

การปรับปรุงวัสดุ Bi_2Te_3 โดยการเติมรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์
สำหรับประยุกต์ใช้เป็นตัวเก็บประจุและสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก
IMPROVEMENT OF Bi_2Te_3 MATERIAL BY ADDITION OF REDUCED
GRAPHENE OXIDE FOR APPLICATION AS A CAPACITOR
AND THERMOELECTRIC PROPERTIES



วรรณิสา ทองสัมฤทธิ์
WANNISA THONGSAMRIT

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (ฟิสิกส์ประยุกต์)
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2564

KMITL-2021-SC-M-030-007

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

IMPROVEMENT OF Bi_2Te_3 MATERIAL BY ADDITION OF REDUCED
GRAPHENE OXIDE FOR APPLICATION AS A CAPACITOR
AND THERMOELECTRIC PROPERTIES



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF
THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE IN APPLIED PHYSICS
DEPARTMENT OF PHYSICS SCHOOL OF SCIENCE
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

2021

KMITL-2021-SC-M-030-007

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2021

SCHOOL OF SCIENCE

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การปรับปรุงวัสดุ Bi_2Te_3 โดยการเติมรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์
สำหรับประยุกต์ใช้เป็นตัวเก็บประจุและสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก
IMPROVEMENT OF Bi_2Te_3 MATERIAL BY ADDITION OF
REDUCED GRAPHENE OXIDE FOR APPLICATION AS A
CAPACITOR AND THERMOELECTRIC PROPERTIES

ชื่อนักศึกษา

นางสาววรรณิศา ทองสัมฤทธิ์

รหัสประจำตัว

61605076

ปริญญา

วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (ฟิสิกส์ประยุกต์)

ภาควิชา

ฟิสิกส์

พ.ศ.

2564

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

รองศาสตราจารย์ ดร. เชรชฐา รัตนพันธ์

บทคัดย่อ

คุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าและทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่เพิ่มขึ้นของบิสมัทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) และบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ($\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$) 1%, 3% และ 5% ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีอัลตราโซนิกอย่างง่าย การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ สเปกโทรสโกปีรามาน กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด สเปกโตรเมตรี UV – vis และคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าและเทอร์โมอิเล็กทริก วิธีการอัลตราโซนิกประสบความสำเร็จในการผลิตแผ่นนาโนรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่ประกอบกับบิสมัทเทลลูไรด์ สร้างส่วนต่อประสานขอบเกรนของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์กับ บิสมัทเทลลูไรด์ ตัวอย่างที่ได้แสดงโครงสร้างเครือข่ายต่อเนื่องของแผ่นนาโนรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ในคอมโพสิตบิสมัทเทลลูไรด์กับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ สำหรับอิเล็กตรอนในแถบการนำไฟฟ้าของโครงสร้างบิสมัทเทลลูไรด์อิเล็กตรอนถูกถ่ายโอนไปยังแผ่นนาโนรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่อินเทอร์เฟซซึ่งมีส่วนทำให้ผู้ให้ประจุอิเล็กตรอนในคอมโพสิตบิสมัทเทลลูไรด์กับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ สิ่งนี้บ่งชี้การจัดแนวแถบระหว่างแผ่นนาโน บิสมัทเทลลูไรด์ และรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ บิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์แสดงกลไกการเก็บประจุที่เพิ่มขึ้นของตัวเก็บประจุไฟฟ้าสองชั้นที่มีรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์มากขึ้น บิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์แสดงค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเป็นลบสำหรับวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ค่า ZT สูงสุดที่ 0.17 ในตัวอย่างบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1% คุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าและเทอร์โมอิเล็กทริกที่ได้รับการปรับปรุงของบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1% เป็นผลมาจากการทำงานร่วมกันของอินเทอร์เฟซขอบเกรนของแผ่นนาโน

รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์กับบิสมัทเทลลูไรด์ที่บริสุทธิ์ตามแบบจำลองการจัดแนวแถบระหว่างบิสมัทเทลลูไรด์และแผ่นนาโนรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์

คำสำคัญ : เทอร์โมอิเล็กทริก คุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้า Bi_2Te_3 รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ วัสดุคอมโพสิต อินเทอร์เฟซขอบเกรน



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Thesis Title	IMPROVEMENT OF Bi_2Te_3 MATERIAL BY ADDITION OF REDUCED GRAPHENE OXIDE FOR APPLICATION AS A CAPACITOR AND THERMOELECTRIC PROPERTIES
Student Name	Miss Wannisa Thongsamrit
Student ID	61605076
Degree	Master of Science (Applied Physics)
Department	Physics
Year	2564
Thesis Advisor	Assoc. Prof. Dr. Chesta Ruttanapun

Abstract

The electrochemical and enhanced thermoelectric properties of pristine Bi_2Te_3 and Bi_2Te_3 /reduced graphene oxide ($\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$) composites at 1%, 3% and 5% levels of rGO were synthesized via a simple ultrasonic method. The X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), UV-vis spectrometry (UV-vis) and their electrochemical and thermoelectric properties were measured. The ultrasonic method succeeded in producing rGO nanosheets composited with Bi_2Te_3 forming grain boundary interfaces of rGO with Bi_2Te_3 . The resulting samples displayed a continuous network structure of rGO nanosheets in $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composites for electrons in the conduction band of the Bi_2Te_3 structure. Electrons were transferred to rGO nanosheets at the interface, contributing electron charge carriers in $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composites. This indicates band alignment between Bi_2Te_3 and rGO nanosheets. The $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composites exhibited an increasing storage charge mechanism of electrical double layer capacitors with greater rGO contents. The $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composites displayed negative a Seebeck coefficient for thermoelectric materials. The highest ZT value was 0.17 in the bulk 1% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite. Improved electrochemical and thermoelectric properties of the $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ 1% composite resulted from the interaction of the grain boundary interfaces of rGO nanosheets with pristine Bi_2Te_3 following the model of band alignment between Bi_2Te_3 and rGO nanosheets.

Keyword: Thermoelectric, Electrochemical properties, Bi_2Te_3 , Reduced graphene oxide, Composite material and Grain boundary interface



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เรื่องนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีอันเนื่องมาจากการได้รับอนุเคราะห์จาก ร.ศ. ดร. เสรษฐา รัตนพันธ์ อาจารย์ที่ปรึกษา ที่อำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมืออุปกรณ์ในการทดลอง รวมถึงให้ความรู้ ทุนสนับสนุน และคำปรึกษาทางวิชาการตลอดจนปลูกฝังคุณธรรม จริยธรรม และช่วยเหลือตลอดมา

ขอขอบคุณ ดร. ชัยวัฒน์ พรหมเพชร ดร. วัฒนา ต่วยไชย ดร. อรรถพล กาฬพันธุ์ นักวิจัยหลังปริญญาเอก และพี่ปริญญาเอก และน้องๆ นักศึกษาในศูนย์ความเป็นเลิศด้านวิจัยและนวัตกรรมวัสดุอัจฉริยะ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่คอยให้คำปรึกษา คำแนะนำในด้านวิชาการและการใช้ชีวิตได้เป็นอย่างดีและช่วยเหลือในการส่งบทความตีพิมพ์อีกด้วย

ขอขอบคุณ ผศ. ดร. ขวาลย์ ศรีวงษ์ อาจารย์ประจำภาควิชาเคมี ที่ให้ความรู้และคำปรึกษาเป็นอย่างดี และขอขอบคุณคุณอาจารย์ เจ้าหน้าที่ สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่เอื้อเฟื้อในการทำการตรวจสอบวิเคราะห์ตลอดจนคำแนะนำต่างๆ ขอขอบคุณ ดร. ปรมศวรร วังศ์จอม อาจารย์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ เป็นอย่างยิ่งที่ก่อนหน้ามาทำงานในตำแหน่งนักวิจัยหลังปริญญาเอก ที่ศูนย์ความเป็นเลิศด้านวิจัยและนวัตกรรมวัสดุอัจฉริยะ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อาจารย์ได้ช่วยเหลือในหลายๆอย่างและช่วยในการตรวจสอบวิเคราะห์อีกด้วย

ขอขอบคุณ รศ.ดร. ชิตณรงค์ ศิริสถิตกุล อาจารย์สาขาวิชาฟิสิกส์ และ ดร. ธนิตา เจริญสุข นักวิจัยหลังปริญญาเอก มหาวิทยาลัยวลัยลักษณ์ ที่ช่วยให้คำแนะนำในการตีพิมพ์บทความวิจัยเพิ่มเติม อีกทั้งยังช่วยให้คำปรึกษาตลอดที่ทำการทดลองอีกด้วย

ขอขอบคุณคุณอาจารย์ เจ้าหน้าที่ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี ที่เอื้อเฟื้อในการทำการตรวจสอบวิเคราะห์ตลอดจนให้ความช่วยเหลือด้านต่างๆ

ขอขอบคุณ รศ.ดร.สมักร์ พิมานแพง อาจารย์ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ และ ดร.วิฑูรย์ ยินดีสุข อาจารย์สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้เกียรติมาเป็นกรรมการสอบในครั้งนี้

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณ อาจารย์ทุกท่านที่เมตตาให้ความรู้ และ ตลอดจนให้ความช่วยเหลือในด้านต่างๆ และขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อคุณแม่ และผู้มีพระคุณทุกท่านที่ให้ความอุปการะทุนในการศึกษาเล่าเรียนและคอยให้กำลังใจที่ดีตลอดมา

วรรณิสา ทองสัมฤทธิ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญตาราง	ญ
สารบัญรูป	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
1.5 แผนการดำเนินงานวิจัย.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 เทอร์โมอิเล็กทริก.....	5
2.2 ปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริก.....	5
2.2.1 ปรากฏการณ์ซีเบค.....	5
2.2.2 ปรากฏการณ์เพลเทียร์.....	6
2.2.3 ปรากฏการณ์ทอมสัน.....	7
2.3 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก.....	7
2.4 การประยุกต์ใช้งานอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก.....	9
2.4.1 เทอร์โมอิเล็กทริกเจนเนอเรเตอร์.....	9
2.4.2 เทอร์โมอิเล็กทริกคูลลิ่ง.....	9
2.5 สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก	9
2.5.1 สัมประสิทธิ์ซีเบค	9
2.5.2 สภาพนำไฟฟ้า	10
2.5.3 สภาพต้านทานไฟฟ้า	10
2.5.4 สภาพนำความร้อน	10
2.5.5 ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก.....	12

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.6 สมบัติทั่วไปของบิลัมท์เทลลูไรด์.....	13
2.7 กราฟีน.....	13
2.7.1 วิธีการสังเคราะห์กราฟีน.....	14
2.7.2 สมบัติของกราฟีน.....	16
2.7.3 การประยุกต์ใช้งานกราฟีน.....	17
2.8 ตัวเก็บประจุยิ่งยวด.....	17
2.9 สมบัติเคมีเชิงไฟฟ้า.....	22
2.9.1 เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี.....	22
2.9.2 เทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ.....	24
2.10 เครื่องมือสำหรับวิเคราะห์.....	25
2.10.1 การตรวจวิเคราะห์เฟสด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์.....	25
2.10.2 การตรวจวิเคราะห์โครงสร้างระดับจุลภาคด้วยกล้องจุลภาคด้วย กล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	27
2.10.3 การตรวจจับสัญญาณเอกซ์เรย์ใช้วิเคราะห์สัญญาณเอกซ์เรย์ ลักษณะเฉพาะของธาตุที่แตกต่างกันด้วยสเปกตรัมเชิงพลังงาน.....	28
2.10.4 การศึกษาโครงสร้างโมเลกุลของสาร วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน และการกระจายตัวของฟังก์ชันในตัวอย่าง.....	29
2.11 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	31
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	34
3.1 วัสดุอุปกรณ์ เครื่องมือ สารเคมีและวัตถุดิบที่ใช้ในการทดลอง.....	34
3.1.1 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง.....	34
3.1.2 สารเคมีและวัตถุดิบที่ใช้ในการทดลอง.....	34
3.2 วิธีการทดลอง.....	35
3.2.1 การเตรียมรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์.....	35
3.2.2 การสังเคราะห์บิลัมท์เทลลูไรด์ผสมรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์.....	36
3.2.3 การเตรียมตัวอย่างสำหรับตรวจสอบคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก.....	37
3.2.4 การเตรียมตัวอย่างสำหรับตรวจสอบคุณสมบัติความเป็นตัวเก็บประจุ.....	38
3.3 การวิเคราะห์.....	39

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล.....	41
4.1 ผลการวิเคราะห์ห้วงศุนาโนรีดิซ์กราฟีนออกไซด์.....	41
4.2 ผลการวิเคราะห์รามานสเปกตรัมของรีดิซ์กราฟีนออกไซด์บิสมัทเทลลูไรด์บริสุทธิ์และบิสมัทเทลลูไรด์คอมโพสิตกับรีดิซ์กราฟีนออกไซด์.....	43
4.3 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของรีดิซ์กราฟีนออกไซด์ บิสมัทเทลลูไรด์บริสุทธิ์และบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิซ์กราฟีนออกไซด์.....	45
4.4 ผลการศึกษาโครงสร้างลักษณะสัณฐานวิทยาและการวิเคราะห์ธาตุของบิสมัทเทลลูไรด์บริสุทธิ์และบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิซ์กราฟีนออกไซด์.....	47
4.5 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของบิสมัทเทลลูไรด์บริสุทธิ์และบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิซ์กราฟีนออกไซด์.....	49
4.6 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-vis ของบิสมัทเทลลูไรด์บริสุทธิ์และบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิซ์กราฟีนออกไซด์.....	50
4.7 ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของบิสมัทเทลลูไรด์บริสุทธิ์และบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิซ์กราฟีนออกไซด์.....	51
4.8 ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของบิสมัทเทลลูไรด์บริสุทธิ์และบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิซ์กราฟีนออกไซด์.....	53
4.8.1 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของรีดิซ์กราฟีนออกไซด์ บิสมัทเทลลูไรด์บริสุทธิ์และบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิซ์กราฟีนออกไซด์ที่อัดเม็ดขึ้นรูป.....	53
4.8.2 ผลการศึกษาโครงสร้างลักษณะสัณฐานวิทยาและการวิเคราะห์ธาตุของบิสมัทเทลลูไรด์บริสุทธิ์และบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิซ์กราฟีนออกไซด์ที่อัดเม็ดขึ้นรูป.....	54
4.8.3 ผลการศึกษาความสัมพันธ์อุณหภูมิกับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของบิสมัทเทลลูไรด์บริสุทธิ์และบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิซ์กราฟีนออกไซด์ที่อัดเม็ดขึ้นรูป.....	56
4.8.4 ผลการศึกษาความสัมพันธ์ของค่าสัมประสิทธิ์การนำไฟฟ้าของบิสมัทเทลลูไรด์บริสุทธิ์และบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิซ์กราฟีนออกไซด์.....	60
4.8.5 ผลการศึกษาตัวประกอบกำลังไฟฟ้าของบิสมัทเทลลูไรด์บริสุทธิ์และบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิซ์กราฟีนออกไซด์.....	61

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.8.6 ผลการศึกษาอุณหภูมิสัมพัทธ์กับการนำความร้อนของบิสมัทเทลลูไรด์ บริสุทธิ์และบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับบริดจ์กราฟีนออกไซด์.....	63
4.8.7 ผลการศึกษาประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกบิสมัทเทลลูไรด์ บริสุทธิ์และบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับบริดจ์กราฟีนออกไซด์.....	65
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	67
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	67
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	67
เอกสารอ้างอิง.....	68
ภาคผนวก.....	74
ภาคผนวก ก.....	75
ภาคผนวก ข.....	80
ภาคผนวก ค.....	85
ประวัติผู้เขียน.....	139

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 แสดงสมบัติทั่วไปของบิลัมท์เทลลูไรด์.....	13
3.1 แสดงเงื่อนไขของการเตรียมตัวอย่าง.....	37
3.2 แสดงเงื่อนไขของการเตรียมตัวอย่าง.....	38



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 อุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก.....	5
2.2 (ก) ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect) (ข) ปรากฏการณ์เพลเทียร์ (Peltier effect)...	6
2.3 การค้นพบของ Thomson.....	7
2.4 ส่วนประกอบของโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก.....	7
2.5 กลไกการทำงานของเทอร์โมอิเล็กทริกเจเนอเรเตอร์.....	8
2.6 กลไกการทำงานของเทอร์โมอิเล็กทริกคูลิ่ง.....	8
2.7 ค่าประสิทธิภาพของอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกตามอุณหภูมิค่า Figure of Merit, ZT จาก 1 ถึง 10.....	12
2.8 โครงสร้างคาร์บอนอัญรูปต่างๆ ที่เกิดจากแผ่นกราฟีน.....	14
2.9 การสังเคราะห์กราฟีนด้วยวิธี Mechanical exfoliation.....	14
2.10 แผนภาพการสังเคราะห์กราฟีนด้วยวิธี Chemical vapor deposition (CVD).....	15
2.11 การสังเคราะห์กราฟีนด้วยวิธี Chemical exfoliation.....	16
2.12 การประยุกต์ใช้งานกราฟีน.....	17
2.13 ส่วนประกอบที่สำคัญของตัวเก็บประจุยิ่งยวด.....	18
2.14 ประเภทของตัวเก็บประจุยิ่งยวดตามกระบวนการอัดประจุ.....	19
2.15 กระบวนการอัดประจุไฟฟ้า (charge state).....	20
2.16 กระบวนการคายประจุไฟฟ้า (discharge state).....	20
2.17 ส่วนประกอบหลักของตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบทั่วไป.....	21
2.18 การติดตั้งเซลล์เคมีไฟฟ้าสำหรับการทดสอบด้วยเทคนิค CV.....	23
2.19 กราฟ CV ของแผ่น RGO ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH 2 M ที่อัตราการสแกน 5 mV/s.....	24
2.20 กราฟ GCD ของแผ่น RGO ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH 2 M ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 5 A/g.....	25
2.21 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์.....	26
2.22 การสะท้อนของผลึกจากรังสีเอ็กซ์.....	26
2.23 หลักการทำงานของ SEM.....	28
2.24 ส่วนประกอบของ SEM.....	28

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.25 สเปกตรัม EDS จากการวิเคราะห์จุดบกพร่องในผลิตภัณฑ์.....	29
2.26 แสดงการกระเจิงแสงที่ตกกระทบวัตถุ.....	30
2.27 แสดงกระบวนการกระเจิงแสงในแบบ Rayleigh scattering และแบบ Raman Scattering.....	30
2.28 การกระเจิงแสงแบบ stroke และ anti-stroke.....	31
2.29 เปรียบเทียบพลังงานที่เกิดจากการการกระเจิงและการสั่นของพันธะในโมเลกุล.....	31
3.1 กระบวนการเตรียมรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์.....	35
3.2 กระบวนการเตรียมฟิล์มทเทิลลูโรด์ผสมรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์พร้อมขึ้นรูปสารตัวอย่าง.....	37
3.3 กระบวนการเตรียมตัวอย่างสำหรับวัดคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก.....	37
3.4 แผนภาพจำลองเพื่อศึกษาสมบัติความเป็นตัวเก็บประจุ.....	39
3.5 การวิเคราะห์และตรวจสอบคุณสมบัติต่างๆ.....	40
4.1 (ก) การตรวจวิเคราะห์เฟสด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) (ข) แสดงสเปกตรัมของรามานที่กระจายตัว (ค) ภาพ TEM (ง) แสดงค่าการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิค Uv-vis (จ) ภาพ SEM (ฉ) การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS (ช) ภาพแผนผังของสารแขวนลอย rGO ด้วย Bi_2Te_3 ที่บริสุทธิ์ สดลงในตัวทำละลายในพื้นผิวและการอินเทอร์เฟซที่เกิดขึ้นใหม่เกิดบนพื้นผิวระหว่าง Bi_2Te_3 ที่บริสุทธิ์ และ rGO โดยมุ่งเน้นไปที่พันธะไอออนิกของการคอมโพสิต $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ ที่ Bi_2Te_3 บริสุทธิ์ถูกฝังลงในเมทริกซ์ rGO.....	42
4.2 (ก) สเปกตรัมการกระจายตัวของรามานของ rGO, ผง Bi_2Te_3 ที่บริสุทธิ์และ 1%, 3% และ 5% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ คอมโพสิต (ข) สเปกตรัมการกระจายตัวของรามานของ rGO ผง Bi_2Te_3 ที่บริสุทธิ์และ $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ 1%, 3% และ 5% ที่ขยายแถบ D และ G ในช่วงรามาน $800-3000 \text{ cm}^{-1}$	44
4.3 (ก) รูปแบบ XRD ของ rGO ผง Bi_2Te_3 ที่บริสุทธิ์และ $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ 1%, 3% และ 5% แสดงการขยายของระนาบ (015) ใน 2 ช่วง $27-30^\circ$ และ (ข) เผยให้เห็น ขนาดของผลึกและค่าแลตทิซ (a, b, c).....	46
4.4 ภาพ SEM และภาพกำลังขยายกำลังสูงของ (ก) ผงบิสมาทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) และ (ข) - (ง) ผงบิสมาทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ($\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$) 1%, 3% และ 5% ตามลำดับ.....	48

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.5 EDS spectra และแสดงแผนผังภาพสำหรับ Bi และ Te ของ (ก) Bi_2Te_3 และ Bi, Te และ C สำหรับตัวอย่างประกอบของ (ข) $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ 1%, (ค) $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ 3% และ (ง) $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ 5%.....	49
4.6 แสดงเส้นโค้งของ TGA (การลดน้ำหนัก (Weight loss) และน้ำหนักอนุพันธ์ (Derivative Weight) ของ (ก) Bi_2Te_3 และ (ข) - (ง) $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ 1%, 3% และ 5% ตามลำดับ.....	50
4.7 สเปกตรัม UV – Vis พร้อมแสดงการพล็อตช่องว่างของแถบพลังงานโดยตรงเทียบกับผง บิสมัทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) ที่บริสุทธิ์และบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ($\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$) 1%, 3% และ 5%.....	51
4.8 (ก) เส้นโค้ง CV ที่อัตราการสแกน 50 mVs^{-1} (ข) เส้นโค้ง GCD ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25 A/g (ค) ค่าการเก็บประจุเฉพาะที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆที่คำนวณโดยการทดสอบ GCD และ (ง) ความสามารถในการกักเก็บโดยใช้รอบการคายประจุ 1,000 ครั้ง ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g สำหรับผงบิสมัทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) ที่บริสุทธิ์และบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ($\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$) 1%, 3% และ 5% ในอิเล็กโทรไลต์ 6 M KOH.....	52
4.9 (ก) รูปแบบ XRD ของตัวอย่างบิสมัทเทลลูไรด์และบิสมัทเทลลูไรด์ผสมรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1%, 3% และ 5% ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปแสดงการขยายของระนาบ (015) ใน 2 ช่วง $27-30^\circ$ และ (ข) ขนาดผลึกและแสดงค่าพารามิเตอร์แลตทิซ (a, b, c).....	54
4.10 ภาพ SEM ของ (ก) เม็ด Bi_2Te_3 ที่บริสุทธิ์ (ข) เม็ด $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ 1% (ค) เม็ด $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ 3% และ (ง) เม็ด $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ 5%.....	55
4.11 ภาพ EDS spectra และการแสดงแผนผังภาพสำหรับ Bi และ Te, C ของเม็ด (ก) Bi_2Te_3 (ข) $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ 1%, (ค) $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ 3% และ (ง) $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ 5%.....	55
4.12 (ก) ความสัมพันธ์อุณหภูมิของค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของ Bi_2Te_3 ที่บริสุทธิ์ (ชนิดพี) และ $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ 1%, 3% และ 5% (ชนิดเอ็น) ตัวอย่างและผลึกเดี่ยว Bi_2Te_3 (ชนิดพี) ตามที่รายงานโดย Jeon et al. [44] และ (ข) สัมประสิทธิ์ Seebeck $ S $ ของบิสมัทเทลลูไรด์บริสุทธิ์และบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1%, 3% และ 5% และ (ค) ความสัมพันธ์ของค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของ Bi_2Te_3 ที่บริสุทธิ์ และ $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ 1%, 3% และ 5% ที่มีอุณหภูมิผกผัน.....	58

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.13 แผนภาพแสดงการจัดแนวแถบของ Bi_2Te_3 และ 2D rGO สำหรับการขนส่งตัวพาประจุ อิเล็กตรอนในคอมโพสิต $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ ตามผลของอินเทอร์เฟซขอบเขตเกรนสำหรับ rGO ที่รวมกับ Bi_2Te_3	59
4.14 (ก) ค่าสัมประสิทธิ์การนำไฟฟ้า (σ) และ (ข) แสดงการนำไฟฟ้าของบิสมีทเทลลูไรด์ บริสุทธิ์และบิสมีทเทลลูไรด์ที่ผสมกับบริดจ์กราฟีนออกไซด์ 1%, 3% และ 5%.....	60
4.15 แสดงตัวประกอบกำลังไฟฟ้า (PF) ของบิสมีทเทลลูไรด์บริสุทธิ์และบิสมีทเทลลูไรด์ที่ผสม กับบริดจ์กราฟีนออกไซด์ 1%, 3% และ 5%.....	62
4.16 (ก) การพึ่งพาอุณหภูมิของการนำความร้อน (κ) และ (ข) การพึ่งพาอุณหภูมิสัมพัทธ์ แบบผกผันของการนำความร้อนแลตทิซ (κ_l) ด้วยการแทรกการพึ่งพาอุณหภูมิของ การนำความร้อนอิเล็กตรอน (κ_e) ของตัวอย่างบิสมีทเทลลูไรด์บริสุทธิ์และบิสมีท เทลลูไรด์ที่ผสมกับบริดจ์กราฟีนออกไซด์ 1%, 3% และ 5%.....	63
4.17 ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (ก) และความเหมาะสมระหว่าง E_g และ ZT (ข) ของตัวอย่างบิสมีทเทลลูไรด์บริสุทธิ์และบิสมีทเทลลูไรด์ที่ผสมกับบริดจ์กราฟีนออกไซด์ 1%, 3% และ 5%.....	65

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ปัจจุบันพลังงานทดแทนเป็นหนึ่งในความท้าทายด้านเทคโนโลยีที่เกิดขึ้นใหม่ มีงานวิจัยจำนวนมากที่ค้นหาวิธีแก้ปัญหสำหรับเทคโนโลยีสีเขียวพร้อมกับความท้าทายด้านพลังงานที่ยั่งยืน สำหรับการนำความร้อนที่เหลือทิ้งจากสภาพแวดล้อมและความร้อนที่ได้จากแหล่งต่าง ๆ เช่น ความร้อนจากแสงอาทิตย์และความร้อนจากกระบวนการทางอุตสาหกรรม เช่น รถยนต์หรืออุตสาหกรรม เพื่อนำมาผลิตกระแสไฟฟ้า [1-2] ซึ่งวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกถูกอ้างถึงวัสดุที่มีสภาพเป็นของแข็งและที่สำคัญสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าจากอุณหภูมิที่แตกต่างกันได้ [1-3] สำหรับการแปลงประสิทธิภาพนั้นจะสัมพันธ์กับสมมูลพลังงานของระบบฟังก์ชันของ ZT โดยที่ T คืออุณหภูมิสัมบูรณ์ในหน่วยเคลวิน และค่า Z แสดงดังสมการต่อไปนี้

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} = \frac{S^2 \sigma}{(\kappa_e + \kappa_l)} \quad (1.1)$$

ในขณะที่ S คือสัมประสิทธิ์ซีเบค σ คือค่าการนำไฟฟ้า และ κ คือค่าการนำความร้อน แม้ว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ที่ใช้ Bi_2Te_3 [4] และ Bi_2Se_3 [5] ส่วนใหญ่จะแสดงด้วยค่า ZT และใช้สำหรับอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกสำหรับการแปลงพลังงานจากพลังงานความร้อน โดยเฉพาะ Bi_2Te_3 มีประสิทธิภาพสูงมีความเสถียรที่อุณหภูมิต่ำเป็นสมบัติของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก [3-4] ดังนั้นจึงมีวิธีการหลายอย่างในการสังเคราะห์และปรับปรุงสมบัติของวัสดุ Bi_2Te_3 เช่น การเติมและการใช้แถบความถี่ผ่านอะตอม Cu- และ Se-doped ของ n-type $\text{Cu}_{0.008}\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ [6] และ Cu-doped $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ [7]

เมื่อไม่นานมานี้มีการรายงานจำนวนมากเกี่ยวกับวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ว่าได้รับการปรับปรุงสมบัติโดยการคอมโพสิตด้วยการดัดแปลงแกรฟีน ซึ่งเรียกว่ารีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (rGO) [8] ซึ่งรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (rGO) เป็นวัสดุคาร์บอนสองมิติ (2D) ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงและตัวพาอิเล็กตรอนอิสระ ที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในการปรับปรุงสมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อนและสมบัติทางไฟฟ้า [9-13] Nam et al. [3] ได้รายงานการเพิ่มสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก ของการคอมโพสิตในระดับนาโนของ TiO_2 / rGO จากการเพิ่มอัตราส่วนของการนำไฟฟ้าต่อการนำความร้อนซึ่งเป็นข้อได้เปรียบจากเอฟเฟกต์ที่ควบคุมด้วยอินเตอร์เฟส สำหรับการเพิ่มประสิทธิภาพ Bi_2Te_3 นั้นได้รับรายงานใหม่โดย Ahmad et. al. [8] ใช้กลยุทธ์ที่เรียบง่ายและมีประสิทธิภาพของโครงสร้างควอนตัม

ในกราฟีนสองมิติกระจายตัวในผง Bi_2Te_3 แบบโครงสร้างนาโน สำหรับการทดสอบสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก Du et al. [12] ได้รายงานการคอมโพสิต $\text{rGO} / \text{Bi}_2\text{Te}_3$ ได้ในระดับนาโน ด้วยการสังเคราะห์โดยวิธีการลดขั้นตอนเดียวในแหล่งกำเนิด อย่างไรก็ตามยังไม่มีรายงานเกี่ยวกับการปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของ Bi_2Te_3 คอมโพสิตที่มีการเติมรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (rGO) ด้วยวิธี Ultra sonication นอกจากนี้ Rahman et. al. [8] ได้รายงานการรวมตัวกันของ rGO ใน SrTiO_3 (STO) ซึ่งส่งผลกระทบต่อการประสานของเกรนทำให้เกิดการปรับปรุงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก Xu et. al. [14] ได้รายงานว่า การกระทำด้วยคลื่นอัลตราโซนิกและภายใต้กระบวนการกวนสามารถทำให้เกิดการมีปฏิสัมพันธ์ระหว่างพันธะ ที่แข็งแกร่งระหว่าง rGO และโมเลกุลโพลีเมอร์โพลี (3, 4-ethylenedioxythiophene) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพเทอร์โมอิเล็กทริก นอกจากนี้วิธีการ sonication ยังสามารถใช้สำหรับการปรับปรุงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของการคอมโพสิต $\text{Bi}_2\text{Te}_3 / \text{rGO}$ ได้

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้ทำการเตรียมจากวิธีการ Ultra sonication แบบพิเศษสำหรับการเตรียม แผ่นนาโนรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (rGO) ในระดับสองมิติ ซึ่งประกอบด้วย Bi_2Te_3 ชนิดพีเพื่อเพิ่มสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก สารตั้งต้นรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (rGO) จะถูกเตรียมและตรวจวิเคราะห์เฟสด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction : XRD) ถูกตรวจยืนยันเอกลักษณ์ของสารโดย (Raman spectroscopy) วิเคราะห์โครงสร้างระดับจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM) ตรวจวิเคราะห์โครงสร้างระดับนาโนด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิสชัน (Transmission Electron Microscope: TEM) และตรวจวัดปริมาณแสงและค่า intensity โดย (UV-vis spectrometry)

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1) เพื่อศึกษาวัสดุทางเทอร์โมอิเล็กทริก Bi_2Te_3 ด้วยการเพิ่มรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1% 3% และ 5%
- 2) เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างของวัสดุที่ได้จากการเตรียม
- 3) เพื่อศึกษาสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกและการประยุกต์เป็นตัวเก็บประจุไฟฟ้า

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ Bi_2Te_3 ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (rGO) 1% 3% และ 5% ตามลำดับ ด้วยวิธีการ Ultra sonication ภายใต้อุณหภูมิห้อง จากนั้นจะถูกตรวจสอบสมบัติเชิงโครงสร้าง สมบัติทางไฟฟ้า สมบัติทางความร้อน สมบัติเคมีเชิงไฟฟ้า และสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก เพื่อนำไปวิเคราะห์ผลพร้อมทั้งสรุปผลการทดลอง

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1) ทราบถึงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกเมื่อเติมวัสดุรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ลงไป 1% 3% และ 5%
- 2) ทราบถึงการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างเมื่อเติมวัสดุรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ลงไป
- 3) ทราบถึงการนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวเก็บประจุไฟฟ้าได้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.5 แผนการดำเนินงานวิจัย

ขั้นตอน	ระยะเวลา					
	ส.ค. – ก.ย. 62	ต.ค. – พ.ย. 62	ธ.ค. – ม.ค. 63	ก.พ. – มี.ค. 63	เม.ษ – พ.ค. 63	มิ.ย. – มี.ค. 64
1.ศึกษาข้อมูลและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง						
2.เตรียมอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย						
3.สังเคราะห์รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (Reduce Graphene Oxide (rGO))						
4.สังเคราะห์ Bi_2Te_3 ผสมกับ Reduce Graphene Oxide (rGO) 1% 3% และ 5 %						
5.นำตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มาอัดขึ้นรูปด้วยการ Hot pressing ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง						
6.นำตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้และที่อัดขึ้นรูปแล้วไปตรวจสอบด้วยเทคนิคต่างๆ เช่น TGA XRD SEM EDS Raman spectra						
7.นำตัวอย่างไปวัดคุณสมบัติต่างๆ อาทิ เช่น สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก สมบัติทางความร้อน และสมบัติทางไฟฟ้า						
8.วิเคราะห์และสรุปผลการทดลอง						
9.นำเสนอผลงานวิจัย						
10.เขียนรายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์						

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 เทอร์โมอิเล็กทริก

เทอร์โมอิเล็กทริก [15] เป็นปรากฏการณ์ที่เปลี่ยนรูปพลังงานระหว่างพลังงานไฟฟ้าและพลังงานความร้อน โดยผ่านวัสดุตัวกลางที่มีสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก ซึ่งเรียกว่า วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (thermoelectric materials) โดยจะทำการเปลี่ยนพลังงานจากพลังงานความร้อนไปเป็นพลังงานไฟฟ้า หรือเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานความร้อน โดยอาศัยหลักการสันสเทือน ของโครงสร้างภายในวัสดุเชิงฟิสิกส์ควอนตัม เมื่อวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกได้รับอุณหภูมิที่แตกต่างกันระหว่าง ปลายทั้งสองข้างจะพบว่า มีการถ่ายเทอุณหภูมิจากอุณหภูมิสูงไปยังอุณหภูมิต่ำที่ต่ำกว่า แสดงให้เห็นว่ามีการสั่นของ อนุภาคโฟนอน (phonon) และการเคลื่อนที่ของพาหะ ได้แก่ อิเล็กตรอน (electron) และ โฮล (hole) ทำให้ได้พลังงานไฟฟ้า และในทางตรงกันข้ามเมื่อวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกมีความต่างศักย์ไฟฟ้า จะทำให้มีการถ่ายเทความต่างศักย์ไฟฟ้า จากความต่างศักย์ไฟฟ้าสูงไปยังความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ต่ำกว่า และจะทำให้ได้พลังงานความร้อน แสดงดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 อุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก [15]

2.2 ปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริก

สำหรับปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริก (thermoelectric effect) โดยทั่วไปแล้ว ปรากฏการณ์พื้นฐานที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนรูปพลังงานระหว่างพลังงานไฟฟ้าและพลังงานความร้อน จะมีปรากฏการณ์ด้วยกัน 3 ปรากฏการณ์ ได้แก่

2.2.1 ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect)

ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect) [16] ได้มีการค้นพบในปี ค.ศ. 1821 โดย Thomas Johann Seebeck ซึ่งเป็นนักฟิสิกส์ชาวเยอรมัน พบว่า ถ้าวัสดุสองชนิดที่แตกต่างกันถูกรวมเข้า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ด้วยกันโดยมีรอยต่อที่มีอุณหภูมิแตกต่างกัน (T and $T+\Delta T$) ความต่างศักย์ (ΔV) ได้รับการพัฒนาเป็นสัดส่วนกับความแตกต่างของอุณหภูมิ (ΔT) และอัตราส่วนความต่างศักย์ที่ถูกพัฒนาขึ้นกับอุณหภูมิ ($\Delta V/\Delta T$) ดังรูปที่ 2.2 (ก) ซึ่งสอดคล้องกับคุณสมบัติของวัสดุเรียกว่า ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient : α) จะได้ว่า

$$\alpha = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2.1)$$

2.2.2 ปรากฏการณ์เพลเทียร์ (Peltier effect)

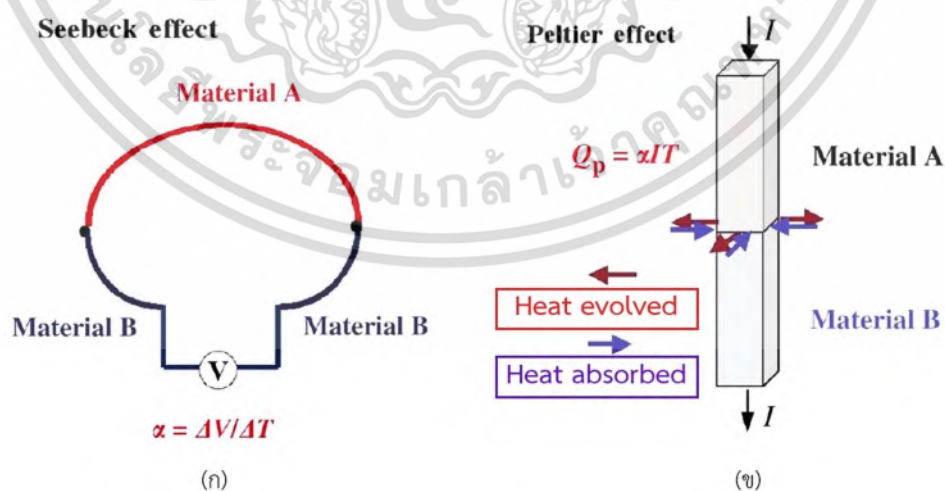
ปรากฏการณ์เพลเทียร์ (Peltier effect) ได้มีการค้นพบในปี ค.ศ.1834 โดย Jean Charle Athanase Peltier เป็นนักฟิสิกส์ชาวฝรั่งเศส โดย Peltier ได้พบว่า ถ้ากระแสไฟฟ้าไหลผ่านรอยต่อของวัสดุสองชนิดที่แตกต่างกัน จะมีด้านหนึ่งปลดปล่อยความร้อน (Heat evolved) ออกมา แต่อีกด้านจะดูดกลืนความร้อน (Heat absorbed) ทำให้เย็นตัวลง ซึ่งทั้งหมดขึ้นอยู่กับทิศทางของกระแสไฟฟ้า ดังรูปที่ 2.2 (ข) ซึ่งปรากฏการณ์นี้เกิดจากพลังงาน Femi ของวัสดุทั้งสองชนิด โดยสัมประสิทธิ์เพลเทียร์ (Peltier coefficient : Π) จะได้ว่า

$$\Pi = \alpha T \quad (2.2)$$

และอัตราความร้อนของเพลเทียร์จะถูกปลดปล่อยหรือดูดกลืนที่บริเวณรอยต่อ (Q_p) จะได้ว่า

$$Q_p = \alpha IT \quad (2.3)$$

โดยที่ I คือ กระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านรอยต่อและ T คือ อุณหภูมิในหน่วยเคลวิน



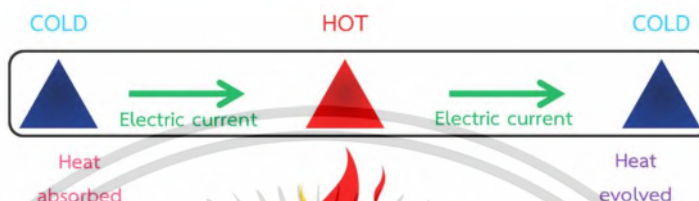
รูปที่ 2.2 (ก) ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect) (ข) ปรากฏการณ์เพลเทียร์ (Peltier effect)

[16]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.3 ปรากฏการณ์ทอมสัน (Thomson effect)

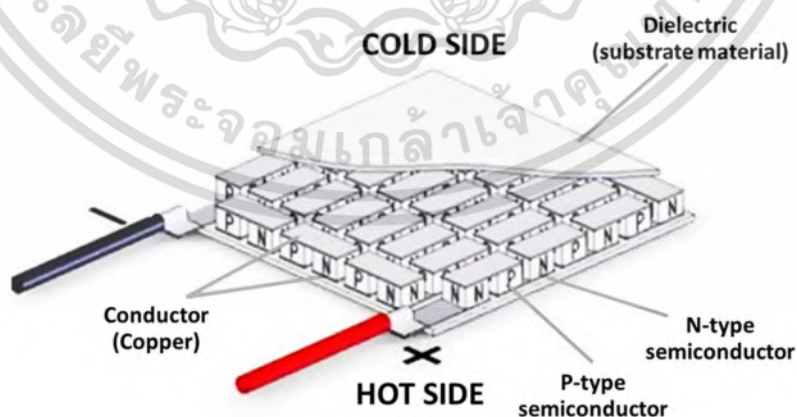
ปรากฏการณ์ทอมสัน (Thomson effect) [17] จากการค้นพบของ Thomson ได้ข้อสรุปว่า เมื่อมีกระแสไฟฟ้าไหลผ่านตัวนำไฟฟ้าสองจุดที่มีอุณหภูมิแตกต่างกัน ทิศทางความร้อนจะขึ้นอยู่กับกระแสไฟฟ้าจากจุดเย็นไปยังจุดร้อน หรือจากจุดร้อนไปยังจุดเย็น



รูปที่ 2.3 การค้นพบของ Thomson [17]

2.3 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก [15]

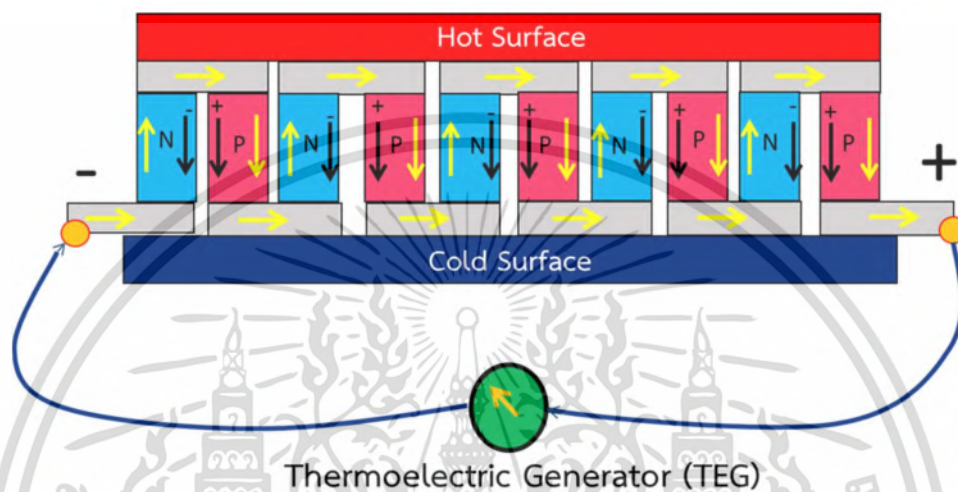
อุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก เป็นการนำเอาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก มาประกอบให้เป็นอุปกรณ์ที่สามารถนำไปใช้งานได้ เรียกว่า โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric module) โดยการนำวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่เป็นวัสดุประเภทสารกึ่งตัวนำ (semi-conductor) ชนิดเอ็น (N-type) และชนิดพี (P-type) มาต่อกันเป็นคู่ๆ โดยวางสลับกัน โดยมีโลหะขนาดเล็กเชื่อมต่อทั้งสองชนิดเข้าด้วยกัน ซึ่งแต่ละคู่ที่ต่อกันจะมีการเชื่อมต่อทางไฟฟ้าแบบอนุกรมตั้งแต่ตัวแรกจนถึงตัวสุดท้าย และด้านบนกับด้านล่างจะถูกประกบด้วยแผ่นเซรามิค แสดงดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 ส่วนประกอบของโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก [15]

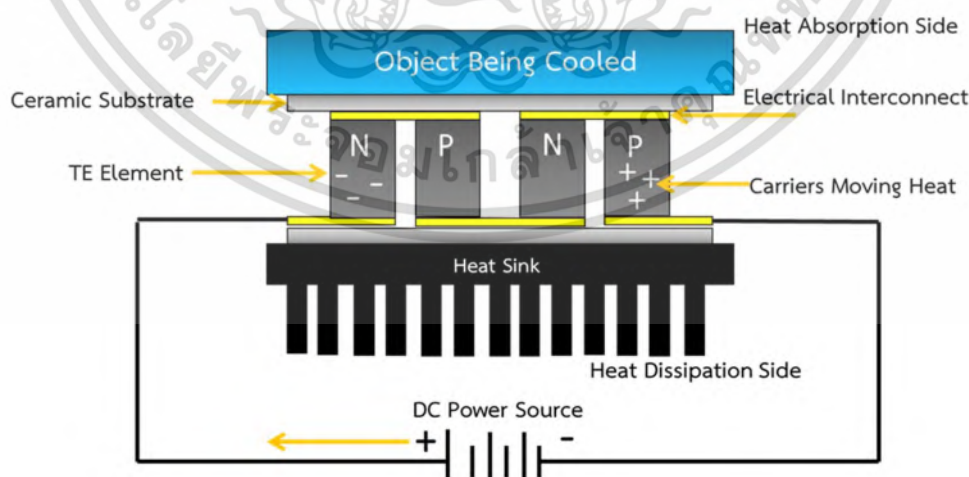
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อนำโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกมาแล้วทำให้อุณหภูมิของแผ่นเซรามิคด้านบนและด้านล่างแตกต่างกัน จะทำให้เกิดปริมาณความต่างศักย์ไฟฟ้าที่โมดูลผลิตได้ และในขณะเดียวกันเมื่อนำมาต่อเข้ากับโหลด (load) หรือภาระไฟฟ้าจะทำให้มีกระแสไฟฟ้าไหล ตามปรากฏการณ์ของซีเบค โดยทั่วไปเรียกโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกแบบนี้ว่า เทอร์โมอิเล็กทริกเจนเนอเรเตอร์(thermoelectric generator ; TEG) แสดงดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 กลไกการทำงานของเทอร์โมอิเล็กทริกเจนเนอเรเตอร์ [15]

