206-1236\text{ cm}^{-1}$ พันธะ C-Na 1327 cm^{-1} และ 1074 cm^{-1} พันธะ NH_2 scissoring 1582 cm^{-1} N-H bend $1500-1640\text{ cm}^{-1}$ $1400-1663\text{ cm}^{-1}$ และ พันธะ CH_2 $2935-2943\text{ cm}^{-1}$ (Oliva M., 2012) ที่ปรากฏอยู่บนกราฟของวัสดุคอมโพสิต แสดงว่าในชิ้นงานมีอนุภาคนาโนเลดเซลไนด์ก่อตัวอยู่ข้างในโครงสร้าง BC จริง



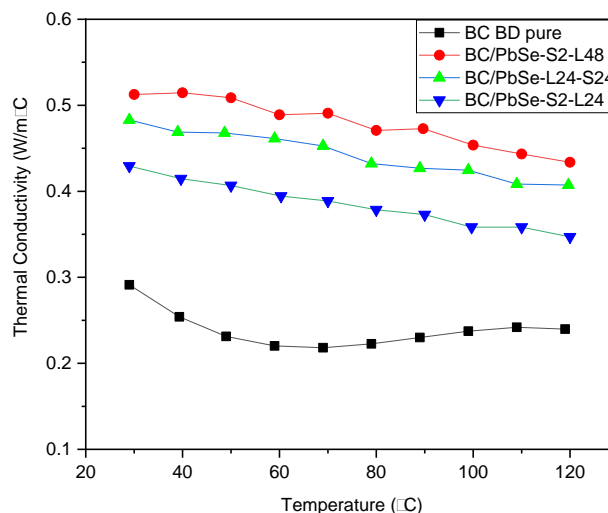
ภาพที่ 8 กราฟ FTIR ของวัสดุคอมโพสิต BC/PbSe

จากการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักและสมบัติทางความร้อนโหมด Thermogravimetric Analysis, TGA แสดงให้เห็นดังภาพที่ 9 BC ที่ไม่มีการสังเคราะห์อนุภาค (กราฟสีดำ) จะเริ่มสลายตัวที่ 260 องศาเซลเซียส แต่เมื่อทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเลดเซลไนด์เข้าไปตามเงื่อนไขที่กำหนดพบว่า BC สามารถเสถียรต่อความร้อนได้มากขึ้น ส่วนตัวอย่างวัสดุคอมโพสิตสังเกตได้ว่าการสลายตัวที่ประมาณ 340 องศาเซลเซียส และ BC สลายตัวหมดที่ประมาณ 380 องศาเซลเซียส จากกราฟสามารถสรุปได้ว่าตัวอย่างที่สังเคราะห์จำนวนอนุภาคเข้าไปสู่โครงสร้างและเกาะบนพื้นผิวของ BC ได้มากที่สุด คือ BC/PbSe-L24-S24 BC/PbSe-S2-L48 และ BC/PbSe-S2-L24 ซึ่งมีปริมาณอนุภาค คือ 43.1 24.1 และ 18.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับภาพถ่าย SEM ดังภาพที่ 5 และกราฟ FTIR ที่มีการลดลงของพีกอย่างเห็นได้ชัดในภาพที่ 8



ภาพที่ 9 กราฟการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักและสมบัติทางความร้อนของแบคทีเรียเซลลูโลสและคอมโพสิตระหว่างแบคทีเรียเซลลูโลสและอนุภาคเลดเซลไนด์

ทดสอบสมบัติการนำความร้อนของ BC/PbSe ด้วยการวัดค่าการแพร่ทางความร้อน (thermal diffusivity, α) ของวัสดุ จากนั้นนำมาคำนวณหาสภาพนำความร้อนของวัสดุจากสมการ $\lambda(T) = \alpha(T) \cdot C_p(T) \cdot \rho(T)$ เมื่อ λ คือ สภาพนำความร้อน C_p คือ ความจุความร้อนจำเพาะของวัสดุจากสมการ $C_p = 3nR$ โดยที่ n คือจำนวนมวลโมเลกุล R คือค่าคงที่ของแก๊ส และ ρ คือ ความหนาแน่นจากสมการ $D = \frac{m}{V}$ จากการคำนวณทำให้สามารถศึกษาสมบัติการนำความร้อนของวัสดุได้จากรูปที่ 10 พบว่าตัวอย่างวัสดุคอมโพสิต BC/PbSe-L24-S24 มีสภาพนำความร้อนสูงกว่า BC/PbSe-S2-L48 และ BC/PbSe-S2-L24 เนื่องจากตัวอย่างมีปริมาณอนุภาคที่ค่อนข้างสูงและมีการเกาะกันของอนุภาคมากกว่าตัวอย่างอื่น โดยสามารถสังเกตได้จากภาพถ่าย SEM ภาพที่ 5) ทำให้ตัวอย่างมีสภาพนำความร้อนที่สูงกว่าวัสดุอื่น ในขณะที่ตัวอย่าง BC/PbSe-S2-L48 และ BC/PbSe-L24-S24 มีสภาพนำความร้อนที่ต่ำกว่า และเมื่อนำมาวิเคราะห์ร่วมกับปริมาณอนุภาคในโครงสร้าง BC และเกาะบนเส้นใย BC พบว่าตัวอย่าง BC/PbSe-L24-S24 ที่มีปริมาณอนุภาคมากที่สุดมีความจุความร้อนต่ำที่สุด อาจเป็นไปได้ว่านอกจากปริมาณอนุภาคที่จะส่งผลต่อสภาพนำความร้อนของวัสดุแล้ว อาจมีปัจจัยอื่นที่มีผลต่อสภาพนำความร้อนของวัสดุอีกด้วยเช่น ขนาดของอนุภาค การกระจายตัวของอนุภาค พื้นที่ผิวของวัสดุ เป็นต้น