แต่ในทางกลับกัน เมื่อทำการป้อนกระแสไฟฟ้าให้กับโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกจะทำให้เกิดความร้อนและความเย็นที่ผิวด้านบนและด้านล่าง ตามปรากฏการณ์ของเพลทีเยอร์โดยทั่วไปเรียกโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกแบบนี้ว่า เทอร์โมอิเล็กทริกคูลิ่ง (thermoelectric cooling ; TEC) แสดงดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 กลไกการทำงานของเทอร์โมอิเล็กทริกคูลิ่ง [15]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4 การประยุกต์ใช้งานอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก [15]

สำหรับการประยุกต์ใช้งานอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก หรือโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก สามารถนำมาใช้งานได้ 2 ลักษณะ ได้แก่ การเปลี่ยนพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าหรือเรียกว่า เทอร์โมอิเล็กทริกเจนเนอเรเตอร์ และการเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานความร้อนที่เรียกว่า เทอร์โมอิเล็กทริกคูลลิ่ง

2.4.1 เทอร์โมอิเล็กทริกเจนเนอเรเตอร์

เป็นการประยุกต์ใช้งานปรากฏการณ์ซีเบค โดยสามารถทำการใช้อุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกผลิตพลังงานไฟฟ้าจากพลังงานความร้อนได้ เป็นการใช้พลังงานความร้อนที่เหลือจากกระบวนการต่างๆ มาผลิตเป็นพลังงานไฟฟ้า เช่น ความร้อนจากท่อไอเสียรถยนต์ ความร้อนจากหม้อต้มน้ำ ความร้อนสูง ความร้อนจากแสงแดด ความร้อนที่เกิดจากสภาวะโลกร้อน หรือแม้กระทั่งความร้อนจากร่างกายมนุษย์

2.4.2 เทอร์โมอิเล็กทริกคูลลิ่ง

เป็นการประยุกต์ใช้งานปรากฏการณ์เพลทีเยอร์ โดยสามารถทำการใช้อุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกผลิตพลังงานความร้อนหรือทำความเย็นได้จากพลังงานไฟฟ้า เป็นการใช้พลังงานไฟฟ้าเพื่อทำให้เกิดความร้อนหรือความเย็นตามที่ต้องการ เช่น ตู้แช่เย็นในรถยนต์ชุดระบายความร้อนของ CPU แก้วทำความร้อน USB หรือลูกประคบร้อน USB

2.5 สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric properties)

สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก ประกอบไปด้วย สัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck Coefficient) สภาพนำไฟฟ้า (Electrical conductivity) สภาพต้านทานไฟฟ้า (Resistivity) สภาพนำความร้อน (Thermal conductivity) ซึ่งเป็นตัวแปรสำคัญในการหาค่าประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (Dimensionless figure of merit (ZT) ดังจะแสดงต่อไปนี้

2.5.1 สัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck Coefficient)

สัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck Coefficient: S) เกิดจากการมีความต่างของอุณหภูมินั้น ทำให้พาหะข้างมากเคลื่อนที่จากด้านร้อนไปสู่ด้านที่เย็นกว่า ในขณะที่เดียวกันอิเล็กตรอนอิสระสามารถเคลื่อนที่ได้ทั้งสองทิศทาง โดยอิเล็กตรอนกลุ่มแรกจะเคลื่อนที่จากด้านร้อนกว่าไปสู่ด้านเย็น เนื่องจากถูกขับเคลื่อนโดยพลังงานความร้อนที่ได้รับและการสะสมของอิเล็กตรอนด้านร้อนจะทำให้อุณหภูมิในด้านเย็นสูงขึ้น ซึ่งจะทำให้เกิดแรงดันไฟฟ้า (V) โดยเป็นอัตราส่วนของผลต่างของความต่างศักย์ (ΔV) กับผลต่างของอุณหภูมิ (ΔT) นิยามที่กล่าวมาในข้างต้นเราเรียกว่า ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค

$$S = \frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} \quad (2.4)$$

2.5.2 สภาพนำไฟฟ้า (Electrical conductivity)

สภาพการนำไฟฟ้า (σ) คือ คุณสมบัติทางกายภาพของวัสดุ ที่บ่งชี้ว่าภายใต้อิทธิพลจากสนามไฟฟ้าค่าหนึ่งนั้นวัสดุจะมีความสามารถในการนำไฟฟ้าเท่าใดและค่าสภาพการนำไฟฟ้าเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีความสำคัญต่อประสิทธิภาพในการผันพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้า นั่นคือต้องการวัสดุที่มีสภาพการนำไฟฟ้าที่มีค่าสูง เนื่องจากระหว่างกระบวนการทำงานความร้อนส่วนหนึ่งจะถูกเปลี่ยนเป็นกระแสไฟฟ้า กระแสไฟฟ้าจะต้องเคลื่อนที่ในวัสดุ และถ้าวัสดุนำไฟฟ้าได้ดีก็จะสูญเสียพลังงานจากความต้านทานไฟฟ้าน้อย สภาพนำไฟฟ้าสามารถอธิบายได้ดังสมการ (2.5)

$$\sigma = nq\mu \quad (2.5)$$

สมการ (2.5) คือ สมการที่แสดงให้เห็นว่าค่าสภาพการนำไฟฟ้าของวัสดุขึ้นอยู่กับปัจจัยสำคัญ 2 ปัจจัย ได้แก่ ความหนาแน่นของพาหะและสภาพคล่องของพาหะอิสระ

2.5.3 สภาพต้านทานไฟฟ้า (Resistivity)

สภาพต้านทานไฟฟ้า (ρ) เป็นส่วนกลับของสภาพนำไฟฟ้า ซึ่งสามารถอธิบายได้ในรูปของอิเล็กตรอน วัสดุที่เป็นฉนวนยกตัวอย่างเช่น ยาง และแก้ว อิเล็กตรอนในอะตอมจะถูกยึดเหนี่ยวไว้ไม่ให้เคลื่อนที่ผ่าน ดังนั้นวัสดุที่เป็นฉนวนจึงมีความต้านทานสูง ส่วนอิเล็กตรอนในตัวนำจะถูกยึดเหนี่ยวไว้อย่างหลวมๆ เพื่อที่จะทำให้เคลื่อนที่ผ่านตัวนำไฟฟ้าได้ แต่ยังไม่มีความเป็นระเบียบ เนื่องจากมีการชนอยู่ความต้านทานของตัวนำจึงเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ เพราะความร้อนส่งผลทำให้อิเล็กตรอนชนกันมากขึ้นสำหรับในตัวนำที่มีสภาพนำไฟฟ้ายอดเยี่ยม ไม่มีความต้านทานไฟฟ้าเหลืออยู่ เนื่องจากอิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นคู่ๆ โดยไม่มีการชน จึงทำให้ไม่เกิดพลังงานความร้อนในตัวนำไฟฟ้ายอดเยี่ยม จากการที่ตัวนำยอดเยี่ยมมีค่าความต้านทานไฟฟ้าเป็นศูนย์ โดยจะพบในกลุ่มของสารตัวนำยอดเยี่ยม ซึ่งแสดงถึงการนำไฟฟ้าได้ดีถ้าทำการให้ไฟฟ้ากระแสตรงกับตัวนำยอดเยี่ยมที่เป็นวงจรมอด (Closed loop) กระแสย่อมไหลอยู่เช่นนั้นตลอดไป โดยไม่มีการสูญเสียไปเป็นพลังงานความร้อน โดยไม่จำเป็นต้องให้แรงเคลื่อนไฟฟ้าจากภายนอกหรืออีกนัยหนึ่ง ถ้าให้ตัวนำยอดเยี่ยมมีค่าความต้านทานไฟฟ้าที่วัดได้เป็นค่าจำกัดค่าหนึ่ง กระแสที่ไหลในวงนั้นจะเริ่มลดลงจนมีค่าเป็นศูนย์

2.5.4 สภาพนำความร้อน (Thermal conductivity)

สภาพนำความร้อน (K) เป็นการถ่ายโอนความร้อนจากบริเวณที่มีอุณหภูมิสูงไปยังบริเวณที่มีอุณหภูมิต่ำกว่าภายในตัวกลางเดียวกันหรือระหว่างตัวกลางต่างชนิดที่อยู่ติดกัน โดยอาศัยผลของการเคลื่อนที่ของโมเลกุลภายในตัวกลาง ซึ่งการนำความร้อนในของแข็งจะเกิดจากการสั่นของโมเลกุล

และการถ่ายโอนพลังงานเนื่องจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนอิสระ ผลรวมของสภาพนำความร้อน (κ) ประกอบไปด้วยสองส่วนคือ ส่วนแรกจะเป็นของอิเล็กตรอนอิสระและแลตทิซ ดังสมการ

$$\kappa = (\kappa_e + \kappa_l) \quad (2.6)$$

เมื่อ κ_e คือ สภาพนำความร้อนเนื่องจากอิเล็กตรอนอิสระ

κ_l คือ สภาพนำความร้อนเนื่องจากการสั่นของแลตทิซ

สภาพนำความร้อนเนื่องจากอิเล็กตรอน อิเล็กตรอนนั้นนอกจากจะเป็นพาหะนำไฟฟ้าแล้วยังสามารถเป็นพาหะนำความร้อนได้ด้วย ซึ่งสภาพการนำความร้อนของอิเล็กตรอนนั้นจะเกี่ยวข้องกับสภาพการนำไฟฟ้าด้วยเช่นกัน โดยที่ในส่วนของอิเล็กตรอนจะถูกอธิบายโดยกฎของไวต์แมนซ์ (Wiedemann-Franz law)

$$\kappa_e = L_0 \sigma T \quad (2.7)$$

เมื่อ L_0 คือ ค่าคงที่ลอเรนซ์ $2.44 \times 10^{-8} \text{ (V}^2 \text{ K}^{-2})$

σ คือ สภาพนำไฟฟ้า (S/m)

T คือ อุณหภูมิสัมพัทธ์ (K)

สภาพนำความร้อนจากการสั่นของโครงผลึกหรือแลตทิซ การสั่นของโครงผลึก (Lattice) เป็นกลไกหนึ่งของการส่งผ่านพลังงานความร้อน โดยเฉพาะอย่างยิ่งเป็นกลไกการนำความร้อนหลักของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก เมื่ออะตอมในของแข็งมีการสั่นไปมาจากตำแหน่งสมดุล การสั่นของอะตอมเหล่านั้นจะส่งผลกระทบต่ออะตอมข้างเคียงในลักษณะที่เป็นคลื่น ดังนั้นอนุภาคควอนตัมของคลื่นจากการสั่นของโครงผลึกจึงเรียกว่า โฟนอน (Phonon) เมื่อเกิดเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ พลังงานความร้อนจะถูกส่งผ่านกลุ่มคลื่นที่เกิดจากการสั่นของโครงผลึก สภาพการนำความร้อนเนื่องจากการสั่นของโครงผลึกสามารถประมาณได้ โดยทฤษฎีจลน์ของแก๊ส (Classical kinetic theory of gases) และยังพบว่าปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อสภาพการนำความร้อนอย่างมากนั้นคือ กระบวนการเกิดการกระเจิงของโฟนอน ซึ่งเป็นปัจจัยหลักที่ทำให้เกิดสภาพต้านทานความร้อนขึ้น

$$\kappa_l = \frac{1}{3} C_v \bar{V} \quad (2.8)$$

เมื่อ C_v คือ ความร้อนจำเพาะที่ปริมาตรคงที่

$\bar{V}$ คือ ระยะทางเฉลี่ยที่ปลดการชน

$\bar{V}$ คือ ความเร็วเสียงเฉลี่ยในวัสดุ

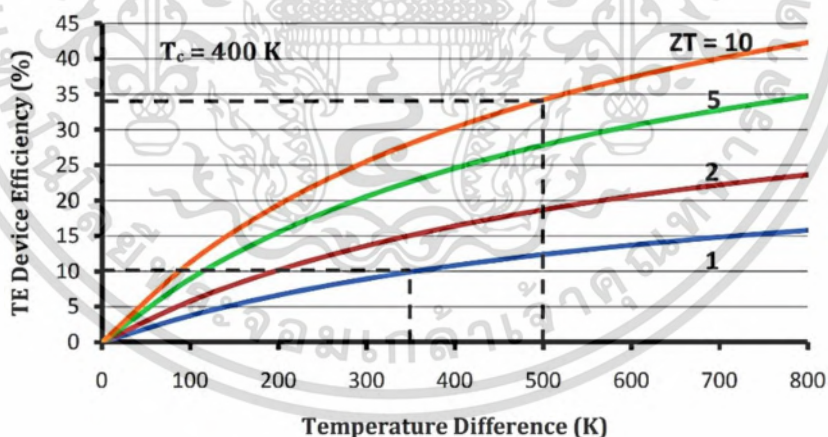
2.5.5 ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก [18]

ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกขึ้นอยู่กับ Figure of Merit (Z) ของแต่ละวัสดุ โดย Figure of Merit (Z) มีนิยามไว้ว่า $Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa}$ โดยที่ S คือสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient) σ คือ สภาพนำไฟฟ้า (Electrical conductivity) และ κ คือ สภาพความร้อน (Thermal conductivity) จากนิยามของ Figure of Merit (Z) ถ้าต้องการให้มีค่า Z สูงสภาพนำความร้อนต้องมีค่าน้อย แต่ในทางปฏิบัตินั้นเป็นไปได้ยาก เพราะเนื่องจากสภาพนำไฟฟ้าและสภาพนำความร้อนมีความสอดคล้องกัน จะพูดอีกอย่างหนึ่งก็คือว่า ถ้าวัสดุนำไฟฟ้าได้ดีก็จะนำความร้อนได้ดีด้วยเช่นกัน

Figure of Merit (Z) มีการเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิการใช้งาน ซึ่งในทางปฏิบัติจะได้นิยามประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกอยู่ในรูป Dimensionless Figure of Merit (ZT)

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (2.9)$$

โดย T คือ อุณหภูมิในหน่วยเคลวิน (K) ซึ่งค่า ZT ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ปัจจุบันมีการใช้งานมีค่าประมาณ 1 ถ้าให้ความแตกต่างระหว่างด้านร้อนและด้านเย็นประมาณ 350 K จะได้ประสิทธิภาพการผลิตพลังงานไฟฟ้าประมาณ 10% และถ้า ZT มีค่าสูงขึ้นจะส่งผลทำให้ประสิทธิภาพการผลิตพลังงานไฟฟ้าเพิ่มขึ้นไปด้วย ดังแสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 ค่าประสิทธิภาพของอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกตามอุณหภูมิค่า Figure of Merit, ZT จาก 1 ถึง 10 [18]

จากรูปที่ 2.7 เมื่อค่า ZT เพิ่มขึ้นจาก 1 ถึง 10 จะทำให้ประสิทธิภาพการผลิตพลังงานเพิ่มขึ้นด้วย และแสดงให้เห็นว่าที่ระดับความต่างอุณหภูมิ 500 K มีค่า ZT เพิ่มขึ้นจาก 1 เป็น 10 และประสิทธิภาพการผลิตพลังงานเพิ่มขึ้นจาก 12 % เป็น 34 % ดังนั้นในการพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็ก

ทริก ปัจจุบันจึงจำเป็นต้องทำให้วัสดุมีค่า ZT สูงขึ้น ซึ่งวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกนิยมนำไปประยุกต์ใช้ใน ปัจจุบันที่อุณหภูมิห้อง เช่น Bi_2Te_3 ที่มีค่า $ZT=1$

2.6 สมบัติทั่วไปของบิลมัทเทลลูไรด์

ตารางที่ 2.1 แสดงสมบัติทั่วไปของบิลมัทเทลลูไรด์

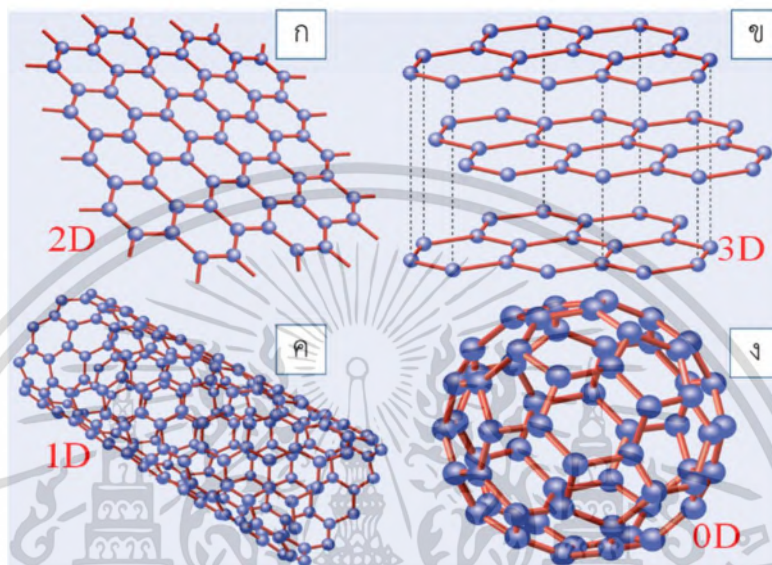
ชื่อธาตุ : Bismuth Telluride	ความบริสุทธิ์ : 99.99%
สูตรเคมี : Bi_2Te_3	สถานะปกติ : ของแข็ง
มวลโมเลกุล : 800.76 g/mol	การละลายน้ำ : ไม่ละลายน้ำ
ความหนาแน่น : 7.74 g/cm ³	โครงสร้างผลึก : Trigonal
จุดหลอมเหลว : 580 °C	Lattice constant : a = 0.4395 nm, c = 3.044 nm
สี : เทา	CAS number : 1304-82-1

2.7 กราฟีน

กราฟีนเป็นวัสดุที่ได้รับการสนใจจากนักวิจัยเป็นจำนวนมาก ซึ่งกราฟีนถูกค้นพบครั้งแรกในปี ค.ศ. 2004 โดย ศ.ดร. อังเดร ไกม์ (Andre Geim) และ ศ.ดร.คอนสแตนติน โนโวเซลอ (Konstantin Novoselov) จากมหาวิทยาลัยแมนเชสเตอร์ แห่งสหราชอาณาจักร โดยการนำสก็อตเทปทาบลงบนแกรไฟต์แล้วดึงออก ทำให้เห็นถึงชั้นของกราฟีนติดอยู่บนสก็อตเทป ซึ่งกราฟีนที่ได้มีความบริสุทธิ์สูงมากและต่อมาก็เรียกวิธีดังกล่าวว่าเป็นวิธีการวิเคราะห์เชิงกล (micromechanical cleavage หรือ scotch tape method) โดยการค้นพบในครั้งนี้ทำให้นักวิทยาศาสตร์ทั้งคู่ได้รับรางวัลโนเบลในสาขาฟิสิกส์ปี 2010 [19]

กราฟีนเป็นวัสดุที่มีความบริสุทธิ์สูงมาก เนื่องจากเป็นอะตอมคาร์บอนชั้นเดียวที่เรียงตัวกันเป็นโครงสร้างรูปหกเหลี่ยมในสองมิติด้วยพันธะโคเวเลนต์แบบ sp^2 มีความแข็งแรง ยืดหยุ่น และเชื่อมต่อกันเป็นโครงร่างลักษณะเหมือนกับรังผึ้ง (Bhuyan, MSA., et al. 2016) [20] ดังแสดงในรูปที่ 2.8 (ก) เนื่องจากกราฟีนมีความหนาเพียงแค่คาร์บอนอะตอมเดียวจึงทำให้กราฟีนมีสมบัติเฉพาะตัวที่โดดเด่นจากคาร์บอนอณูรูปอื่นๆ ได้แก่ มีการนำไฟฟ้าที่ดีมาก (106 S/cm) พื้นที่ผิวสูงซึ่งทางทฤษฎีสูงเท่ากับ 2,600 m²/g มีความเสถียรทางเคมีและทางโครงสร้างสูง มีการนำความร้อนที่ดี (~5000 W/m K) มีความโปร่งแสงมาก ทำให้แสงสามารถทะลุผ่านได้ ~97.7% มีความแข็งแรงมากกว่าเหล็กกล้าถึง 200 เท่า มีน้ำหนักเบา และโครงสร้างพื้นผิวของกราฟีนยังมีลักษณะโค้งงอ ม้วน หรือพับได้คล้ายกับเกลียวคลื่น เป็นต้น นอกจากนี้ยังพบว่ากราฟีนยังสามารถประกอบเป็นโครงสร้างคาร์บอนอณูรูปอื่นๆ ได้ (Castro Neto et al. 2009) [21] อาทิเช่น ถ้านำแผ่นกราฟีนมาต่อกันเป็นชั้นๆ ก็จะได้วัสดุสาม

มิติ หรือเรียกว่ากราฟไฟต์ ดังแสดงในรูปที่ 2.8 (ข) แต่ถ้านำแผ่นกราฟีนม้วนเป็นทรงกระบอกก็จะได้วัสดุหนึ่งมิติ หรือเรียกว่าท่อนาโนคาร์บอน (carbon nanotube) ดังแสดงในรูปที่ 2.8 (ค) และถ้าแผ่นกราฟีนถูกห่อให้เป็นทรงกลมก็จะได้วัสดุศูนย์มิติ หรือเรียกว่า ฟูลเลอรีน (fullerenes) หรือบัคกี้บอล (buckyballs) ดังแสดงในรูปที่ 2.8 (ง)



รูปที่ 2.8 โครงสร้างคาร์บอนอณูรูปต่างๆ ที่เกิดจากแผ่นกราฟีน (Castro Neto et al. 2009) [21]

2.7.1 วิธีการสังเคราะห์กราฟีน [22]

2.7.1.1 Mechanical exfoliation

การทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้ สามารถเรียกอีกอย่างหนึ่งได้ว่า scotch tape method โดยวิธีการนี้จะเป็นการนำสก็อตเทปทาบบนแกรไฟต์แล้วดึงออก ทำให้ปรากฏของชั้นกราฟีนขึ้น ซึ่งเทคนิคนี้เป็นเทคนิคแรกที่มีการถูกค้นพบกราฟีนและเป็นเทคนิคที่มีความซับซ้อนหรือขั้นตอนการสังเคราะห์น้อยที่สุด และเทคนิคนี้ก็ยังทำให้ได้กราฟีนที่มีความบริสุทธิ์สูงอีกด้วย

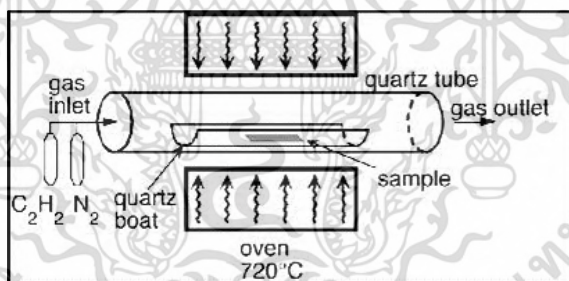


รูปที่ 2.9 การสังเคราะห์กราฟีนด้วยวิธี Mechanical exfoliation [23]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.7.1.2 Chemical vapor deposition (CVD)

การทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้ กราฟีนที่สังเคราะห์ขึ้นได้จะมีคุณภาพและมีปริมาณมากกว่าวิธีแรก โดยวิธีนี้จะอาศัยหลักการความร้อนทำให้ไอเคมีแตกตัวและเคลือบลงบนวัสดุ ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้จะใช้ที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส เป็นต้นไป ภายใต้ความดันบรรยากาศสูง เริ่มต้นกระบวนการด้วยการนำสารเคมีที่มีสมบัติการระเหยได้มาใช้ เช่น มีเทน (Methane) ทำปฏิกิริยาทำให้เกิดการซ้อนทับแล้วลงไปเคลือบบนผิวของวัสดุรองรับ (Substrate) โดยส่วนใหญ่วัสดุที่นำมาใช้เป็นวัสดุรองรับส่วนมากจะเป็นวัสดุประเภทเซรามิกหรือโลหะ และวัสดุโลหะที่นิยมใช้ทั่วไปก็คือ คอปเปอร์ (Copper) และ นิกเกิล (Nickel) ทั้งนี้การเลือกวัสดุที่นำมาใช้เป็นวัสดุรองรับนั้นจะต้องคำนึงถึงความเป็นไปได้ ที่จะทำให้อุณหภูมิที่กราฟีนสามารถเข้าไปเกาะติดบนพื้นผิวของสารเหล่านั้น ซึ่งขั้นตอนดังกล่าวใช้ระบบให้ความร้อนแบบท่อที่มีนิกเกิลเป็นส่วนประกอบ และมีการปล่อยสารไฮโดรคาร์บอนที่มีความสามารถในการแตกตัวได้ในความร้อนเข้าไปในท่อ จากนั้นอะตอมของคาร์บอนจะเกิดการตกลงบนผิวของนิกเกิลและทำให้เกิดการสร้างแผ่นกราฟีนขึ้น ด้วยวิธีการดังกล่าวจึงเหมาะสมสำหรับการทำแผ่นฟิล์มกราฟีนรวมทั้งเหมาะสมในการผลิต ผลผลิตในภาคอุตสาหกรรมเพราะกราฟีนที่ได้มีคุณภาพและปริมาณมากกว่าวิธีการแรก แต่การสังเคราะห์ด้วยวิธีการนี้ก็มีข้อเสียคือ มีต้นทุนสูงมากในการสังเคราะห์ในแต่ละครั้ง และอีกอย่างสารเคมีที่ใช้ก็มีความเป็นอันตรายสูง



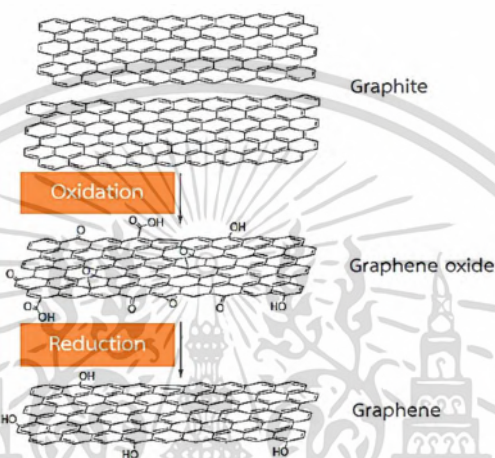
รูปที่ 2.10 แผนภาพการสังเคราะห์กราฟีนด้วยวิธี Chemical vapor deposition (CVD) [24]

2.7.1.3 Chemical exfoliation

วิธีการทางเคมีเป็นวิธีที่เหมาะสมที่สุดในการสังเคราะห์กราฟีนและเป็นวิธีการที่นิยมมากในระดับอุตสาหกรรม เนื่องด้วยวิธีการนี้จะทำให้ได้กราฟีนในปริมาณมาก การสังเคราะห์ส่วนใหญ่จะใช้วิธี Modified Hummer's method (Hummers, W.S. and Offeman, R.E., 1958) [25] เป็นการสังเคราะห์กราฟีนจากแกรไฟต์ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยารีดักชัน โดยขั้นตอนแรกแกรไฟต์จะทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับโซเดียมไนเตรต (Sodium nitrate) และโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (Potassium permanganate) ในสถานะที่เป็นกรดแก่ เช่น กรดซัลฟูริก (Sulfuric acid) จะทำให้ได้แกรไฟต์ออกไซด์ ลำดับถัดมานำแกรไฟต์ออกไซด์ที่ได้จากขั้นตอนแรกมาเข้าสู่ขั้นตอนที่สอง คือ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การทำการอัลตราโซนิก (sonication) ด้วยคลื่นความถี่สูง เพื่อให้แกรไฟต์ออกไซด์ในแต่ละชั้นหลุดออกมาจากโครงสร้างของแกรไฟต์ออกไซด์กลายเป็นแผ่นกราฟีนออกไซด์จะกระจายตัวอยู่ในเฟสของตัวทำละลายที่เป็นน้ำ โดยขั้นตอนที่สองนี้จะได้กราฟีนออกไซด์ และในขั้นตอนสุดท้าย กราฟีนออกไซด์ที่ได้จากขั้นตอนที่สองจะถูกรีดิวซ์ด้วยไฮดราซีน (Hydrazine) เพื่อกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันบนแผ่นกราฟีนออกไซด์ที่กระจายตัวอยู่ในน้ำ ในขั้นสุดท้ายจะทำให้ได้วัสดุรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ หรือเรียกว่า กราฟีน



รูปที่ 2.11 การสังเคราะห์กราฟีนด้วยวิธี Chemical exfoliation [26]

2.7.2 สมบัติของกราฟีน [22]

2.7.2.1 การขนส่งอิเล็กตรอน

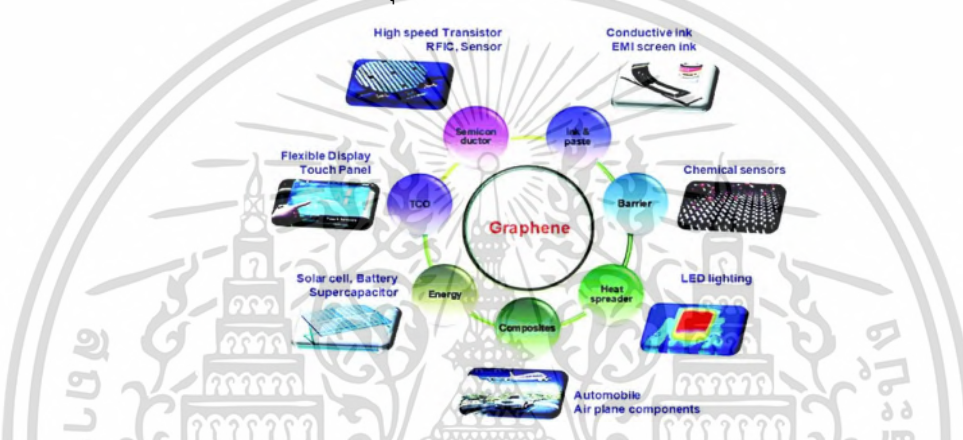
กราฟีนมีโครงสร้างสองมิติและอะตอมคาร์บอนเรียงต่อกันในลักษณะรังผึ้ง ทำให้กราฟีนจัดเป็นวัสดุกึ่งโลหะ (Semi-metal) ซึ่งมีความสามารถในการขนส่งอิเล็กตรอนและยังสามารถเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนมากกว่า $15,000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ทั้งนี้อิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่บนแผ่นกราฟีนแบบเป็นเส้นตรงคล้ายลูกกระสุนเรียกว่า Ballistic transport และแทบจะไม่มีมวลเลยเรียกว่าเป็น massless relativistic particle และอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่บนแผ่นกราฟีนยังสามารถในการทะลุทะลวงชั้นที่มาขวางได้อย่างง่ายดาย โดยไม่มีการสูญเสียโมเมนตัมและความคล่องตัวสูงมากเรียกว่า Klein effect

2.7.2.2 สมบัติเชิงกล

กราฟีนนับว่าเป็นวัสดุที่มีความแข็งแรงมากกว่าแผ่นเหล็กที่มีความหนาเท่ากันถึง 100 เท่า โดยค่าความทนแรงดึงนั้นมีมากกว่า 1 TPa และสมบัติเชิงกลยังแปรผันตามประสิทธิภาพในการสังเคราะห์

2.7.3 การประยุกต์ใช้งานกราฟีน

เป็นที่ทราบกันดีว่า กราฟีนมีสมบัติที่โดดเด่นมากมายหลายประการ นั่นจึงเป็นเหตุผลว่าทำไมกราฟีนถึงได้มีการนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆมากมาย ดังรูปที่ 2.12 เช่น การผลิตตัวกรองจากกราฟีน โดยกราฟีนสามารถกรองเกลือออกจากน้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพมากกว่าวิธีการอื่น อีกทั้งกราฟีนมีการนำไฟฟ้าสูงและมีความโปร่งใสทางแสงสูง จึงทำให้สามารถนำไปเป็นขั้วไฟฟ้าโปร่งใสสำหรับใช้งานหน้าจอสัมผัสได้และยังสามารถประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้าสำหรับตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวดได้อีกด้วย นอกจากนี้สำหรับการเคลือบผิววัสดุด้วยกราฟีนก็ยังช่วยเพิ่มสมบัติไฮโดรโฟบิก (Hydrophobic) หรือเป็นตัวเลือกที่ดีในการนำไปประยุกต์ใช้งานสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์



รูปที่ 2.12 การประยุกต์ใช้งานกราฟีน [27]

2.8 ตัวเก็บประจุยิ่งยวด

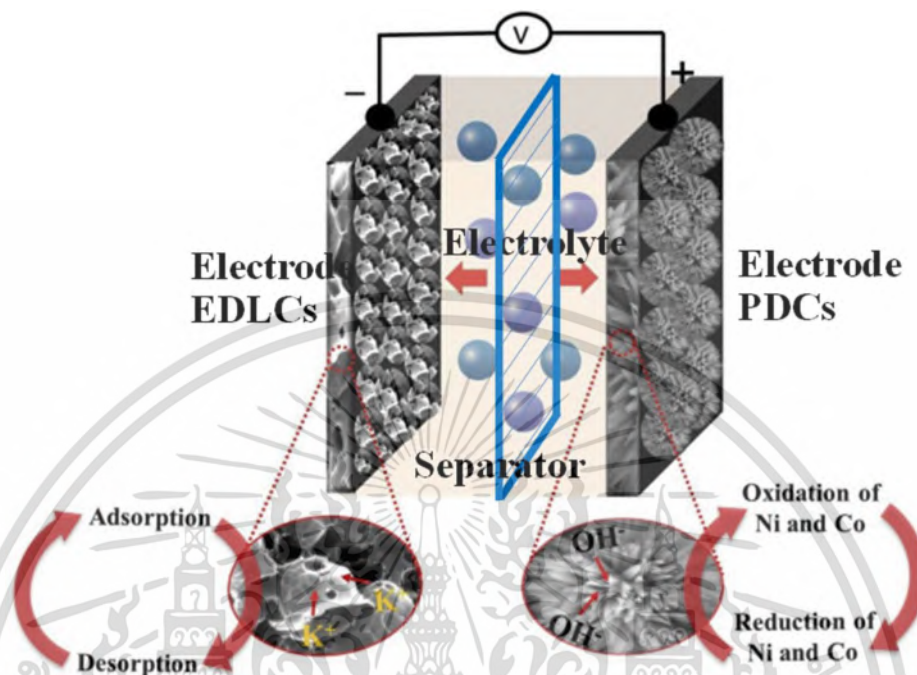
โดยทั่วไปตัวเก็บประจุยิ่งยวดประกอบด้วยส่วนประกอบสำคัญ 3 ส่วน ดังรูปที่ 2.13 มีดังนี้

(1) ขั้วไฟฟ้า (electrodes) ขั้วไฟฟ้าทั้งสองเป็นส่วนประกอบที่สำคัญที่สุดของตัวเก็บประจุยิ่งยวดซึ่งจะทำหน้าที่ในการกักเก็บประจุไฟฟ้า โดยส่วนใหญ่นิยมประดิษฐ์จากวัสดุที่มีสมบัติที่โดดเด่นหลายประการ เช่น มีพื้นที่ผิวสูง นำไฟฟ้าได้ดี มีโครงสร้างที่เสถียร สามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์แบบผันกลับที่ดี ทนต่อการกัดกร่อน และมีต้นทุนการผลิตต่ำ เป็นต้น

(2) ตัวแยกขั้วไฟฟ้า (separator) ตัวแยกขั้วไฟฟ้าเป็นส่วนที่ป้องกันไม่ให้ขั้วไฟฟ้าสัมผัสกัน ทำให้ไม่เกิดการลัดวงจร และนอกจากนี้ที่สำคัญยังทำหน้าที่เป็นตัวดูดซับสารอิเล็กโทรไลต์ มีสภาพเปียกได้สูง มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง มีรูพรุนที่เหมาะสม เพื่อให้ไอออนไหลผ่านได้ง่าย ตัวแยกขั้วไฟฟ้าที่ดีต้องบาง แต่แข็งแรง ยืดหยุ่นได้ เป็นฉนวนสูง ทนต่อความร้อนและปฏิกิริยาเคมีได้ดี

(3) สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) สารละลายอิเล็กโทรไลต์เป็นแหล่งกำเนิดไอออนที่จะถูกกักเก็บที่พื้นผิวของขั้วไฟฟ้าในขณะเกิดกระบวนการอัดประจุไฟฟ้า และที่สำคัญจะต้องมีสมบัติที่โดดเด่น เช่น แยกตัวให้อิออนได้ดี มีความต้านทานต่ำ มีความหนาแน่นของไอออนสูง รัศมี

ไอออนมีขนาดเล็ก มีความเสถียรทางเคมีสูง และสามารถใช้งานในช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้ากว้างๆ เป็นต้น

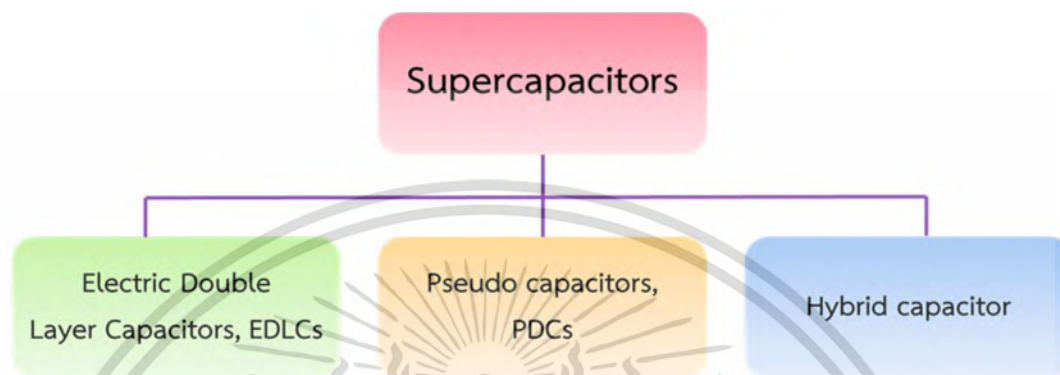


รูปที่ 2.13 ส่วนประกอบที่สำคัญของตัวเก็บประจุยิ่งยวด [28]

โดยทั่วไปตัวเก็บประจุยิ่งยวดสามารถแบ่งออกตามกลไกการกักเก็บพลังงานเป็น 2 ชนิด [29] คือ ชนิดอิเล็กทริกดับเบิลเลเยอร์คาปาซิเตอร์ (Electric Double Layer Capacitors, EDLCs) หรือตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมีสองชั้น ซึ่งกลไกการกักเก็บนี้จะอาศัยหลักการทางไฟฟ้าสถิต (electrostatics) ระหว่างพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าและไอออนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยไอออนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ภายหลังจากการแตกตัวจะถูกดูดซับบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า และชนิดซูโดคาปาซิเตอร์ (Pseudocapacitors, PDCs) หรือตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมีที่มีการถ่ายเทอิเล็กตรอนแบบ Faradic หรือ ทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอน (เกิดการรับ-ส่งอิเล็กตรอน) ที่พื้นผิวของขั้วไฟฟ้ายังสามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์แบบผันกลับได้อีกด้วย (redox reaction) ซึ่งส่วนประกอบภายในของตัวเก็บประจุยิ่งยวดทั้งสองชนิด จะประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า (electrodes) โดยขั้วไฟฟ้าทั้งสองทำหน้าที่ในการกักเก็บประจุไฟฟ้า ตัวแยกขั้วไฟฟ้า (separator) จะเป็นส่วนที่ป้องกันไม่ให้ขั้วไฟฟ้าสัมผัสกัน และที่สำคัญยังทำหน้าที่เป็นตัวดูดซับสารอิเล็กโทรไลต์ และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) เป็นแหล่งกำเนิดไอออน การพัฒนาตัวเก็บประจุยิ่งยวดให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น ส่วนมากให้ความสนใจศึกษา ค้นคว้า วิจัยหาวัสดุสมบัติที่โดดเด่นหลายประการ เช่น มีพื้นที่ผิวสูง นำไฟฟ้าได้ดี มีโครงสร้างที่เสถียร สามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์แบบผันกลับที่ดี ทนต่อการกัดกร่อน และมีต้นทุนการผลิตต่ำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ฯลฯ เพื่อประดิษฐ์เป็นขั้วไฟฟ้า อาทิเช่น สารประกอบโลหะออกไซด์และสารประกอบคาร์บอน เป็นต้น ซึ่งตัวเก็บประจุยิ่งยวดจะสามารถแบ่งออกได้ 3 ประเภท ดังแสดงในรูปที่ 2.14 ตามกระบวนการอัดประจุ คือ อิเล็กทริกดับเบิลเลเยอร์คาปาซิเตอร์ (EDLCs), ซูโดคาปาซิเตอร์ (PDCs) และไฮบริดคาปาซิเตอร์ (Hybrid Capacitor)

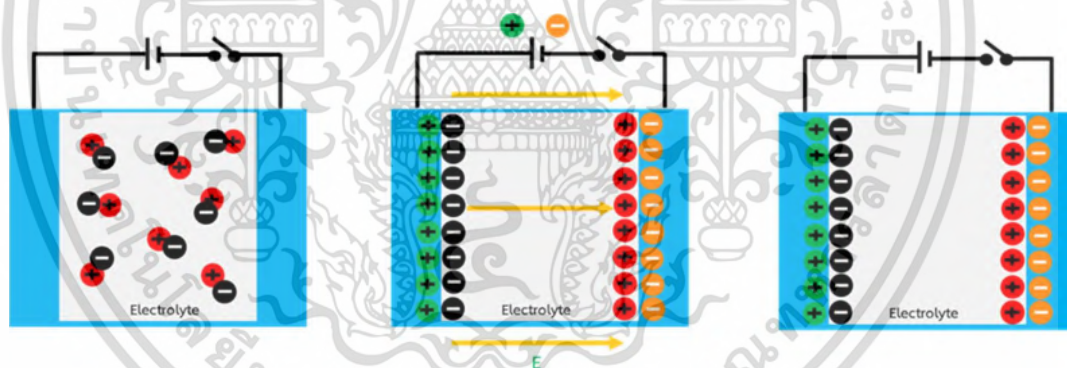


รูปที่ 2.14 ประเภทของตัวเก็บประจุยิ่งยวดตามกระบวนการอัดประจุ

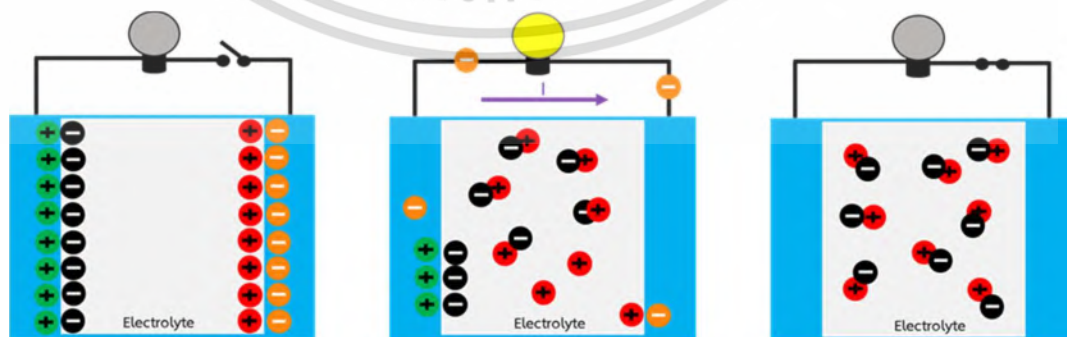
สำหรับการทำงานของตัวเก็บประจุยิ่งยวดจะเกิดขึ้นก็ต่อเมื่อจ่ายกระแสไฟฟ้าหรือศักย์ไฟฟ้าเข้าไปในตัวเก็บประจุยิ่งยวด ไอออนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เกิดการแตกตัว โดยไอออนบวกของสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะถูกดึงดูดไปเกาะที่พื้นผิวของขั้วไฟฟ้าขั้วลบ และไอออนลบของสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะเคลื่อนที่ไปเกาะที่พื้นผิวของขั้วไฟฟ้าขั้วบวก เพื่อให้ประจุไฟฟ้าที่พื้นผิวของขั้วไฟฟ้าทั้งสองขั้วสมดุล เรียกกระบวนการนี้ว่า การอัดประจุไฟฟ้า (charge state) ดังแสดงในรูปที่ 2.15 โดยกลไกการกักเก็บนี้อาศัยหลักการทางไฟฟ้าสถิต (electrostatics) ระหว่างพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าและไอออนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยไอออนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ภายหลังจากการแตกตัวจะถูกดูดซับบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าเรียกกลไกนี้ว่า อิเล็กทริกดับเบิลเลเยอร์คาปาซิเตอร์ (EDLCs) โดยทั่วไป นิยมใช้วัสดุคาร์บอนที่มีพื้นที่ผิวสูงเป็นขั้วไฟฟ้า เช่น active carbon, carbon nanotubes (CNT), และแผ่น RGO เป็นต้น เพื่อที่จะทำให้ตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบ EDLCs มีความเสถียรสูงมาก ขั้วไม่ถูกกัดกร่อน แต่ก็มีข้อจำกัดหลายอย่าง เช่น มีค่าความจุประจุไฟฟ้าจำเพาะต่อมวลต่ำ และมีความหนาแน่นพลังงานต่ำ เป็นต้น นอกจากนี้หากขั้วไฟฟ้างดกล่าวได้ถูกประดิษฐ์จากวัสดุที่มีเลขออกซิเดชันได้หลายสถานะ ทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอน (เกิดการรับ-ส่งอิเล็กตรอน) ที่พื้นผิวของขั้วไฟฟ้ายังสามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์แบบผันกลับได้อีกด้วย (redox reaction) เรียกกลไกการกักเก็บนี้ว่า ซูโดคาปาซิเตอร์ (PDCs) ได้แก่ วัสดุกลุ่มโลหะออกไซด์ เช่น RuO_2 , MnO_2 , NiO , Co_2O_3 , Fe_3O_3 , CuO เป็นต้น วัสดุกลุ่มโลหะซัลไฟด์ เช่น MoS_2 , WS_2 , SnS_2 เป็นต้น และวัสดุกลุ่มพอลิเมอร์ที่นำไฟฟ้า (conductive polymers) เช่น polypyrrole, polyaniline, polythiophene เป็นต้น ซึ่งตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบ PDCs มีค่าความจุประจุไฟฟ้า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จำเพาะต่อมวลค่อนข้างสูง และมีความหนาแน่นพลังงานสูง จึงมีข้อจำกัดในด้านความเสถียรของ
 ชั่วไฟฟ้า เพราะเกิดการเสื่อมสภาพของชั่วไฟฟ้าเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ในระหว่าง
 กระบวนการอัดและคายประจุไฟฟ้า และยังพบว่ามิกลไกที่สามารถกักเก็บประจุไฟฟ้าได้ทั้งแบบ
 EDLCs และ PDCs โดยอาศัยหลักการไฟฟ้าสถิตและเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ เรียกกลไกนี้ว่า ตัวเก็บประจุ
 ยิงยวดแบบไฮบริดคาปาซิเตอร์ (Electrochemical Hybrid Capacitor) มีค่าความจุประจุไฟฟ้า
 จำเพาะต่อมวล ความหนาแน่นพลังงานและมีความหนาแน่นกำลังสูงมาก รวมทั้งมีความเสถียรของ
 ชั่วไฟฟ้าสูงกว่าแบบ PDCs แต่ยังคงแสดงความเสถียรของชั่วไฟฟ้าน้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับแบบ
 EDLCs ด้วยข้อดีต่างๆ เหล่านี้จึงทำให้ตัวเก็บประจุอิงยวดแบบไฮบริดคาปาซิเตอร์ได้รับความสนใจ
 เป็นอย่างมาก โดยปกติจะนิยมใช้วัสดุนาโนคอมโพสิตระหว่างวัสดุคาร์บอน และวัสดุที่เกิดปฏิกิริยา
 รีดอกซ์แบบผันกลับได้ เช่น $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{RGO}$, $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{RGO}$ และ CNT/NiO เป็นต้น และเมื่อต่อตัว
 เก็บประจุอิงยวดเข้ากับอุปกรณ์ไฟฟ้า อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่จากชั่วไฟฟ้าชั่วลบผ่านตัวต้านทานหรือ
 อุปกรณ์ไฟฟ้าไปยังชั่วไฟฟ้าชั่วบวกทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าในทิศทางตรงข้าม เรียกกระบวนการนี้ว่า
 การคายประจุไฟฟ้า (discharge state) ดังแสดงในรูปที่ 2.16 ทำให้ไอออนของสารละลายอิเล็กโทร
 ลൈต์เคลื่อนที่กลับสู่สารละลายอิเล็กโทรไลต์ตามเดิมจนหมด



รูปที่ 2.15 กระบวนการอัดประจุไฟฟ้า (charge state)



รูปที่ 2.16 กระบวนการคายประจุไฟฟ้า (discharge state)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

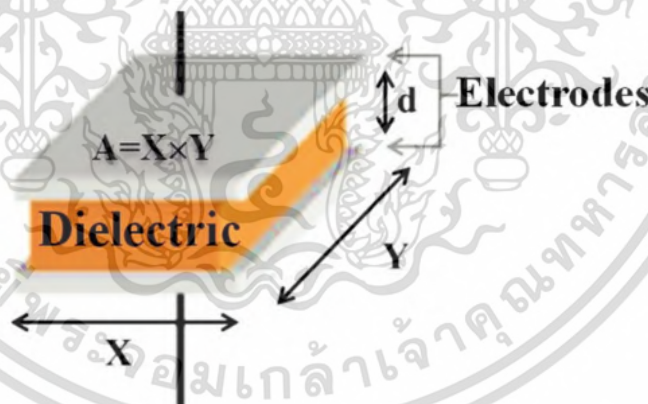
การพัฒนาตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่เก็บประจุไฟฟ้าของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิด EDLCs โดยกลไกการกักเก็บอาศัยหลักการทางไฟฟ้าสถิตระหว่างพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าและไอออนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ที่มีกลไกการกักเก็บคล้ายกับตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบทั่วไป นับว่าเป็นหนึ่งในเทคโนโลยีการกักเก็บประจุไฟฟ้าที่อาศัยสารไดอิเล็กทริกในการกักเก็บประจุไฟฟ้า ส่วนประกอบหลักของตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบทั่วไปมีสองส่วนสำคัญ ประกอบด้วย แผ่นขั้วอิเล็กโทรดนำไฟฟ้าสองแผ่น และคั่นกลางด้วยสารไดอิเล็กทริก ดังแสดงในรูปที่ 2.17 เมื่อให้กระแสกับขั้วอิเล็กโทรดนำไฟฟ้า ประจุไฟฟ้าลบและบวกจะถูกดูดแยกกันด้วยขั้วไฟฟ้า และประจุไฟฟ้าจะเกิดการสะสมในสารไดอิเล็กทริก จากนิยามค่าความจุไฟฟ้า (C) คือ อัตราส่วนระหว่างปริมาณประจุไฟฟ้าบนขั้วอิเล็กโทรดไฟฟ้าขั้วหนึ่งต่อความต่างศักย์ตกคร่อมระหว่างขั้วอิเล็กโทรดไฟฟ้า

$$C = \frac{Q}{V} \quad (2.10)$$

เมื่อ C คือ ค่าความจุไฟฟ้า (ฟารัด)

Q คือ ปริมาณประจุไฟฟ้าบนขั้วอิเล็กโทรดไฟฟ้าขั้วหนึ่ง (คูลอมบ์)

V คือ ความต่างศักย์ตกคร่อมระหว่างขั้วอิเล็กโทรดไฟฟ้า (โวลต์)



รูปที่ 2.17 ส่วนประกอบหลักของตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบทั่วไป

ดังนั้น ตัวแปรที่ส่งผลต่อค่าความจุไฟฟ้าของตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบทั่วไปคือ

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (2.11)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- เมื่อ ε_0 คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของสุญญากาศ
- ε_r คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของวัสดุไดอิเล็กทริกที่ใช้คั่นขั้วอิเล็กโทรดนำไฟฟ้าสองแผ่น
- A คือ พื้นที่ผิวของขั้วอิเล็กโทรดนำไฟฟ้า (ตารางเมตร)
- d คือ ระยะห่างขั้วอิเล็กโทรดนำไฟฟ้าสองแผ่น (เมตร)

การเพิ่มค่าความจุไฟฟ้าของตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบทั่วไป จึงแปรผันตรงกับพื้นที่ผิวของขั้วอิเล็กโทรดนำไฟฟ้าและแปรผกผันกับระยะห่างระหว่างขั้วอิเล็กโทรดนำไฟฟ้าทั้งสองแผ่น ดังนั้นการพิจารณาค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวด จึงให้ความสำคัญกับขั้วอิเล็กโทรดนำไฟฟ้าทั้งสองที่ทำหน้าที่ในการกักเก็บประจุไฟฟ้า โดยทั่วไปนิยมใช้วัสดุคาร์บอนที่มีพื้นที่ผิวสูงเป็นขั้วไฟฟ้า เช่น active carbon, carbon nanotubes (CNT), และรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ เป็นต้น ทำให้ตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบ EDLCs มีความเสถียรสูงมาก ขั้วไม่ถูกกัดกร่อน แต่ก็มีข้อจำกัดหลายอย่าง เช่น มีค่าความจุประจุไฟฟ้าจำเพาะต่อมวลต่ำ และมีความหนาแน่นพลังงานต่ำ เป็นต้น

2.9 สมบัติเคมีเชิงไฟฟ้า

การตรวจสอบสมบัติเคมีเชิงไฟฟ้าของตัวเก็บประจุจะมีด้วยกัน 3 เทคนิค คือ เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (CV), เทคนิคกลูานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ (GCD) และเทคนิคอิเล็กโทรเคมีคอลอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปี (EIS) แต่ในงานวิจัยนี้ได้ใช้เพียงแค่ 2 เทคนิค ได้แก่

2.9.1 เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic Voltammetry: CV) [30]

เทคนิค CV เป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี โดยการให้ความต่างศักย์จากภายนอกเข้าสู่เซลล์เคมีไฟฟ้าที่ประกอบด้วยอิเล็กโทรด และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (สารละลายที่เป็นตัวนำไอออนระหว่างเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์) เพื่อวัดกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยา โดยข้อมูลที่นำมาวิเคราะห์จะเกิดจากการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชัน ของสารเคมีที่สนใจในวัสดุที่ต้องการศึกษาบนขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode) และในส่วนของเซลล์เคมีไฟฟ้าจะประกอบไปด้วย ดังแสดงในรูปที่ 2.18

1) ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode: WE) คือขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าของวัสดุที่อยู่บนขั้ว โดยทั่วไปจะทำมาจากวัสดุที่นำไฟฟ้าได้และมีความเสถียรสูง

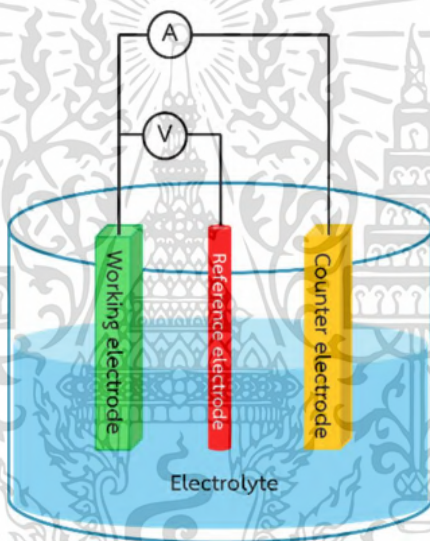
2) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode: RE) คือขั้วไฟฟ้าที่ทำหน้าที่ในการอ้างอิงศักย์ไฟฟ้าของระบบ โดยการควบคุมความต่างศักย์ของระบบหรือควบคุมความต่างศักย์ระหว่างขั้วไฟฟ้าใช้งานและขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงจะมีค่าศักย์ไฟฟ้าที่แน่นอนไม่แปรผันหรือขึ้นอยู่กับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การเปลี่ยนแปลงของกระแสไฟฟ้าในวงจร โดยทั่วไปขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่นิยมใช้ คือ saturated calomel (SCE) และ silver-silver chloride (Ag/AgCl)

3) เคาน์เตอร์อิเล็กโทรด (Counter electrode: CE) การที่จะเป็นตัวเคาน์เตอร์อิเล็กโทรดได้นั้น ต้องเป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดี โดยตัวเคาน์เตอร์นี้จะป้อนไฟฟ้าที่ทำหน้าที่ในการเชื่อมต่อกับขั้วไฟฟ้าใช้งานเพื่อใช้ในการส่งหรือรับอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าบนขั้วไฟฟ้าใช้งาน ดังนั้นการวัดกระแสไฟฟ้าของระบบทดสอบนั้นจะวัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นระหว่างขั้วไฟฟ้าใช้งานและเคาน์เตอร์อิเล็กโทรด

4) อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) คือสารละลายที่เป็นตัวนำไอออนระหว่างเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชัน การเป็นตัวอิเล็กโทรไลต์ที่ดีนั้นต้องมีคุณสมบัติที่โดดเด่น เช่น แยกตัวให้อิออนได้ดี มีความต้านทานต่ำ มีความหนาแน่นของไอออนสูง และต้องมีความเสถียรทางเคมีสูง



รูปที่ 2.18 การติดตั้งเซลล์เคมีไฟฟ้าสำหรับการทดสอบด้วยเทคนิค CV [30]

การแสดงผลในรูปกราฟ Cyclic Voltammetry (CV) จะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ไฟฟ้า (แกน x) ที่เทียบกับศักย์ไฟฟ้าระหว่างขั้ว Counter electrode (CE) และ Reference electrode (RE) และความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นบนขั้ว Working electrode (WE) (แกน y) ดังแสดงในรูปที่ 2.19 ซึ่งการวัดจะต้องทำการกำหนดอัตราการเพิ่มความต่างศักย์ต่อเวลา (scan rate) นอกจากนี้ข้อมูลที่รับจากกราฟ Cyclic Voltammetry (CV) ยังสามารถคำนวณค่า C_{sc} ของขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode: WE) ได้จากสมการ :

$$C_{sc} = \frac{\int IdV}{mv\Delta V} \quad (2.12)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

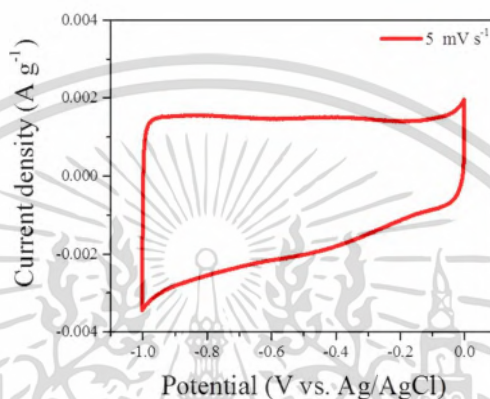
โดยที่ $\int IdV$ คือ พื้นที่ใต้กราฟ CV เฉลี่ย (แอมป์แปร์ โวลต์)

C_{sc} คือ ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ (ฟารัด/กรัม)

m คือ active material ที่เคลือบบนแผ่นนิกเกิลโฟม (กรัม)

V คือ อัตราการสแกน (โวลต์/วินาที)

ΔV คือ ความต่างศักย์ไฟฟ้า (โวลต์)



รูปที่ 2.19 กราฟ CV ของแผ่น RGO ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH 2 M ที่อัตราการสแกน 5 mV/s

2.9.2 เทคนิคการวัดการชาร์จ-ดิสชาร์จ (Galvanostatic charge/ discharge : GCD)

เทคนิคการวัดการชาร์จ-ดิสชาร์จ (Galvanostatic charge/ discharge : GCD) เป็นเทคนิคที่นิยมใช้วัดค่า C_{sc} ของวัสดุที่ใช้ประดิษฐ์เป็นขั้วไฟฟ้าเวิร์คกิ้ง และศึกษาความเสถียรของขั้วไฟฟ้าเวิร์คกิ้งโดยทำการวัดการอัดและคายประจุไฟฟ้าต่อเนื่องที่จำนวนรอบมากๆ (โดยทั่วไปมากกว่า 1,000 รอบ) โดยหลักการเบื้องต้นของเทคนิค Galvanostatic charge/ discharge (GCD) คือ การให้กระแสไฟฟ้าคงที่ไหลเข้าระบบและไหลออกจากระบบ แล้วทำการวัดความต่างศักย์ไฟฟ้าเทียบกับเวลา ซึ่งสามารถแสดงผลในรูปกราฟความสัมพันธ์ระหว่างเวลา (แกน x) และความต่างศักย์ไฟฟ้า (แกน y) ดังแสดงในรูปที่ 2.20 นอกจากนี้สำหรับการคำนวณค่า C_{sc} ของขั้วไฟฟ้าเวิร์คกิ้งนิยมคำนวณจากกรณีการคายประจุไฟฟ้างดังนี้

จากความสัมพันธ์ทั่วไปของค่าความจุประจุไฟฟ้า (C)

$$C = \frac{Q}{V} \quad (2.13)$$

เมื่อ Q คือประจุไฟฟ้า ซึ่งเท่ากับ

$$Q = i(\Delta t) \quad (2.14)$$

จะได้ว่า

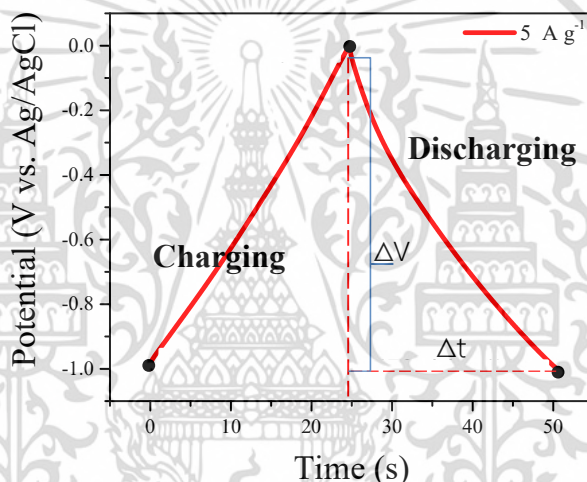
$$C = \frac{i(\Delta t)}{\Delta V} \quad (2.15)$$

กรณีการคายประจุไฟฟ้าจะการคำนวณค่า C_{sc} ของขั้วไฟฟ้าเวิร์คกิ้ง คือ

$$C_{sc} = \frac{i(\Delta t)}{m(\Delta V)} \quad (2.16)$$

โดยที่ i คือ กระแสไฟฟ้าคงที่ที่ออกจากระบบ (แอมป์แปร์)

Δt คือ ช่วงเวลาของการคายประจุไฟฟ้า (วินาที)



รูปที่ 2.20 กราฟ GCD ของแผ่น RGO ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH 2 M ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 5 A/g

2.10 เครื่องมือสำหรับวิเคราะห์

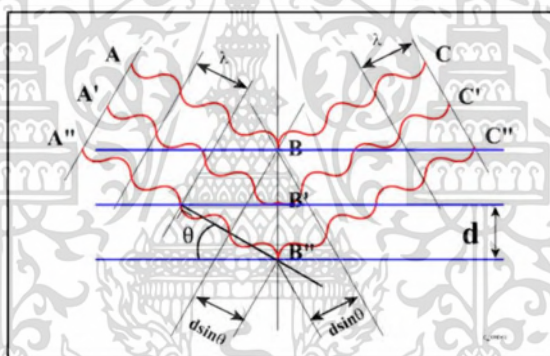
2.10.1 การตรวจวิเคราะห์เฟสด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-Ray Diffraction : XRD) [31] XRD เป็นที่รู้จักกันอย่างแพร่หลาย ในกลุ่มนักวัสดุศาสตร์ ธรณีวิทยา โลหะวิทยา ซึ่งเป็นที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารประกอบและแร่ ทำให้อธิบายถึงองค์ประกอบต่างๆ ในวัสดุได้ว่ามีรูปแบบโครงสร้างผลึกแบบใด โดยทำการวัดค่าความเข้มของรังสี ที่สะท้อนออกมาที่มุมต่างๆ เปรียบเทียบกับข้อมูล



รูปที่ 2.21 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ [31]

เมื่อรังสีเอ็กซ์ ถูกปลดปล่อยมาจากแหล่งกำเนิดกระทบบนผลึกจะเกิดการแตกกระจาย โดยอะตอมเนื่องจากรังสีที่กระจายเป็นผลเนื่องมาจากการเร่งขึ้นและการหน่วงลงของอิเล็กตรอนที่เกิดจากการเคลื่อนที่โดยรังสีเอ็กซ์ไปกระตุ้นโดยจะมีความยาวคลื่นเดียวกันกับรังสีเอ็กซ์ที่ไปกระทบกับผลึกดังรูป 2.22



รูปที่ 2.22 การสะท้อนของผลึกจากรังสีเอ็กซ์ [31]

จะทำให้เกิดการหักเหขึ้นและเมื่อความแตกต่างในระยะทางเคลื่อนที่โดยสองคลื่นหักเหเป็นเลขจำนวนเต็มของความยาวคลื่นเพื่อว่าคลื่นทั้งสองจะอยู่ในเฟสเดียวกันเส้นแนวระดับแกนระนาบของอะตอมซึ่งระยะระหว่างระนาบเป็น d ระยะทางจะได้สมการดังนี้

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.17)$$

โดยที่สมการข้างต้นเรียกว่า Bragg's Law of x-ray diffraction โดยที่ n มีค่าเป็นเลขจำนวนเต็มที่แสดงถึงความเข้มสูงสุด λ แสดงถึงความยาวคลื่น d แสดงถึงความกว้างของผลึกและ θ แสดงถึงมุมของการสะท้อน

การคำนวณหาขนาดผลึกโดยใช้ Scherrer formula

เป็นการคำนวณหาขนาดผลึกของสารตัวอย่าง โดยใช้ Scherrer's equation

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.18)$$

เมื่อ D คือ ความหนาของผลึก

K คือ Shape factor (≈ 0.9)

θ คือ ตำแหน่งมุมหักเหของฟิวด (กราฟ XRD จะให้ค่ามุมเป็น 2θ)

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ ($1.54 \text{ \AA}$)

β คือ ความกว้างของฟิวดที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูง (เรเดียน)

ข้อจำกัดของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD

ข้อจำกัด คือ ไม่สามารถทำการวิเคราะห์ตัวอย่าง เพื่อหาปริมาณหรือองค์ประกอบตัวอย่างที่เป็น Amorphous ได้

ลักษณะตัวอย่างที่เหมาะสมในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD

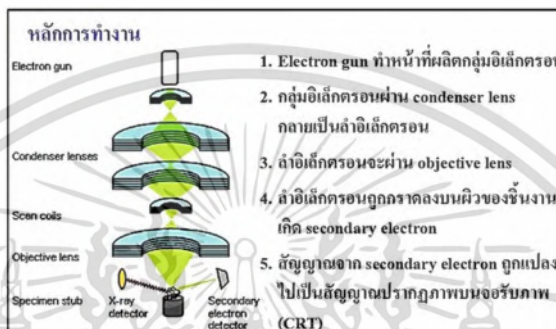
- 1) กรณีที่ตัวอย่างเป็นของแข็ง ด้านที่ต้องการทดสอบผิวจะต้องเรียบ
- 2) กรณีที่ตัวอย่างเป็นผง จะต้องมีความหนาของอนุภาคเล็กกว่า $40 \text{ }\mu\text{m}$ และปริมาณ 1-2 กรัม ที่ใช้ในการทดสอบต่อครั้ง
- 3) กรณีที่ตัวอย่างเป็นก้อน ต้องมีความหนาความยาวไม่เกิน 10 cm ทั้งนี้ พื้นที่ที่จะทำการทดสอบจะเป็นเพียงบริเวณเล็กๆ ประมาณ 10 mm เท่านั้น
- 4) กรณีที่ตัวอย่างมีปริมาณน้อยมากๆ อาจจะทำให้การทดสอบได้เหมือนกัน โดยทางห้องปฏิบัติการจะใช้แผ่น Zero Background ในการวางตัวอย่าง เพื่อทำการทดสอบ
- 5) กรณีที่ต้องการทดสอบ Thin Film เพื่อหาความหนาของชั้นฟิล์มอยู่ระหว่าง $10 - 100 \text{ nm}$ ผลการทดลองจะ Error มากๆ และหากหนาเกิน 100 nm จะไม่สามารถคำนวณความหนาได้

2.10.2 การตรวจวิเคราะห์โครงสร้างระดับจุลภาคด้วยกล้องจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

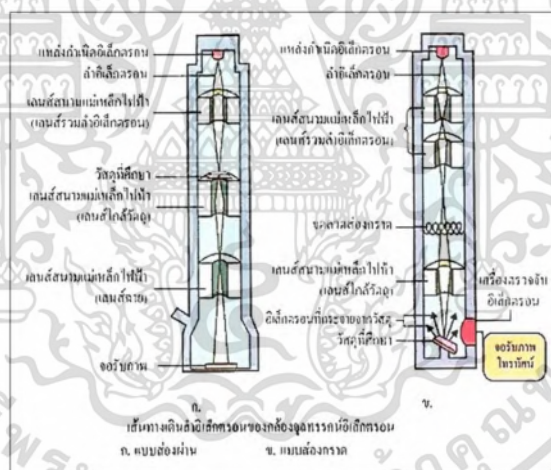
กล้องจุลทรรศน์ชนิดส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM) [31] เป็นกล้องที่มีกำลังขยายมากกว่า 3000 เท่า จนถึงระดับมากกว่า 100000 เท่า โดยการเตรียมตัวอย่างในการทดสอบใช้เป็นสารที่ไม่จำเป็นต้องบาง ทำงานโดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวหน้าของตัวอย่าง โดยที่ภาพจะเป็นภาพลักษณะของ 3 มิติ ดังนั้นจึงเป็นที่นิยมในการศึกษาพื้นฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง เช่น ลักษณะพื้นผิวของวัสดุที่ถูกเจือ หรือพื้นผิวของโลหะและวัสดุ เป็นต้น

หลักการทำงานของ SEM

จากรูปที่ 2.24 Primary electron ถูกกระตุ้นจากแหล่งกำเนิดแล้วไปกระทบพื้นผิวของวัตถุที่สนใจ ทำให้มีการสะท้อนกลับของพลังงานในรูปแบบต่างๆ เช่น back-scatter electron, รังสีเอ็กซ์ (X-ray) หรือ secondary electron เป็นต้น จะมีส่วนรับสัญญาณทำหน้าที่รับและเปลี่ยนเป็น secondary electron ให้เป็นสัญญาณอิเล็กทรอนิกส์ (electrical signal) แล้วส่งสัญญาณไปยังจอภาพ (Cathode ray tube) เพื่อสร้างเป็นผลลัพธ์ทางหน้าจอ ซึ่งมีลักษณะเป็น 3 มิติ



รูปที่ 2.23 หลักการทำงานของ SEM [31]

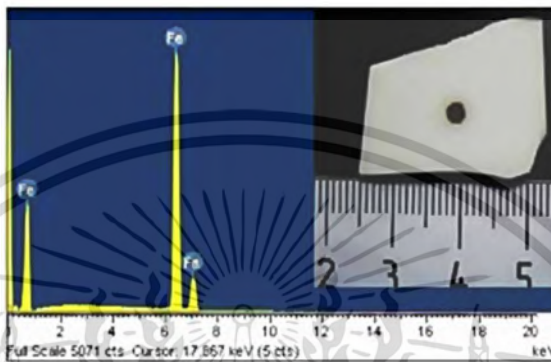


รูปที่ 2.24 ส่วนประกอบของ SEM [31]

2.10.3 การตรวจจับสัญญาณเอกซ์เรย์ใช้วิเคราะห์สัญญาณเอกซ์เรย์ลักษณะเฉพาะของธาตุที่แตกต่างกันด้วยสเปกตรัมเชิงพลังงาน

อุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณเอกซเรย์ อุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณเอกซเรย์นี้มักเรียก ว่า EDS หรือ EDX (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) [32] เป็นอุปกรณ์ที่ใช้วิเคราะห์สัญญาณเอกซเรย์ลักษณะเฉพาะ (characteristic X-rays) ของธาตุที่แตกต่างกันด้วย สเปกตรัมเชิงพลังงาน ควบคู่กับการใช้ซอฟต์แวร์ ประมวลผลสัญญาณที่ได้ทำให้หาธาตุที่เป็นส่วนผสมของชิ้นงานได้

สเปกตรัม EDS จะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนสัญญาณเอกซ์เรย์ที่ตรวจจับได้ (X-ray counts) ในทางแกน Y กับ พลังงาน (energy) ที่ใช้ในการวิเคราะห์ในหน่วย keV ทางแกน X พิกที่ปรากฏขึ้นในสเปกตรัมจะสอดคล้องกับธาตุที่เป็นองค์ประกอบของพื้นที่เล็กๆบนชิ้นงานทดสอบ รูปที่ 2.25 แสดงผลการประยุกต์ใช้อุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณเอกซ์เรย์กับการวิเคราะห์จุดบกพร่องในผลิตภัณฑ์ ซึ่งจะเห็นว่าจุดบกพร่องนั้นประกอบด้วยธาตุเหล็ก (Fe)



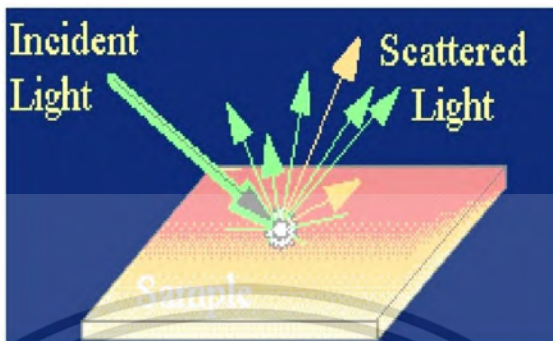
รูปที่ 2.25 สเปกตรัม EDS จากการวิเคราะห์จุดบกพร่องในผลิตภัณฑ์ [32]

เทคนิคการตรวจสอบนี้จึงสามารถประยุกต์ใช้เพื่อให้ทราบถึงชนิดของสารแปลกปลอม (ซึ่งต้องไม่ใช่สารอินทรีย์) นอกจากเทคนิคตรวจสอบ EDS จะสามารถวิเคราะห์ธาตุ ในเชิงคุณภาพ (qualitative elemental analysis) ได้แล้ว ยังสามารถวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณ (Semi-quantitative element analysis) ได้อีกด้วย แต่ความแม่นยำจะขึ้นอยู่กับวิธีการและชิ้นงานมาตรฐานที่ใช้ในการตรวจสอบ ซึ่งปัจจุบันมีการประยุกต์ใช้เทคโนโลยีภาพเข้ามาร่วมกับอุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณเอกซ์เรย์ เกิดเป็นสัญญาณภาพที่แสดงให้เห็นการกระจายของธาตุต่างๆ ที่เทคนิค EDS สามารถตรวจพบ เช่น การแสดงพื้นที่ที่กำหนด (X-ray element mapping) บนพื้นผิวชิ้นงาน และแสดงในแบบการสแกนเชิงเส้นตรง (X-ray linescan technique) ซึ่งจะวิเคราะห์สัญญาณตามแนวเส้นตรงที่ผู้ใช้เลือกบนผิวชิ้นงานอีกด้วย

2.10.4 การศึกษาโครงสร้างโมเลกุลของสาร วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน และการกระจายตัวของฟังก์ชันในตัวอย่าง

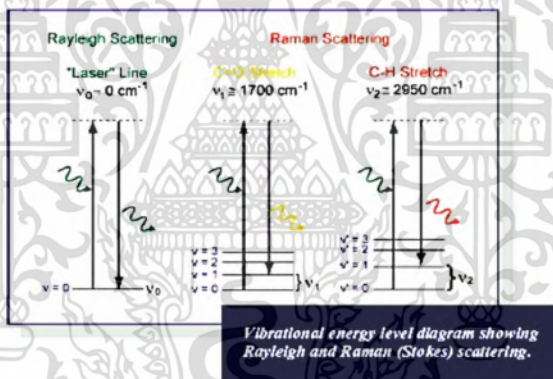
เครื่องศึกษาโครงสร้างโมเลกุลของสาร วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน การกระจายตัวของฟังก์ชันในตัวอย่าง ด้วยการวัดค่าพลังงานที่กระเจิงออกอันเกิดจากการสั่นของโมเลกุล ด้วยการวัดค่าพลังงานที่กระเจิงออกอันเกิดจากการสั่นของโมเลกุล ก็คือเทคนิครามาน [33] รามานซึ่งเป็นปรากฏการณ์ในการกระเจิงของแสงรูปแบบหนึ่ง เกิดจากการที่แสงตกกระทบวัตถุและส่งผลทำให้โมเลกุลของสารถูกกระตุ้นให้อยู่ในสถานะเร้า (หากพิจารณาให้ลึกซึ้งเข้าไปในระดับโมเลกุล ก็คือการที่พันธะระหว่างอะตอมในโมเลกุลถูกชักนำให้มีสภาพขั้วหรือ polarizability เปลี่ยนแปลงไป) และเมื่อโมเลกุลถูกเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กระตุ้นพยายามที่จะกลับคืนสู่สถานะปกติซึ่งมีพลังงานต่ำกว่า (และไม่มี dipole moment ในพันธะเคมี) จะทำให้เกิดการกระเจิงแสง (scattered light) ออกมา [รูปที่ 2.26]



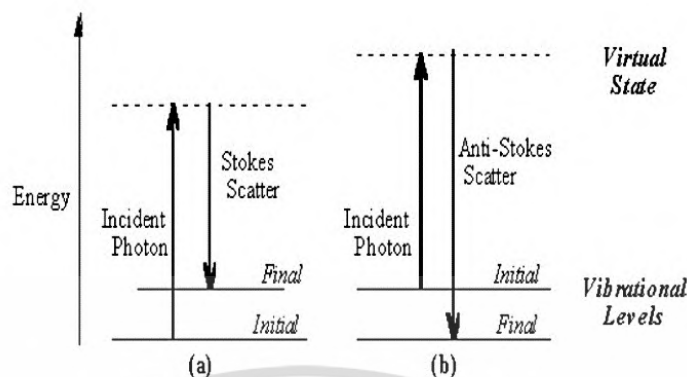
รูปที่ 2.26 แสดงการกระเจิงแสงที่ตกกระทบบัวตฤ [33]

ซึ่งการกระเจิงแสงดังกล่าว จะมีทั้งกระบวนการกระเจิงแสงแบบ elastic process (พลังงานแสงคงที่) และกระบวนการกระเจิงแสงแบบ inelastic process (ที่แสงที่กระเจิงออกมามีพลังงานหรือความยาวคลื่นเปลี่ยนแปลงไป เมื่อเทียบกับความยาวคลื่นเริ่มต้นของแสงที่ตกกระทบบ) [รูปที่ 2.27]



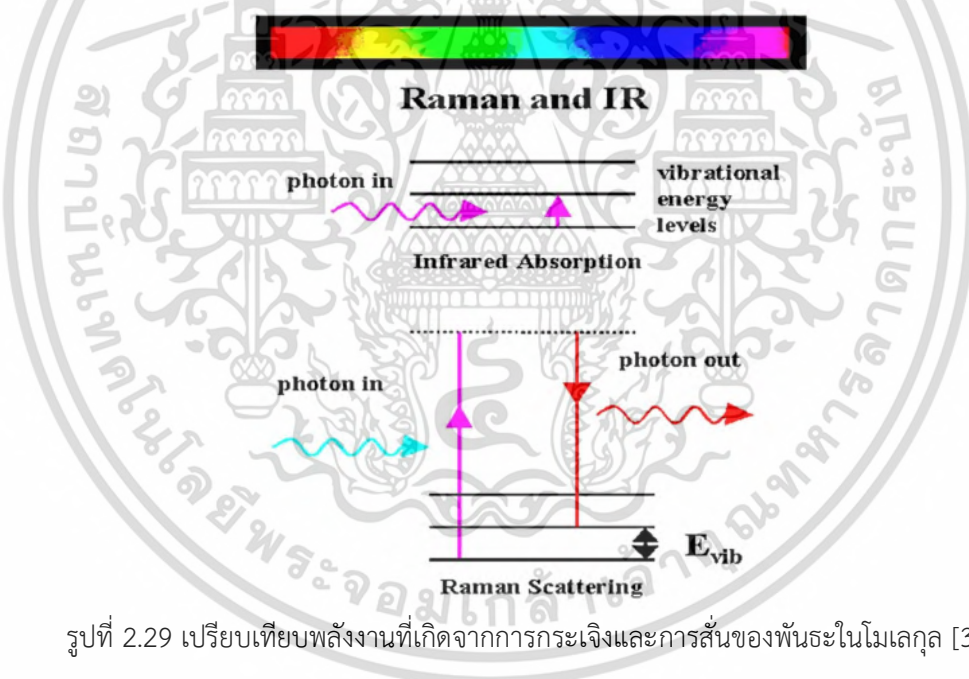
รูปที่ 2.27 แสดงกระบวนการกระเจิงแสงในแบบ Rayleigh scattering และแบบ Raman scattering [33]

ส่วนใหญ่แล้วแสงที่ตกกระทบบจะเกิดการกระเจิงแสงแบบ Rayleigh scattering ซึ่งเป็นกระบวนการแบบ elastic process ในขณะที่มีเพียง 1 ใน 10⁶ ของแสงที่ตกกระทบบจะเป็นแบบรามาน หรือเป็นกระบวนการแบบ Inelastic process โดยที่พลังงานแสงเปลี่ยนแปลงไปนั้นอาจจะเป็นได้ทั้งแบบเพิ่มขึ้น [anti-stoke scatter] หรือลดลง [stoke scatter] (รูปที่ 2.28) และส่วนใหญ่จะเกิดแบบ stoke scatter ง่ายกว่า



รูปที่ 2.28 การกระเจิงแสงแบบ stroke และ anti-stroke [33]

โดยสิ่งที่น่าสนใจในส่วนของการกระเจิงแบบรามาน ก็คือค่าที่ผลต่างของพลังงานหรือความถี่ของแสงที่ตกกระทบกับพลังงานแสงที่กระเจิง (เรียกว่า Raman shift) จะมีค่าตรงกันกับพลังงานหรือความถี่ของพันธะในการสั่นของโมเลกุลที่วัดได้จากเทคนิคอินฟราเรด [รูปที่ 2.29]



รูปที่ 2.29 เปรียบเทียบพลังงานที่เกิดจากการกระเจิงและการสั่นของพันธะในโมเลกุล [33]

2.11 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

W. H. Nam และคณะ [3] รายงานว่าคุณสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกที่ปรับปรุงร่วมกันผ่านคุณสมบัติประจุและการขนส่งความร้อนที่ควบคุมได้อย่างอิสระใน nanocomposite TiO_2 ซึ่ง TiO_2 และรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (RGO) ถูกผสมเข้าด้วยกัน โดยวิธีการพลาสมาทำให้ได้ผงไฮบริด TiO_2/RGO ออกมา พวกเขาได้เตรียม TiO_2/RGO nanocomposite ที่ควบคุมการอินเตอร์เฟซ โดยมีขอบเกรนอยู่ใน RGO ซึ่งทำให้ประสิทธิภาพการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นและในขณะเดียวกันการนำความร้อนก็มีค่าลดลง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เพราะเนื่องจาก RGO มีกลไกที่ดีที่นำไปสู่การเพิ่มขึ้นอย่างมากของอัตราส่วนการนำไฟฟ้าต่อความร้อน โดยผลลัพธ์ที่ได้ทำให้เกิดผลึกอิเล็กทรอนิกส์ในวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกแบบกราฟีน

Q. Jin และคณะ [4] ได้กล่าวว่า เดิมที Inorganic chalcogenides เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีประสิทธิภาพสูง อย่างไรก็ตามพวกเขาพบความเปราะบางที่แท้จริงและมันเป็นเรื่องยากมากที่จะได้รับวัสดุที่มีทั้งความสามารถเทอร์โมอิเล็กทริกสูงและความยืดหยุ่นที่ดี ที่นี้เรารายงานวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีความยืดหยุ่นซึ่งประกอบไปด้วยผลึกนาโน Bi_2Te_3 ที่สั้นสูงซึ่งยึดอยู่บนเครือข่ายท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังเดี่ยว (SWCNT) ที่มีความสัมพันธ์ทางผลึกระหว่างแนว Bi_2Te_3 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ และแกน SWCNT วัสดุนี้มีตัวประกอบกำลังไฟฟ้า $\sim 1,600 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ที่อุณหภูมิห้องลดลงถึง $1,100 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ที่ 473 K ด้วยค่าการนำความร้อนของโครงตาข่ายในระนาบ $0.26 \pm 0.03 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ซึ่งเป็นรูปเทอร์โมอิเล็กทริกสูงสุดของ (ZT) ที่ 0.89 ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งเกิดขึ้นจากการกระจายของโฟนอนที่แข็งแกร่ง ต้นกำเนิดของความยืดหยุ่นที่ยอดเยี่ยมและประสิทธิภาพเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุ Bi_2Te_3 – SWCNT นั้นมาจากหลักฐานการทดลองและการคำนวณเพื่อการวางแผนคริสตัลอินเตอร์เฟซและโครงสร้างนาโนโพเรสเซอร์ ผลลัพธ์ของเราให้ข้อมูลเชิงลึกเกี่ยวกับการออกแบบและการผลิตวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีความยืดหยุ่นประสิทธิภาพสูง

R. Liu และคณะ [5] รายงานว่าตัวอย่าง Polycrystalline $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{Te}_x$ ($x = 0 \sim 1.5$) ที่พวกเขาทำถูกเตรียมโดยวิธีการสังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิสูง (SHS) รวมกับการเผาผลาสม่าประกาย (SPS) และคุณสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก กระบวนการ SHS-SPS สามารถย่นระยะเวลาด้วยการใช้พลังงานเพียงเล็กน้อยและรับเฟส Bi_2Se_3 ที่เกือบบริสุทธิ์ ดังนั้นตำแหน่งว่างของ Se และข้อบกพร่องในการต่อต้านไซต์จึงมีผลต่อความเข้มข้นของตัวพาที่มาบรรจบกันที่ $\sim 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ในขณะที่มีมวลที่มีประสิทธิภาพของพาหะเพิ่มขึ้นจะเพิ่มสัมประสิทธิ์ซีเบค ให้มากกว่า $-158 \mu\text{VK}^{-1}$ ตลอดช่วงอุณหภูมิทั้งหมด การนำความร้อนถูกระงับจาก $1.07 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ สำหรับตัวอย่างบริสุทธิ์ที่ $\sim 0.6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ และสำหรับตัวอย่างทดแทน Te ที่อุณหภูมิ 300 K เนื่องจากจุดบกพร่องที่เกิดจากความแตกต่างของมวลและขนาดระหว่าง Te และ Se เมื่อรวมกับตัวประกอบกำลังที่เพิ่มขึ้นและค่าการนำความร้อนของโครงตาข่ายลดลงทำให้ค่า ZT สูงถึง 0.67 ที่อุณหภูมิ 473 K สำหรับตัวอย่าง $\text{Bi}_2\text{Se}_{1.5}\text{Te}_{1.5}$ ผลการวิจัยของเราพบว่าการแทนที่ด้วย Te-based โดยใช้วิธี SHS-SPS นั้นมีประสิทธิภาพสูงและสามารถปรับปรุงคุณสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุที่ใช้ Bi_2Se_3 เป็นส่วนใหญ่

J. H. Lee และคณะ [6] ได้ศึกษาผลึก Polycrystalline ของ Sc, Ti และ V-doped n-type $\text{Cu}_{0.008}\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ โดยตัวอย่างถูกเตรียมโดยการละลายแข็งตัวและการเผาผลาสม่าประกายและตรวจสอบคุณสมบัติการขนส่งเทอร์โมอิเล็กทริก ตาข่ายระบายความร้อนค่าการนำไฟฟ้าของ $\text{Cu}_{0.008}$

$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ ลดลงเล็กน้อยโดยการกระจายโฟนอนของข้อบกพร่องแบบทวีคูณโดยการแทนที่อะตอม Sc, Ti และ V บน Bi-site ในขณะที่ปัจจัยของ $\text{Cu}_{0.008}\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ คือ เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญโดยการเติมของ V ผ่านการพิจารณาการทดลองและทฤษฎีพบว่า ที่ปัจจัยพลังงานที่เพิ่มขึ้นโดย V ซึ่งเกิดจากความหนาแน่นที่เพิ่มขึ้นของ (DOS) ที่มีประสิทธิภาพโดยการดัดแปลง DOS ใกล้เคียง ๆ กับระดับ Fermi ผลลัพธ์ ZT ที่ปรับปรุงแล้วของ 0.85 ที่อุณหภูมิ 300 K ได้รับที่ 1% V-doped $\text{Cu}_{0.008}\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ ($\text{Cu}_{0.008}\text{Bi}_{1.98}\text{V}_{0.02}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$)

H. Cho และคณะ [7] ทำการศึกษาคุณสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของ CuI-doped $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ โดยกระบวนการเปลี่ยนรูปความร้อนแบบช้าๆ ระดับพื้นผิวของวัสดุได้รับการปรับปรุงด้วยจำนวนการเปลี่ยนรูปแบบร้อนการประมวลผลและการทดสอบเชิงทดลองโดยการวัดการตรวจวิเคราะห์เฟสด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-Ray Diffraction : XRD) ซึ่งน่าสนใจเป็นอย่างมาก เนื้อสัมผัสที่เพิ่มขึ้นนั้นเกิดจากการเปลี่ยนรูปแบบร้อนลดความต้านทานไฟฟ้าลงเล็กน้อยโดยการปรับปรุงในขณะที่อิเล็กตรอนมีการเคลื่อนที่ ประสิทธิภาพซีเบยังคงไม่เปลี่ยนแปลงปัจจัยพลังงานที่สอดคล้องกันที่อุณหภูมิห้องได้รับการปรับปรุงอย่างมากจาก 3.1 $\text{mWm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ถึง 4.1 $\text{mWm}^{-1}\text{K}^{-2}$ หลังจากการเสียรูปแบบต่อเนื่องสองครั้งกระบวนการผลิตและดังนั้น ZT จึงมีค่าสูงที่ 1.07 ที่อุณหภูมิ 423 K สิ่งนี้แสดงให้เห็นว่าการปรับพื้นผิวของวัสดุที่ใช้ Bi_2Te_3 โดยขั้นตอนการประมวลผลการเปลี่ยนรูปแบบร้อนหลายขั้นตอนอาจเป็นวิธีการแบบอัสซีทีฟสำหรับเพิ่ม ZT

K. Ahmad และคณะ [8] ได้ศึกษาปริมาตรเปอร์เซ็นต์ความแตกต่างของกราฟีนจาก 0.5 0.75 และ 1.5 โดยรวมอยู่ในโครงสร้างนาโน Bi_2Te_3 ที่ได้จากการบอลลิสตง เดิมทีการคอมโพสิตผง Bi_2Te_3 ถูกรวมเข้าด้วยกันโดยกระบวนการเผาด้วยความร้อนเพื่อย่นำความถี่สูง คุณสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของตัวอย่างถูกตรวจสอบในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 300 K ถึง 525 K ประสิทธิภาพความร้อนการนำไฟฟ้าของการคอมโพสิตมีค่าลดลงในขนาดอนุภาคของ Bi_2Te_3 เช่นเดียวกับการเพิ่มขึ้นของกราฟีนที่ได้มาจากการเพิ่มประสิทธิภาพของโฟนอนในการจัดกระจายจากขอบเขตเฟส ซึ่งการเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญในการนำไฟฟ้าตามมาด้วยการลดลงของค่าสัมประสิทธิ์ซีเบที่ 1.5 vol% ของกราฟีนด้วยปัจจัยพลังงานสูง ผลการวิจัยชี้ให้เห็นว่าการปรับปรุงพลังงานมีสาเหตุมาจาก quantum confinement effect ที่ผ่านการนำเข้าของกราฟีน 2 มิติ ใน Bi_2Te_3 ดังนั้นการลดการนำความร้อนร่วมกับ substantial และการปรับปรุงพลังงานที่ 1.5 vol% ของกราฟีนนำไปสู่การพัฒนาในรูปแบบ thermoelectric figure of merit ที่ ~ 500 K จากกลุ่มดั้งเดิม ซึ่งงานนี้นำเสนอกลยุทธ์ใหม่ในการพัฒนาประสิทธิภาพให้มีประสิทธิภาพสูงและปรับขนาดให้วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกเป็นแบบนาโนที่มีโครงสร้างคล้ายกับ superlattices ที่ใช้ Bi_2Te_3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

งานนี้ได้ทำการวิจัยที่ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง โดยมีการใช้อุปกรณ์ เครื่องมือ สารเคมี และวิธีการทดลองดังนี้

3.1 วัสดุอุปกรณ์ เครื่องมือ สารเคมีและวัตถุดิบที่ใช้ในการทดลอง

3.1.1 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

- 1) เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction) ยี่ห้อ PHILIPS รุ่น X'Pert MPD
- 2) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope)
- 3) เครื่องชั่งสารทศนิยม 4 ตำแหน่ง ยี่ห้อ WANT ELECTRONIC BALANCE รุ่น FA2204H
- 4) เตาอบ ยี่ห้อ MEMMERT รุ่น D06061 Modell 500
- 5) เตาเผาอัตโนมัติสำหรับสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก
- 6) เครื่องตัดสาร
- 7) เครื่องทำความสะอาดด้วยคลื่นอัลตราโซนิก (Professional Ultrasonic cleaner) ยี่ห้อ GT SONIC รุ่น GT SONIC-D3
- 8) เครื่องกวนสารให้ความร้อน (Hotplate Stirrer) ยี่ห้อ IKA รุ่น C-MAG HS7
- 9) เครื่องทดสอบสมบัติทางฟิสิกส์และเคมีไฟฟ้าของสารตัวอย่าง (Electrochemical Workstation) ยี่ห้อ Corr Test Instruments รุ่น CS350
- 10) เครื่องยืนยันเอกลักษณ์ของสาร (Raman spectroscopy)
- 11) เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสภาพของวัสดุ (Thermogravimetric Analysis)
- 12) เครื่องวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณเชิงคุณภาพ (Energy Dispersive X-ray Spectrometer)
- 13) เครื่องวัดค่าการนำความร้อนของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (Seebeck Coefficient Measurement System)
- 14) เครื่องวัดคุณสมบัติทางความร้อน (Thermal Conductivity HSXD System)