ภาพที่ 10 กราฟแสดงสภาพนำความร้อนของวัสดุ

แสดงรูปถ่ายของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกแบบยืดหยุ่นจากการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเลดเซลไนด์ในโครงสร้างของแบคทีเรียเซลลูโลส จากภาพที่ 11 จะเห็นได้ว่าชิ้นงานสามารถดัดงอ บิด และโค้งได้ แสดงถึงความยืดหยุ่นของชิ้นงานที่สามารถประยุกต์ใช้งานได้อย่างหลากหลายมากขึ้น



ภาพที่ 11 รูปถ่ายชิ้นงานวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกแบบยืดหยุ่น

อภิปรายและสรุปผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์และคุณสมบัติของอนุภาคนาโนเลดเซลไนด์เข้าไปยังโครงสร้างแบคทีเรียเซลลูโลสจากแบคทีเรียเซลลูโลสสังเคราะห์จาก *Komagataibacter nataicola* จากนั้นนำแบคทีเรียเซลลูโลสไปสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกแบบยืดหยุ่นได้จากอนุภาคนาโนเลดเซลไนด์ โดยมีขั้นตอนการสังเคราะห์วัสดุคอมโพสิต BC/PbSe อยู่ 2 รูปแบบ ดังนี้ รูปแบบที่ 1 คือแช่ BC ในสารละลาย Se ก่อนแล้วจึงทำปฏิกิริยากับสารละลาย $PbCO_3$ และรูปแบบที่ 2 คือแช่ BC ในสารละลาย $PbCO_3$ ก่อนทำปฏิกิริยากับสารละลาย Se และเงื่อนไขที่ใช้ในการทดลองคือเวลาที่ใช้ในการแช่ BC ในสารละลาย Se หรือ $PbCO_3$ ก่อนทำปฏิกิริยาและหลังทำปฏิกิริยา คือ 2 4 12 24 และ 24 ชั่วโมง ตามลำดับ และจากการทดลองการสังเคราะห์รูปแบบที่ 1 พบว่าตัวอย่างที่แช่ BC ในสารละลาย Se 2 ชั่วโมงก่อนทำปฏิกิริยา จากนั้นแช่ BC ในสารละลาย $PbCO_3$ ต่อเป็นเวลา 24 และ 48 ชั่วโมง (S2-L24 และ S2-L48) ในสารละลายที่ทำปฏิกิริยาแล้ว คือตัวอย่างที่มีจำนวนอนุภาคเข้าไปในโครงสร้างและเกาะบนผิวหน้าของ BC มากที่สุด และผลการทดลองสังเคราะห์รูปแบบที่ 2 พบว่าตัวอย่างที่แช่ BC ในสารละลาย $PbCO_3$ 24 ชั่วโมงก่อนทำปฏิกิริยา จากนั้นแช่ BC ในสารละลาย Se ต่อเป็นเวลา 24 ชั่วโมง (L24-S24) คือตัวอย่างที่มีจำนวนอนุภาคเข้าไปในโครงสร้างและเกาะบนผิวหน้าของ BC เป็นจำนวนมาก และมีจำนวนอนุภาคมากกว่าการสังเคราะห์รูปแบบที่ 1

จากภาพลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค SEM พบว่า อนุภาคนาโนเลดเซลไนด์สามารถกระจายตัวบนพื้นผิวและโครงสร้างของเส้นใยเซลลูโลสจากแบคทีเรียได้ดีสามารถตรวจสอบลักษณะโครงสร้างผลึก พิกของแบคทีเรียเซลลูโลสและพิกของเลดเซลไนด์ที่เกิดขึ้นเป็นสิ่งยืนยันว่าเกิดวัสดุนาโนคอมโพสิตระหว่างเซลลูโลสและอนุภาคนาโนเลดเซลไนด์จริง และภาพถ่าย TEM ที่แสดงรูปร่างและขนาดของอนุภาคอย่างชัดเจน จากผลการทดสอบด้วยเทคนิค XRD วิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันเพื่อยืนยันว่ามีเปลี่ยนแปลงไปของพันธะของธาตุที่จับยึดกันตามตำแหน่งการสั้นของโมเลกุล จะเห็นว่าพิก FTIR ของ BC ลดลงอย่างเห็นได้ชัดหลังจากการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเลดเซลไนด์เข้าไปในโครงสร้าง ผลจากการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักและสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA พบว่าเดิมทีแบคทีเรียเซลลูโลสทนต่อความร้อนได้ก่อนจะสลายตัว แต่เมื่อสังเคราะห์อนุภาคนาโนเลดเซลไนด์เข้าไปในโครงสร้าง พบว่าวัสดุคอมโพสิตเสถียรต่อความร้อนมากขึ้นตามจำนวนอนุภาคที่เหลืออยู่ ตัวอย่างที่มีจำนวนอนุภาคเยอะที่สุดคือ BC/PbSe-L24-S24 BC/PbSe-S2-L48 และ BC/PbSe-S2-L24 เป็นการเพิ่มคุณสมบัติให้กับแบคทีเรียเซลลูโลสอีกด้วย และจากการทดสอบสมบัติการนำความร้อนพบว่าแบคทีเรียเซลลูโลสนำความร้อนได้ดีขึ้นเมื่อสังเคราะห์อนุภาคเข้าไปในโครงสร้าง และจำนวนอนุภาคมีมากส่งผลให้ชิ้นงานนำความร้อนได้มากขึ้นเช่นกัน

กิตติกรรมประกาศ

ได้รับการสนับสนุนงบประมาณโครงการจาก ฝ่ายวิจัยและบัณฑิตศึกษา มหาวิทยาลัยขอนแก่น

เอกสารอ้างอิง

- Adisak Jatupareet, Ekrachan Chaichana, Thanunya Saowapark, Bongkot Chuenpraphai, Phimchanok Jatuparee. Production and characterization of bacterial cellulose produced by acetobacter xylinum TISTR 975. RMUTP Research Journal 2019; 13.
- Alvarez-Quintana, J. Impact of the substrate on the efficiency of thin film thermoelectric technology. Applied Thermal Engineering 2015; 84: 206-210.
- Ashtosh K et al. Bi₂Se₃-PVDF composite: A flexible thermoelectric system. Physical B 2020; 593.
- B.H. Jia, B.B. Jiang, J.Q. He. Recent advances of n-type low-cost PbSe-based thermoelectric materials. Materials Today Advances 2019; 4: 100029.
- Bahk, J.-H., et al., Flexible thermoelectric materials and device optimization for wearable energy harvesting. Journal of Materials Chemistry C 2015; 3(40): 10362-10374.
- Gayner, C., Kar, K. Kim, W. Recent progress and futuristic development of PbSe thermoelectric materials and devices. Materials Today Energy 2018; 9: 359-376.
- Cho, C. et al. Outstanding low temperature thermoelectric power factor from completely organic thin films enabled by multidimensional conjugated nanomaterials. Adv. Energy Mater 2016; 6: 1502168.
- Gervas C., et al. Synthesis of PbTe and PbSe nanoparticles under the influence of hydrochloric acid and carbon dioxide. Materials Science in Semiconductor Processing 2016; 56: 295-301.
- Glatz, W., Schwyter, E., Durrer, L. & Hierold, C. BiTe-based flexible micro 23 thermoelectric generator with optimized design. J. Microelectromech Syst 2009; 18: 763-772.
- Klemm D., et al. Nanocelluloses as Innovative Polymers in Research and Application, in Polysaccharides II 2006; 49-96.
- Oliva M. Primera-Pedrozo, Zikri Arslan, Bakhtiyor Rasulevb and Jerzy Leszczynskib. Room temperature synthesis of PbSe quantum dots in aqueous solution: stabilization by interactions with ligands. Nanoscale 2012; 4: 1312.
- Qun Jin. et al. Cellulose Fiber-Based Hierarchical Porous Bismuth Telluride for High-Performance Flexible and Tailorable Thermoelectric. ACS Applied Materials & Interfaces 2018; 10(2): 1743-1751.
- Snyder, G. J. & Toberer, E. S. Complex thermoelectric materials. Nat. Mater 2008; 7: 105-114.
- Wan, C., et al., Flexible n-type thermoelectric materials by organic intercalation of layered transition metal dichalcogenide TiS₂. Nat Mater 2015; 14(6): 622-7.
- Y.Noda, K.Masumoto, S.Ohba, Y.Saito, K.Toriumi, Y.Iwata et al. Acta Crystallography, Sec. C 1987; 43C: 1443-1449.