3.1.2 สารเคมีและวัตถุดิบที่ใช้ในการทดลอง

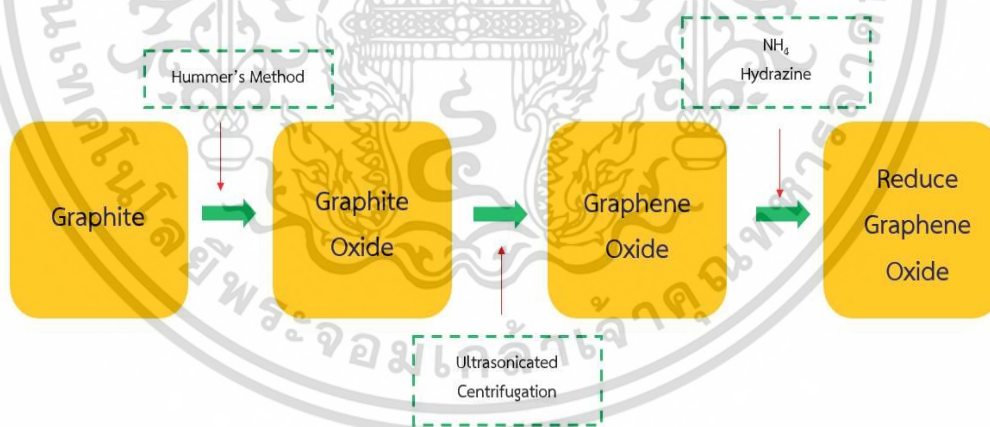
- 1) บิลม์เทลลูไรด์ บริสุทธิ์ 99.99% (Bi_2Te_3)
- 2) รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (Reduce Graphene Oxide)
- 3) น้ำกลั่น (Distilled water)
- 4) อะซิโตน (Acetone : $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 5) แอลกอฮอล์ (Alcohol)
- 6) น้ำปราศจากไอออน (Deionized Water : DI)
- 7) ผงแกรไฟต์ บริสุทธิ์ 99% (Graphite powder)
- 8) โซเดียมไนเตรต (Sodium nitrate : NaNO_3)
- 9) กรดซัลฟูริก (Sulfuric acid : H_2SO_4)
- 10) โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (Potassium permanganate : KMnO_4)
- 11) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide : H_2O_2)
- 12) กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid : HCl)
- 13) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide : NaOH)
- 14) ผงคาร์บอนแบล็ก (Carbon black)
- 15) ผงคาร์บอนกรีน (Carbon green)
- 16) โพลีไวนิลิดีน ฟลูออไรด์ (Polyvinylidene Fluoride : PVDF)
- 17) NMP (N-Methyl-2-Pyrrolidone)

3.2 วิธีการทดลอง

3.2.1 การเตรียมรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์



รูปที่ 3.1 กระบวนการเตรียมรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์

การเตรียมรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ กราไฟท์ออกไซด์ถูกสังเคราะห์โดยวิธี Hummer's โดยการออกซิไดซ์กราฟไฟต์ด้วยกรดแก่และตัวออกซิไดซ์ [34] นำผงแกรไฟต์ บริสุทธิ์ 99% (Graphite powder) 2 กรัม ผสมกับ โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (Potassium permanganate : KMnO_4) 6 กรัม ผสมลงในบีกเกอร์ขวดก้นกลม 500 มิลลิลิตร และทำให้อุณหภูมิเย็นลงที่ 0 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

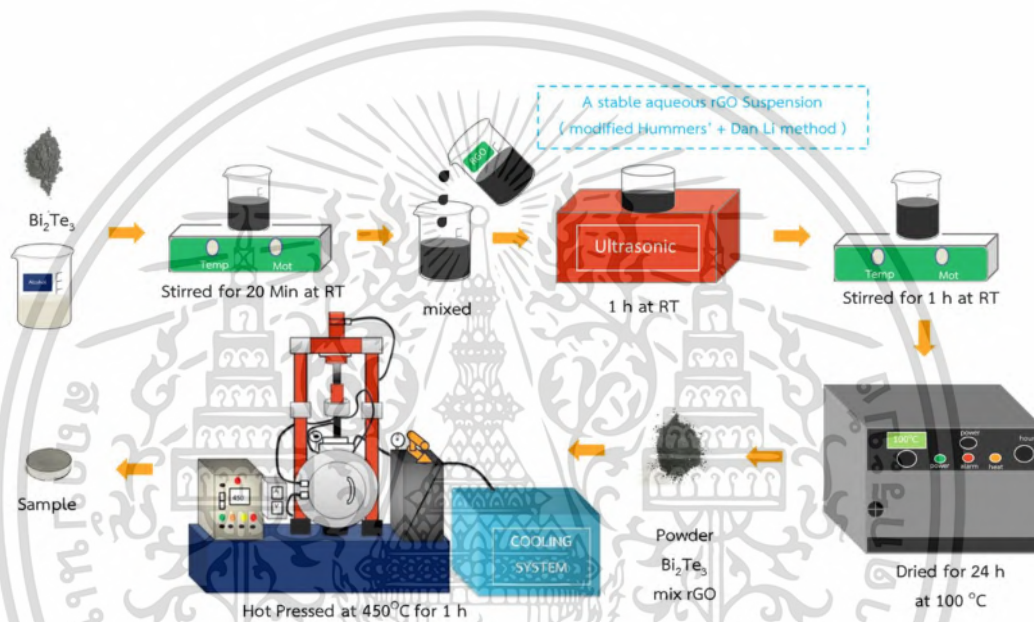
หลังจากนั้นทำการเติม กรดซัลฟูริก (Sulfuric acid : H_2SO_4) 46 มิลลิลิตร ภายใต้การกวนและความเย็นด้วยอุณหภูมิต่ำกว่า 15 องศาเซลเซียส และกวนส่วนผสมที่ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที จากนั้น นำน้ำกลั่น 90 มิลลิลิตร จะถูกเติมอย่างช้าๆและอุ่นส่วนผสมภายใต้การกวนที่ 95 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 60 นาที จากนั้นปฏิกิริยาก็หยุดลงโดยการเติมน้ำกลั่น 250 มิลลิลิตรและเติม ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide : H_2O_2) 10 มิลลิลิตร ผลิตภัณฑ์ที่ได้ถูกแยกด้วยการปั่นแยกและล้างด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid : HCl) 5% เพื่อลดซัลเฟต หลังจากนั้นก็ทำการกรองและล้างด้วยน้ำกลั่นหลายครั้งจนกระทั่งค่าความเป็นกรดต่างของสารละลายที่กรองได้เป็นกลาง ผลิตภัณฑ์ของแข็งที่ได้จะถูกนำไปอบในเตาอบที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้ผงแกรไฟต์ออกไซด์สังเคราะห์ 800 มิลลิกรัม และถูกนำมาละลายอีกครั้งในน้ำกลั่น (120 มล.) ภายใต้การอัลตราโซนิกเป็นเวลา 90 นาทีและตามด้วยการล้าง Centrifugation เป็นเวลา 20 นาที ที่ 5000 รอบต่อนาที ก็จะได้สารแขวนลอยสีน้ำตาลเข้มออกมา เรียกว่า กราฟีนออกไซด์ (Graphene Oxide) ดังนั้นรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (rGO) จึงได้มาจากสารแขวนลอยกราฟีนออกไซด์ (Graphene Oxide) (2 มิลลิกรัม / มิลลิลิตร) ในการผสม 100 มิลลิลิตร กับน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร แอมโมเนีย 1 มิลลิลิตร และสารละลายไฮดราซีนไฮเดรต 0.1 มิลลิลิตร จากนั้นนำส่วนผสมที่ได้ไปให้ความร้อนและกวนที่ 95 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 45 นาที ในที่สุดก็จะได้ รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (rGO) ที่ละลายอยู่ในน้ำ

3.2.2 การสังเคราะห์ฟิล์มทเทลลูไรด์ผสมรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์

- 1) นำผงฟิล์มทเทลลูไรด์ที่ละเอียดแล้วมาผสมกับแอลกอฮอล์
- 2) นำสารตัวอย่างที่เตรียมได้จากข้อ 1) นำไปปั่นให้เข้ากันเป็นเวลา 20 นาที
- 3) จากนั้นนำรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่อยู่ในรูปสารแขวนลอยสีน้ำตาลมาผสมเข้าไปแล้วนำไปอัลตราโซนิกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- 4) เมื่ออัลตราโซนิกเสร็จแล้วจึงนำมาปั่นกวนบนเครื่องกวนสารให้ความร้อน เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พร้อมทั้งให้อุณหภูมิเตาไปด้วยที่ 180 องศาเซลเซียส
- 5) จากนั้นทำนำสารที่ได้จากข้อ 4) เข้าตู้อบ โดยให้อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 6) เมื่ออบสารให้แห้งแล้วจึงนำมาบดให้ละเอียดอีกรอบ
- 7) ทำการอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องเตาเผาอัดร้อนสำหรับสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- 8) สารตัวอย่างที่เตรียมมีการผสมรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1% 3% และ 5% โดยขั้นตอนทำจากข้อ 1) ถึง ข้อ 7)
- 9) นำตัวอย่างทั้ง 4 ตัวอย่างไปวิเคราะห์ผล ทดสอบสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกและการนำไปประยุกต์เป็นตัวเก็บประจุต่อไป

ตารางที่ 3.1 แสดงเงื่อนไขของการเตรียมตัวอย่าง

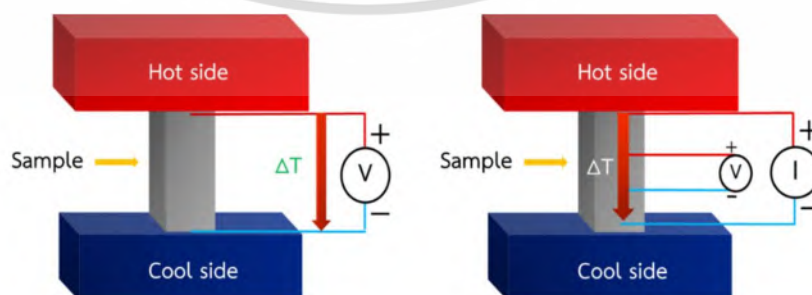
ตัวอย่าง	สารตั้งต้น	สารที่ผสม	ปริมาณ (g)	อัดขึ้นรูป ($^{\circ}\text{C}$)	เวลา (hour)	บรรยากาศ
B0	Bi_2Te_3	-	15 : 0	450	1	ปกติ
B1	Bi_2Te_3	RGO (1%)	14.85 : 0.15	450	1	ปกติ
B2	Bi_2Te_3	RGO (3%)	14.55 : 0.45	450	1	ปกติ
B3	Bi_2Te_3	RGO (5%)	14.25 : 0.75	450	1	ปกติ



รูปที่ 3.2 กระบวนการเตรียมบิลท์เทลลูไรด์ผสมรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์พร้อมขึ้นรูปสารตัวอย่าง

3.2.3 การเตรียมตัวอย่างสำหรับตรวจสอบคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก

- 1) นำบิลท์เทลลูไรด์มาตัดให้เป็นแท่งขนาดโดยประมาณไม่ต่ำกว่าและเกิน $2 \times 6 \text{ mm}$
- 2) ทำการต่อขั้วไฟฟ้างาภาพที่



รูปที่ 3.3 กระบวนการเตรียมตัวอย่างสำหรับวัดคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

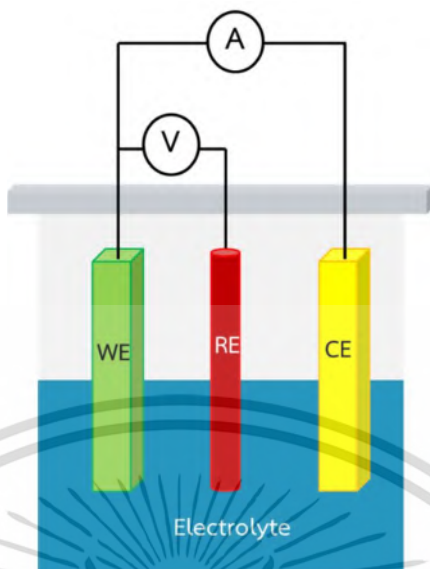
- 3) เมื่อทำการต่อข้อเสร็จแล้ว จึงนำสารตัวอย่างเข้าเครื่องวัดคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก
- 4) ทั้ง 4 ตัวอย่างทำเหมือนกันกับข้อ 1) ถึง ข้อ 3)
- 5) ทำการวิเคราะห์และสรุปผลการทดลองที่ได้

3.2.4 การเตรียมตัวอย่างสำหรับตรวจสอบคุณสมบัติความเป็นตัวเก็บประจุ

- 1) ทำการชั่งสารตัวอย่างและชั่งน้ำหนักของนิกเกิลโพลีเมอร์
- 2) นำตัวอย่างที่เราชั่งแล้วแสดงในตารางที่ 3.2 มาบดให้เข้ากัน
- 3) จากนั้นทำการหยด NMP แล้วทำการบดให้เข้ากันอีกที
- 4) ทำการปาดสารตัวอย่างลงบนแผ่นนิกเกิลโพลีเมอร์ทั้ง 2 ด้าน ขนาด 1×1 ตารางเซนติเมตร
- 5) หลังจากนั้นทำการอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง
- 6) หลังจากอบเรียบร้อยแล้วนำมอดที่ความดัน 2 MPa ภายใต้บรรยากาศปกติ เพื่อที่จะทำให้สารตัวอย่างติดแน่นกับแผ่นนิกเกิลโพลีเมอร์
- 7) นำมาแช่กับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 6 M เป็นเวลา 4-5 ชั่วโมง ก่อนทำการวัด
- 8) ทำการวัดคุณสมบัติความเป็นตัวเก็บประจุ แสดงดังรูป
- 9) ทำการวิเคราะห์และสรุปผลการทดลองที่ได้

ตารางที่ 3.2 แสดงเงื่อนไขของการเตรียมตัวอย่าง

ตัวอย่าง	สารตั้งต้น	สารที่ผสม	ปริมาณ (mg)	Carbon Black (mg)	Carbon Green (mg)	PVDF (mg)
B0	Bi_2Te_3	-	0.0413	0.0086	0.0038	0.0098
B1	Bi_2Te_3	RGO (1%)	0.0413	0.0082	0.0035	0.0098
B2	Bi_2Te_3	RGO (3%)	0.0434	0.0082	0.0036	0.0116
B3	Bi_2Te_3	RGO (5%)	0.0417	0.0082	0.0037	0.0099



รูปที่ 3.4 แผนภาพจำลองเพื่อศึกษาสมบัติความเป็นตัวเก็บประจุ

โดยที่ WE คือ ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode)

RE คือ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode)

CE คือ เคาน์เตอร์อิเล็กโทรด (Counter electrode)

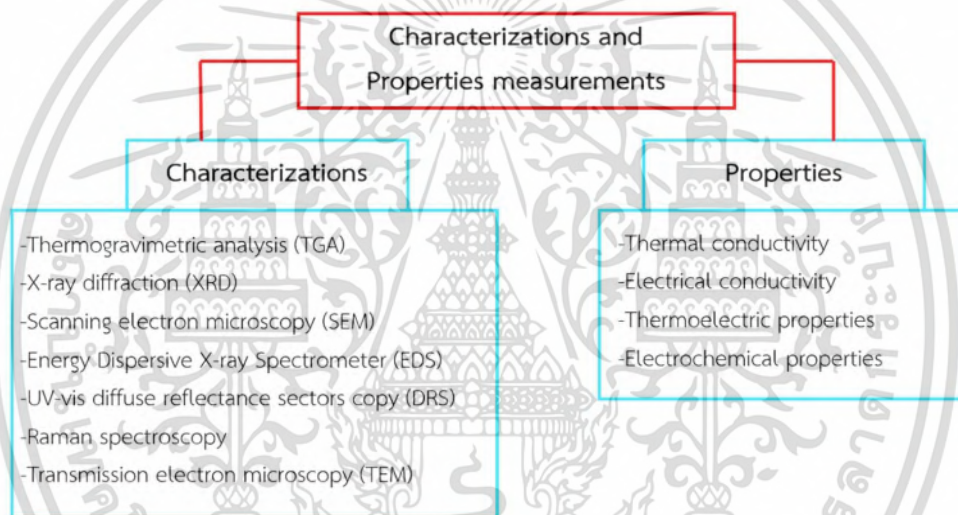
Electrolyte คือ สารละลายที่เป็นตัวนำไอออนระหว่างปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชัน

3.3 การวิเคราะห์

เพื่อศึกษาการสลายตัวของของ Bi_2Te_3 และ Bi_2Te_3 ผสม rGO 1% 3% และ 5% ที่เตรียมได้ในขั้นตอนการสังเคราะห์สาร จึงทำการวิเคราะห์การสลายตัวของสารตัวอย่างด้วยเทคนิค การวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis/differential thermal analysis (TG/DTA) ในช่วงอุณหภูมิ $35^\circ\text{C} - 900^\circ\text{C}$ โดยให้ความร้อนแก่สารตัวอย่างด้วยอัตรา $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจนสำหรับการวัดการสูญเสียน้ำหนักของตัวอย่าง จากนั้นทำการตรวจวิเคราะห์เฟส ของ Bi_2Te_3 และ Bi_2Te_3 ผสม rGO 1% 3% และ 5% ซึ่งตัวอย่างจะถูกวิเคราะห์โดยนำผงของตัวอย่างทั้ง 4 ตัวอย่างทำการทดสอบด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction : XRD) ในรูปแบบของ PHILIPS X'Pert (X-ray source $\lambda \text{ CuK}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$) ทำการตรวจสอบสัณฐานวิทยาของตัวอย่างโดย SEM TEM และ TEM ความละเอียดสูง (HRTEM) (JEOL-2100) ทำงานที่ 200 kV) ซึ่งใช้สำหรับวัดขนาดอนุภาคนาโนของตัวอย่างและใช้เทคนิค EDS ในการตรวจสอบชนิดและอัตราส่วนของธาตุองค์ประกอบในสารตัวอย่าง ดำเนินการใช้เทคนิครามานโดยใช้ DXR Smart (Thermo Scientific) 532 นาโนเมตรในการทำการกระตุ้น ถัดมาทำการวัดความหนาแน่น (D) โดยใช้หลักการของอาร์คิมิดีส ทำการวัดสเปกตรัมการดูดกลืนแสงโดยใช้ UV-VIS-NIR

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

spectrophotometer (Shimadzu UV-3101PC) ที่อุณหภูมิห้อง สำหรับคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าทำการทดสอบแรงดันไฟฟ้าแบบ Cyclic (CV) และการปล่อยประจุกระแสไฟฟ้า Galvanostatic โดยดำเนินการในระบบเซลล์สามขั้วในสารละลาย 6.0 M KOH ซึ่งใช้ Ag / AgCl ใน 3.0 M HCl และลวดทองคำขาวเป็นขั้วอ้างอิงและแคโทดตามลำดับ คุณสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกวัดค่าการนำความร้อนโดยใช้เครื่องวิเคราะห์การแพร่กระจายความร้อน NETZSCH LFA 477 Nano-Flash จากการใช้ตัวอย่างแบนขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 12 มิลลิเมตร และความหนา 2-3 มิลลิเมตร และสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าการนำไฟฟ้าถูกวัดโดยใช้เครื่องจักรภายในซึ่งตีพิมพ์ใน [35] ด้วยการเชื่อมต่อโดย 34461a KEYSIGHT™ แบบดิจิทัลมัลติมิเตอร์ มิเตอร์แบบนาโน 34420a KEYSIGHT™ และโวลต์มิเตอร์กระแสตรงคงที่มีแหล่งกำเนิดมาจากตัวอย่างโดยใช้มิเตอร์แหล่ง KEITHLEY™



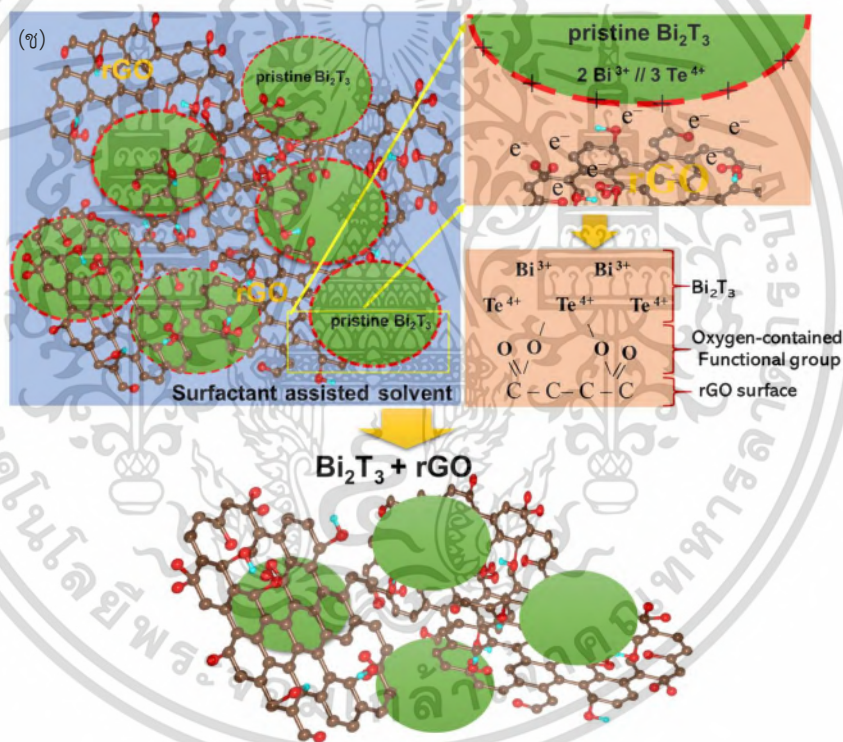
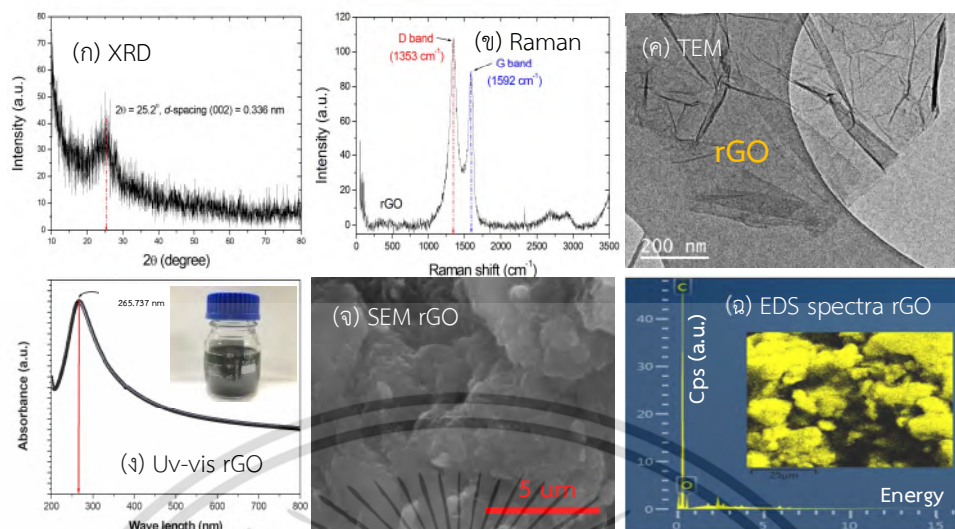
รูปที่ 3.5 การวิเคราะห์และตรวจสอบคุณสมบัติต่างๆ

บทที่ 4

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

4.1 ผลการวิเคราะห์วัสดุนาโนรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์

ทำการตรวจวิเคราะห์เฟสด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ทำให้ทราบมุม 2θ ของวัสดุรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ซึ่งอยู่ประมาณ 25.2° ดังแสดงในรูป 4.1 (ก). และจากรูปที่ 4.1 (ข). แสดงผลการวัดรามานสเปกโทรสโกปีของแผ่นนาโนรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้ รามานสเปกตรัมของวัสดุรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (Reduced Graphene Oxide: rGO) แสดงให้เห็นถึงพีคคาร์บอนที่ไม่เป็นระเบียบ (D band) และพีคคาร์บอนแบบกราฟิติก sp^2 (G band) ที่ประมาณ 1353 cm^{-1} และ 1592 cm^{-1} ตามลำดับ เมื่อคำนวณอัตราส่วนความเข้มข้นของแถบ D ถึง G (ID/IG) ค่า ID/IG เท่ากับ 1.031 และพบพีคสองมิติ (2D) ของตัวอย่างรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่ประมาณ 2700 cm^{-1} ซึ่งเป็นการยืนยันการเผาไหม้รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (rGO) ที่สมบูรณ์ นอกจากนี้ยังทำการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของแผ่นนาโนรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ โดยใช้ภาพ SEM (scanning electron microscope) ศึกษาลักษณะทางกายภาพของวัสดุและใช้ภาพ TEM (transmission electron microscope) เพื่อทำให้เห็นแผ่นบางโปร่งแสงที่มีรอยยับและรอยย่นของวัสดุรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้ ดังภาพที่ 4.1 (จ,ค). ตามลำดับ ทำการวิเคราะห์วัดค่าการดูดกลืนแสงของ rGO ซึ่งอยู่ในช่วง 265.737 nm และทำการวิเคราะห์วัดองค์ประกอบธาตุด้วยการใช้เทคนิค EDS ที่แสดงดังภาพที่ 4.1 (ง,ฉ). ตามลำดับ การคอมโพสิตบิสมาทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) กับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (rGO) จะใช้บิสมาทเทลลูไรด์ที่บริสุทธิ์ผสมลงไปในสารแขวนลอยรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์และกระจายตัวในตัวทำละลายที่ช่วยลดแรงตึงผิว ดังแสดงในรูปที่ 4.1 (ซ). การอินเทอร์เฟซที่เกิดขึ้นเกิดที่บริเวณพื้นผิวนั้นน่าจะเป็นเพราะปฏิสัมพันธ์ของพันธะไอออนิกระหว่าง Bi_2Te_3 (+) และ rGO (e^-) ซึ่งสอดคล้องกับอะตอมของออกซิเจนที่มีอยู่บนพื้นผิวของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (rGO) โดยการสร้างพันธะไอออนิกอย่างหนาแน่นกับไอออนของ Bi^{3+} หรือ Te^{4+} บนพื้นผิวของ Bi_2Te_3 ตามรายงานของการอินเทอร์เฟซ CNT/ Bi_2Te_3 [36] นอกจากนี้การคอมโพสิตบิสมาทเทลลูไรด์และรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ยังสามารถเกิดจากบิสมาทเทลลูไรด์ที่เข้าไปฝังในเมทริกซ์ของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ในระดับโครงสร้างจุลภาคที่มีลักษณะเฉพาะของการคอมโพสิต $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ ที่มีรูปร่างคล้ายเกล็ดที่คล้ายกัน โดยประกอบด้วยโครงสร้างเครือข่ายของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (rGO) ที่มีการฝังอยู่ในเม็ดของ Bi_2Te_3 ดังแสดงในรูปที่ 4.4 (ก-ง).



รูปที่ 4.1 (ก) การตรวจวิเคราะห์เฟสด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) (ข) แสดงสเปกตรัมของรามานที่กระจายตัว (ค) ภาพ TEM (ง) แสดงค่าการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิค Uv-vis (จ) ภาพ SEM (ฉ) การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS (ช) ภาพแผนผังของสารแขวนลอย rGO ด้วย Bi_2Te_3 ที่บริสุทธิ์ ลดลงในตัวทำละลายในพื้นที่ผิวและการอินเทอร์เฟซที่เกิดขึ้นใหม่เกิดบนพื้นที่ผิวระหว่าง Bi_2Te_3 ที่บริสุทธิ์ และ rGO โดยมุ่งเน้นไปที่พันธะไอออนิกของการคอมโพสิต $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ ที่ Bi_2Te_3 บริสุทธิ์ถูกฝังลงในเมทริกซ์ rGO

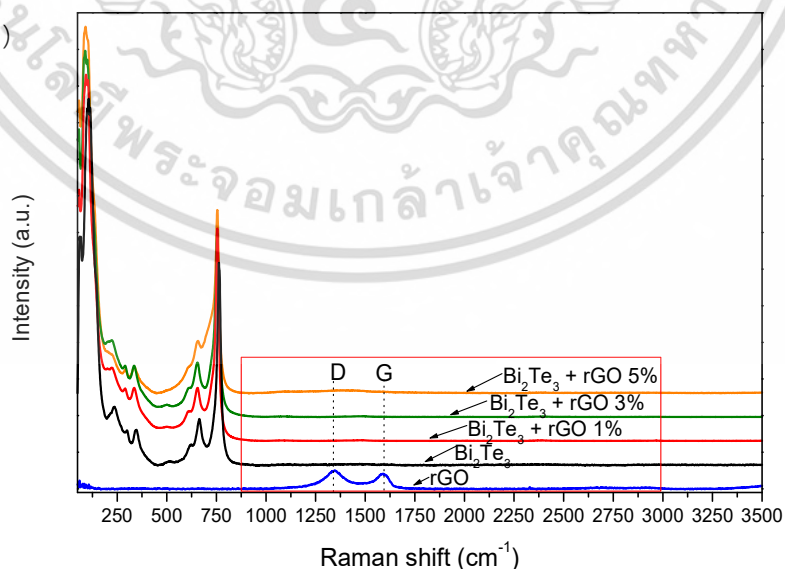
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2 ผลการวิเคราะห์รามานสเปกตรัมของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์บิสมัทเทลลูไรด์บริสุทธิ์ และผงบิสมัทเทลลูไรด์คอมโพสิตกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์

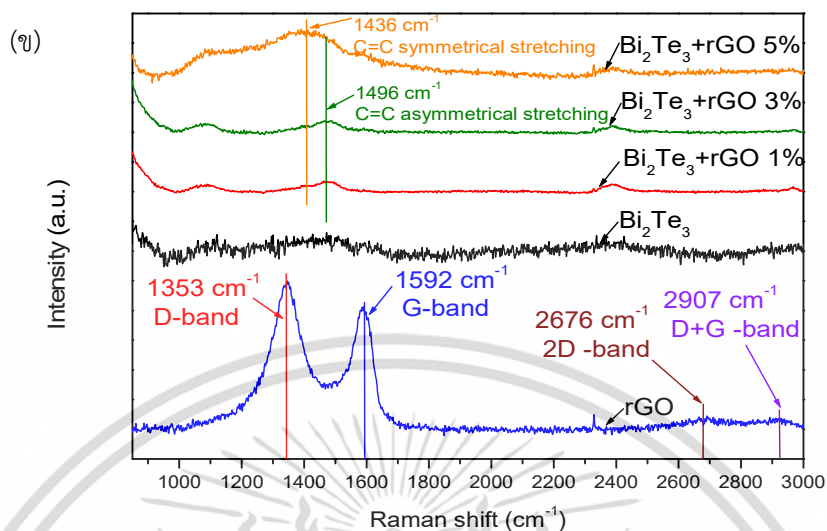
เพื่อเป็นการยืนยันถึงลักษณะทางโครงสร้างเฉพาะของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ บิสมัทเทลลูไรด์ที่บริสุทธิ์และการอินเทอร์เฟซปฏิสัมพันธ์ระหว่างรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์กับบิสมัทเทลลูไรด์ที่บริสุทธิ์ของตัวอย่างบิสมัทเทลลูไรด์ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้ ภาพที่ 4.2 (ก). แสดงสเปกตรัมของรามานรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ บิสมัทเทลลูไรด์ และบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่อัตราส่วน 1% 3% และ 5% ในช่วงสเปกตรัมตั้งแต่ 100 cm^{-1} ถึง 3500 cm^{-1} ภาพที่ 4.2 (ข). แสดงสเปกตรัมรามานของตัวอย่างเหล่านี้ในช่วง 1000 cm^{-1} ถึง 3000 cm^{-1} ในรูปนี้จะสังเกตเห็นถึงพีกหลักสองพีกในช่วงสเปกตรัม 200 cm^{-1} ถึง 800 cm^{-1} ของ บิสมัทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) ที่บริสุทธิ์ดังแสดงในรูปที่ 4.2 (ก) พีกทั้งสองพีกที่สังเกตได้อยู่ที่ 120 cm^{-1} ถึง 750 cm^{-1} ซึ่งสอดคล้องกับรายงาน [12] รามานสเปกตรัมของตัวอย่างบิสมัทเทลลูไรด์ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ($\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$) ที่ 1% 3% และ 5% แสดงให้เห็นพีกหลักทั้งสองพีก ซึ่งทั้งสองพีกเกี่ยวข้องกันคือ พีกสเปกตรัมของบิสมัทเทลลูไรด์ที่บริสุทธิ์ ตำแหน่งของพีกเหล่านี้ในสเปกตรัมยืนยันการมีอยู่ของโครงสร้างบิสมัทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) ของผงบิสมัทเทลลูไรด์ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ($\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$) จะสังเกตได้ว่ามีพีกสองพีก D band และ G band ของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ โดยสเปกตรัมรามานใน D band ที่ 1353 cm^{-1} เป็นผลมาจากการสั่นสะเทือนของอะตอมไฮบริด sp^3 ($-\text{C}-\text{C}-$) และ G band ที่ 1592 cm^{-1} แสดงถึงการสั่นสะเทือนของ sp^2 ($-\text{C}=\text{C}-$) อะตอมของคาร์บอนไฮบริดไดซ์ของโครงสร้างรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (rGO) ถูกพบในตัวอย่างการผสมบิสมัทเทลลูไรด์กับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ($\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$) อัตราส่วนของค่า ID/IG คือ 1.031 สำหรับตัวอย่างแผ่นนาโนรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่เตรียมสำเร็จนี้ ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการมีอยู่ของการคอมโพสิตรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ในตัวอย่างบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1% 3% และ 5% นอกจากนี้ยังพบความเข้มสูงของพีกสเปกตรัมรามานที่ 1496 cm^{-1} ของตัวอย่างที่ทำการผสมรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1% และ 3% สำหรับตัวอย่างที่ผสมรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 5% จะพบพีกสเปกตรัมรามานที่ 1436 cm^{-1} รามานสเปกตรัมมีพีกที่ 1255 cm^{-1} , 1365 cm^{-1} , 1436 cm^{-1} และ 1496 cm^{-1} เนื่องจากการยืดของพันธะ $-\text{C}-\text{C}-$ interring stretching, $-\text{C}-\text{C}-$ stretching, $-\text{C}=\text{C}-$ symmetrical stretching, และพันธะ $-\text{C}=\text{C}-$ asymmetrical stretching [12,14,34] ตามลำดับ ซึ่งบ่งชี้ของพันธะ $-\text{C}-\text{C}-$ และ $-\text{C}=\text{C}-$ โดยเป็นการยืดแบบสมมาตรของแผ่นตัวอย่างนาโนรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ในตัวอย่างบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ที่ผสม 1% 3% และ 5% ตำแหน่งของพีกแสดงให้เห็นว่ามีปฏิสัมพันธ์ที่มีการเหนี่ยวนำให้เกิดอิเล็กตรอนที่ปราศจากอิเล็กตรอนอย่างเข้มข้นระหว่างการเชื่อมต่อของการผันของโมเลกุลรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (rGO) และอิเล็กตรอนอิสระของตัวนำบิสมัทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) ใน

ทำนองเดียวกันผลรามานของพืคเหล่านี้ได้รับการรายงานในการศึกษาก่อนหน้านี้เนื่องจากอิเล็กตรอนอิสระในการผันโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอน (CNT) ที่มีปฏิสัมพันธ์กับโครงสร้าง Bi_2Te_3 โดย Kim et al [36]. แผนผังที่เสนอเกี่ยวกับปฏิสัมพันธ์ของอนุภาคบิสมัทเทลลูไรด์ Bi_2Te_3 และแผ่นนาโนรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ rGO ดังแสดงในรูปที่ 4.2 (ข). จากรูปนี้อิเล็กตรอนที่ปราศจากความเข้มข้นจากแผ่นนาโน rGO ทำให้พื้นผิวขอบเกรนของอนุภาค Bi_2Te_3 สร้างปฏิสัมพันธ์ไอออนิกระหว่างบิสมัทเทลลูไรด์ Bi_2Te_3 (+) และรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ rGO (e-) ซึ่งสอดคล้องกันอิเล็กตรอนอิสระที่มีอยู่ที่พื้นผิวรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (rGO) อาจทำให้แน่น พันธะไอออนิกกับไอออน Bi^{3+} หรือ Te^{4+} ในพื้นผิวของอนุภาคบิสมัทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) ผลลัพธ์นี้เกิดจากการใช้พลังงาน sonication สูงในระหว่างกระบวนการผสม ช่วยเพิ่มการดูดซับไอออนโมเลกุลของบิสมัทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) และปรับปรุงปฏิสัมพันธ์กับพื้นผิวรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (rGO) พื้นผิวบิสมัทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) ดูดซับวัสดุได้อย่างง่ายดายและถูกปกคลุมด้วยแม่แบบสองมิติ (2D) ของแผ่นนาโนรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (rGO) ทำให้เกิดปฏิสัมพันธ์ที่เหนียวแน่นให้เกิดอิเล็กตรอนที่ปราศจากอิเล็กตรอน ผลกระทบนี้เกิดขึ้นจากการขัดผิวของแผ่นนาโนรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (rGO) ในการกระจายตัวในน้ำด้วยบิสมัทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) ที่ถูกระงับระหว่างการเตรียมอัลตราโซนิก จากผลลัพธ์นี้ (Bi_2Te_3) ที่บริสุทธิ์สามารถเพิ่มคุณสมบัติทั้งทางเทอร์โมอิเล็กทริกและเคมีไฟฟ้าของวัสดุเหล่านี้ซึ่งเป็นผลของนาโนชีทรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (rGO) ของวัสดุบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (Bi_2Te_3 + rGO)

(ก)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

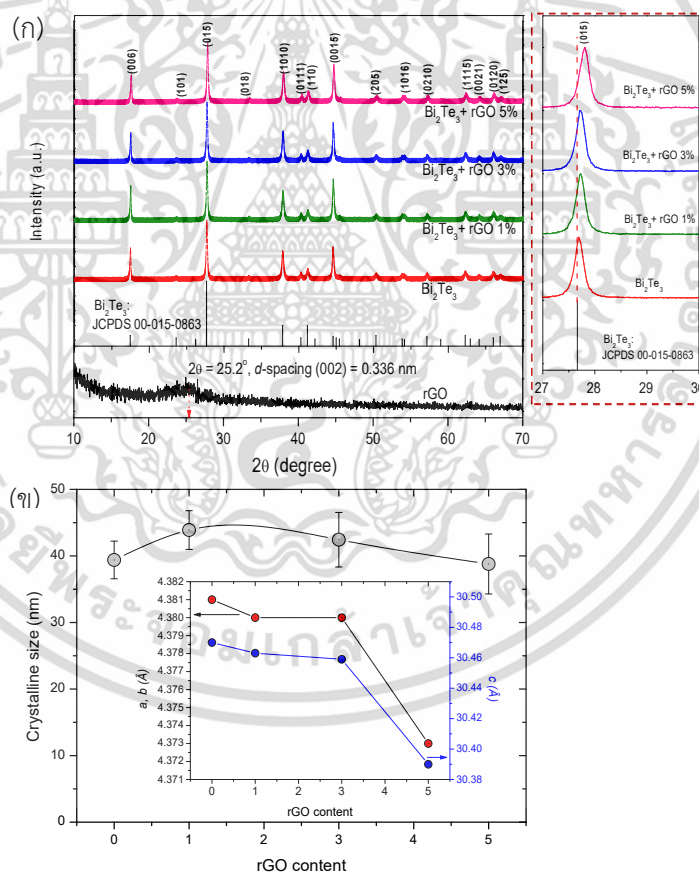


รูปที่ 4.2 (ก) สเปกตรัมการกระจายตัวของรามานของ rGO, ผง Bi_2Te_3 ที่บริสุทธิ์และ 1%, 3% และ 5% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ คอมโพสิต (ข) สเปกตรัมการกระจายตัวของรามานของ rGO ผง Bi_2Te_3 ที่บริสุทธิ์ และ $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ 1%, 3% และ 5% ที่ขยายแถบ D และ G ใน ช่วงรามาน $800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$

4.3 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ บิสมัทเทลลูไรด์บริสุทธิ์และผงบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์

จากการวิเคราะห์เฟสด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และการขยายสเกลให้มีขนาดชัดเจนของระนาบ (015) ในมุม 2θ ช่วง $27\text{--}30$ องศา ของตัวอย่างรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (rGO) บิสมัทเทลลูไรด์ที่บริสุทธิ์ (Bi_2Te_3) และบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ($\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$) ที่ 1% 3% และ 5% ดังแสดงในรูปที่ 4.3 (ก). ผลแสดงให้เห็นว่าระนาบของการเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้นนั้นประกอบไปด้วยระนาบ (006), (015), (1010), (0111), (110), (0015), (205), (1016) และ (0210) ซึ่งสอดคล้องกับพีคของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่เด่นชัดมุม 2θ คือ $17.46, 27.61, 34.60, 40.04, 41.26, 44.61, 50.18, 53.82$ และ 57.06 องศา ตามลำดับ โครงสร้างของบิสมัทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) เป็นโครงสร้างรูปสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูน (Rhombohedral) ซึ่งผลที่ปรากฏดังกล่าวได้มาจากการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม X'Pert HighScore และพีคที่ได้นั้นอ้างอิงจากข้อมูล JCPDS หมายเลข 15-0863 [12,37] ขนาดผลึกเฉลี่ย (D) ของบิสมัทเทลลูไรด์ที่บริสุทธิ์ (Bi_2Te_3) และบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ($\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$) ที่ 1% 3% และ 5% คำนวณจากระนาบ (006), (015), (1010), (0015), (1016) และ (0210) ที่สะท้อนโดยใช้สมการของ Scherer's equation $D = k\lambda / \beta \cos \theta$ โดยที่ D คือขนาดผลึกเฉลี่ย k คือค่าคงที่ที่ถ่วงเป็น 0.9 คือความยาวคลื่นของรังสี

เอกซ์ตกกระทบคือความกว้างเต็มที่สูงสุดครึ่งหนึ่งและเป็นมุมแบร์ก [38] ขนาดผลึกเฉลี่ยที่คำนวณได้ ดังแสดงในรูปที่ 4.3 (ข). ซึ่งรูปที่ 4.3 (ข). แสดงค่าขนาดผลึกเฉลี่ยของตัวอย่างบิสมัทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) และบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ($\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$) 1% 3% และ 5% ที่ 39.395 ± 2.827 , 43.894 ± 2.911 , 42.439 ± 4.094 และ 38.797 ± 4.503 นาโนเมตร ตามลำดับ การลดลงของขนาดผลึกเฉลี่ยสอดคล้องกับผลลัพธ์ XRD ที่มีความเข้มมากขึ้นสำหรับระนาบ (015) ซึ่งแสดงการเปลี่ยนแปลงของ 2θ ที่สูงขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากขนาดผลึกที่ลดลงของตัวอย่างเหล่านี้ ในทำนองเดียวกันค่า lattice parameters (a, b, c) ของบิสมัทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) และตัวอย่าง บิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ($\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$) ทั้งหมดได้มาโดยใช้การปรับแต่งโดยใช้โครงสร้าง บิสมัทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) แบบ rhombohedral ซึ่งมีข้อมูลมาตรฐานของ JCPDF หมายเลข 15-0863 ดังแสดงในรูปที่ 4.3 (ข). ดังที่เห็นได้จากรูปนี้พารามิเตอร์แลตทิซ (a, b, c) ก็ลดลงเช่นกันเมื่อรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (rGO) เพิ่มขึ้นตามข้อตกลงกับรายงานก่อนหน้า [12,37,38]



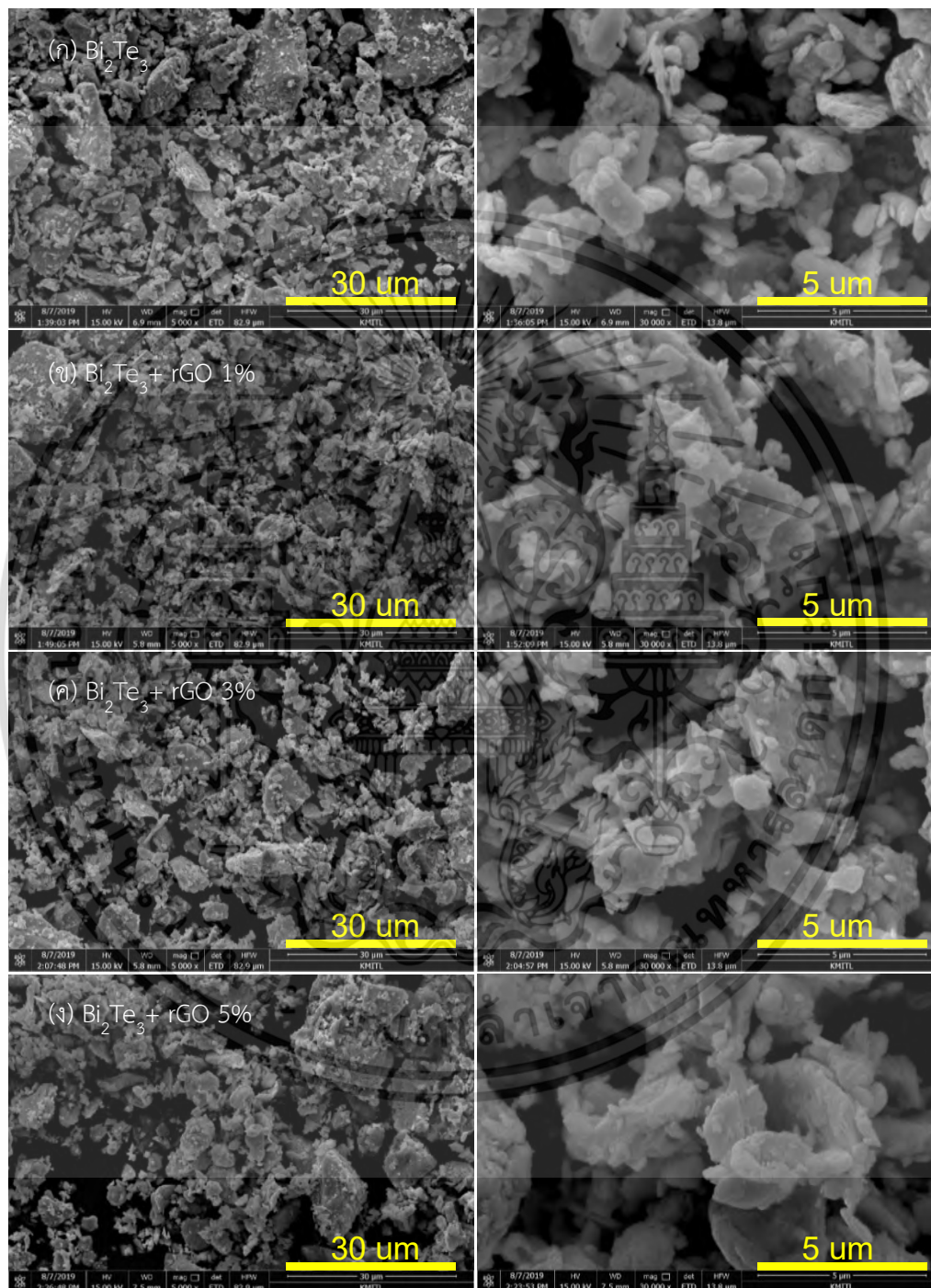
รูปที่ 4.3 (ก) รูปแบบ XRD ของ rGO , ผง Bi_2Te_3 ที่บริสุทธิ์และ $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ 1%, 3% และ 5% แสดงการขยายของระนาบ (015) ใน 2 ช่วง $27-30^\circ$ และ (ข) เผยให้เห็น ขนาดของผลึกและค่าแลตทิซ (a, b, c)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.4 ผลการศึกษาโครงสร้างลักษณะสัณฐานวิทยาและการวิเคราะห์ธาตุของบิสมัทเทลลูไรด์บริสุทธิ์และผงบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์

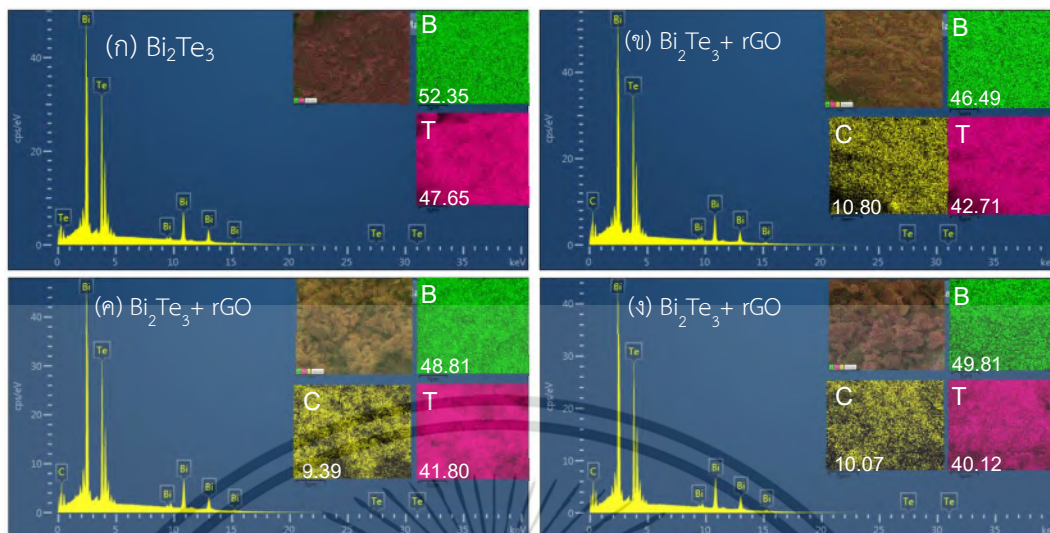
รูปร่างลักษณะสัณฐานวิทยาของผงบิสมัทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) และผงบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ($\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$) 1% 3% และ 5% ได้รับการวิเคราะห์จากภาพ SEM ที่แสดงในรูปที่ 4.4 (ก) - (ง) ดังที่เห็นในรูปที่ 4.4 (ก) ตัวอย่างบิสมัทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) ที่บริสุทธิ์ประกอบด้วยรูปร่างคล้ายเกล็ดที่ไม่สม่ำเสมอรวมตัวกันและมีขนาดเกรนอยู่ในระดับไมโครเมตร นอกจากนี้คอมโพสิต บิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ($\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$) 1% 3% และ 5% ยังแสดงรูปร่างคล้ายเกล็ดที่คล้ายกันซึ่งสอดคล้องกับตัวอย่างบิสมัทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) ที่บริสุทธิ์ โดยมีรูปร่างสม่ำเสมอซึ่งประกอบด้วยโครงสร้างเครือข่ายรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (rGO) ที่ต่อเนื่องของแผ่นนาโนที่นำเสนอสถูบิสมัทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) ดังแสดงในการขยายภาพที่มีกำลังสูงขึ้น มุมมองของรูปที่ 4.4 (ข) - (ง) เพื่อยืนยันส่วนประกอบและการกระจายตัวขององค์ประกอบของบิสมัทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) และบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ($\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$) 1% 3% และ 5% จึงทำการตรวจสอบวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิค EDS spectra และ EDS แสดงผลลัพธ์ในรูปที่ 4.5 (ข) - (ง) ที่สามารถมองเห็นได้ มีเพียงสององค์ประกอบคือ Bi (Bismuth) และ Te (Tellurium) เท่านั้นที่ปรากฏบนพื้นผิว บิสมัทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) ที่บริสุทธิ์ (รูปที่ 4.5 (ข)) ในขณะที่มีธาตุองค์ประกอบอยู่ 3 ธาตุคือ Bi, Te และ C (คาร์บอน) สามารถสังเกตได้ทั้งหมดในตัวอย่างบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ($\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$) 1% 3% และ 5% (รูปที่ 4.5 (ข) - (ง)) คาร์บอนอาจมาจากการเติมวัสดุรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (rGO) ลงไป และส่วนข้างหลังเป็นอนุพันธ์ของคาร์บอน [3,9,10] ดังที่เห็นได้จากการทำแผนที่ EDS อัตราส่วนเปอร์เซ็นต์ (%) ขององค์ประกอบของ Te ลดลงพร้อมกับการเติมรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (rGO) ที่เพิ่มขึ้นในแต่ขณะเดียวกันองค์ประกอบของ Bi เพิ่มขึ้นตามการเติมรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (rGO) นั่นอาจเป็นเพราะความจริงที่ว่าอัตราส่วนเปอร์เซ็นต์ (%) ของคาร์บอนอะตอมอาจมีการผิดพลาดเนื่องจากโมเลกุลที่ไม่บริสุทธิ์เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) หรือ คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ในอากาศที่ดูดซับบน บิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ($\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$) เพื่อส่งผลต่ออัตราส่วนเปอร์เซ็นต์ (%) ของ Bi อะตอม สังเกตว่า แม้ว่าปริมาณรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (rGO) (1, 3 และ 5 wt%) ที่เติมเข้าไปของการคอมโพสิต บิสมัทเทลลูไรด์กับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ($\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$) จะเพิ่มขึ้น แต่อัตราส่วนเปอร์เซ็นต์ (%) ของอะตอมคาร์บอนไม่เพิ่มขึ้นตาม เนื่องจากรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (rGO) ส่งผลให้อัตราส่วนเปอร์เซ็นต์ (%) ของแต่ละองค์ประกอบ, Bi, Te และ C อะตอมมีความแม่นยำไม่มากนักกับแนวโน้มการเติมรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (rGO) นอกจากนี้การทำแผนภาพกราฟด้วย EDS ยังระบุว่าองค์ประกอบทั้งหมดกระจายตัวได้ดีและรวมอยู่บนพื้นผิวของอนุภาคของตัวอย่างทั้งหมด (ดูข้อมูลในรูปที่ 4.5 (ข) - (ง)) ผลลัพธ์

เหล่านี้แสดงให้เห็นว่าองค์ประกอบทั้งหมดของตัวอย่างคอมโพสิตมีอยู่และรวมเข้าด้วยกันได้อย่างดีในอินเทอร์เฟซขอบเขตเกรนของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (rGO) กับบิสมัทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) หลังจากใช้วิธีการบววนการ ultra-sonication



รูปที่ 4.4 ภาพ SEM และภาพกำลังขยายกำลังสูงของ (ก) ผงบิสมัทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) และ (ข) - (ง) ผงบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (Bi_2Te_3 + rGO) 1%, 3% และ 5% ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



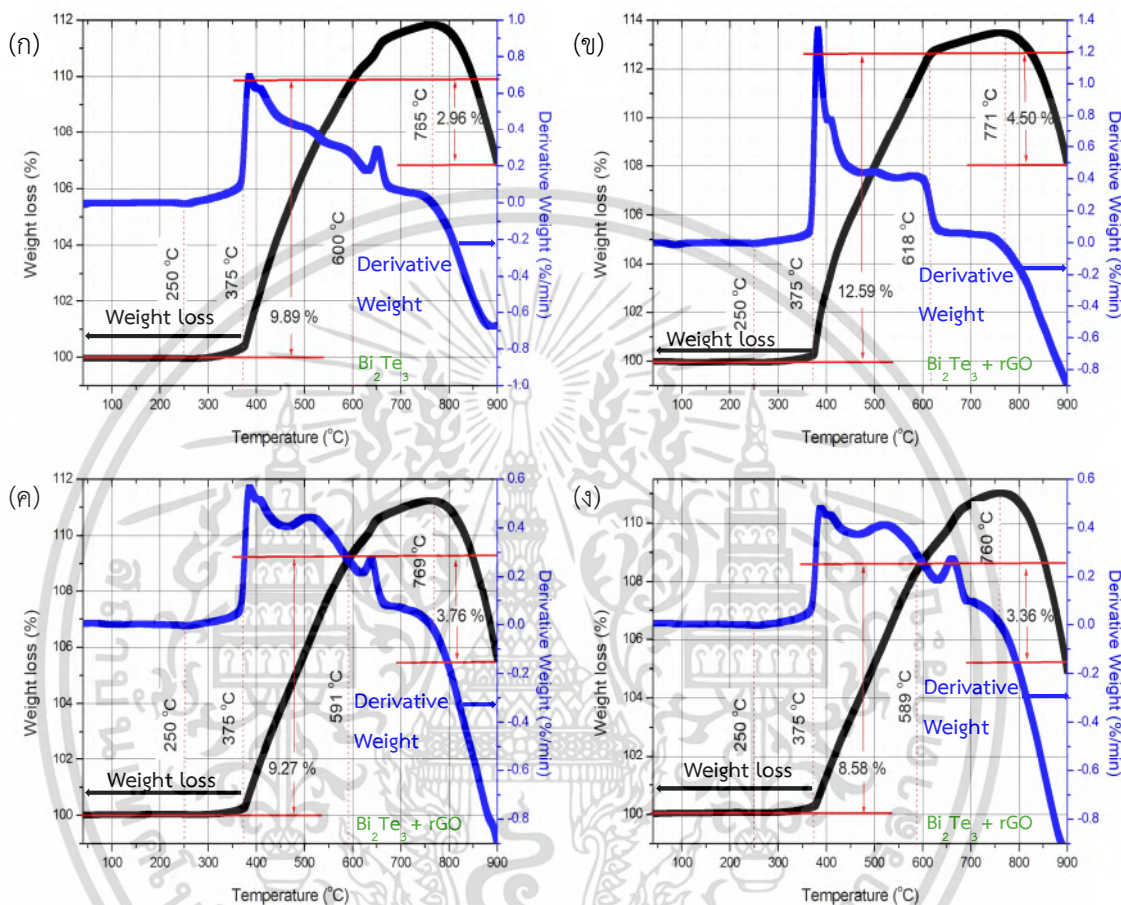
รูปที่ 4.5 EDS spectra และแสดงแผนผังภาพสำหรับ Bi และ Te ของ (ก) Bi_2Te_3 และ Bi, Te และ C สำหรับตัวอย่างประกอบของ (ข) $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ 1%, (ค) $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ 3% และ (ง) $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ 5%

4.5 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของผงบิสมีทเทลลูไรด์บริสุทธิ์และผงบิสมีทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์

รูปที่ 4.6 (ก) – (ง) แสดงการวิเคราะห์ทางอุณหภูมิจาก (TGA) การลดน้ำหนักและน้ำหนักก่อนขึ้นของ บิสมีทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) ที่บริสุทธิ์และบิสมีทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ($\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$) 1%, 3% และ 5% เพื่อศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนของตัวอย่าง TGA ที่สังเกตได้ในช่วง อุณหภูมิ ~ 375 ถึง 600 °C ของบิสมีทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) ที่บริสุทธิ์และบิสมีทเทลลูไรด์ที่ผสมกับ รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ($\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$) 1%, 3% และ 5% พบว่าสัญญาณน้ำหนักก่อนขึ้นเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องโดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญในเปอร์เซ็นต์การลดน้ำหนัก สิ่งนี้อาจทำให้ได้กล่าวว่าการกระจายตัวของฟิลเลอร์รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (rGO) ในเมทริกซ์บิสมีทเทลลูไรด์ Bi_2Te_3 ยังไม่ เข้ากันและยังไม่เป็นเนื้อเดียวกันมากนัก ยิ่งไปกว่านั้นที่อุณหภูมิ 375 และ 376 °C ตามจุดสูงสุดของ น้ำหนักก่อนขึ้นที่แสดงการเริ่มต้นของการเกิดออกซิเดชันเกิดขึ้นโดยกระบวนการคายความร้อนโดยมี จุดสิ้นสุดสูงสุดที่ประมาณ 600 °C จากผลการทดลองของเรา พบว่าการลดน้ำหนักที่เหลือบิสมีทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) ที่บริสุทธิ์และบิสมีทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ($\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$) 1%, 3% และ 5% ตัวอย่างจาก ~ 375 ถึง 600 °C เท่ากับ 9.89, 12.59, 9.27 และ 8.58% ตามลำดับ ตามรูปที่ 4.6 (ก) - (ง) ที่อุณหภูมิมากกว่า 600 °C การลดน้ำหนักภายใต้ทุกสภาวะจะเพิ่มขึ้นเล็กน้อย โดยมีมวลที่เหลืออยู่ 2.96, 4.50, 3.76 และ 3.36% สำหรับบิสมีทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) ที่บริสุทธิ์และ บิสมีทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ($\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$) 1%, 3% และ 5% ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เนื่องจากออกซิเจนโดยรอบเป็นผลมาจากการระเหยของน้ำที่ดูดซึมและออกซิเจนที่เหลือที่มีกลุ่มในตัวอย่างประกอบบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ($\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$) ซึ่งเป็นไปตามรายงาน Music et al. [39].



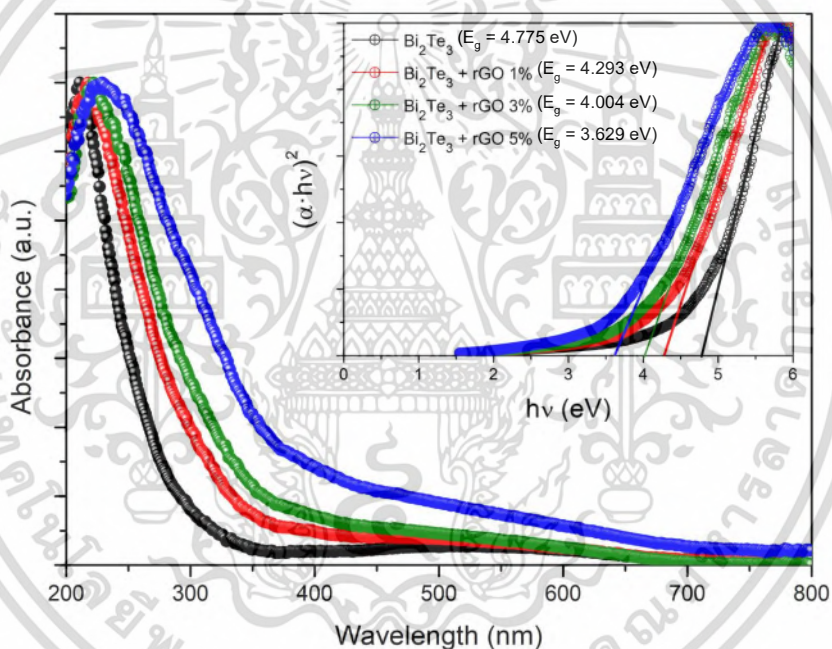
รูปที่ 4.6 แสดงเส้นโค้งของ TGA (การลดน้ำหนัก (Weight loss) และน้ำหนักอนุพันธ์ (Derivative Weight) ของ (ก) Bi_2Te_3 และ (ข) - (ง) $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ 1%, 3% และ 5% ตามลำดับ

4.6 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-vis ของผงบิสมัทเทลลูไรด์บริสุทธิ์และผงบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์

สเปกตรัม UV-vis ของบิสมัทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) ที่บริสุทธิ์และบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ($\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$) 1%, 3% และ 5% แสดงในรูปที่ 4.7 ผลการศึกษาแสดงให้เห็นถึงค่าสูงสุดในการดูดกลืนในวงกว้างสำหรับตัวอย่างบิสมัทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) ที่บริสุทธิ์ ซึ่งเห็นได้ชัดเจนในช่วงประมาณ 210 นาโนเมตร และการเปลี่ยนจาก red shift ไปสู่ความยาวคลื่นที่สูงขึ้นที่ 216, 227 และ 235 นาโนเมตร สำหรับตัวอย่างบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ($\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$) 1%, 3% และ 5% ตามลำดับ ผลกระทบนี้เป็นผลมาจากการถ่ายโอนอิเล็กตรอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เนื่องจากการมีปฏิสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างบิสเมทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) และออกซิเจนที่มีหมู่ฟังก์ชันของแผ่นนาโนรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (rGO) [34] โดยช่องว่างของแถบพลังงาน (E_g) ได้มาจากการปรับข้อมูลการดูดกลืนให้เหมาะสมกับสมการการเปลี่ยนแปลงโดยตรง [40] โดยที่ E_g คือช่องว่างพลังงาน h คือค่าคงที่ของพลังค์ ν คือความถี่ของโฟตอนตกกระทบ k เป็นค่าคงที่และ α ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน จากรูปที่ 4.7 ค่า E_g ของแต่ละตัวอย่างถูกกำหนดโดยการประมาณค่าความชันเป็นค่าศูนย์ของค่า E_g ของตัวอย่างบิสเมทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) เท่ากับ 4.775 eV และบิสเมทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ($\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$) 1%, 3% และ 5% พบว่าเท่ากับ 4.293, 4.004 และ 3.629 eV ตามลำดับ ค่า E_g ลดลงอย่างต่อเนื่องตามความเข้มข้นของ rGO ที่เพิ่มขึ้นซึ่งเกิดจากปรากฏการณ์ red shift ในสเปกตรัมการดูดกลืนรังสี UV สิ่งนี้เป็นไปตามข้อตกลงกับ Yin et al [40]



รูปที่ 4.7 สเปกตรัม UV – vis พร้อมแสดงการพล็อตช่องว่างของแถบพลังงานโดยตรงเทียบกับผงบิสเมทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) ที่บริสุทธิ์และบิสเมทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ($\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$) 1%, 3% และ 5%

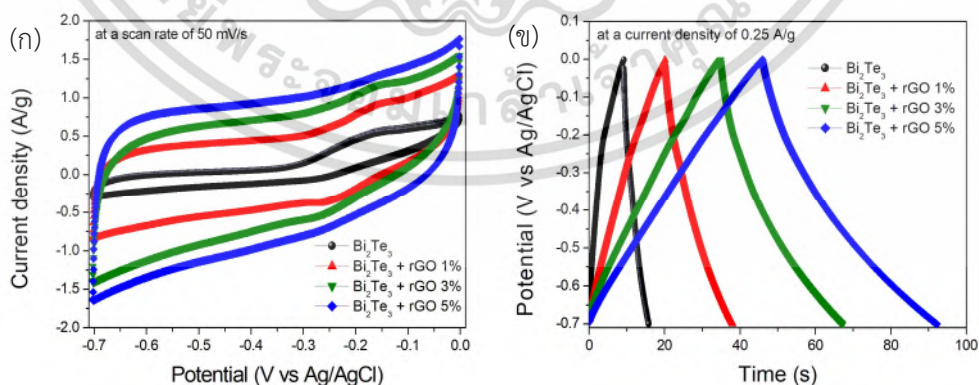
4.7 ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของผงบิสเมทเทลลูไรด์บริสุทธิ์และผงบิสเมทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์

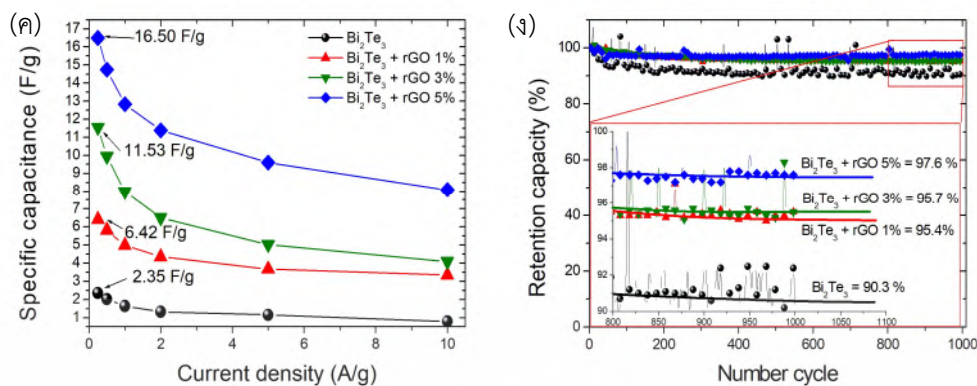
จากรูปที่ 4.8 (ก) แสดงเส้นโค้งเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (CV) ของขั้วไฟฟ้าทั้งหมดที่อัตราการสแกน 50 mVs^{-1} และวัดความต่างศักย์ในช่วง -0.7 V ถึง 0 V ซึ่งผลการทดลองพบว่าขั้วไฟฟ้าบิสเมท

เทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) ที่บริสุทธิ์แสดงพฤติกรรมการเก็บประจุที่ไม่ดี แต่ในขณะเดียวกันยังพบว่าบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ($\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$) 1%, 3% และ 5% มีปฏิกิริยาย้อนกลับคือมีการแสดงถึงพฤติกรรมการเป็นตัวเก็บประจุได้อย่างชัดเจน โดยพื้นที่ของเส้นโค้ง CV จะเพิ่มขึ้นตามเปอร์เซ็นต์ในการเติมรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (rGO) ซึ่งการแสดงพฤติกรรมแบบนี้เกิดจากกลไกการเก็บประจุของตัวเก็บประจุไฟฟ้าสองชั้น (EDLCs) นอกจากนี้รูปที่ 4.8 (ข) แสดงเส้นโค้งเทคนิคกลวงนอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ (GCD) ของขั้วไฟฟ้าทั้งหมดภายในความต่างศักย์ในช่วง -0.7 V ถึง 0 V ที่อัตราการสแกน 0.25 A/g ส่วนของเส้นโค้งแสดงให้เห็นถึงรูปร่างของการสมมาตรซึ่งแสดงถึงพฤติกรรมชนิดอิเล็กทริกดับเบิลเลเยอร์คาปาซิเตอร์ (EDLC) ที่มีลักษณะเฉพาะอย่างชัดเจน [41,42] ค่าความจุประจุไฟฟ้าเฉพาะที่คำนวณได้ (C_s) ของขั้วไฟฟ้าทั้งหมดถูกกำหนดจากเส้นโค้งการปลดปล่อย (discharge curves) โดยใช้สมการต่อไปนี้

$$C_s = I \frac{\Delta t}{\Delta V} \quad (4.1)$$

โดยที่ I เป็นกระแสคงที่ (A/g), Δt คือเวลาปลดปล่อย, ΔV คือความต่างศักย์ (V) รูปที่ 4.8 (ค) แสดงให้เห็นว่าค่า C_s ของขั้วไฟฟ้าบิสมัทเทลลูไรด์ โดยอยู่ที่ 2.35 F/g ในขณะเดียวกันขั้วไฟฟ้าบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 5 % มีค่า C_s เพิ่มขึ้นมาเป็น 16.50 F/g ซึ่งในความเป็นจริงค่า C_s ที่เพิ่มขึ้นอย่างมีประสิทธิภาพเกิดจากการโยกย้ายของไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) ผ่านโครงสร้างที่มีรูพรุนและออกซิเจน (O_2) ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่พื้นผิวของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (rGO) [42,43] นอกจากนี้ความสามารถในการกักเก็บหลังจากรอบการปล่อยประจุ 1,000 ครั้งที่มีความหนาแน่นกระแส 1 A/g จะแสดงในรูปที่ 4.8 (ง) แสดงให้เห็นว่าการที่ผสมบิสมัทเทลลูไรด์กับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์นั้นจะช่วยเพิ่มคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของวัสดุ





รูปที่ 4.8 (ก) เส้นโค้ง CV ที่อัตราการสแกน 50 mVs^{-1} , (ข) เส้นโค้ง GCD ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25 A/g (ค) ค่าการเก็บประจุเฉพาะที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆที่คำนวณโดยการทดสอบ GCD และ (ง) ความสามารถในการกักเก็บโดยใช้รอบการคายประจุ 1,000 ครั้ง ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g สำหรับผงบิสมัทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) ที่บริสุทธิ์และบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับบริดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ($\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$) 1%, 3% และ 5% ในอิเล็กโทรไลต์ 6 M KOH

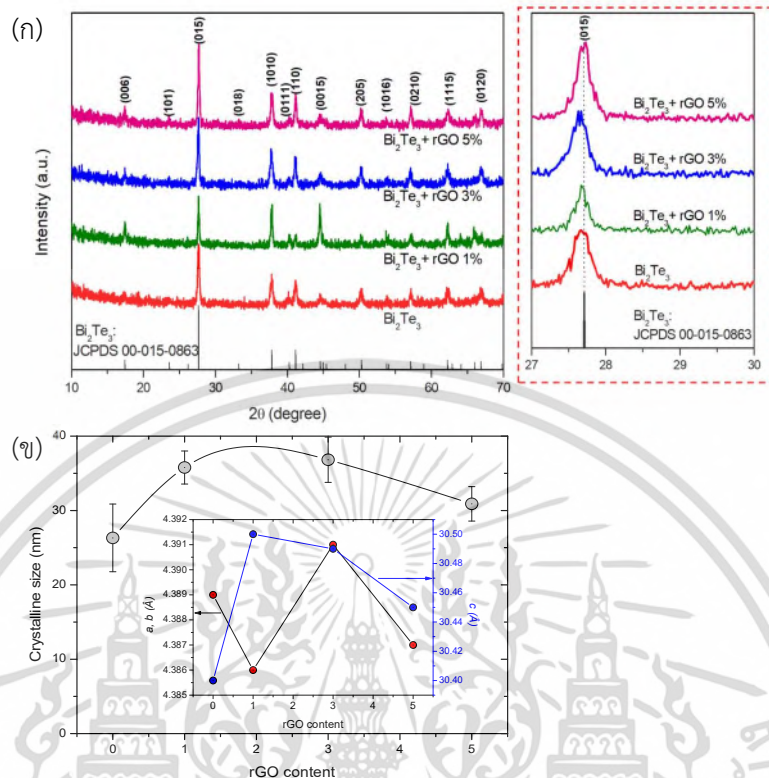
4.8 ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของผงบิสมัทเทลลูไรด์บริสุทธิ์และผงบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับบริดิวซ์กราฟีนออกไซด์

ตัวอย่างบิสมัทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) ที่บริสุทธิ์และบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับบริดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ($\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$) 1%, 3% และ 5% ถูกขึ้นรูปโดยการอัดเม็ดและมีการวัดด้วยเทคนิคต่างๆดังต่อไปนี้

4.8.1 ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของบริดิวซ์กราฟีนออกไซด์ บิสมัทเทลลูไรด์บริสุทธิ์และบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับบริดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่อัดเม็ดขึ้นรูป

ผล XRD จากการขยายระนาบ (015) ในช่วง 27-30 องศา ของบิสมัทเทลลูไรด์และบิสมัทเทลลูไรด์ผสมบริดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1%, 3% และ 5% ดังแสดงในรูปที่ 4.9 (ก) ผลแสดงถึงพีคการเลี้ยวเบนรูปแบบ XRD ของตัวอย่างพบว่า โครงสร้างของบิสมัทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) เป็นโครงสร้างรูปสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูน (Rhombohedral) ดังแสดงในรูปที่ 4.3 (ก) พารามิเตอร์แลตทิซ (a, b, c) และปริมาตรเซลล์ (V) ของตัวอย่างบิสมัทเทลลูไรด์และบิสมัทเทลลูไรด์ผสมบริดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1%, 3% และ 5% ที่ผ่านการอัดขึ้นรูป แสดงในรูปที่ 4.9 (ข) จะเห็นได้ว่าพารามิเตอร์แลตทิซ (a, b, c) มีค่าลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับพารามิเตอร์ของตัวอย่างที่เป็นชนิดผงและขนาดผลึกเฉลี่ย (D) ลดลงในตัวอย่างที่เป็นผง โดยอยู่ที่ 26.316 ± 4.552 แต่ในขณะที่เดียวกันตัวอย่างบิสมัทเทลลูไรด์และบิสมัทเทลลูไรด์ผสมบริดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1%, 3% และ 5% ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปจะอยู่ที่ 35.776 ± 2.221 , 36.825 ± 3.049 และ 30.892 ± 2.313 นาโนเมตร ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



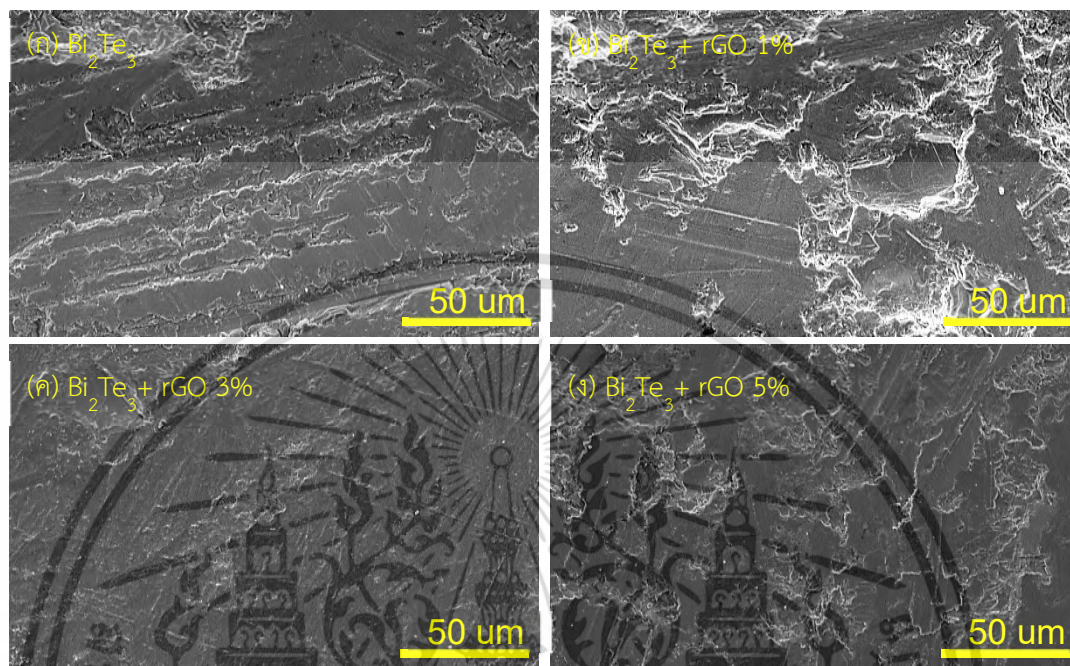
รูปที่ 4.9 (ก) รูปแบบ XRD ของตัวอย่างบิสมีทเทลลูไรด์และบิสมีทเทลลูไรด์ผสมรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1% , 3% และ 5% ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปแสดงการขยายของระนาบ (015) ใน 2 ช่วง 27–30 องศา และ (ข) ขนาดผลึกและแสดงค่าพารามิเตอร์แลตทิซ (a, b, c)

4.8.2 ผลการศึกษาโครงสร้างลักษณะสัณฐานวิทยาและการวิเคราะห์ธาตุของบิสมีทเทลลูไรด์บริสุทธิ์และบิสมีทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่อัดเม็ดขึ้นรูป

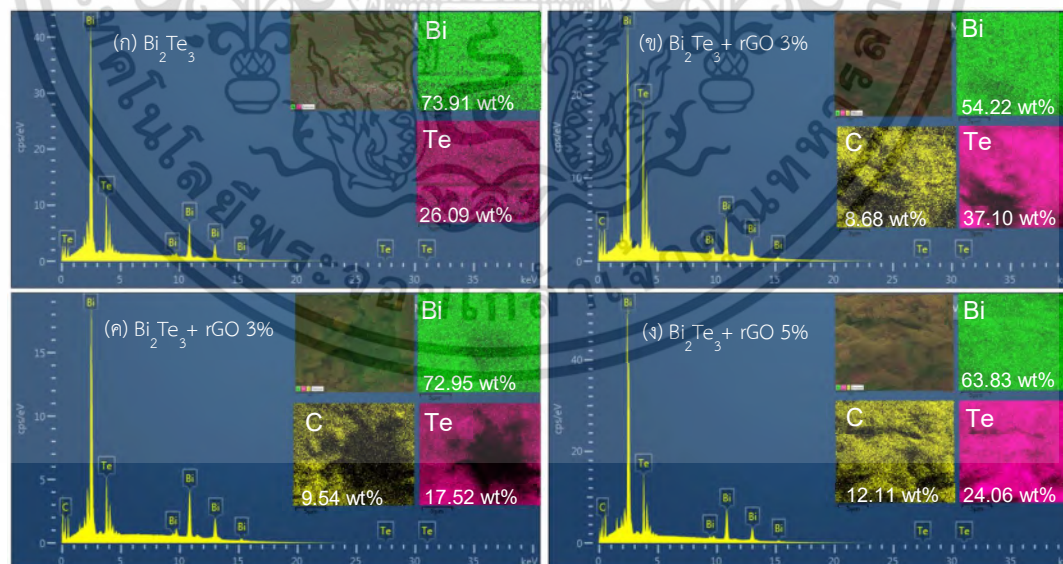
ภาพ SEM ของตัวอย่างบิสมีทเทลลูไรด์บริสุทธิ์และบิสมีทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1%, 3% และ 5% ที่อัดเม็ดขึ้นรูป เผยให้เห็นถึงลักษณะสัณฐานของพื้นผิวหลังการขัด ดังแสดงในรูปที่ 4.10 (ก) – (ง) จะเห็นได้ชัดเจนถึงความสม่ำเสมอสูงของตัวอย่างที่อัดเม็ดขึ้นรูปทั้งหมดส่งผลให้มีโครงสร้างจุลภาคที่มีความหนาแน่นสูงในภาพ SEM พบว่าค่าความหนาแน่นของบิสมีทเทลลูไรด์บริสุทธิ์ที่อัดขึ้นรูปมีค่าประมาณ 98% อย่างไรก็ตามตัวอย่างบิสมีทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่อัดขึ้นรูปพบว่าค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ลดลงเล็กน้อยที่ 98% –96% เนื่องจากมีการผสมของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์เพิ่มขึ้น นอกจากนี้สเปกตรัม EDS และภาพที่ถ่ายแสดงธาตุของบิสมีทเทลลูไรด์บริสุทธิ์และบิสมีทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1%, 3% และ 5% ที่อัดเม็ดขึ้นรูปในรูปที่ 4.11 (ก) - (ง) ยืนยันการมีอยู่ของอะตอม Bi และ Te ในตัวอย่างบิสมีทเทลลูไรด์บริสุทธิ์ที่อัดขึ้นรูปในขณะที่พบ Bi, Te และ C บนพื้นผิวของตัวอย่างบิสมีทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1%, 3% และ 5% ที่อัดเม็ดขึ้นรูป นอกจากนี้ C ยังปรากฏบนพื้นผิวของตัวอย่างคอมบิสมีทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1%, 3% และ 5% ที่อัดเม็ดขึ้นรูป ผลลัพธ์เหล่านี้ยืนยันการกระจาย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตัวของสารที่เป็นเนื้อเดียวกันขององค์ประกอบทั้งหมดโดยไม่มีการสลายตัวหรือการเปลี่ยนรูปไปยังขั้นตอนอื่นๆในระหว่างการอัดเผาขึ้นรูปที่ 450 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



รูปที่ 4.10 ภาพ SEM ของ (ก) เม็ด Bi_2Te_3 ที่บริสุทธิ์ (ข) เม็ด $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ 1% (ค) เม็ด $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ 3% และ (ง) เม็ด $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ 5%



รูปที่ 4.11 ภาพ EDS spectra และการแสดงแผนผังภาพสำหรับ Bi และ Te , C ของเม็ด (ก) Bi_2Te_3 (ข) $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ 1%, (ค) $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ 3% และ (ง) $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ 5%

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.8.3 ผลการศึกษาความสัมพันธ์อุณหภูมิกับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของบิสมาทเทลลูไรด์บริสุทธิ์และบิสมาทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่อัตราส่วนขึ้นรูป

รูปที่ 4.12 (ก) แสดงความสัมพันธ์อุณหภูมิกับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ของบิสมาทเทลลูไรด์บริสุทธิ์และบิสมาทเทลลูไรด์ที่ผสมรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1%, 3% และ 5% ในช่วงอุณหภูมิ 300 K – 370 K ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ของตัวอย่างบิสมาทเทลลูไรด์ที่วัดออกมานั้นแสดงค่าเป็นผลบวก ซึ่งระบุได้ว่าเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดพี เนื่องจากแสดงบทบาทความเป็นโฮล (Hole) โดยค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของตัวอย่างบิสมาทเทลลูไรด์มีค่าลดลงจาก 50 เป็น 25 $\mu\text{V} / \text{K}$ เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิจาก 300 K เป็น 370 K ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของตัวอย่างบิสมาทเทลลูไรด์มีค่าน้อยกว่าผลึกเดี่ยวของบิสมาทเทลลูไรด์ของ Jeon et al. ที่มีการรายงานก่อนหน้านี้ [44] ในทำนองเดียวกันการลดลงของอุณหภูมิค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของการเผตัวอย่างบิสมาทเทลลูไรด์จะเพิ่มขึ้น

ตัวอย่างบิสมาทเทลลูไรด์ที่ผสมรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1%, 3% และ 5% แสดงให้เห็นถึงค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเป็นลบ ซึ่งแสดงว่าเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดเอ็นและประจุไฟฟ้าถูกขนส่งโดยอิเล็กตรอน ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของตัวอย่างบิสมาทเทลลูไรด์ที่ผสมรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์มีค่าคงที่ตลอดช่วงอุณหภูมิที่ทำการทดสอบ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคบิสมาทเทลลูไรด์บริสุทธิ์แสดงค่าเป็นชนิดพี ในขณะที่ตัวอย่างบิสมาทเทลลูไรด์ที่ผสมรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดเอ็น ผลลัพธ์นี้เกิดจากผลกระทบของคอมโพสิตรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ในโครงสร้างของวัสดุ เนื่องจากเป็นตัวพาประจุไฟฟ้า ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของตัวอย่างบิสมาทเทลลูไรด์ที่ผสมรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1%, 3% และ 5% พบว่ามีค่าเท่ากับ 78, 58, และ 50 ตามลำดับ จากที่ทำการทดสอบทำให้เห็นว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสัมบูรณ์ของตัวอย่างบิสมาทเทลลูไรด์ที่ผสมรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์มีค่ามากกว่าบิสมาทเทลลูไรด์บริสุทธิ์และค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าลดลงเมื่อมีรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์เพิ่มขึ้น ค่าสัมบูรณ์ของสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารกึ่งตัวนำ [3,12] สามารถอธิบายได้ด้วยสมการ (4.2)

$$S = \frac{8\pi^2 k^2 T}{3qh^2} m^* \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3}, \quad (4.2)$$

โดยที่ q , k , T , h , m^* และ n เป็นประจุของพาหะคือมวลประสิทธิผลของ Boltzmann (DOS) และความเข้มข้นของพาหะตามลำดับ ยิ่งไปกว่านั้นค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของบิสมาทเทลลูไรด์บริสุทธิ์มีค่าลดลงแม้ในอุณหภูมิสูง อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ความเข้มข้นของพาหะเพิ่มขึ้นโดยการนำภายใน ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่เป็นบวก ตัวอย่างบิสมาทเทลลูไรด์บริสุทธิ์ยืนยันว่าการขนส่งประจุไฟฟ้าถูกควบคุมโดยโฮล (Hole) นอกจากนี้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของตัวอย่างบิสมาทเทลลูไรด์ที่ผสมรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ทั้งหมดมีค่าคงที่ในช่วงอุณหภูมิที่ทดสอบ สิ่งนี้เกิดขึ้นเนื่องจากจำนวนตัวพาประจุอิเล็กตรอนไม่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ อย่างไรก็ตามค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเชิงลบของตัวอย่างบิสมาทเทลลูไรด์ที่ผสมรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ยืนยันว่ามีตัวพาอิเล็กตรอนสำหรับการขนส่งทางไฟฟ้า ผลลัพธ์เหล่านี้แสดง

ให้เห็นว่ารีดิวซ์กราฟีนออกไซด์มีบทบาทสำคัญ สัมประสิทธิ์ซีเบคสัมบูรณ์ของกลุ่มตัวอย่างบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1% และ 3% มีขนาดใหญ่กว่าตัวอย่างบิสมัทเทลลูไรด์สิ่งนี้ยืนยันว่ารีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ช่วยเพิ่มค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของบิสมัทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) โดยประมาณเป็นสองเท่า ตัวอย่างบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ($\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$) 1%, 3% และ 5% แสดงให้เห็นถึงค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่ลดลงพร้อมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่เพิ่มขึ้น ผลลัพธ์นี้เกิดจากความเข้มข้นของตัวพาที่เพิ่มขึ้นซึ่งเป็นผลมาจากเติมรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (rGO) ที่มากขึ้น

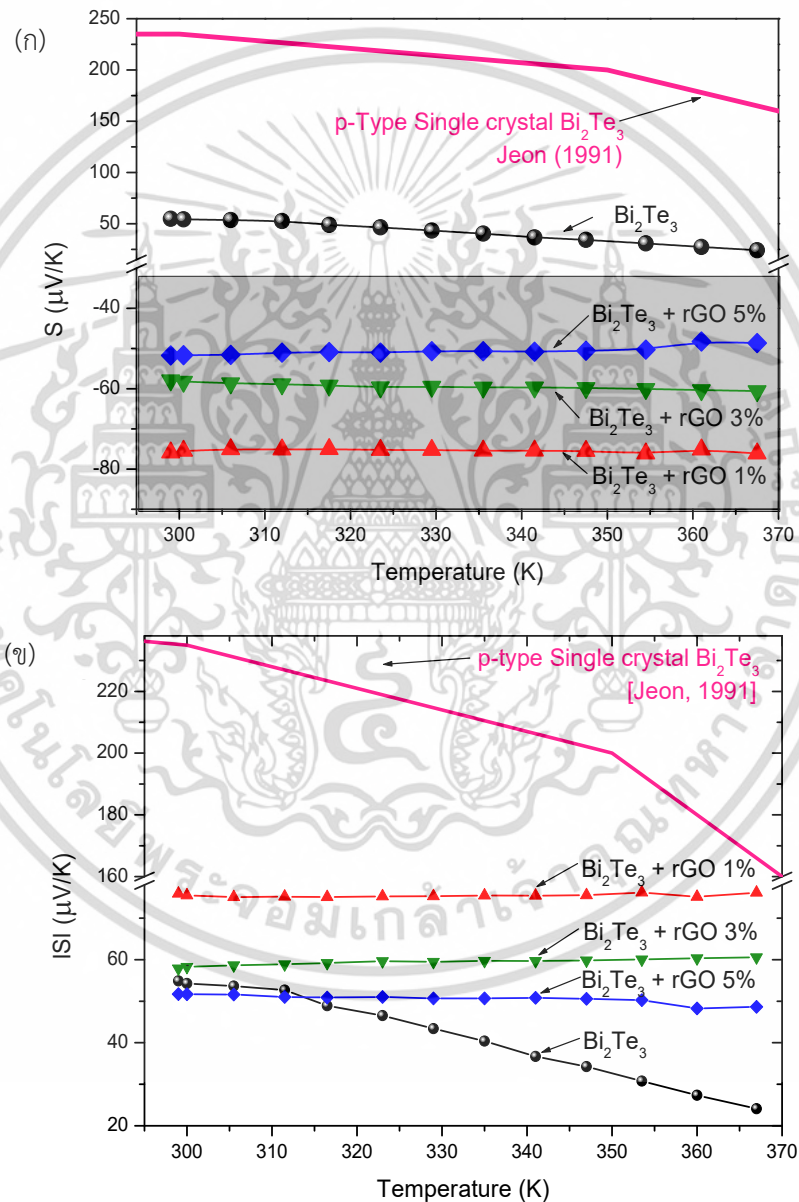
สำหรับวัสดุกึ่งตัวนำพลังงานกระตุ้นเพื่อผลิตพาหะอิสระสำหรับการขนส่งทางไฟฟ้าแสดงโดยสมการ (4.3) [45]

$$S = \pm \frac{k_B}{e} \left(-\frac{E_s}{k_B T} + B_s \right), \quad (4.3)$$

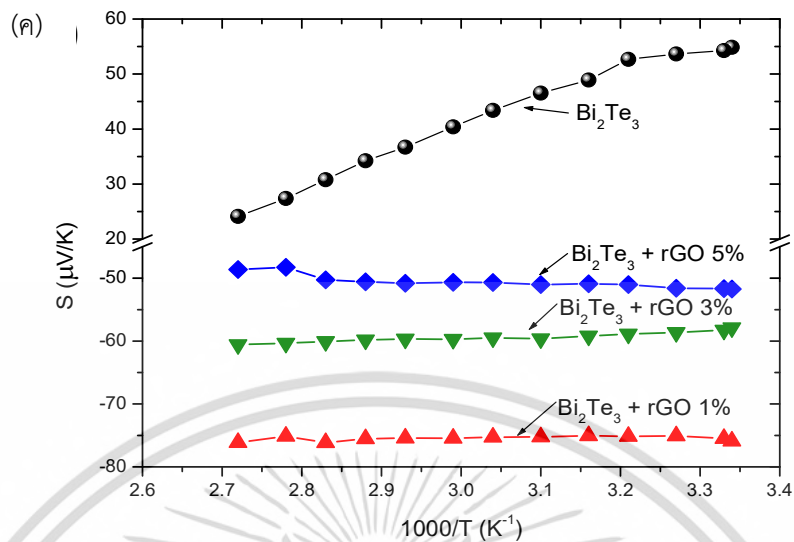
โดยที่ $\pm$ คือตัวนำชนิดพี ชนิดเอ็นและ E_s คือพลังงานกระตุ้นสำหรับการผลิตตัวพาแบบอิสระและ B_s เป็นค่าคงที่ e คือประจุไฟฟ้า และ k/e มีค่าคงที่ $86.17 \mu\text{V} / \text{K}$ ค่า E_s ได้มาจากการพล็อต S เทียบกับ $(1000 / T)$ ความชันของเส้นผลลัพธ์คือค่า E_s รูปที่ 4.12 (ข) แสดงการพึ่งพาอุณหภูมิของค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของบิสมัทเทลลูไรด์บริสุทธิ์และบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1%, 3% และ 5% กับ $1 / T$ ผลลัพธ์จะแสดงค่า E_s เป็นความชันของพล็อตบิสมัทเทลลูไรด์บริสุทธิ์มีขนาดใหญ่กว่าตัวอย่างบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1%, 3% และ 5% สิ่งนี้แสดงให้เห็นว่าตัวอย่างบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ มีพลังงานกระตุ้นที่ต่ำกว่าสำหรับการผลิตพาหะอิสระ รูปที่ 4.12 (ค) แสดงการพึ่งพาอุณหภูมิของค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค สำหรับตัวอย่างบิสมัทเทลลูไรด์บริสุทธิ์และบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1%, 3% และ 5% ที่มีอุณหภูมิผกผัน

นอกจากนั้นเครื่องหมายที่เปลี่ยนไปของค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจากบวกสำหรับตัวอย่างบิสมัทเทลลูไรด์บริสุทธิ์ ในขณะที่เดียวกันเมื่อมีการเพิ่มขึ้นของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคได้แสดงผลเป็นลบเนื่องมาจากความเข้มข้นของอิเล็กตรอนในโครงสร้าง รูปที่ 4.13 แสดงแผนผังของการจัดตำแหน่งแถบของบิสมัทเทลลูไรด์และรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่สนับสนุนข้อสังเกตข้างต้น การออกจากตัวพาประจุอิเล็กตรอนสามารถอธิบายได้จากแบบจำลองของการจัดแนวแถบระหว่างบิสมัทเทลลูไรด์และรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ตาม Nam et al [3] และ Rahman et al. [9] วิธีนี้สามารถอธิบายได้ผ่านความสัมพันธ์ระหว่างสัมพรรคภาพอิเล็กตรอน (EA) โดยที่สัมพรรคภาพอิเล็กตรอนคือ พลังงานที่อะตอมในสถานะแก๊สคายออกเมื่ออะตอมได้รับอิเล็กตรอน 1 อิเล็กตรอน ซึ่งสัมพรรคภาพอิเล็กตรอน (EA) ของ Bi_2Te_3 และฟังก์ชันการทำงาน (WF) ของ rGO ซึ่งแสดงเป็น W_{rGO} ค่า EA ของบิสมัทเทลลูไรด์ อยู่ที่ $\sim 4.2 \text{ eV}$ [46] ซึ่งเหลืออยู่เหนือระดับแถบการนำไฟฟ้าของบิสมัทเทลลูไรด์ WF ของ

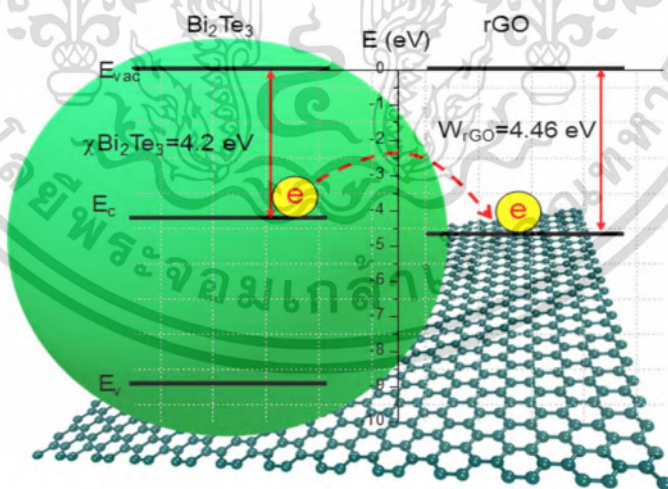
รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์อยู่ที่ ~ 4.46 eV ซึ่งเหลืออยู่เหนือระดับ Fermi ของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ นอกจากนี้ EA ของ Bi_2Te_3 ยังสูงกว่า WF ของ rGO ดังแสดงในรูปที่ 4.13 ผลลัพธ์นี้จะอธิบายว่า อิเล็กตรอนในแถบการนำของบิสมัทเทลลูไรด์ถูกถ่ายโอนไปยังรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่ส่วนต่อประสาน ซึ่งเป็นส่วนของตัวพาประจุอิเล็กตรอนในการคอมโพสิตบิสมัทเทลลูไรด์และรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ทำให้เกิดผลของการอินเทอร์เฟซขอบเขตเกรนเนื่องจากการรวม rGO กับ Bi_2Te_3 [3,9]



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



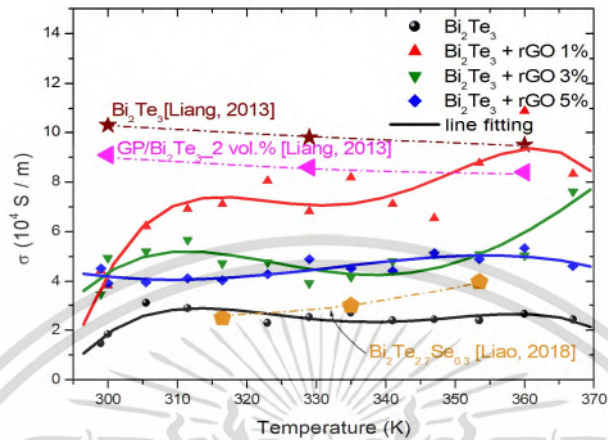
รูปที่ 4.12 (ก) ความสัมพันธ์อุณหภูมิของค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของ Bi_2Te_3 ที่บริสุทธิ์ (ชนิดพี) และ $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ 1%, 3% และ 5% (ชนิดเอ็น) ตัวอย่างและผลึกเดี่ยว Bi_2Te_3 (ชนิดพี) ตามที่รายงานโดย Jeon et al. [44] และ (ข) สัมประสิทธิ์ซีเบค $|S|$ ของบิสมัทเทลลูไรด์บริสุทธิ์และบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับปริดิซกราฟีนออกไซด์ 1%, 3% และ 5% และ (ค) ความสัมพันธ์อุณหภูมิของค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของ Bi_2Te_3 ที่บริสุทธิ์ และ $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ 1%, 3% และ 5% ที่มีอุณหภูมิผกผัน



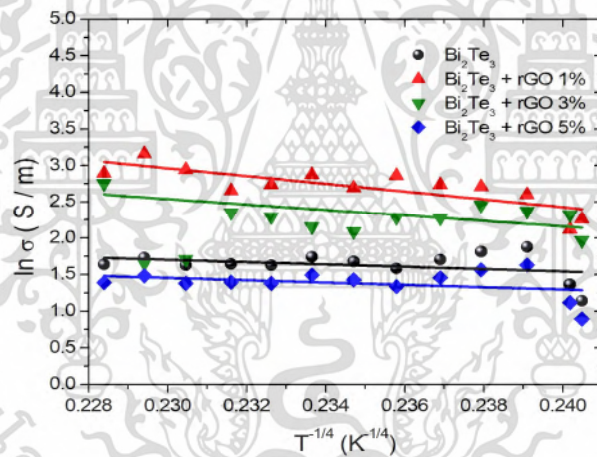
รูปที่ 4.13 แผนภาพแสดงการจัดแนวแถบของ Bi_2Te_3 และ 2D rGO สำหรับการขนส่งตัวพาประจุอิเล็กตรอนในคอมโพสิต $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ ตามผลของอินเทอร์เฟซขอบเขตเกรนสำหรับ rGO ที่รวมกับ Bi_2Te_3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.8.4 ผลการศึกษาความสัมพันธ์อุณหภูมิของค่าสัมประสิทธิ์การนำไฟฟ้าของบิสมัทเทลลูไรด์ บริสุทธิ์และบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับบริดิวซ์กราฟีนออกไซด์



(ก)



(ข)

รูปที่ 4.14 (ก) ค่าสัมประสิทธิ์การนำไฟฟ้า (σ) และ (ข) แสดงการนำไฟฟ้าของบิสมัทเทลลูไรด์บริสุทธิ์และบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับบริดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1%, 3% และ 5%

รูปที่ 4.14 (ก) แสดงการนำไฟฟ้า (σ) เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิของตัวอย่างบิสมัทเทลลูไรด์บริสุทธิ์และบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับบริดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1%, 3% และ 5% โดยที่ค่าการนำไฟฟ้า (σ) ของบิสมัทเทลลูไรด์บริสุทธิ์อยู่ประมาณ 2×10^4 S/m ผลลัพธ์นี้ตรงกับค่าการนำไฟฟ้าของ $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ ที่รายงานก่อนหน้านี้โดย Liao et al [47]. นอกจากนี้ค่าการนำไฟฟ้าของตัวอย่างบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับบริดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1%, 3% และ 5% อยู่ที่ประมาณ $4-9 \times 10^4$ S/m $4-7 \times 10^4$ S/m และ $4-5 \times 10^4$ S/m ตามลำดับ การนำไฟฟ้าของตัวอย่างบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับ

รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1%, 3% และ 5% สูงกว่าตัวอย่างบิสมัทเทลลูไรด์ที่เผา ตัวอย่างบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1% แสดงค่าการนำไฟฟ้าสูงสุด ซึ่งการทดลองนี้ใกล้เคียงกับที่รายงานโดย Liang et al [10] ที่อุณหภูมิสูง (360 K) ค่าการนำไฟฟ้างกล่าวแสดงให้เห็นว่าการที่มีรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์มาผสมกับบิสมัทเทลลูไรด์จะช่วยเพิ่มการนำไฟฟ้า ในตัวอย่างบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ การนำอิเล็กตรอนของกลุ่มบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1%, 3% และ 5% ถูกล้อมรอบไปด้วยพาหะประจุอิเล็กตรอนซึ่งสอดคล้องกับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ที่เป็นลบดังแสดงในรูปที่ 4.12 ยิ่งไปกว่านั้นรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์มีส่วนทำให้ตัวพาประจุอิเล็กตรอน สำหรับบิสมัทเทลลูไรด์ตามแผนผังของการจัดตำแหน่งแถบที่แสดงในรูปที่ 4.13

รูปที่ 4.14 (ข) แสดงลอการิทึมของการนำไฟฟ้า ($\ln \sigma$) ของตัวอย่างบิสมัทเทลลูไรด์บริสุทธิ์และบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์เป็นฟังก์ชัน $T^{-1/4}$ ความชันเชิงเส้นของ $\ln \sigma$ เทียบกับ $T^{-1/4}$ บ่งบอกถึงการถ่ายเทประจุระหว่างตัวอย่างบิสมัทเทลลูไรด์บริสุทธิ์และบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ในแบบจำลองการกระโดดช่วงตัวแปร 3 มิติตามสมการของ Mott's ตัวนำไฟฟ้าแสดงในสมการของ Mott's โดย

$$\sigma = B \exp(T_0 / T)^{-1/4} \quad (4.4)$$

โดยที่ B และ T_0 ค่าคงที่แสดงอุณหภูมิของ Mott's ลักษณะเฉพาะ [3,9,48] ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่าง $\ln \sigma$ และ $T^{-1/4}$ บ่งชี้พฤติกรรมคล้ายโลหะและค่าศูนย์ของความชันแสดงถึงพฤติกรรมของโลหะ ผลลัพธ์เหล่านี้แสดงให้เห็นว่าวัสดุผสม บิสมัทเทลลูไรด์บริสุทธิ์และบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1%, 3% และ 5% มีพฤติกรรมคล้ายโลหะ ยิ่งไปกว่านั้นความชันของบิสมัทเทลลูไรด์บริสุทธิ์และบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 5% มีค่าใกล้เคียงกับค่าศูนย์มากกว่าบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1% และ 3% ผลลัพธ์ข้างต้นแสดงให้เห็นว่าการโหลดรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์เข้าสู่บิสมัทเทลลูไรด์ที่บริสุทธิ์เพียงเล็กน้อยทำให้เกิดการผลิตตัวขนส่งประจุในบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1%, 3% และ 5% มีกลไกคล้ายโลหะ

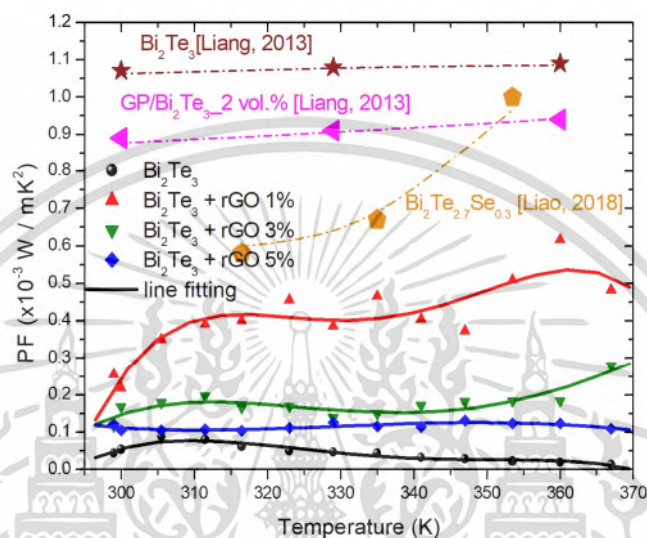
4.8.5 ผลการศึกษาตัวประกอบกำลังไฟฟ้าของบิสมัทเทลลูไรด์บริสุทธิ์และบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์

รูปที่ 4.15 แสดงการเปรียบเทียบตัวประกอบกำลังไฟฟ้า (PF) ของตัวอย่างบิสมัทเทลลูไรด์บริสุทธิ์และบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1%, 3% และ 5% ที่คำนวณโดยใช้สมการ (4.5) :

$$PF = S^2 \times \sigma \quad (4.5)$$

ตัวประกอบกำลังไฟฟ้า (PF) ของวัสดุที่ทำจากบิสมัทเทลลูไรด์ที่บริสุทธิ์ประมาณ $0.05 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$ และลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 310 เคลวิน (K) เป็น 370 เคลวิน (K) เนื่องจากค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าการนำไฟฟ้าที่ลดลง อย่างไรก็ตามค่าตัวประกอบกำลังไฟฟ้า (PF) ของ

ตัวอย่างบิสมีทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์แสดงค่าตัวประกอบกำลังไฟฟ้า (PF) สูงสุดที่ $0.4 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$ เนื่องจากทั้งการนำไฟฟ้าสูงและค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ดังนั้นค่าตัวประกอบกำลังไฟฟ้า (PF) ของตัวอย่างบิสมีทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์จึงยังคงน้อยกว่าที่รายงานโดย Liang et al [10] และ Liao et al. [47].



รูปที่ 4.15 แสดงตัวประกอบกำลังไฟฟ้า (PF) ของบิสมีทเทลลูไรด์บริสุทธิ์และบิสมีทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1%, 3% และ 5%

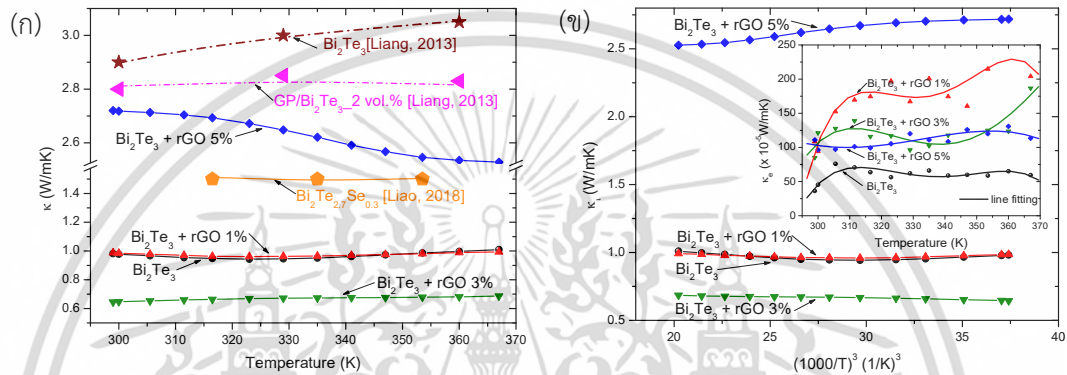
จากรายงานของ Liu et al. [49] ประสิทธิภาพของเทอร์โมอิเล็กทริกสามารถเพิ่มได้โดยใช้ช่องว่างแถบพลังงาน รูปที่ 4.17 (ข) แสดงพฤติกรรม ($ZT = S^2 T \sigma / \kappa$) เป็นฟังก์ชันของช่องว่างพลังงานทางแสง (Energy band gap, E_g) สำหรับตัวอย่างบิสมีทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ผลการวิจัยพบว่าค่า ZT ของตัวอย่างบิสมีทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ลดลงอย่างมากเมื่อ E_g เพิ่มขึ้น ตามสมการ (4.2) ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค เกี่ยวข้องกับค่าผกผันของความเข้มข้นของพาหะ (n) ความเข้มข้นของพาหะภายในวัสดุกึ่งตัวนำไฟฟ้าที่สมดุลความร้อนสามารถแสดงได้โดยที่

$$n = N_s \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) \quad (4.6)$$

เมื่อ N_s คือจำนวนต่อหน่วยปริมาตรของสถานะที่มีประสิทธิภาพที่มีอยู่เช่นช่องว่างของพลังงานและ T คืออุณหภูมิสัมบูรณ์ ในทำนองเดียวกัน $PF = S^2 \sigma$ และ K_c เป็นฟังก์ชันของ n นอกจากนี้ค่าของ ZT ของบิสมีทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ลดลงเล็กน้อยเมื่อความเข้มข้นของตัวพาหะเพิ่มขึ้นขึ้นอยู่กักระดับของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์เพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าค่า ZT ของบิสมีทเทลลูไรด์ที่

ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์เกี่ยวข้องกับความสัมพันธ์ของตัวพาประจุ สำหรับบิสเมทเทลลูไรด์ที่บริสุทธิ์ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิสูง ดังแสดงในรูปที่ 4.12 (ก) ซึ่งเป็นผลมาจากความสัมพันธ์ของตัวพาประจุที่เพิ่มขึ้นโดยการนำภายในที่มีอุณหภูมิเพิ่มขึ้น ผลลัพธ์นี้เกี่ยวข้องกับผลงานก่อนหน้าของ Jeon et al [44].

4.8.6 ผลการศึกษาอุณหภูมิสัมพัทธ์กับสภาพนำความร้อนของบิสเมทเทลลูไรด์บริสุทธิ์และบิสเมทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์



รูปที่ 4.16 (ก) การพึ่งพาอุณหภูมิของการนำความร้อน (κ) และ (ข) การพึ่งพาอุณหภูมิสัมพัทธ์แบบผกผันของการนำความร้อนแลตทิซ (κ_l) ด้วยการแทรกการพึ่งพาอุณหภูมิของการนำความร้อนอิเล็กตรอน (κ_e) ของตัวอย่างบิสเมทเทลลูไรด์บริสุทธิ์และบิสเมทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1%, 3% และ 5%

การนำความร้อน (κ) วัดโดยใช้เครื่องวิเคราะห์การกระจายความร้อนแบบนาโนแฟลช ความหนาแน่นรวมของตัวอย่าง (D) [45,50] เท่ากับ 98% สำหรับตัวอย่างบิสเมทเทลลูไรด์ที่เผาจาก 96% ถึง 98% สำหรับตัวอย่างบิสเมทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1%, 3% และ 5% ในรูปที่ 4.16 (ก) ค่าการนำความร้อนของตัวอย่างบิสเมทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) บริสุทธิ์ที่เผาคือ 1–1.5 ในช่วงอุณหภูมิ 300 K – 530 K โดยเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ การนำความร้อนของตัวอย่างบิสเมทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1% ใกล้เคียงกับตัวอย่างบิสเมทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) บริสุทธิ์ ถัดไปตัวอย่างบิสเมทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 3% มีค่าการนำความร้อนน้อยกว่าของบิสเมทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) บริสุทธิ์ ในขณะที่ค่าการนำความร้อนของบิสเมทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 5% สูงกว่าตัวอย่างบิสเมทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) บริสุทธิ์ สิ่งนี้ชี้ให้เห็นว่าปริมาณรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 3% ที่มีบิสเมทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) ทำให้การนำความร้อนลดลง อย่างไรก็ตาม บิสเมทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1% และ 3% แสดงค่าที่น้อยกว่าที่ Liang et al

รายงานก่อนหน้านี้ [10] และ Liao et al. [47] ในขณะที่ตัวอย่างบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 5% มีค่าการนำความร้อนใกล้เคียงกับที่รายงานก่อนหน้านี้

ค่าการนำความร้อนสามารถแสดงเป็นฟังก์ชันของการนำความร้อนแบบอิเล็กตรอนและแลตทิซเป็น $\kappa = \kappa_e + \kappa_l$ ค่า κ_e นี้ได้มาจากกฎ Wiedemann-Franz $\kappa_e = L_0 T \sigma$ โดยที่ L_0 คือหมายเลขลอเรนซ์ $2.45 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \text{ K}^{-2}$ และ T คืออุณหภูมิสัมบูรณ์ [45,50]

รูปที่ 4.16 (ข) แสดงค่า κ_e ของตัวอย่างบิสมัทเทลลูไรด์บริสุทธิ์และบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1%, 3% และ 5% จะเห็นได้ว่าตัวอย่างทั้งหมดมีค่าน้อยมาก $< 10^{-4} \text{ W/mK}$ เมื่อเทียบกับค่าการนำความร้อนทั้งหมด ดังนั้น κ_e จึงเกิดขึ้นจากตัวพาประจุในโครงสร้าง ยิ่งไปกว่านั้น การนำความร้อนรวมของตัวอย่างทั้งหมดถูกรบกวนโดยการนำความร้อนแบบแลตทิซจากกลไกโฟนอนซึ่งมีบทบาทสำคัญในทุกตัวอย่าง

κ_l เป็นฟังก์ชันของ phonon relaxation time (τ_{ph}) ผ่านความสัมพันธ์ $\frac{1}{\tau_{ph}} = \frac{1}{\tau_B} + \frac{1}{\tau_p} + \frac{1}{\tau_U}$ [9,50] โดยที่ τ_B, τ_p และ τ_U เป็นขอบเกรน จุดบกพร่องและกระบวนการ phonon-phonon ตามลำดับ การนำความร้อนต่ำทำให้ค่า τ_{ph} ต่ำ τ_U คือกลไกโฟนอน - โฟนอนสามารถแสดงได้โดย $\frac{1}{\tau_U} = (B)\omega^2 T^3$ เมื่อ B แสดงถึงพารามิเตอร์ที่ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ τ_U แสดงถึงช่วงเวลาที่คลายเนื่องจากกลไกการโฟนอน - โฟนอนซึ่งแปรผกผันกับ $1/T^3$ รูปที่ 4.16 (ก) แสดงการพล็อตค่า κ_l ของบิสมัทเทลลูไรด์บริสุทธิ์และบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1%, 3% และ 5% เทียบกับอุณหภูมิสัมบูรณ์แบบผกผัน ($1/T^3$) จะเห็นได้ชัดเจนว่ามีเพียงบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 5% เท่านั้นที่แสดงค่าที่เป็นสัดส่วนโดยตรงกับ $1/T^3$ สิ่งนี้สื่อให้เห็นว่าพฤติกรรมของ Bi_2Te_3 ถูกควบคุม โดยกลไก phonon-phonon ผลลัพธ์นี้ชี้ให้เห็นว่ารีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่มากขึ้นช่วยเพิ่มการนำความร้อน

τ_p แสดงถึงกลไกจุดบกพร่องที่สามารถกำหนดได้โดย $\frac{1}{\tau_p} = A\omega^4$ เมื่อ A เป็นพารามิเตอร์คงที่ที่ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ พารามิเตอร์ A คือมวลของฟังก์ชันและความผิดปกติของความยาวพันธะซึ่งแสดง

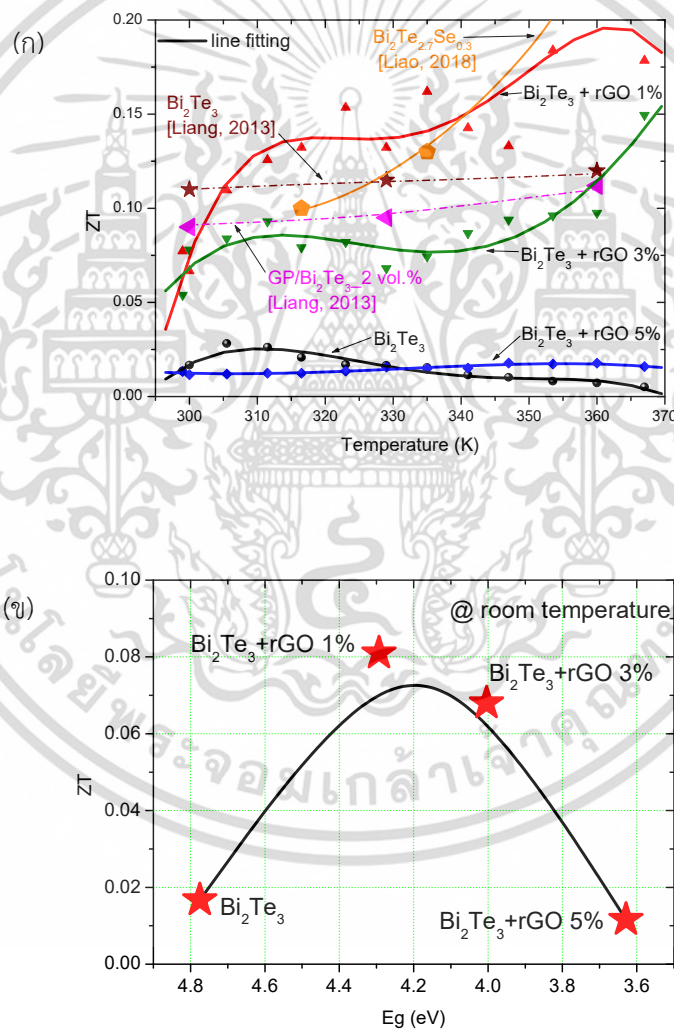
เป็น $A = \frac{\delta^3}{4\pi v^3} (\Gamma_m + \Gamma_s)$ เมื่อ δ^3 คือปริมาตรอะตอมเฉลี่ย Γ_m คือพารามิเตอร์ความผันผวนของมวลและ Γ_s เป็นพารามิเตอร์ความผันผวนของความเครียด [51] τ_p ได้รับผลกระทบจากความแตกต่างของมวลอะตอมและมวลอะตอมเฉลี่ยในไซต์เมทริกซ์ภายในโครงสร้างของวัสดุ ดังนั้นจึงไม่มีการเปลี่ยนแปลงในตัวอย่างบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1% และ 3% กลไกของ

τ_B สามารถแสดงได้ $\frac{1}{\tau_B} = v/L$ เมื่อ v คือความเร็วของกลุ่มโฟนอนและ L คือขนาดเกรนที่ได้รับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลกระทบจากการเชื่อมต่อขอบเขตเกรนด้วยการรวมตัวกันของ rGO ใน Bi_2Te_3 [9] ผล SEM แสดงลักษณะผิวหน้าของตัวอย่างประกอบ Bi_2Te_3 + rGO 1% และ 3% ที่มีเครือข่าย rGO ตามขอบเขตเกรนในเมทริกซ์ตัวอย่าง สิ่งเหล่านี้ให้การเชื่อมต่อขอบเขตเกรนผ่านการรวม rGO ภายใน Bi_2Te_3 เป็นที่ชัดเจนว่าการนำความร้อนที่ลดลงของตัวอย่างประกอบ Bi_2Te_3 + rGO 1% และ 3% เกิดจากการคอมโพสิต rGO ในโครงสร้าง Bi_2Te_3 ตัวอย่างบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับบริดจ์กราฟีนออกไซด์ 3% มีค่าการนำความร้อนต่ำสุด เมื่อเทียบกับตัวอย่างบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับบริดจ์กราฟีนออกไซด์

4.8.7 ผลการศึกษาประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกบิสมัทเทลลูไรด์บริดจ์และบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับบริดจ์กราฟีนออกไซด์



รูปที่ 4.17 ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (ก) และความเหมาะสมระหว่าง E_g และ ZT (ข) ของตัวอย่างบิสมัทเทลลูไรด์บริดจ์และบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับบริดจ์กราฟีนออกไซด์ 1%, 3% และ 5%

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 4.17 (ก) แสดงการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (ZT) ของตัวอย่าง บิสมัทเทลลูไรด์บริสุทธิ์และบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1%, 3% และ 5% ซึ่งคำนวณโดยใช้สมการ $ZT = (PF) / kT$ [50] ค่า ZT ของตัวอย่างบิสมัทเทลลูไรด์บริสุทธิ์มีค่าประมาณ 0.02 ในขณะที่ตัวอย่างบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1%, 3% และ 5% พบว่ามีค่าลดลงโดยมีปริมาณ rGO เพิ่มขึ้นประมาณ 0.17, 0.1 และ 0.02 ตามลำดับ จะเห็นได้ชัดเจนว่าบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1% มีค่า ZT สูงสุด อย่างไรก็ตามค่า ZT ของบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1% สูงกว่าตัวอย่างบิสมัทเทลลูไรด์ที่บริสุทธิ์ประมาณ 10 เท่า ใกล้เคียงกับค่า ZT ของตัวอย่าง $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ ที่ Liao et al รายงานก่อนหน้านี้ [47] และสูงกว่าค่า ZT ของ Bi_2Te_3 และ GP / Bi_2Te_3 ที่รายงานก่อนหน้านี้โดย Liang et al [10]. นอกจากนี้รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1% แสดงให้เห็นคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีขึ้นอย่างมากของ Bi_2Te_3 ชนิด n ซึ่งสอดคล้องกับความเหมาะสมระหว่าง E_g และ ZT ของบิสมัทเทลลูไรด์บริสุทธิ์และบิสมัทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1%, 3% และ 5% ดังที่แสดงในรูปที่ 4.17 (ข) ซึ่งเป็นผลกระทบของโครงข่ายรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ตามขอบเขตเกรนในเมทริกซ์ Bi_2Te_3

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

คุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกและเคมีไฟฟ้าของบิสเมทเทลลูไรด์บริสุทธิ์ได้รับการปรับปรุงโดยการนำวัสดุนาโนรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ผสมเข้าไปในอัตราส่วน 1%, 3% และ 5% ตัวอย่างทั้งหมดถูกเตรียมจากการบวมการอัลตราโซนิกและถูกเผาด้วยความร้อน ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าเฟส XRD ของตัวอย่างบิสเมทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์สอดคล้องกับเฟสมาตรฐานบิสเมทเทลลูไรด์บริสุทธิ์และบิสเมทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1%, 3% และ 5% อิเล็กโทรดแสดงปฏิกิริยาย้อนกลับที่แสดงเป็นพฤติกรรมการเก็บประจุที่ค่อยๆเพิ่มขึ้นตามปริมาณรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ซึ่งแสดงให้เห็นกลไกการจัดเก็บประจุที่มีพฤติกรรม EDLC คุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของบิสเมทเทลลูไรด์ที่บริสุทธิ์แสดงค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ที่เป็นบวกซึ่งบ่งชี้ว่าเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก อย่างไรก็ตามบิสเมทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1%, 3% และ 5% มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเชิงลบ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของบิสเมทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 1% และ 3% มีขนาดใหญ่กว่าของ Bi_2Te_3 ที่บริสุทธิ์ การนำไฟฟ้าของ Bi_2Te_3 + rGO 1% แสดงค่าสูงสุด 5 เท่าของ Bi_2Te_3 ที่บริสุทธิ์ การนำความร้อนต่ำสุดแสดงโดยตัวอย่าง Bi_2Te_3 + rGO 3% ในขณะเดียวกันตัวอย่าง Bi_2Te_3 + rGO 1% มีค่า ZT สูงสุดอยู่ที่ 0.17 จะเห็นได้ชัดว่าคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าและเทอร์โมอิเล็กทริกที่เพิ่มขึ้นของวัสดุบิสเมทเทลลูไรด์ได้รับผลกระทบจากแผ่นนาโน rGO ที่ประกอบกับ Bi_2Te_3 นี่เป็นเพราะการอินเทอร์เฟซขอบเขตเกรนของ rGO ภายใน Bi_2Te_3 เมื่อเตรียมโดยใช้วิธีอัลตราโซนิกอย่างง่าย วิธีนี้ส่งเสริมโครงสร้างเครือข่ายต่อเนื่องของแผ่นนาโน rGO ในโครงสร้างคอมโพสิต Bi_2Te_3 + rGO ซึ่งมีส่วนช่วยในการออกจากตัวพาประจุอิเล็กตรอนตามรูปแบบของการจัดแนวแถบระหว่างแผ่นนาโนรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์และบิสเมทเทลลูไรด์ ผลของการเชื่อมต่อขอบเกรนในวัสดุผสมแผ่นนาโน Bi_2Te_3 / rGO ทำให้คุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าและเทอร์โมอิเล็กทริกเพิ่มขึ้น

5.2 ข้อเสนอแนะ

จากผลการศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้า พบว่าตัวอย่างบิสเมทเทลลูไรด์ที่ผสมกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์จะเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนของการเติมรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ในการวิจัยในอนาคตอาจจะต้องทำให้ได้เม็ดกระดุมออกมาแล้ววัดการชาร์จิสาร์จอีกรอบ

เอกสารอ้างอิง

- [1] A. Morata, M. Pacios, G. Gadea, C. Flox, D. Cadavid, A. Cabot, and A. Tarancón, Large-area and adaptable electrospun silicon-based thermoelectric nanomaterials with high energy conversion efficiencies, *Nat. Commun.* 9 (2018) 4759.
- [2] J. P. Rojas, D. Singh, S. B. Inayat, G. A. Torres Sevilla, H. M. Fahad, and M. M. Hussain, Micro and Nano-Engineering Enabled New Generation of Thermoelectric Generator Devices and Applications, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 6 (2017) N3036-N3044.
- [3] W. H. Nam, Y. S. Lim, W. Kim, H. K. Seo, K. S. Dae, S. Lee, W.-S. Seoe and J. Y. Lee, A gigantically increased ratio of electrical to thermal conductivity and synergistically enhanced thermoelectric properties in interface-controlled TiO₂-RGOnanocomposites, *Nanoscale.* 9 (2017) 7830.
- [4] Q. Jin, S. Jiang, Y. Zhao, D. Wang, J. Qiu, D.-M. Tang, J. Tan, D.-M. Sun, P.-X. Hou, X.-Q. Chen, K. Tai, N. Gao, C. Liu, H.-M. Cheng, and X. Jiang, Flexible layer-structured Bi₂Te₃ thermoelectric on a carbon nanotube scaffold, *Nat. Mater.* 18 (2019) p 62–68.
- [5] R. Liu, X. Tan, G. Ren, Y. Liu, Z. Zhou, C. Liu, Y. Lin and C. Nan, Enhanced Thermoelectric Performance of Te-Doped Bi₂Se₃-xTex Bulks by Self-Propagating High-Temperature Synthesis, *Crystals.* 7 (2017) 257.
- [6] J. H. Lee, K. H. Lee, S. W. Kim, S. Kim, S. M. Choi, J. Y. Kim, S. Y. Kim, J. W. Roh, and H. J. Park, Doping and band engineering by vanadium to enhance the thermoelectric performance in n-type Cu_{0.008}Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3}, *Physica B.* 517 (2017) 1-5.
- [7] H. Cho, J. H. Kim, S. Y. Back, K. Ahn, J.-S. Rhyee, and S.-D. Park, Enhancement of thermoelectric properties in CuI-doped Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} by hot-deformation, *J. Alloys Compd.* 731 (2018) 531-536.
- [8] K. Ahmad, C. Wan, M.A. Al-Eshaikh, and A.N. Kadachi, Enhanced thermoelectric performance of Bi₂Te₃ based graphene nanocomposites, *Appl. Surf. Sci.* 474 (2019) 2–8.

- [9] J. U. Rahman, N. V. Du, W. H. Nam, W. H. Shin, K. H. Lee, W.-S. Seo, M. H. Kim, and S. Lee, Grain Boundary Interfaces Controlled by Reduced Graphene Oxide in Nonstoichiometric SrTiO_{3-δ} Thermoelectrics, *Sci. Rep.* 9 (2019) 8624.
- [10] B. Liang, Z. Song, M. Wang, L. Wang, and Wan Jiang, Fabrication and Thermoelectric Properties of Graphene/Bi₂Te₃, *Composite Materials*, *J. Nanomater.* 5 (2013) 7-5.
- [11] H. J. Kim, S.-M. Lee, Y.-S. Oh, Y.-H. Yang, Y. S. Lim, D. H. Yoon, C. Lee, J.-Y. Kim, and R. S. Ruoff, Unoxidized Graphene/Alumina Nanocomposite: Fracture- and Wear-Resistance Effects of Graphene on Alumina Matrix, *Sci. Rep.* 4 (2014) 5176.
- [12] Y. Du, J. Li, J. Xu, and P. Eklund, Thermoelectric Properties of Reduced Graphene Oxide/Bi₂Te₃ Nanocomposites, *Energies*. 12 (2019) 2430.
- [13] M. Mitra, C. Kulsi, K. Chatterjee, K. Kargupta, S. Ganguly, D. Banerjee, and S. Goswami, Reduced graphene oxide-polyaniline composites synthesis, characterization and optimization for thermoelectric applications, *RSC Adv.* 5 (2015) 31039.
- [14] K. Xu, G. Chen, and D. Qiu, Convenient construction of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)-graphene pie-like structure with enhanced thermoelectric performance, *J. Mater. Chem. A*. 1 (2013) 12395.
- [15] ผศ.ดร.บุญยภัทร ภูมิภาค. “เทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric)”.ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ. [3 April 2020]. Available from:file:///C:/Users/User/Downloads/Thermoelectric.pdf
- [16] Tritt T. M., *Thermoelectric Materials: Principles, Structure, Properties, and Applications*. Materials: Science and Technology, ISBN: 0-08-043152-6, pp. 1–11 (2002).
- [17] ผศ.ดร. เชรชฐา รัตนพันธ์ “เทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectrics) ศาสตร์แห่งการคู่ควมระหว่างไฟฟ้าและความร้อนในวัสดุ (พิมพ์ครั้งที่ 2 ฉบับปรับปรุงแก้ไข)”. พิสิฐ์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง , สำนักพิมพ์ ห้างหุ้นส่วนจำกัด มินิ เซอร์วิส ซัพพลาย , กรุงเทพฯ 2560. หน้า 6
- [18] ศุภกฤต วงษ์ประการ และ สุปรีดิ์พนิจสุนทร. “การเพิ่มประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุ BiCuSeO (Enhancing thermoelectric performance of BiCuSeO)”. *KKU Sci. J.*

4 4 (2) 2 3 7 - 2 4 8 (2 0 1 6) . [3 April 2 0 2 0] . Available from:
http://scijournal.kku.ac.th/files/Vol_44_No_2_P_237-248.pdf

[19] ดร.ศิริกาญจน์ วิเศษสุวรรณภูมิ. “แกรฟีนวัสดุ 2 มิติเพื่ออนาคต”.ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ. [3 April 2020]. Available from: https://www2.mtec.or.th/th/emagazine/admin/upload/302_65.pdf

[20] Md. Sajibul Alam Bhuyan, Md. Nizam Uddin, Md. Maksudul Islam, Ferdaushi Alam Bipasha & Sayed Shafayat Hossain., International Nano Letters volume 6, pages ; 65–83 (2016).

[21] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, Rev. Mod. Phys., Vol. 81, 109 – Published 14 January 2009.

[22] Praewpanit Nuamcharoen. Physical properties of reduce graphene oxide/poly (butylenesuccinate) composite. The Degree of Master of Science Program in Petro Chemistry and Polymer Science, Chulalongkorn University, 2015. [3 April 2020]. Available from: <http://cuir.car.chula.ac.th/handle/123456789/63502>

[23] Shin, Y.C., Dresselhaus, M.S. and Kong, J. Preparation of Graphene with Large Area. Carbon Nanotubes and Graphene (Second Edition) 2014; 39-76

[24] Nanoscience & Nanotechnology, Synthesis of Carbon Nanotubes. [4 April 2020]. Available from: <https://sites.google.com/site/nanomodern/Home/CNT/syncnt>.

[25] Hummers, W.S. and Offeman, R.E. (1958) Preparation of Graphitic Oxide. Journal of the American Chemical Society, 80, 1339-1339. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01539a017>

[26] Singh V., Joung D., Zhai L., Das S., Khondaker I. S., Seal S., Graphene based materials:Past, present and future. Progress in Materials Science. Volume 56, (2011), Pages 1178-1271.

[27] Chua, C. K. & Pumera, M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. Chem. Soc. Rev. 43, 291-312

[28] Simon, P. and Gogotsi, Y., Materials for electrochemical capacitors, Nature Materials volume 7, pages845–854 (2008)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[29] Vangari, M., Pryor, T., & Jiang, L. (2013). Supercapacitors: Review of Materials and Fabrication Methods. *Journal of Energy Engineering*, 2013, 139 (2): 72-79

[30] Tawanchay Thuesobat. Preparation and electrocatalytic activity for ethanol oxidation of Pt-TiO₂ /graphene composite nanofibers for direct ethanol fuel cell application. The Degree of Master of Science Program in Ceramic Technology, Chulalongkorn University, 2016. [3 April 2020]. Available from: <http://cuir.car.chula.ac.th/handle/123456789/61000>

[31] Wannisa Thongsamrit. Electrical properties and NH₃ gas sensing of MoO₃ microstructures doped with graphene oxide. The Bachelor of Science Program in Physics, Ubon Ratchathani University, 2017.

[32] วัยกรณ์ กรองทอง. “รู้จักอุปกรณ์ตรวจสอบสัญญาณในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนนิ่ง”. ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ. [4 April 2020]. Available from: https://www2.mtec.or.th/th/e-magazine/admin/upload/301_11.pdf.

[33] รศ.ดร.จตุพร วุฒิกนกกาญจน์. “เอกสารประกอบการสอน วิชา MTT656 Polymer Characterization and Analysis”. คณะพลังงาน สิ่งแวดล้อมและวัสดุ (มจร.). [4 April 2020]. Available from: <http://www.seem.kmutt.ac.th/research/pentec/download/MTT656-Chapter>.

[34] C. Phrompet, C. Sriwong, and C. Ruttanapun, Mechanical, dielectric, thermal and antibacterial properties of reduced graphene oxide (rGO)-nanosized C3AH6 cement nanocomposites for smart cement-based materials, *Compos B Eng.* 175 (2019) 107128.

[35] P. Wongjom, W. Thongsamrit, H. Ramamoorthy, S. Chinwong, R. Somphonsane, and C. Ruttanapun, Cost-Effective Experimental Setup for Studies of Spin Seebeck Effect and Electrical Transport in Thermoelectric Materials, *IEEE T INSTRUM MEAS.* (2019) DOI: 10.1109/TIM.2019.2935597.

[36] K.T. Kim, S.Y. Choi, E.H. Shin, K.S. Moon, H.Y. Koo, G.-G. Lee, G.H. Ha, The influence of CNTs on the thermoelectric properties of a CNT/Bi₂Te₃ composite, *Carbon* 52 (2013) 541–549

- [37] M.-K. Han, Y. Jin, D.-H. Lee, Sung-Jin Kim, Thermoelectric properties of Bi_2Te_3 : CuI and the effect of its doping with Pb atoms, *Materials* 10 (2017) 1235.
- [38] S. Kumar, S. Singh, P.K. Dhawan, R.R. Yadav, N. Khare, Effect of graphene nanofillers on the enhanced thermoelectric properties of Bi_2Te_3 nanosheets: elucidating the role of interface in de-coupling the electrical and thermal characteristics, *Nanotechnology* 29 (2018) 135703.
- [39] D. Music, K. Chang, P. Schmidt, F.N. Braun, M. Heller, S. Hermsen, P.J. P. Öllmann, T. Schulzendorff, C. Wagner, On atomic mechanisms governing the oxidation of Bi_2Te_3 , *J. Phys. Condens. Matter* 29 (2017) 485705.
- [40] K. Yin, Z.D. Cui, X.R. Zheng, X.J. Yang, S.L. Zhu, Z.Y. Li, Y.Q. Liang, $\text{Bi}_2\text{Te}_3@ \text{CoNiMo}$ composite as a high performance bi functional catalyst for the hydrogen and oxygen evolution reactions, *J. Mater. Chem. A* 3 (45) (2015).
- [41] J.P.L. Lazarte, R.C. Dipasupil, G.Y.S. Pasco, R.C.P. Eusebio, A.H. Orbecido, R. Doong, L.B. Patacsil, Synthesis of reduced graphene oxide/titanium dioxide nanotubes (rGO/TNT) composites as an electrical double layer capacitor, *J. Nanomater.* 8 (2018) 934.
- [42] P.K. Jha, S.K. Singh, V. Kumar, S. Rana, S. Kurungot, N. Ballav, High-level supercapacitive performance of chemically reduced graphene oxide, *Inside Chem.* 3 (2017) 846–860.
- [43] M. Wang, L.D. Duong, N.T. Mai, S. Kim, Y. Kim, H. Seo, Y.C. Kim, W. Jang, Y. Lee, J. Suhr, J.-D. Nam, All-solid-state reduced graphene oxide supercapacitor with large volumetric capacitance and ultralong stability prepared by electrophoretic deposition method, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 72 (2015) 1348–1354.
- [44] H.-W. Jeon, H.-P. Ha, D.-B. Hyun, J.-D. Shim, Electrical and thermoelectrical properties of undoped Bi_2Te_3 - SbTe_3 and Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 - Sb_2Se_3 single crystals, *J. Phys. Chem. Solid.* 52 (4) (1991) 579–585.

- [45] C. Ruttanapun, S. Maensiri, Effects of spin entropy and lattice strain from mixed trivalent $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ on the electronic, thermoelectric and optical properties of delafossite $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$), *J. Phys. D.* 48 (49) (2015) 495103.
- [46] H. He, D. Huang, X. Zhang, G. Li, Characterization of hexagonal Bi_2Te_3 nanosheets prepared by solvothermal method, *Solid State Commun.* 152 (2012) 810–815.
- [47] M.-H. Liao, K.-C. Huang, F.-A. Tsai, C.-Y. Liu, C. Lien, M.-H. Lee, Thickness dependence of electrical conductivity and thermo-electric power of $\text{Bi}_{2.0}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}/\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$ thermoelectric devices, *AIP Adv.* 8 (2018), 015020.
- [48] C. Rudradawong, C. Ruttanapun, Effect of excess oxygen for $\text{CuFeO}_{2.06}$ delafossite on thermoelectric and optical properties, *Phys. B Condens. Matter* 526 (2017) 21–27.
- [49] Y. Liu, J. LAN, W. Xu, Y. Liu, Y.-L. Pei, B. Cheng, D.-B. Liu, Y.-H. Lin, L.-D. Zhao, Enhanced thermoelectric performance of a BiCuSeO system via band gap tuning, *Chem. Commun.* 49 (2013) 8075–8077.
- [50] S. Jantrasee, P. Moontragoon, S. Pinitsoontorn, C. Ruttanapun, Enhancing thermoelectric properties of nanostructure Ga-doped ZnO prepared by microwave-hydrothermal synthesizing with comparing to calculation results, *Mater. Res. Express* (2019).
- [51] D. An, S. Chen, Z. Lu, R. Li, W. Chen, W. Fan, W. Wang, Y. Wu, Low thermal conductivity and optimized thermoelectric properties of p-type $\text{Te-Sb}_2\text{Se}_3$: synergistic effect of doping and defect engineering, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11 (2019) 27788–27797.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แสดงข้อมูล JCPDS ของ Bismuth Telluride (Bi_2Te_3)

Name and formula

Reference code:	15-0863
Mineral name:	Tellurobismuthite, syn
PDF index name:	Bismuth Telluride
Empirical formula:	Bi_2Te_3
Chemical formula:	Bi_2Te_3

Crystallographic parameters

Crystal system:	Rhombohedral
Space group:	R-3m
Space group number:	166
a (?):	4.3852
b (?):	4.3852
c (?):	30.4830
Alpha (?):	90.0000
Beta (?):	90.0000
Gamma (?):	120.0000
Calculated density:	7.86
Measured density:	7.82
Volume of cell:	507.65
Z:	3.00
RIR:	6.30

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic
	Mineral
	Alloy, metal or intermetallic
	NBS pattern
Quality:	Star (S)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Comments

Color: Gray

General comments: Opaque mineral optical data on specimen from Oya mine, Japan: $R_1R_0=61.3$, $RR_2R_e=58.7$, $Disp.=16$, Color values 1 .315, .320, 61.6, 2 .312, .317, 59.0, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF.

Measured density and color from *Dana's System of Mineralogy*, 7th Ed., I 160.

Sample source: Sample was obtained from Semitronics Inc., Winchester, Massachusetts, USA.

Analysis: Spectroscopic analysis (wt.%): 0.0001 to 0.001 each of Mg and Si.

Unit cell: Rhombohedral cell: $a=10.472$, $a=24.17$.

Temperature: Pattern taken at 25 C.

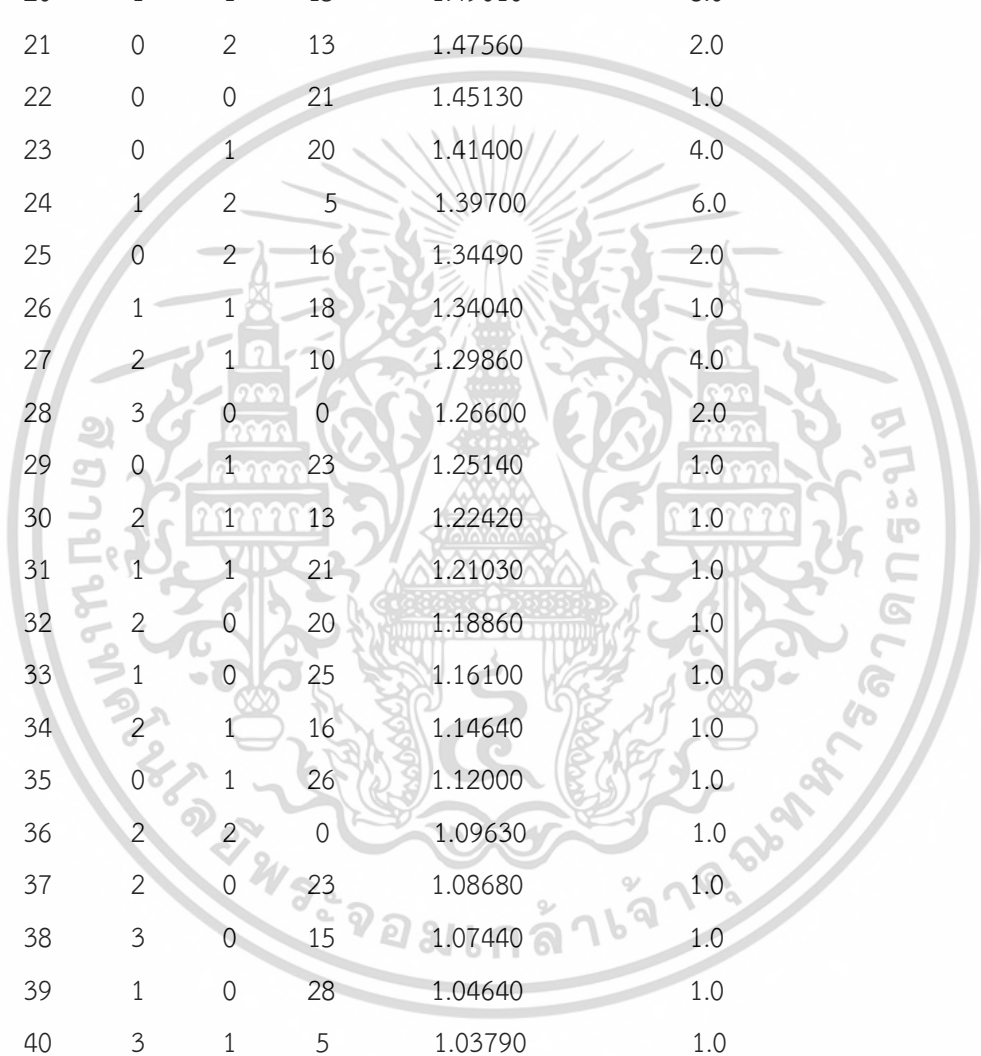
References

Primary reference: *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25*, 3, 16, (1964)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	I [%]
1	0	0	3	10.16000	4.0
2	0	0	6	5.07800	8.0
3	1	0	1	3.76700	4.0
4	1	0	4	3.39800	1.0
5	0	1	5	3.22200	100.0
6	0	1	8	2.68900	2.0
7	1	0	10	2.37600	25.0
8	0	1	11	2.23800	4.0
9	1	1	0	2.19200	25.0
10	1	1	3	2.14200	2.0
11	0	0	15	2.03100	6.0
12	1	1	6	2.01300	4.0
13	1	0	13	1.99500	2.0

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

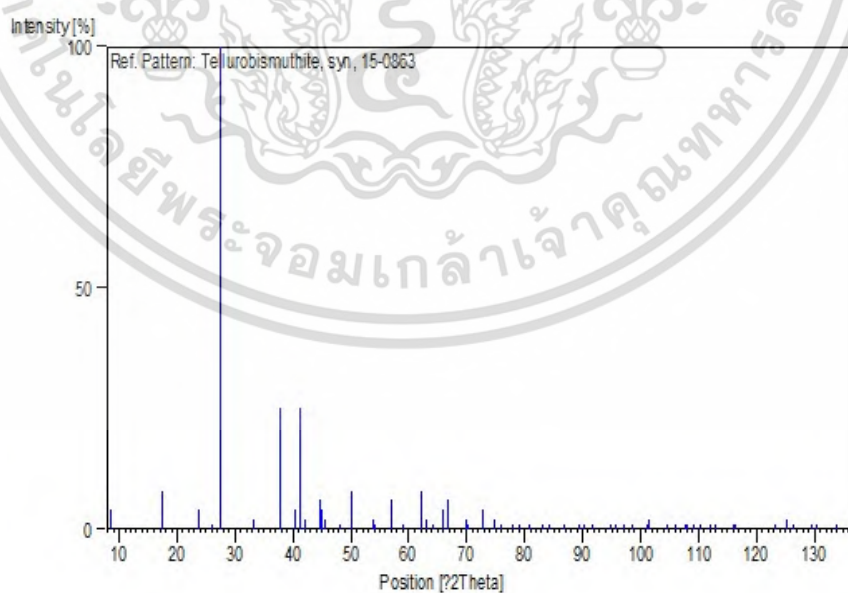


14	0	1	14	1.89000	1.0
15	2	0	5	1.81200	8.0
16	1	0	16	1.70200	2.0
17	0	0	18	1.69300	1.0
18	0	2	10	1.61100	6.0
19	2	0	11	1.56500	1.0
20	1	1	15	1.49010	8.0
21	0	2	13	1.47560	2.0
22	0	0	21	1.45130	1.0
23	0	1	20	1.41400	4.0
24	1	2	5	1.39700	6.0
25	0	2	16	1.34490	2.0
26	1	1	18	1.34040	1.0
27	2	1	10	1.29860	4.0
28	3	0	0	1.26600	2.0
29	0	1	23	1.25140	1.0
30	2	1	13	1.22420	1.0
31	1	1	21	1.21030	1.0
32	2	0	20	1.18860	1.0
33	1	0	25	1.16100	1.0
34	2	1	16	1.14640	1.0
35	0	1	26	1.12000	1.0
36	2	2	0	1.09630	1.0
37	2	0	23	1.08680	1.0
38	3	0	15	1.07440	1.0
39	1	0	28	1.04640	1.0
40	3	1	5	1.03790	1.0
41	0	2	25	1.02610	1.0
42	0	0	30	1.01630	1.0
43	2	0	26	0.99780	1.0
44	1	3	10	0.99560	2.0
45	1	2	23	0.97380	1.0
46	2	2	15	0.96490	1.0

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

47	3	0	21	0.95400	1.0
48	1	0	31	0.95180	1.0
49	0	2	28	0.94440	1.0
50	0	4	5	0.93820	1.0
51	2	1	25	0.92940	1.0
52	0	0	33	0.92380	1.0
53	1	2	26	0.90800	1.0
54	4	0	10	0.90640	1.0
55	2	2	21	0.87500	1.0
56	2	1	28	0.86730	2.0
57	3	1	20	0.86660	1.0
58	2	3	5	0.86260	1.0
59	1	1	33	0.85120	1.0
60	0	1	35	0.84880	1.0
61	3	2	10	0.83770	1.0
62	4	1	0	0.82860	1.0

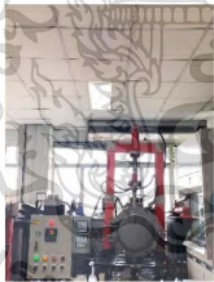
Stick Pattern



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



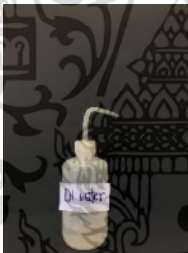
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ลำดับที่	รูปอุปกรณ์/เครื่องมือ	ชื่อ (รุ่น)
ข.1		เครื่อง SSE instrument
ข.2		เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer) - ยี่ห้อ PHILIPS - รุ่น X'Pert MPD
ข.3		เตาเผาอัดร้อน (Hot Pressing Furnace)
ข.4		เตาอบ (Oven) - ยี่ห้อ Memmert

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ลำดับที่	รูปอุปกรณ์/เครื่องมือ	ชื่อ (รุ่น)
ข.5		เครื่องชั่งน้ำหนักทศนิยม 4 ตำแหน่ง - ยี่ห้อ Electronic balance - รุ่น FA2204H
ข.6		เครื่องกวนสารให้ความร้อน (Hotplate Stirrer) - ยี่ห้อ IKA - รุ่น C-MAG HS 7
ข.7		ครกหยกบดสาร (agate)
ข.8		เครื่องทำความสะอาดด้วยคลื่นอัลตราโซนิค (Professional Ultrasonic Cleaner) - ยี่ห้อ GT SONIC - รุ่น GT SONIC-D3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ลำดับที่	รูปอุปกรณ์/เครื่องมือ	ชื่อ (รุ่น)
ข.9		ดิจิตอลมัลติมิเตอร์ (Digital Multimeter) - ยี่ห้อ KEYSIGHT - รุ่น U1232A
ข.10		แอลกอฮอล์ (alcohol)
ข.11		น้ำปราศจากไอออน (DI water)
ข.12		บีกเกอร์ (Beaker)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ลำดับที่	รูปอุปกรณ์/เครื่องมือ	ชื่อ (รุ่น)
ข.13		กระดาษฟอยล์ (Aluminium Foil)
ข.14		เครื่องอัดไฮดรอลิก (Hydraulic press) - ยี่ห้อ KC - รุ่น 30 ton
ข.15		กระบอกตวงแก้ว (Glass Measuring Cylinder)
ข.16		เครื่องวัดสมบัติเชิงเคมีไฟฟ้า (Electrochemical Workstation) - ยี่ห้อ CorrTest - รุ่น model CS350

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลงานทางวิชาการ

ค1. การประชุมวิชาการ

1. W.Thongsamrit, P.Wongjom, C.Phormpet, S.Jantrasee, C.Sriwong, C.Ruttanapun., Enhancing thermoelectric properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ by adding reduce Graphene oxide (rGO), The Second Materials Research Society of Thailand International Conference (2nd MRS Thailand International Conference). The Zign Hotel, Pattaya, Thailand, 10-12 July 2019 (Poster Presentations).

ค2. วารสารทางวิชาการ

1. Wannisa Thongsamrit, Chaiwat Phrompet, Keerati Manesai, Attaphol Karaphun, Wattana Tuichai, Chaval Sriwong, Chesta Ruttanapun, Effect of grain boundary interfaces on electrochemical and thermoelectric properties of a Bi_2Te_3 /reduced graphene oxide composites, Materials Chemistry and Physics ,250 (2020) 123196. (ISI, IF: 3.408) (Scimago Q2)
2. Wannisa Thongsamrit, Thanida Charoensuk, Panissa Saetang, Pongsakorn Jantaratana, Chesta Ruttanapun, Chitnarong Sirisathitkul, Effects of Carbon Doping and Annealing Temperature on Magnetic MnAl Powders and MnAl Polymeric Composites for Additive Manufacturing, Appl. Sci. 2021, 11(5), 2067; <https://doi.org/10.3390/app11052067> (ISI, IF: 2.474) (Web of Science Q2)
3. P. Wongjom, W. Thongsamrit, H. Ramamoorthy, S. Chinwong, R.Somphonsane, and C. Ruttanapun, Cost-Effective Experimental Setup for Studies of Spin Seebeck Effect and Electrical Transport in Thermoelectric Materials, IEEE T INSTRUM MEAS. (2019) DOI: 10.1109/TIM.2019.2935597. (ISI, IF: 3.658) (Scimago Q1)
4. Thanida Charoensuk, Wannisa Thongsamrit, Chesta Ruttanapun, Pongsakorn Jantaratana, Chitnarong Sirisathitkul, Loading effect of sol-gel derived barium hexaferrite on magnetic polymer composites for additive manufacturing, Nanomaterials 2021, 11(3), 558. <https://doi.org/10.3390/nano11030558>. (ISI, IF: 4.324) (Web of Science Q1)

ค1. การประชุมวิชาการ

1. W .Thongsamrit, P .Wongjom, C .Phormpet, S .Jantrasee, C. Sriwong, C. Ruttanapun., Enhancing thermoelectric properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ by adding reduce Graphene oxide (rGO), The Second Materials Research Society of Thailand International Conference (2nd MRS Thailand International Conference). **The Zign Hotel, Pattaya, Thailand, 10-12 July 2019** (Poster Presentations).



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



Acceptance and Invitation Letter

16 May 2019

Dear **Miss Wannisa Thongsamrit**

On behalf of the MRS Thailand 2019 organizing committee, I am pleased to inform that your abstract has been accepted for the presentation at The Second Materials Research Society of Thailand International Conference (2nd MRS Thailand International Conference), which will be held at The Zign Hotel, Pattaya, Thailand during July 10st – 12th 2019. We take this opportunity to invite you to give the presentation of your research, as detailed below, at this 2nd MRS Thailand International Conference,

Paper title: **Enhancing thermoelectric properties of Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} by adding reduce Graphene oxide (rGO)**

Type of presentation: **Poster**

Paper ID: **SYM3_P21**

Symposium : **Dielectrics, Piezoelectrics, Ferroelectrics, Thermoelectrics and Superconductors**

Please kindly be reminded that full papers need to be submitted in conference website. For more information, please visit our website at

<http://www.mrsthailand.or.th/2nd-conference/index.php>

If you have further inquiries, please contact us at email: mrsthailand.conference@gmail.com

We are looking forward to meeting you in Pattaya, Thailand.

Sincerely yours,

(Prof. Dr. Santi Maensiri, Ph.D.)
President
Materials Research Society of Thailand



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

The Second Materials Research Society of Thailand International Conference
(2nd MRS Thailand International Conference)
10-12 July 2019
The Zign Hotel, Pattaya, Thailand

Enhancing thermoelectric properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ by adding reduce Graphene oxide (rGO)

W. Thongsamrit^{a,c,d}, P. Wongjom^{a,c}, C. Phormpet^{a,c}, S. Jantrasee^{a,c,d},
C. Sriwong^{b,c,d}, C. Ruttanapun^{a,c,d}

^aDepartment of Physics, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalokkrung Road, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

^bDepartment of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalokkrung Road, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

^cSmart Materials Research and Innovation Unit, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalokkrung Road, Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

^dThailand Center of Excellence in Physics, Commission on Higher Education, 328 Si Ayutthaya Road, Bangkok 10400, Thailand

* Corresponding Author: Chesta Ruttanapun Email: chesta.ruttanapun@gmail.com, chesta.ru@kmitl.ac.th

Abstract

In this paper, we report the enhancing of thermoelectric properties on $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$ by adding reduce Graphene Oxide (rGO). The $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ powder and rGO colloid in 1%, 3%, and 5% weight ($\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}\text{rGO}$) on stoichiometries were mixed by ultrasonic for 1 hour and then they were dried by electric oven at 100 °C for 24 hours. The $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}\text{rGO}$ powder was sintered and pressed by hot-press sintering at 450 °C. The crystal structure of samples was characterized by X-ray diffraction (XRD). The samples weight loss of with respect to temperature were studied by thermogravimetric analysis (TGA). The Seebeck coefficient and resistivity conductivity were investigated by the in-house Seebeck-Resistivity measurement device. The experimental results show that the crystal structure phase of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}\text{rGO}$ (1%, 3 % and 5% weight) corresponds to the structure phase of prepared $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$. The weights loss of all samples is changed with and temperature at 400 °C and then is not changed at 450 °C. The prepared $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ displays positive Seebeck coefficient playing p-type thermoelectric material as due to hole major carrier. While, the $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}\text{rGO}$ (1%, 3 % and 5%) samples display negative Seebeck value as presenting electron dominate. This reveals that the adding rGO for $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ affects to transform from p-type to n-type thermoelectric material due to rGO contributing electron carriers for $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ structure. The value of Seebeck coefficient of the $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}\text{rGO}$ composite is increased with adding rGO by percent weight with increasing number of electron carriers. The electrical resistivity of the $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}\text{rGO}$ is decreased with adding rGO concentration. In conclusion, the adding rGO to $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ is effective to enhance thermoelectric properties.

Keywords : Seebeck effect, electrical resistivity, reduce Graphene Oxide (rGO), $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$

Enhancing thermoelectric properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ by adding reduce Graphene oxide (rGO)

W. Thongsamrit^{a,c,d}, P. Wongjorn^{a,c}, C. Phornpet^{a,c}, S. Jantrasee^{a,c,d},
C. Sriwong^{b,d}, C. Ruttanapun^{a,c,d}

^aDepartment of Physics, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrong Road, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

^bDepartment of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrong Road, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

^cSmart Materials Research and Innovation Unit, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrong Road, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

^dThailand Center of Excellence in Physics, Commission on Higher Education, 328 Si Ayutthaya Road, Bangkok 10400, Thailand

^{*}Corresponding Author: Chessa Ruttanapun Email: chessa.ruttanapun@kmitl.ac.th, chessa.ruttanapun@gmail.com



Abstract

In this paper, we report the enhancing of thermoelectric properties on $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ by adding reduce Graphene Oxide (rGO). The $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ powder and rGO colloid in 1%, 3%, and 5% weight ($\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ /rGO) or stoichiometries were mixed by ultrasonic for 1 hour and then they were dried by electric oven at 100°C for 24 hours. The $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ /rGO powder was sintered and pressed by hot-press sintering at 450°C . The crystal structure of samples was characterized by X-ray diffraction (XRD). The samples weight loss of with respect to temperature were studied by thermogravimetric analysis (TGA). The Seebeck coefficient and resistivity conductivity were investigated by the in-house Seebeck/Resistivity measurement device. The experimental results show that the crystal structure phase of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ /rGO (1%, 3% and 5% weight) corresponds to the structure phase of prepared $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$. The weight loss of all samples is changed with temperature at 400°C and then is not changed at 450°C . The prepared $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ displays positive Seebeck coefficient playing p-type thermoelectric material as due to hole major carrier. While, the $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ /rGO (1%, 3% and 5%) samples display negative Seebeck value as presenting electron dominate. This reveals that the adding rGO for $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ affects to transform from p-type to n-type thermoelectric material, due to rGO contributing electron carriers for $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ structure. The value of Seebeck coefficient of the $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ /rGO composite is increased with adding rGO by percent weight with increasing number of electron carriers. The electrical resistivity of the $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ /rGO is decreased with adding rGO concentration. In conclusion, the adding rGO to $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ is effective to enhance thermoelectric properties.

Keywords: Seebeck effect, electrical resistivity, reduce Graphene Oxide (rGO), $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$

Experimental

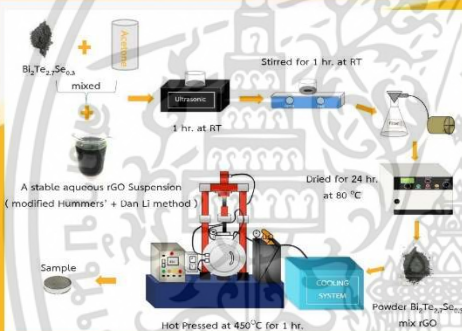


Figure 1. Preparation of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ /rGO bulk materials.

Results

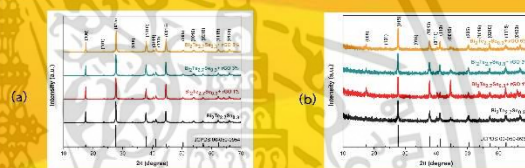


Figure 2. XRD patterns the $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ /rGO with different contents of rGO from 1 to 5 wt% (a) powders (b) bulks.

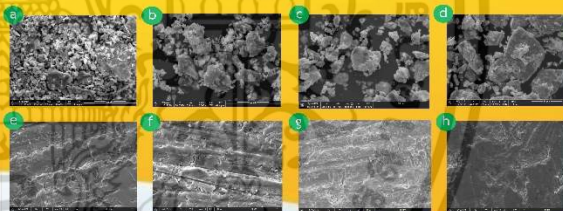


Figure 3. SEM images of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ /rGO powders and bulks with (a,e) 0 wt% (b,f) 1 wt% (c,g) 3 wt% (d,h) 5 wt%.

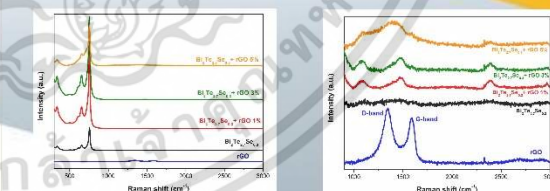


Figure 4. Raman spectra of rGO, $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ powders and $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ /rGO with 1 to 5 wt% rGO.

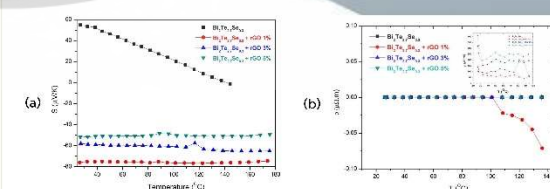


Figure 5. Temperature dependent (a) Seebeck coefficient and (b) Resistivity coefficient.

Conclusion

- Raman $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ /rGO D and G peak occurs at 1089, 1473 cm^{-1} respectively.
- $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ has the highest Seebeck coefficient at 1 wt% rGO.
- The electrical resistivity of the $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ /rGO is decreased with adding rGO concentration.
- The adding rGO to $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ is effective to enhance thermoelectric properties.

Acknowledgement

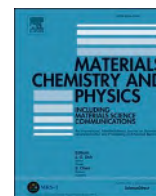
W. Thongsamrit would like to thank the Department of Physics, Faculty of science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang and C. Ruttanapun would like to thank the Thailand Center of Excellence in Physics for financial support.

MRS Thailand 2019
The 2nd Materials Research Society
of Thailand International Conference

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ค2. วารสารทางวิชาการ

1. Wannisa Thongsamrit, Chaiwat Phrompet, Keerati Maneesai, Attaphol Karaphun, Wattana Tuichai, Chaval Sriwong, Chesta Ruttanapun, **Effect of grain boundary interfaces on electrochemical and thermoelectric properties of a Bi_2Te_3 /reduced graphene oxide composites**, Materials Chemistry and Physics ,250 (2020) 123196. (ISI, IF: 3.408) (Scimago Q2)
2. Wannisa Thongsamrit, Thanida Charoensuk, Panissa Saetang, Pongsakorn Jantaratana, Chesta Ruttanapun, Chitnarong Sirisathitkul, **Effects of Carbon Doping and Annealing Temperature on Magnetic MnAl Powders and MnAl Polymeric Composites for Additive Manufacturing**, [Applied Sciences] Manuscript ID: applsci-1099618 - Accepted for Publication (Accept 22 Feb 2021)
3. P. Wongjom, W. Thongsamrit, H. Ramamoorthy, S. Chinwong, R.Somphonsane, and C. Ruttanapun, **Cost-Effective Experimental Setup for Studies of Spin Seebeck Effect and Electrical Transport in Thermoelectric Materials**, IEEE T INSTRUM MEAS. (2019) DOI: 10.1109/TIM.2019.2935597. (ISI, IF: 3.658) (Scimago Q1)
4. Thanida Charoensuk, Wannisa Thongsamrit, Chesta Ruttanapun, Pongsakorn Jantaratana, Chitnarong Sirisathitkul, **Loading effect of sol-gel derived barium hexaferrite on magnetic polymer composites for additive manufacturing**, Nanomaterials 2021, 11(3), 558. <https://doi.org/10.3390/nano11030558>. (ISI, IF: 4.324) (Scimago Q1)



Effect of grain boundary interfaces on electrochemical and thermoelectric properties of a Bi_2Te_3 /reduced graphene oxide composites

Wannisa Thongsamrit^{a,c,d,e}, Chaiwat Phrompet^{a,c,d,e}, Keerati Manesai^{a,c,d,e},
Attaphol Karaphun^{a,c,d,e}, Wattana Tuichai^{a,c,d,e}, Chaval Sriwong^{b,c,d,e},
Chesta Ruttanapun^{a,c,d,e,*}

^a Department of Physics, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalokkrung Road, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

^b Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalokkrung Road, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

^c Smart Materials Research and Innovation Unit, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalokkrung Road, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

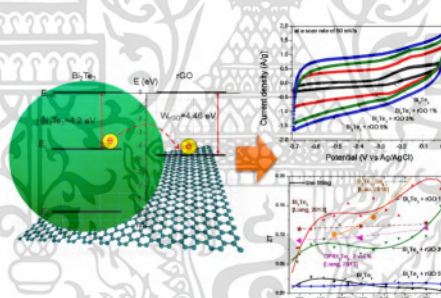
^d Center of Excellence in Smart Materials Research and Innovation, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalokkrung Road, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

^e Thailand Center of Excellence in Physics, Ministry of Higher Education, Science, Research and Innovation, 328 Si Ayutthaya Road, Bangkok, 10400, Thailand

HIGHLIGHTS

- The ultrasonic mixing of rGO nanosheets/ Bi_2Te_3 composites forming grain boundary interfaces.
- The conversion of p-type Bi_2Te_3 to n-type from rGO composites to supply electric charge carriers.
- Bi_2Te_3 + rGO composites increase storage charges with rGO contents.
- The highest ZT value at the bulk 1% Bi_2Te_3 + rGO composites.
- Improving of electrochemical and thermoelectric properties resulting from band alignment between Bi_2Te_3 and rGO nanosheets.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:

Thermoelectric
Electrochemical properties
 Bi_2Te_3
Reduced graphene oxide
Composite material
Grain boundary interface

ABSTRACT

The electrochemical and enhanced thermoelectric properties of pristine Bi_2Te_3 and Bi_2Te_3 /reduced graphene oxide (Bi_2Te_3 + rGO) composites at 1%, 3% and 5% levels of rGO were synthesized via a simple ultrasonic method. The X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), UV-vis spectrometry (UV-vis) and their electrochemical and thermoelectric properties were measured. The ultrasonic method succeeded in producing rGO nanosheets composited with Bi_2Te_3 forming grain boundary interfaces of rGO with Bi_2Te_3 . The resulting samples displayed a continuous network structure of rGO nanosheets in Bi_2Te_3 + rGO composites for electrons in the conduction band of the Bi_2Te_3 structure. Electrons were transferred to rGO nanosheets at the interface, contributing electron charge carriers in Bi_2Te_3 + rGO composites. This indicates band alignment between Bi_2Te_3 and rGO nanosheets. The Bi_2Te_3 + rGO composites exhibited an increasing storage charge mechanism of electrical double layer capacitors with greater rGO contents. The Bi_2Te_3 + rGO composites displayed negative a Seebeck coefficient for thermoelectric materials. The highest ZT value was 0.17 in the bulk 1% Bi_2Te_3 + rGO composite. Improved electrochemical and thermoelectric properties of the Bi_2Te_3 +

* Corresponding author. Department of Physics, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand.

E-mail addresses: chesta.ruttanapun@gmail.com, chesta.ru@kmitl.ac.th (C. Ruttanapun).

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123196>

Received 27 November 2019; Received in revised form 1 April 2020; Accepted 9 May 2020

Available online 14 May 2020

0254-0584/© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

rGO 1% composite resulted from the interaction of the grain boundary interfaces of rGO nanosheets with pristine Bi_2Te_3 following the model of band alignment between Bi_2Te_3 and rGO nanosheets.

1. Introduction

Alternative energy technologies are emerging with many challenges. Numerous researchers seek green solutions to meet sustainable energy challenges while recovering waste heat from the environment as well as various other sources, such as sun light and a multitude of industrial processes, to produce electricity [1,2]. Thermoelectric (TE) materials are solid-state materials that can generate electricity from temperature gradients to produce electricity [1–3]. Efficient conversion is related to an energy balance of the system as a function of ZT , where T is absolute temperature in Kelvin and the Z value is expressed as the following:

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa}, \quad (1)$$

where S is the Seebeck coefficient, σ is electrical conductivity, and κ is thermal conductivity. Bi_2Te_3 [4] and Bi_2Se_3 [5] based TE materials with large ZT values have successfully been used for TE devices. Particularly, Bi_2Te_3 is a high performance and low-temperature stable TE material [3]. Thus, there many methods to synthesize and enhance the properties of Bi_2Te_3 materials. These include doping and band engineering via Cu- and Se-doped atoms of n-type $\text{Cu}_{0.008}\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ [6] and CuI-doped $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ [7].

Recently, there have many reports of composited TE materials with enhanced properties employing a modifying graphene base. They are referred to as reduced graphene oxides (rGO) [8]. The rGO materials are two-dimensional (2D) carbon nanomaterials with high surface area and are free electron charge carriers. They are widely used for improving the mechanical, thermal and electrical properties of materials [9–13]. Nam et al. [3] reported enhanced TE properties of TiO_2/rGO nanocomposites derived by increasing the ratio of electrical to thermal conductivity as an interface-controlled effect. An enhanced Bi_2Te_3 was reported by Ahmad et al. [8] using a simple and effective strategy employing the quantum confined structures of 2D graphene dispersed in a nanostructured Bi_2Te_3 powder for evaluating thermoelectric properties. Du et al. [12] reported rGO/ Bi_2Te_3 nanocomposite powders that were synthesized via a one-step *in-situ* reductive method.

However, there are no reports of improved electrochemical and thermoelectric properties of Bi_2Te_3 doped with rGO via a mixing/ultrasonic route. Moreover, Rahman et al. [9] reported incorporation of rGO into $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ (STO) that weakly affected grain boundary interfaces causing enhanced TE properties. Xu et al. [14] reported that an ultrasonication treatment with stirring produced strong π - π interactions between the rGO and polymer molecules of poly (3, 4 ethylenedioxythiophene) for enhanced TE performance. Also, ultrasonication can be used to improve the TE properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{rGO}$ composites.

Herein, this work proposes an ultrasonication method for preparing a 2D rGO nanosheet composite with p-type pristine Bi_2Te_3 to improve the electrochemical and thermoelectric properties of such materials. An rGO precursor was prepared and characterized using X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), high-resolution TEM (HR-TEM), and UV-vis spectrometry. 2D rGO nanosheets and pristine Bi_2Te_3 with various rGO contents were synthesized using an ultrasonication method. Then, the bulk materials were fabricated by hot press sintering them. The electrochemical properties of all powders and their thermoelectric properties were characterized. The Seebeck coefficient, electrical conductivity and thermal conductivity of bulk samples were investigated. Morphology and thermodynamic stability of these samples were evaluated. The enhanced properties of rGO nanosheets and pristine Bi_2Te_3 composites were examined to determine the effects of grain boundary

interfaces by rGO incorporation with pristine Bi_2Te_3 on the thermoelectric and electrochemical properties of these materials. These results are reported. The effects of the ultrasonication method on grain boundary interfaces by rGO nanosheets and pristine Bi_2Te_3 behavior are discussed.

2. Experimental details

2.1. Chemicals and materials

Commercial grade p-type pristine Bi_2Te_3 powder was purchased from SANTECH™. Graphite powder (99% purity) and hydrogen peroxide (H_2O_2 , 30%) were purchased from Sigma-Aldrich (USA). Sulfuric acid (H_2SO_4 , 98%), hydrochloric acid (HCl, 37%), and potassium permanganate (KMnO_4) were obtained from Merck (Germany). An ammonia solution (NH_3 , 28–30%) was supplied by Baker (USA). All chemicals were used as received without further purification.

2.2. Preparation of reduced graphene oxide (rGO)

Reduced graphene oxide, rGO, was firstly synthesized via a modified Hummers method by oxidizing graphite with a strong acid and followed by chemical reduction method according to Phrompet et al. [15]. Briefly, graphite powder (2 g) was mixed with KMnO_4 (6 g) in a beaker. Then the mixed powder was poured into a 500 mL round bottom flask and cooled to 0 °C. After that, H_2SO_4 (46 mL) was gradually added under stirring and cooling, maintaining its temperature below 15 °C. Then, the mixture was stirred at 40 °C for 30 min. Next, distilled water (90 mL) was slowly added and the mixture was heated under stirring to 95 °C for 60 min. Subsequently, the reaction was stopped by adding distilled water (250 mL) and a H_2O_2 solution (10 mL). The obtained product was separated by centrifugation and washed with a 5% HCl solution to reduce sulphate. After that, it was filtered and washed several times with distilled water until the pH of filtered solution was about 7. The resulting solid paste product was dried in an oven overnight at 65 °C. The synthesized graphite oxide powder (800 mg) was re-dispersed in distilled water (120 mL) under ultrasonication for 90 min, followed by centrifugation. Finally, the supernatant of an aqueous graphene oxide (GO) suspension was obtained. Thus, reduced graphene oxide (rGO) was obtained from a GO (2 mg/mL) suspension in 100 mL mixed with distilled (100 mL), ammonia (1 mL) and hydrazine hydrate solutions (0.1 mL). Then, the obtained mixture was heated to 95 °C and stirred for 45 min. Finally, a stable aqueous suspension of rGO was obtained.

2.3. The preparation of Bi_2Te_3 + rGO composites

The p-type Bi_2Te_3 pristine powder was crushed and dissolved in an aqueous acetone solution. The composite powders of Bi_2Te_3 and rGO nanosheets at various levels, 1%, 3% and 5 wt%, were mixed using an ultrasonication method as shown in Fig. 1(a). In a typical procedure to make Bi_2Te_3 + rGO samples, first, about 5 g of Bi_2Te_3 powder was dispersed in 170, 110 and 50 mL of acetone to prepare 1%, 3% and 5% levels of rGO, respectively. Then, various rGO solutions (2 mg/mL) were mixed using a sonication method at room temperature for 1 h. After that, the mixture suspensions were further stirred at room temperature for 1 h. Then, the resulting homogeneous mixtures were filtered and washed using acetone, and then dried in an oven at 100 °C for 24 h. Finally, 1%, 3% and 5% Bi_2Te_3 + rGO powder samples were obtained.

2.4. The fabrication of pristine Bi_2Te_3 and $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite electrodes

Working electrodes were made at 85 wt percent of pristine Bi_2Te_3 or as-prepared $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ samples, PVDF (10%) and acetylene black (5%) with 0.5 ml of NMP using ball milling at room temperature for 24 h to form a slurry. Then, the slurry was coated on a $1 \times 1 \text{ cm}^2$ area of a nickel foam substrate. The thickness of the nickel foam was $\sim 1.5 \text{ mm}$. It was oven dried at 80°C for 3 h. Next, the active electrodes were pressed with a force of 1.5 tonnes for 1 min producing active electrodes with a thickness of $\sim 0.07 \text{ mm}$. The masses of active material in pristine Bi_2Te_3 and 1%, 3% and 5% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ electrodes were 3.22, 3.49, 3.41, and 3.78 g, respectively. Finally, these active electrodes were soaked in an aqueous 6.0 M KOH solution for 3 h before performing electrochemical testing.

2.5. Fabrication of the pristine Bi_2Te_3 and $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite pellets

For pellets prepared as shown in Fig. 1(b), pristine Bi_2Te_3 and 1%, 3% and 5% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ samples were subjected to uniaxial compression into disc-shaped pellets that were 10 mm in diameter with a thickness of 3 mm. They were hot-press sintered at 450°C for 1 h under a hydraulic pressure of $\sim 12.7 \text{ MPa}$. Finally, 1%, 3% and 5% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ pellets were obtained.

2.6. Characterization

The XRD phase of the rGO, pristine Bi_2Te_3 and 1%, 3%, and 5% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ samples were analyzed using powder X-ray diffraction (XRD) in a PHILIPS X'Pert (X-ray source $\lambda \text{ CuK}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$). Raman spectroscopy was performed using a DXR Smart (Thermo Scientific) at a 532 nm excitation wavelength. The morphology of the samples was observed using SEM. A TEM and a high-resolution TEM (HRTEM) (JEOL-2100) operating at 200 kV were used for measuring the nano particle sizes of the samples. Density (D) was measured using the Archimedes's principle. Thermogravimetric analysis (TGA, Netzsch STA 449F3 Jupiter) was performed over a temperature of 35°C to 900°C with a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ in nitrogen gas to measure the weight loss of the samples. The optical absorption spectra were measured using a UV-VIS-NIR spectrophotometer (Shimadzu UV-3101PC) at room temperature. For electrochemical properties, cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic charge-discharge GCD tests were performed in a three-electrode cell system in an aqueous 6.0 M KOH solution, using Ag/AgCl in 3.0 M HCl and platinum wire as reference and counter electrodes, respectively. Thermal conductivity values were measured using a NETZSCH LFA 477 Nano-Flash thermal diffusivity analyzer on flat samples that were 12-mm in diameter and 2–3 mm thick. The Seebeck coefficient and electric conductivity were measured using an in-house testing apparatus described by Wongjorn et al. [16] connected to a 34461a KEYSIGHT™ bench digital multi-meter, a 34420a KEYSIGHT™ nano voltmeter and a constant DC-current passed through the sample

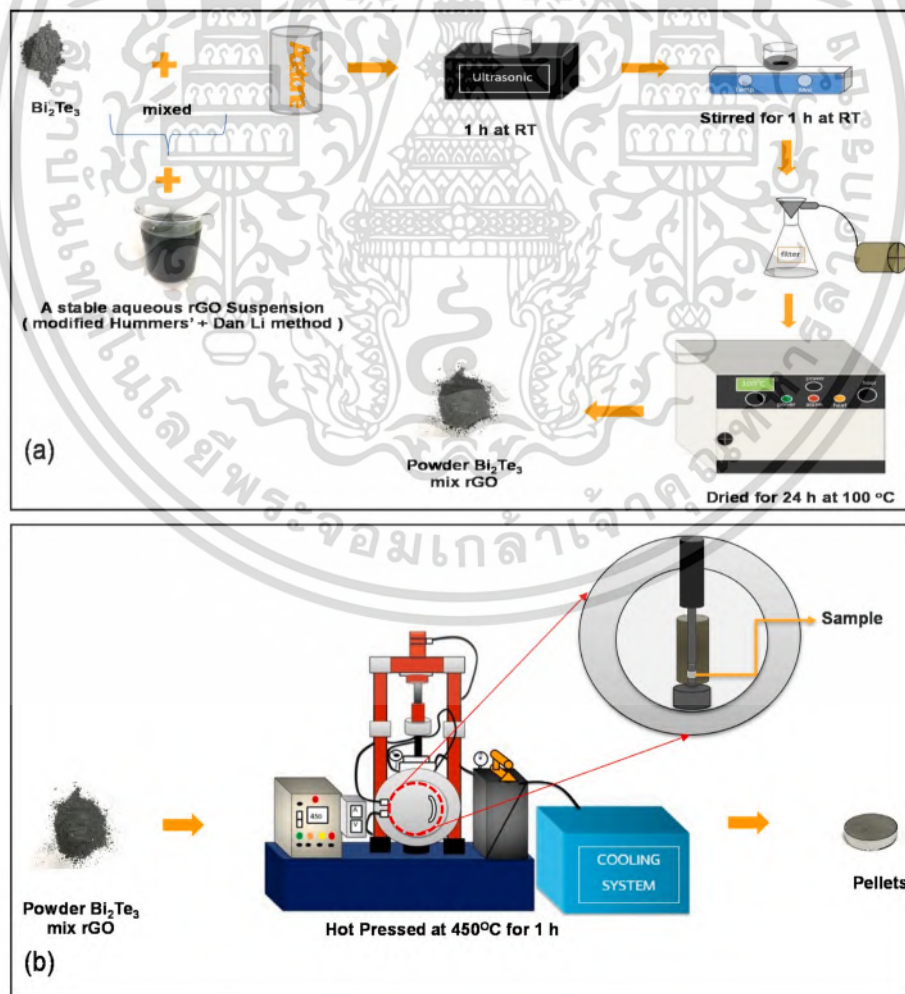


Fig. 1. (a) Schematic of the preparation of $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ 1%, 3% and 5% composites via a simple ultrasonication method, and (b) schematic of the fabrication of pristine Bi_2Te_3 and $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ 1%, 3% and 5% pellets by hot-press sintering.

using a KEITHLEY™ source meter.

3. Results and discussion

3.1. The analysis of rGO nanosheet

Fig. 2(a) shows Raman spectroscopy of the prepared rGO nanosheets. The Raman spectra displayed two main peaks at around 1353 cm^{-1} and 1592 cm^{-1} , which correspond to disordered carbon (D band) and graphitic sp^2 carbon (G band) characteristic of rGO. The D band was associated with the breathing mode of the K point phonons of A_{1g} symmetry. It mainly indicated the surface disorder and defects of graphene. The G band is the result of first order scattering of E_{2g} phonons from sp^2 carbon. The evolution of disorder is usually quantified by the intensity ratio of the D to G bands (I_D/I_G). The I_D/I_G values were 1.031 as presented by reduced graphene oxide. A 2D peak at around 2700 cm^{-1} was observed for the rGO sample. This confirmed the complete sintering of rGO. Additionally, the morphology of rGO nanosheets was analyzed using bright field TEM images as shown in Fig. 2(b), indicated by the translucent thin sheets, creases and wrinkles. Fig. 2(c) demonstrates that

the composite $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ by using the pristine Bi_2Te_3 was grown onto the rGO suspension with dispersed in surfactant-assisted solvent (Acetone solvent). According to inset in Fig. 2(c), the newly formed interface at the surface might be the ionic interaction between pristine Bi_2Te_3 ($+$) and rGO (e^-). It was corresponded to the oxygen atoms existing at the rGO surface by providing tight ionic bonding with Bi^{3+} or Te^{4+} ions in the surface of Bi_2Te_3 as previously reported of a CNT/ Bi_2Te_3 interface [17]. Also, the $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite was caused to the pristine Bi_2Te_3 implanted into the rGO matrix. The characteristic microstructures of the $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite displayed similar flake-like shapes with comprised a contained rGO network structure as embedded by the Bi_2Te_3 grain as shown in Fig. 5(a) – (d).

3.2. Raman of rGO, Bi_2Te_3 pristine and $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite powders

To confirm the characteristic structures of rGO, pristine Bi_2Te_3 and the interaction interface between rGO and pristine Bi_2Te_3 of as-prepared $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ samples, Raman spectroscopy was carried out. Fig. 3(a) shows the Raman spectra of rGO, pristine Bi_2Te_3 and $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite samples at various rGO levels, 1%, 3% and 5%, in the spectral

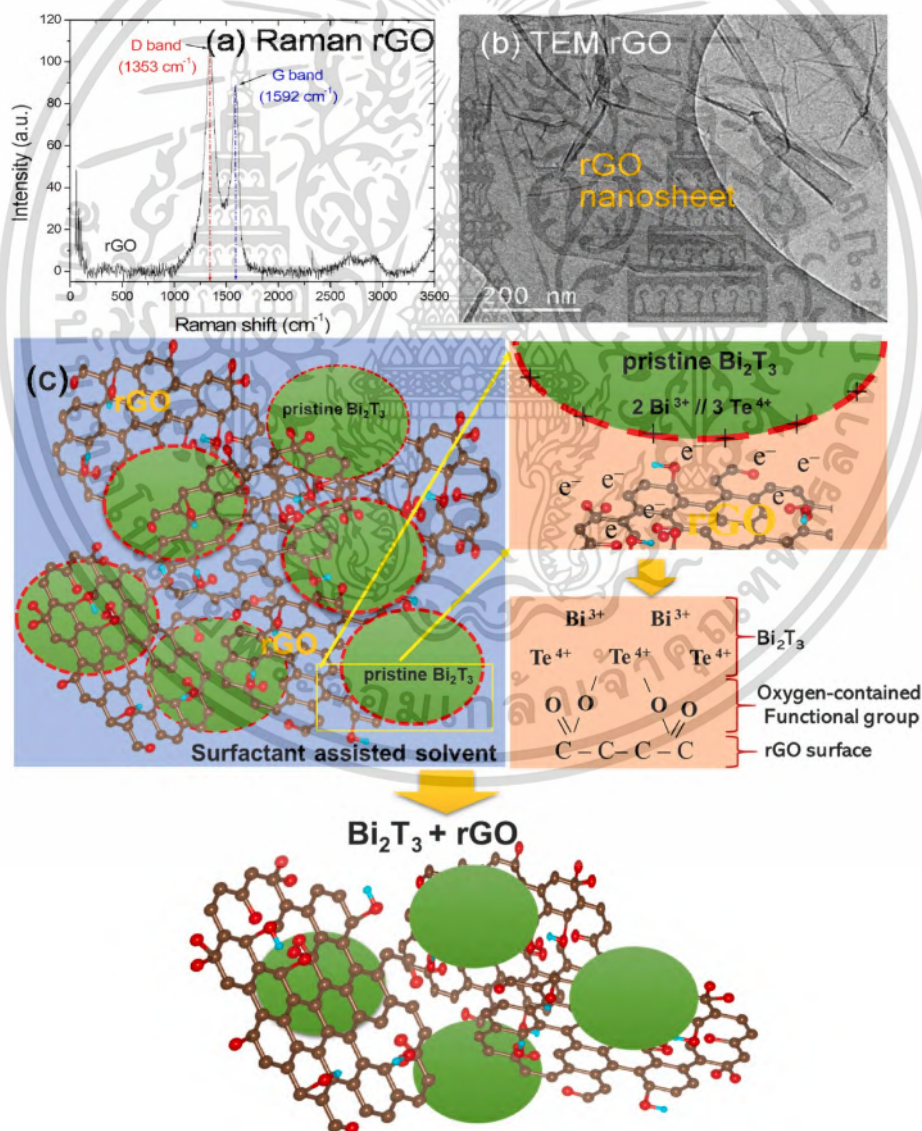


Fig. 2. (a) Dispersive Raman spectra, (b) bright field TEM images of rGO nanosheet and (c) the schematics of rGO suspension with the pristine Bi_2Te_3 to be reduced in the surface assisted solvent with inset the newly formed interface at the surface between pristine Bi_2Te_3 and rGO, and focus on the ionic bonding of $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite where pristine Bi_2Te_3 are implanted into the rGO matrix.

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

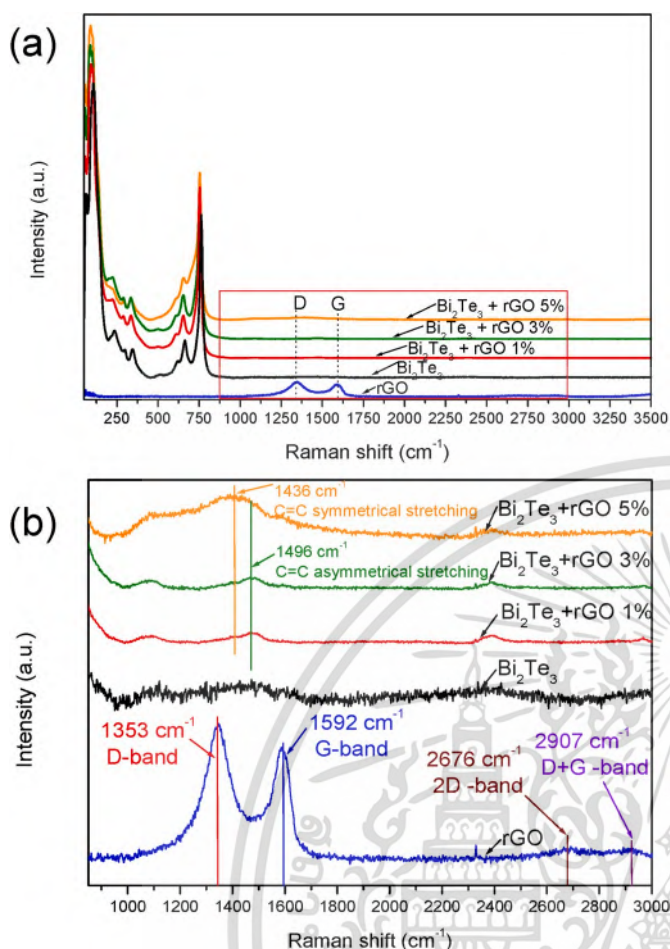


Fig. 3. (a) Dispersive Raman spectra of rGO, pristine Bi_2Te_3 and 1%, 3% and 5% Bi_2Te_3 + rGO composite powders and (b) enlarged of D and G band in the Raman shift range of 800–3000 cm^{-1} .

range from 100 cm^{-1} to 3500 cm^{-1} . Fig. 3(b) shows the Raman spectra of these samples in the spectral range from 1000 cm^{-1} to 3000 cm^{-1} . In these figure, two main peaks were observed in the spectral range from 200 cm^{-1} to 800 cm^{-1} in pristine Bi_2Te_3 , as shown in Fig. 3(a). The two peaks observed at 120 cm^{-1} and 750 cm^{-1} correspond to results reported in the literature [12]. The Raman spectra of all 1%, 3% and 5% Bi_2Te_3 + rGO samples showed these two main peaks which are related are the spectral peaks of pristine Bi_2Te_3 . The position of these peaks in the spectra confirms the presence of the Bi_2Te_3 structure of the Bi_2Te_3 + rGO composite powders. It can be clearly observed that the two main peaks at 1353 cm^{-1} and contributed to the D- and G-bands of the prepared rGO nanosheets. Moreover, the presences of Raman shifts in the D-band (at 1353 cm^{-1}) result from the vibration of sp^3 (-C-C-) hybridized carbon atoms, and G-band (at 1592 cm^{-1}) represents the vibration of sp^2 (-C=C-) hybridized carbon atoms of rGO structure were observed in the Bi_2Te_3 + rGO composite samples. The ratio of the I_D/I_G values were 1.031 for successfully prepared rGO nanosheets. This elucidates the presence of an rGO composite in the 1%, 3% and 5% Bi_2Te_3 + rGO samples. Moreover, a high intensity of Raman spectra peak at 1496 cm^{-1} for the 1% and 3% Bi_2Te_3 + rGO samples and at 1436 cm^{-1} for the 5% Bi_2Te_3 + rGO sample was observed. The Raman spectra peaks at 1255 cm^{-1} , 1365 cm^{-1} , 1436 cm^{-1} , and 1496 cm^{-1} were present due to -C-C- inter-ring stretching, -C-C- stretching, -C=C- symmetrical stretching, and -C=C- asymmetrical stretching [12,14,15], respectively. This indicates -C-C- and -C=C- symmetrical stretching in rGO nanosheets in the 1%, 3% and 5% Bi_2Te_3 + rGO samples. The position of these peaks shows that a strong π -free electron induced interaction existed between

the interfaces of π - π conjugation of rGO molecules and free electrons of Bi_2Te_3 conductor. Similarly, the Raman result of these peaks was reported in previous study due to free electrons on the π - π conjugation of carbon nanotubes (CNT) structure interacted with Bi_2Te_3 structure by Kim et al. [17]. The schematic proposed on the interaction of Bi_2Te_3 particles and rGO nanosheets, as illustrated in Fig. 3(b). From this figure, a strong π -free electron from rGO nanosheets induced the grain boundary surface of Bi_2Te_3 particles to produce the ionic interaction between pristine Bi_2Te_3 (+) and rGO (e^-), correspondingly the free electrons exists at the rGO surface might provide tight ionic bonding with Bi^{3+} or Te^{4+} ions in the surface of Bi_2Te_3 particles. This result was due to the high sonication power used during the mixing process. It enhanced Bi_2Te_3 molecular adsorption and improved interaction with the rGO surfaces. The Bi_2Te_3 surfaces easily adsorbed material and was covered by the 2D templates of rGO nanosheets causing a strong π -free electron induced interaction. This effect occurred by exfoliation of rGO nanosheets in an aqueous dispersion with suspended Bi_2Te_3 during ultrasonic preparation. From this result, pristine Bi_2Te_3 could enhance both the thermoelectric and electrochemical properties of these materials owing to the effect of the rGO nanosheets of Bi_2Te_3 + rGO materials.

3.3. XRD spectra of rGO, pristine Bi_2Te_3 and Bi_2Te_3 + rGO composite powders

The XRD patterns and an enlargement of the (015) plane in the 2 θ range of 27–30° of prepared rGO, pristine Bi_2Te_3 and 1%, 3% and 5% Bi_2Te_3 + rGO composite powders are shown in Fig. 4(a). XRD results of all samples showed the most dominant diffraction peaks at 2 θ values of 17.46, 27.61, 34.60, 40.04, 41.26, 44.61, 50.18, 53.82, and 57.06° that can be attributed to the (006), (015), (1010), (0111), (110), (0015), (205), (1016), and (0210) planes of a rhombohedral structure of Bi_2Te_3 (R-3m as indexed by the standard data of JCPDF, No. 15-0863) [12,18]. The average crystalline sizes (D) of pristine Bi_2Te_3 and all Bi_2Te_3 + rGO samples were calculated from the (006), (015), (1010), (0015), (1016), and (0210) reflection planes using Scherrer's equation, $D = k\lambda/\beta\cos\theta$, where D is the average crystalline size, k is a constant taken as 0.9, λ is the wavelength of incident X-rays, β is the full width at half maximum, and θ is the Bragg angle [19]. The calculated D values can be obtained from Fig. 4(b). As can be clearly seen in Fig. 4(b), the D value of Bi_2Te_3 sample at 39.395 ± 2.827 nm was different from those of samples with increased rGO concentrations, 43.894 ± 2.911 , 42.439 ± 4.094 and 38.797 ± 4.503 nm for 1%, 3% and 5% Bi_2Te_3 + rGO composites, respectively. The decrease of D value corresponded to XRD results with greater intensity for the (015) plane, showing a shift to higher 2 θ values that resulted from a decreased crystallite size of these samples. Similarly, the lattice parameters (a, b, c) of pristine Bi_2Te_3 and all Bi_2Te_3 + rGO samples were obtained using a refinement employing a rhombohedral Bi_2Te_3 structure having the standard data of JCPDF, No. 15-0863, as depicted in Fig. 4(b). As can be seen in this figure, the lattice parameters (a, b, c) also decreased with increasing rGO content in agreement with previous literature reports [12,18,19].

3.4. SEM and EDS mapping of prepared rGO, pristine Bi_2Te_3 and Bi_2Te_3 + rGO composite powders

The morphology of pristine Bi_2Te_3 and Bi_2Te_3 + 1%, 3% and 5% rGO composite powders were analyzed from the SEM images shown in Fig. 5 (a) – (d). As seen in Fig. 5(a), the pristine Bi_2Te_3 sample consisted of agglomerated irregular flake-like shapes with a micrometer grain size. Additionally, the 1%, 3% and 5% Bi_2Te_3 + rGO composites displayed similar flake-like shapes corresponding to the pristine Bi_2Te_3 sample with a uniform shape that comprised a continuous rGO network structure of nanosheets presenting Bi_2Te_3 materials, as shown in the high magnification views of Fig. 5(b) – (d). To confirm the components and dispersion of elements of both pristine Bi_2Te_3 and 1%, 3% and 5% Bi_2Te_3 + rGO composite powders, the EDS spectra and EDS mapping

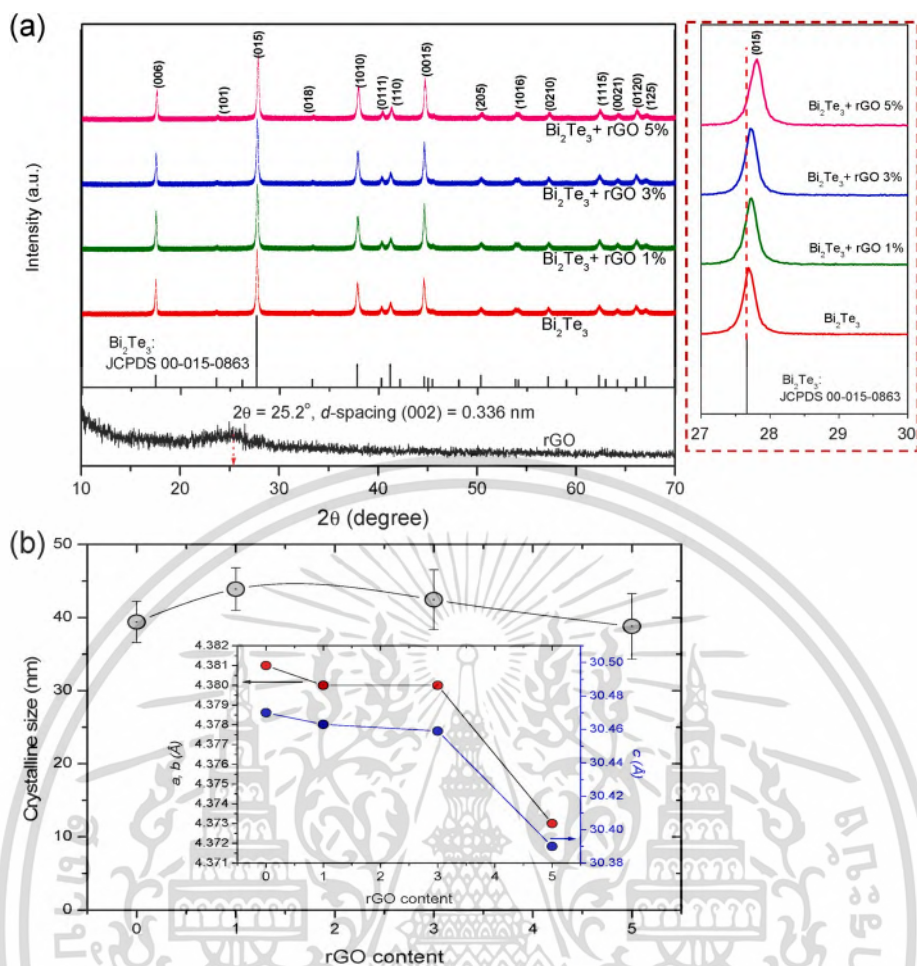


Fig. 4. (a) XRD patterns of prepared rGO, pristine Bi₂Te₃ and 1%, 3% and 5% Bi₂Te₃ + rGO composite powders and an inset showing enlargement of the (015) plane in the 2θ range of 27–30°, and (b) reveals the crystalline sizes and its inset shows lattice parameters (*a*, *b*, *c*).

were investigated. The results were shown in Fig. 6(b) – (d). It can be seen that only two elements, Bi (Bismuth) and Te (Tellurium), appeared on the pristine Bi₂Te₃ surfaces (Fig. 6(b)), whereas, the presence of three elements, Bi, Te and C (carbon) can be observed in all the Bi₂Te₃ + rGO composite samples (Fig. 6(b) – (d)). The carbon may come from rGO material loading, since the latter was a carbon derivative [3,9,10]. As can be seen from the EDS mapping, the percentages (%) ratios of the Te elemental was decreased along with the increasing of rGO loading, whereas Bi element was increased. This may be due to the fact that the percentage (%) ratio of carbon atom might be error due to the impurity molecules like CO₂ or CO in air adsorbed on the Bi₂Te₃ + rGO to affect the percentage (%) ratio of Bi atom. Noted that although the amounts of rGO (1, 3 and 5 wt%) loading of Bi₂Te₃ + rGO composites were increased but the percentage (%) ratios of carbon atom due to rGO were not increased, resulting the percentage (%) ratios of each element, Bi, Te, and C atoms not much accuracy with the trend of rGO loading. Additionally, the EDS mapping indicated that all elements were well-dispersed and incorporated on the particle surfaces of all the samples (see inset of Fig. 6(b) – (d)). These results indicated that all the elements of composite samples were present and well-combined in the grain boundary interfaces of rGO with Bi₂Te₃ after use of a simple ultrasonication method.

3.5. TGA of pristine Bi₂Te₃ and Bi₂Te₃ + rGO composite powders

Fig. 7(a) – (d) reveals the thermogravimetric analyses (TGA), weight loss and derivative weight) of the pristine Bi₂Te₃ and 1%, 3%, 5% Bi₂Te₃

+ rGO composite powders. This was done to study the thermal stability of the samples. The observed TGA results in the temperature range from ~375 to 600 °C of the pristine Bi₂Te₃ and 1%, 3%, and 5% Bi₂Te₃ + rGO composite samples reveal a continuous increase in the derivative weight signal without significant changes in the percentage weight loss. This may be associated with grain growth due to a slight inhomogeneity of the filler (rGO) distribution in the Bi₂Te₃ matrix. Moreover, at temperatures of 375 and 376 °C, based on derivative weight peak displayed, the initiation of oxidation occurs by an exothermic process with a peak ending at about 600 °C. According to our results, the remaining weight loss of pristine Bi₂Te₃ and 1%, 3%, and 5% Bi₂Te₃ + rGO composite samples from ~375 to 600 °C was 9.89, 12.59, 9.27, and 8.58%, respectively. According to Fig. 7(a) – (d), at temperatures greater than 600 °C, the weight loss under all conditions slightly increased with the residual mass by 2.96, 4.50, 3.76, and 3.36% for pristine Bi₂Te₃ and the 1%, 3% and 5% Bi₂Te₃ + rGO samples, respectively. This is due to ambient oxygen resulting from evaporation of absorbed water and the residual oxygen containing groups in the composite Bi₂Te₃ + rGO samples, which is in agreement with Music et al. [21].

3.6. UV-vis of pristine Bi₂Te₃ and Bi₂Te₃ + rGO composite powders

The UV-vis spectra of pristine Bi₂Te₃ and the 1%, 3% and 5% Bi₂Te₃ + rGO composite powders are shown in Fig. 8. The results showed an obviously broad-absorption peak for the pristine Bi₂Te₃ sample that appeared at approximately 210 nm, and a red shift towards higher wavelengths of 216, 227 and 235 nm for the 1%, 3% and 5% Bi₂Te₃ +

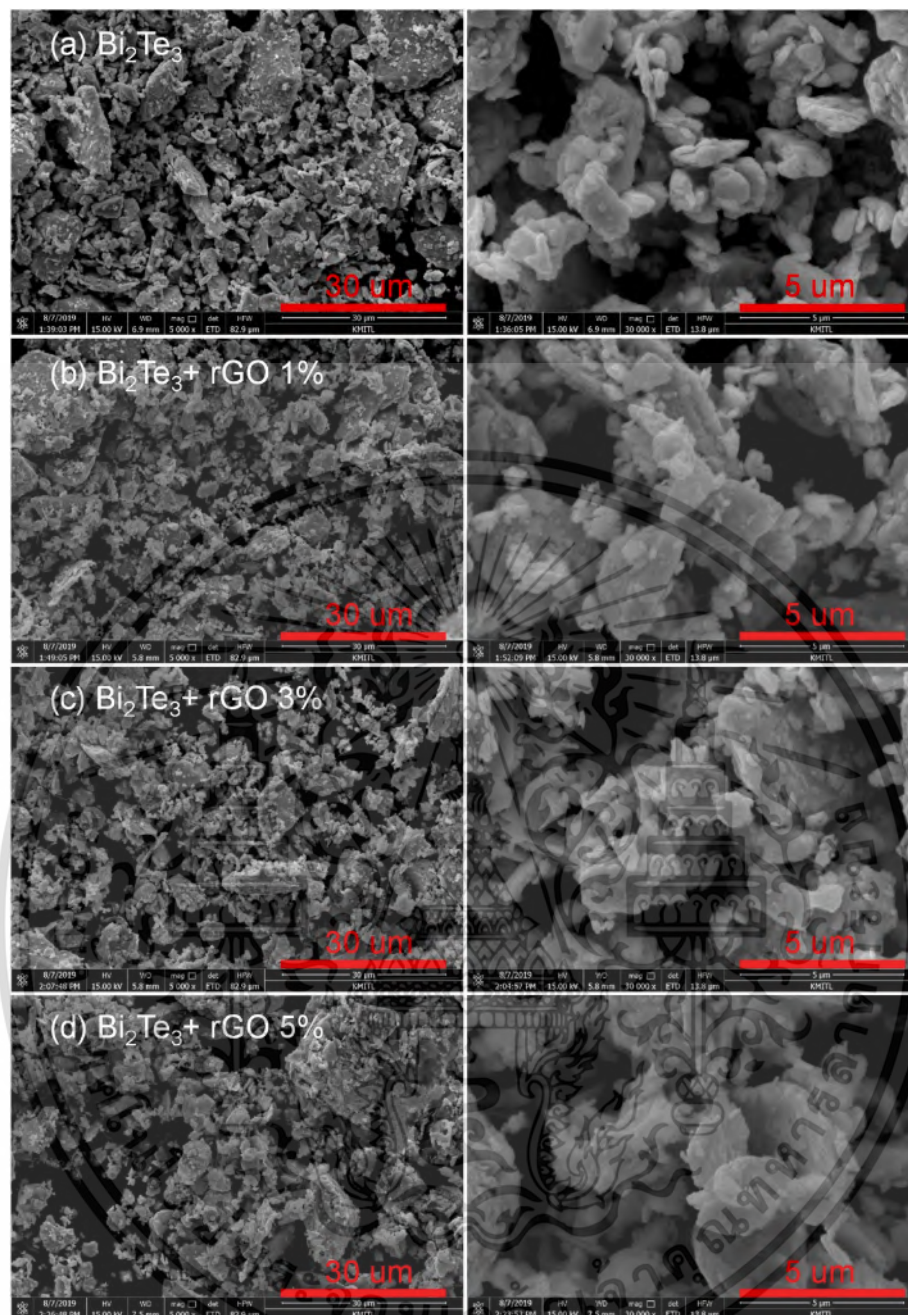


Fig. 5. SEM images and a high magnification view of (a) pristine Bi_2Te_3 and (b) – (d) 1%, 3% and 5% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite powders, respectively.

rGO samples, respectively. This effect resulted from electron transfer due to coupling between the eBi_2Te_3 structure and the oxygen containing functional groups of the rGO nanosheets [15]. The optical band gaps (E_g) were obtained by fitting the absorbance data to the direct transition equation [22], $(\alpha h\nu)^2 = k(h\nu - E_g)$, where E_g is the direct band gap, h is Planck's constant, ν is the frequency of the incident photon, k is a constant and α is the absorption coefficient. From the plot of $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$, shown in the inset of Fig. 8, the E_g value of each sample was determined by extrapolating the slope to the zero value of $(\alpha h\nu)^2$. The E_g value of the Bi_2Te_3 sample was 4.775 eV and the 1%, 3% and 5% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ samples were found to be 4.293, 4.004 and 3.629 eV, respectively. The E_g value monotonically decreased with increasing rGO concentration, which was caused by the red shift phenomenon in the UV absorption spectra. This is in agreement with Yin et al. [22].

3.7. Electrochemical properties of pristine Bi_2Te_3 and $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite powders

Fig. 9(a) shows the CV curves of all electrodes at a scan rate of 50 mV s^{-1} in a potential window of $-0.7 \text{ V} - 0.0 \text{ V}$. It can be clearly seen that the pristine Bi_2Te_3 electrode displays poor capacitive behavior, while the Bi_2Te_3 composited 1%, 3% and 5% rGO nanosheets indicated clearly reversible reactions exhibiting capacitive behavior. The area of these CV curves gradually increased with rGO content. This indicates the storage charge mechanism of electrical double layer capacitors (EDLCs). Similarly, Fig. 9(b) presents the GCD curves of all electrodes within a potential window of $-0.7 \text{ V} - 0.0 \text{ V}$ at a scan rate of 0.25 A/g. The curves exhibit a symmetric shape, which clearly represents characteristic EDLC behavior [23,24]. The calculated specific capacitances (C_s) of all electrodes were determined from the discharge curves using the following

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้ทำซ้ำโดยไม่ได้รับอนุญาต

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

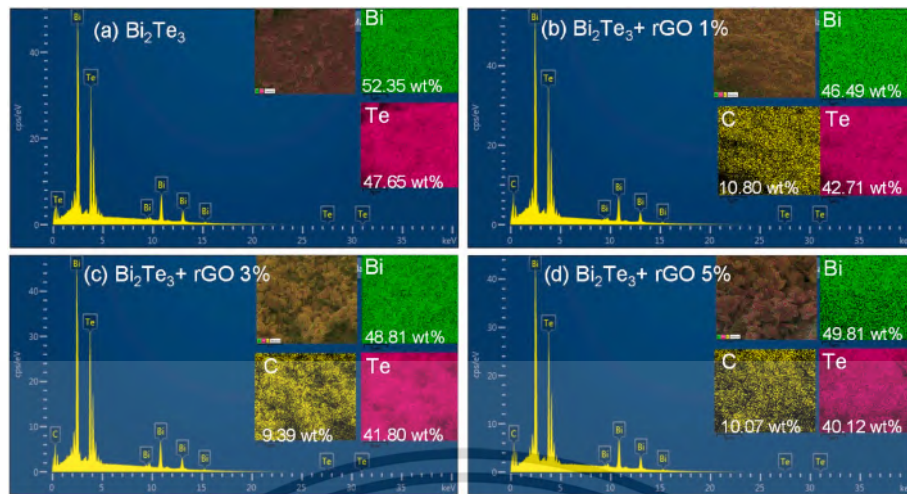


Fig. 6. EDS spectra and an inset showing the mapped images for Bi and Te of (a) pristine Bi_2Te_3 and Bi, Te and C for composite samples of (b) 1% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$, (c) 3% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ and (d) 5% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$.

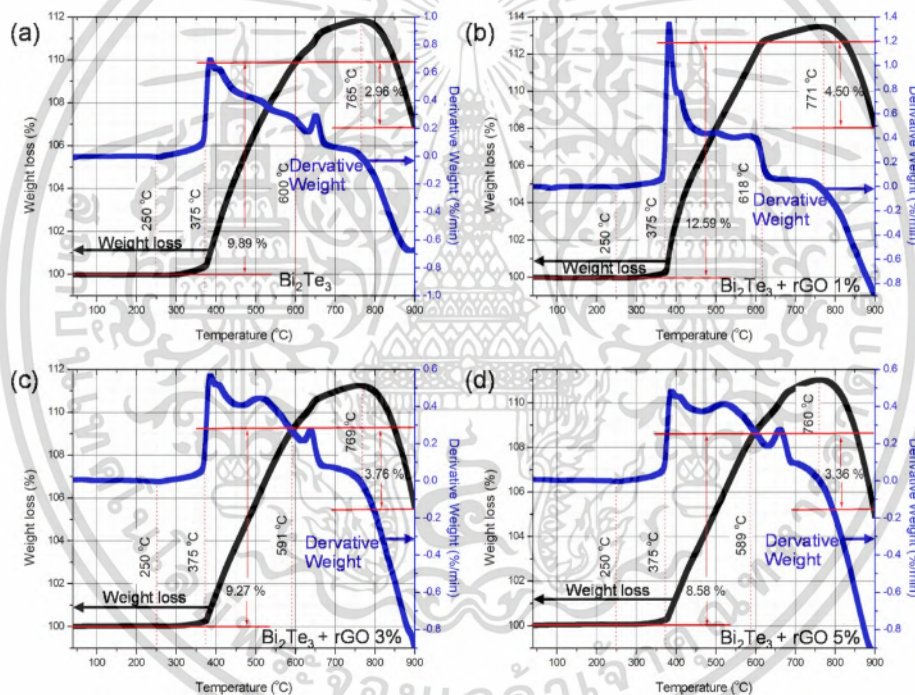


Fig. 7. TGA curves (weight loss and derivative weight) of (a) pristine Bi_2Te_3 and (b) – (d) 1%, 3% and 5% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite powders, respectively.

equation:

$$C_s = I \Delta t / \Delta V, \quad (2)$$

where I is a constant current (A/g), Δt is the discharge time (s), ΔV is the potential window (V). Fig. 9(c) shows that the C_s values increased from 2.35 F/g for Bi_2Te_3 electrode to 16.50 F/g for the 5% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite electrode. In fact, the increased C_s value was caused by the more efficient migration of OH^- ions through the porous structure and oxygen containing functional groups at surface of the rGO [24,25]. Additionally, the retention capacity after 1000 charge-discharge cycles at a current density of 1 A/g is shown in Fig. 9(d). Excellent cycling stability was exhibited. This showed that rGO nanosheet incorporation with Bi_2Te_3 materials improved the electrochemical properties of these materials.

3.8. Thermoelectric properties of pristine Bi_2Te_3 and $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite samples

Bulk samples of pristine Bi_2Te_3 and $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composites were investigated in pelleted samples. The results are reported as follows.

3.8.1. XRD of pristine Bi_2Te_3 and $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite pellets

The XRD patterns and an enlargement of the (015) plane in the 2θ range of 27–30° of bulk pristine Bi_2Te_3 and 1%, 3% and 5% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composites are shown in Fig. 10(a). The results indicated that most diffraction peaks of the XRD patterns of powder samples present a rhombohedral Bi_2Te_3 structure as shown in Fig. 4(a). The lattice parameters (a , b , c) and cell volume (V) of bulk Bi_2Te_3 and 1%, 3% and 5% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ samples are shown in Fig. 10(b). As can be seen in this figure, the lattice parameters (a , b , c) decreased with other parameters of the powder samples. The average crystalline sizes (D) decreased in the

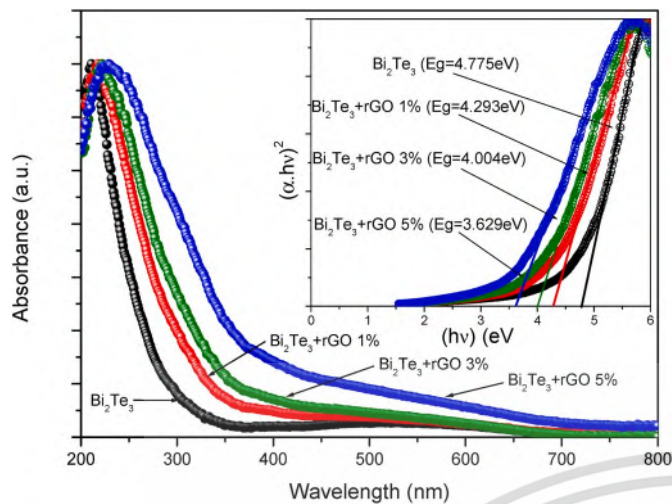


Fig. 8. UV-vis spectra with an inset showing direct band gap plots of $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ of pristine 1%, 3% and 5% Bi_2Te_3 and $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite powders.

powder samples. They were found to be 26.316 ± 4.552 for the bulk Bi_2Te_3 sample and 35.776 ± 2.221 , 36.825 ± 3.049 and 30.892 ± 2.313 nm for the 1%, 3% and 5% bulk $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite samples, respectively.

3.9. SEM and EDS mapping of bulk pristine Bi_2Te_3 and $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite samples

The SEM images of bulk pristine Bi_2Te_3 and 1%, 3% and 5% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite samples revealed their surface morphology after polishing, as shown in Fig. 11(a) – (d). It can be clearly seen in these figures that the high homogeneity of all bulk samples resulted in a highly dense microstructure. In the SEM images, it was found that the density value of bulk pristine Bi_2Te_3 was approximately 98%. However, the obtained

bulk $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ samples showed slightly decreased relative density values of 98%–96%, as the content of rGO increased. Furthermore, the EDS spectra and mapped images of bulk pristine Bi_2Te_3 and 1%, 3% and 5% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composites in Fig. 12(a) – (d) confirmed the presence of Bi and Te atoms in the bulk pristine Bi_2Te_3 sample, while Bi, Te and C were observed on the surfaces of bulk $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite samples. Moreover, C also was present on surfaces of the bulk $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite samples. These results confirmed the homogeneous distribution of all elements without no decomposition or transformation to the other phases during hot-press sintering at 450 °C for 1 h in the pelletization process.

3.9.1. Temperature dependence of the Seebeck coefficient (S) of bulk pristine Bi_2Te_3 and $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite samples

Fig. 13(a) shows the temperature dependence of the Seebeck coefficient of bulk pristine Bi_2Te_3 and 1%, 3% and 5% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite samples over the temperature range 300 K–370 K. The bulk Bi_2Te_3 sample showed a positive of Seebeck coefficient value indicating a p-type thermoelectric material due to its role as a major hole carrier. The Seebeck coefficient values of the bulk Bi_2Te_3 sample decreased from 52 to 25 $\mu\text{V/K}$ as temperature was increased from 300 K to 370 K. The Seebeck coefficient values of the bulk Bi_2Te_3 samples were less than the values of a single crystal of Bi_2Te_3 previously reported by Jeon et al. [26]. Similarly, for decreased temperatures, the Seebeck coefficient for the sintered Bi_2Te_3 sample increased.

The 1%, 3% and 5% bulk $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite samples showed negative of Seebeck coefficient values, indicating that they were n-type thermoelectric materials and that electrical charges were transported mainly by electrons. The Seebeck coefficient values of the bulk $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite samples were constant over the tested temperature range. The Seebeck coefficient of Bi_2Te_3 pristine was p-type, while bulk $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite samples were n-type thermoelectric materials. This result was caused by the effect of the rGO composite in the structure of the materials, as it supplied electrical charge carriers. The Seebeck coefficient values of the bulk 1%, 3% and 5% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite samples were found to be 78, 58 and 50 $\mu\text{V/K}$, respectively. The absolute

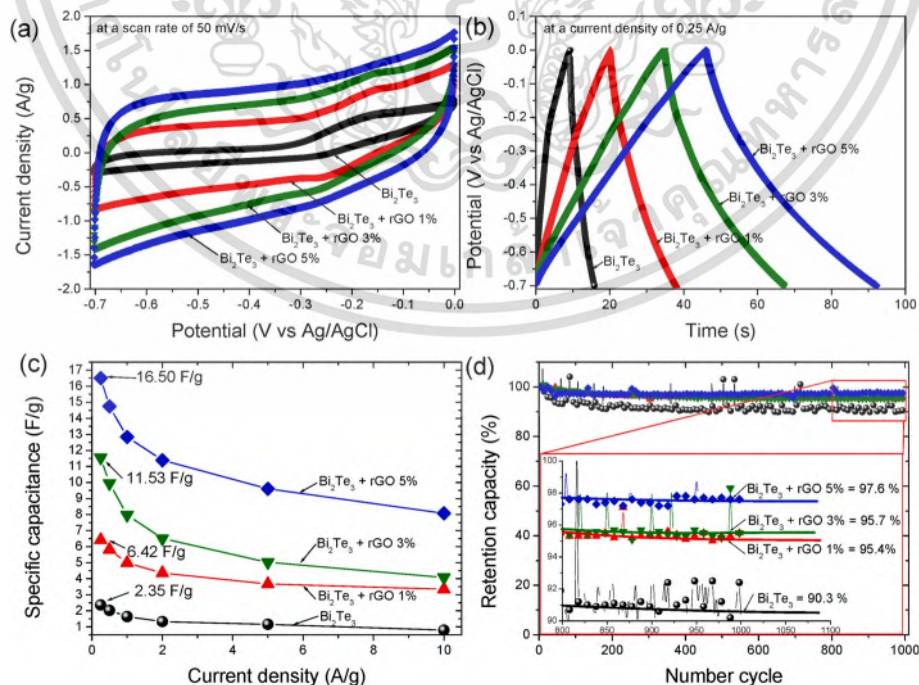


Fig. 9. (a) CV curves at a scan rate 50 mV s^{-1} , (b) GCD curves at a current density of 0.25 A/g , (c) specific capacitance plots at various current densities calculated by GCD test and (d) retention capacity using 1000 charge-discharge cycles at a current density of 1 A/g for pristine Bi_2Te_3 and 1%, 3% and 5% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite powders in a 6 M KOH electrolyte.

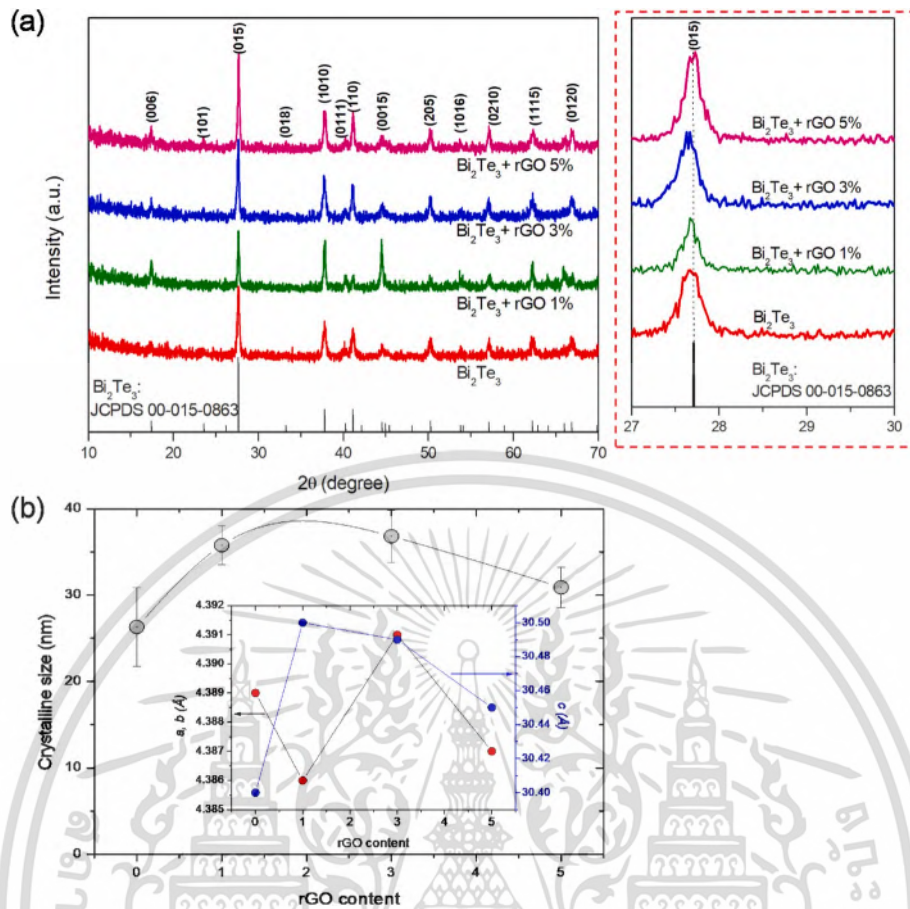


Fig. 10. (a) XRD patterns of bulk pristine Bi_2Te_3 and 1%, 3% and 5% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite samples and an inset showing enlargement of the (015) plane in the 2θ range of 27–30°, and (b) crystalline sizes and inset showing lattice parameters (a , b , c).

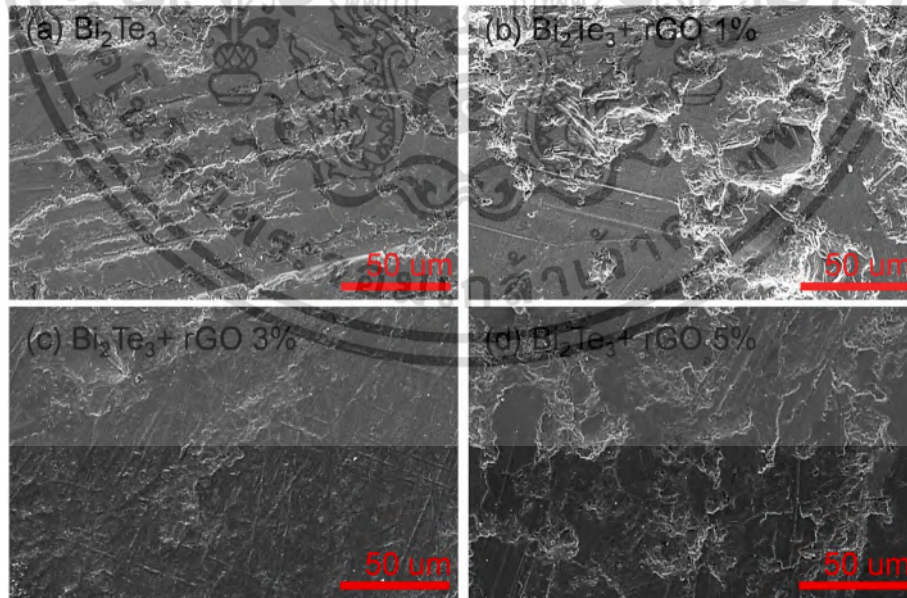


Fig. 11. SEM images of (a) pristine Bi_2Te_3 pellet, (b) 1% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ pellet, (c) 3% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ pellet and (d) 5% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite pellet.

Seebeck coefficient values of the bulk $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite samples were greater than that of pristine Bi_2Te_3 , and this value was decreased with increasing rGO content. The absolute values of Seebeck coefficient of a semiconductor [3,12] can be described by equation (3):

$$S = \frac{8\pi^2 k^2 T}{3qh^2} m_d^* \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \quad (3)$$

where q , k , T , h , m^* and n are the charge of the carrier, the Boltzmann

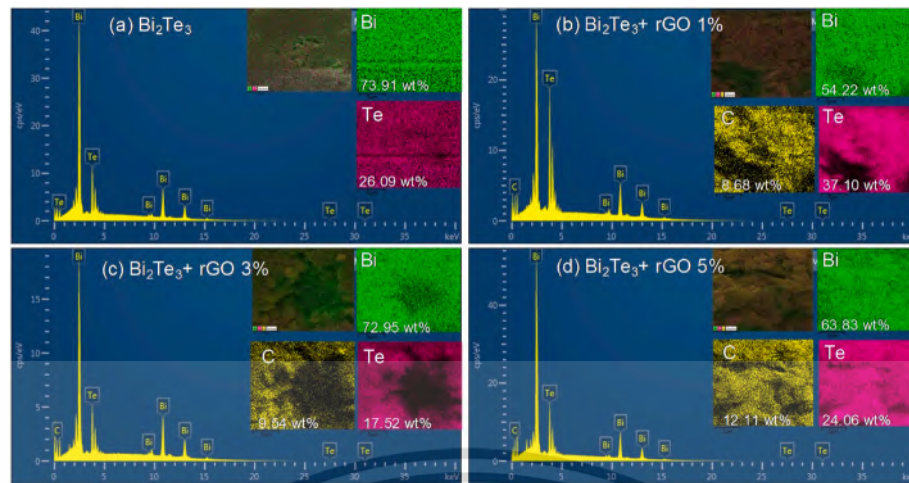


Fig. 12. EDS spectra and inset the mapped images for Bi, Te and C in bulk pristine Bi_2Te_3 and 1%, 3% and 5% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite pellets.

constant, absolute temperature, Planck's constant, the density of state (DOS) effective mass and the carrier concentration, respectively. Moreover, the Seebeck coefficient of bulk pristine Bi_2Te_3 decreased even at high temperatures. Increasing temperature resulted in an increased carrier concentration by intrinsic conduction. The positive Seebeck coefficient of bulk pristine Bi_2Te_3 confirmed that the electrical charge transport was controlled by hole carriers. Additionally, the Seebeck coefficient values of all bulk $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite samples were constant over the tested temperature range. This occurred since the number of electron charge carriers did not change with temperature. However, the negative Seebeck coefficient of bulk $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite samples confirmed the presence of electron carriers for electrical transport. These results revealed that the rGO content played an important role for supplying electron carriers. The absolute Seebeck coefficients of bulk 1% and 3% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ samples were larger than that of the Bi_2Te_3 sample. This confirmed that the rGO content enhanced the Seebeck coefficient of the Bi_2Te_3 by approximate doubled. The bulk 1%, 3% and 5% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite samples exhibited decreasing Seebeck coefficient values with increasing rGO content. This result was caused by an increased carrier concentration resulting from greater rGO content.

For a semiconductor material, activation energy to produce free carriers for electrical transport is expressed by equation (4) [27]:

$$S = \pm \frac{k_B}{e} \left(-\frac{E_s}{k_B T} + B_s \right), \quad (4)$$

where $\pm$ is the p-type and n-type conductor, E_s is the activation energy for free carrier production and B_s is a constant, e is the electric charge carried, and k_B has a constant value of 86.17 $\mu\text{V/K}$. The E_s value was obtained by plotting S vs. $(1000/T)$. The slope of the resulting line was the E_s value. Fig. 13(b) shows temperature dependence of the Seebeck coefficient of sintered pristine Bi_2Te_3 and 1%, 3% and 5% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite samples with $1/T$. The results show the E_s value as the slope of the plot. Pristine Bi_2Te_3 had a larger than the 1%, 3% and 5% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite samples. This shows that bulk $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite samples had lower activation energies for free carrier production. The free charge carriers were easily produced due to small thermal activation energy for free carrier production [26]. Fig. 13(c) shows the temperature dependence of the Seebeck coefficient for sintered pristine Bi_2Te_3 and 1%, 3% and 5% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite samples with inverse temperature.

Moreover, the changed sign of Seebeck coefficient from positive for the Bi_2Te_3 based-sample to negative for $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite samples resulted from electron concentrations in the structures. Fig. 14 presents a schematic diagram of band alignment of the Bi_2Te_3 and rGO,

supporting the above observations. Exiting of the electron charge carriers can be described by the model of band alignment between Bi_2Te_3 and rGO according to Nam et al. [3] and Rahman et al. [9]. This approach can be explained via the relationship between the electron affinity (EA) of Bi_2Te_3 , denoted as χ Bi_2Te_3 , and the work function (WF) of rGO, denoted as W_{rGO} . The EA of Bi_2Te_3 was ~ 4.2 eV [28], remaining above the conduction band level of Bi_2Te_3 . The WF of rGO was ~ 4.46 eV, remaining above the Fermi level of rGO. Also, the EA of Bi_2Te_3 was higher than the WF of rGO, as shown in Fig. 14. This result describes how the electrons in the conduction band of Bi_2Te_3 are transferred to the rGO at the interface, contributing of the electron charge carriers in the $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite producing the effect of the grain boundary interfaces due to rGO incorporation with Bi_2Te_3 [3,9].

3.9.2. Temperature dependence of the electrical conductivity coefficient of pristine Bi_2Te_3 and $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composites

Fig. 15(a) shows electrical conductivity (σ) as a function of the temperature of bulk pristine Bi_2Te_3 and 1%, 3% and 5% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite samples. The σ value of pristine Bi_2Te_3 was approximately 2×10^4 S/m. This result closely matches the values for $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$, previously reported by Liao et al. [20]. Furthermore, the σ values of the 1%, 3% and 5% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ samples were approximately $4\text{--}9 \times 10^4$, 4 to 7×10^4 and 4 to 5×10^4 S/m, respectively. The σ values of sintered 1%, 3% and 5% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite samples were higher than that the sintered Bi_2Te_3 sample. The 1% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite sample exhibited the highest σ value in these experiments, close to those reported by Liang et al. [10] at high temperature (360 K). The σ values revealed that the rGO content with the Bi_2Te_3 increased electrical conduction in the $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite samples. The electron conduction of bulk 1%, 3% and 5% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ samples was dominated by electron charge carriers, corresponding to their negative Seebeck coefficient values, as shown in Fig. 13. Moreover, the rGO contents contributed to the electron charge carriers for Bi_2Te_3 according to the schematic diagram of band alignment shown in Fig. 14.

Fig. 15(b) shows the logarithm of electrical conductivity ($\ln\sigma$) of the bulk pristine Bi_2Te_3 and $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite samples as a function of $T^{-1/4}$. The linear slope of $\ln\sigma$ vs. $T^{-1/4}$ indicates the charge transfer between the bulk pristine Bi_2Te_3 and $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite samples in a 3-dimensional variable-range hopping model according to Mott's equation. The electric conductor is expressed in Mott's equation by $\sigma = B \exp(T_0/T)^{-1/4}$, where B and T_0 are constants presenting the characteristic Mott's temperature [3,9,32]. The linear relationship between $\ln\sigma$ and $T^{-1/4}$ indicates a metallic-like behavior, and a zero value of the slope indicates metallic behavior. These results show that the bulk pristine Bi_2Te_3 and 1%, 3% and 5% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composites have

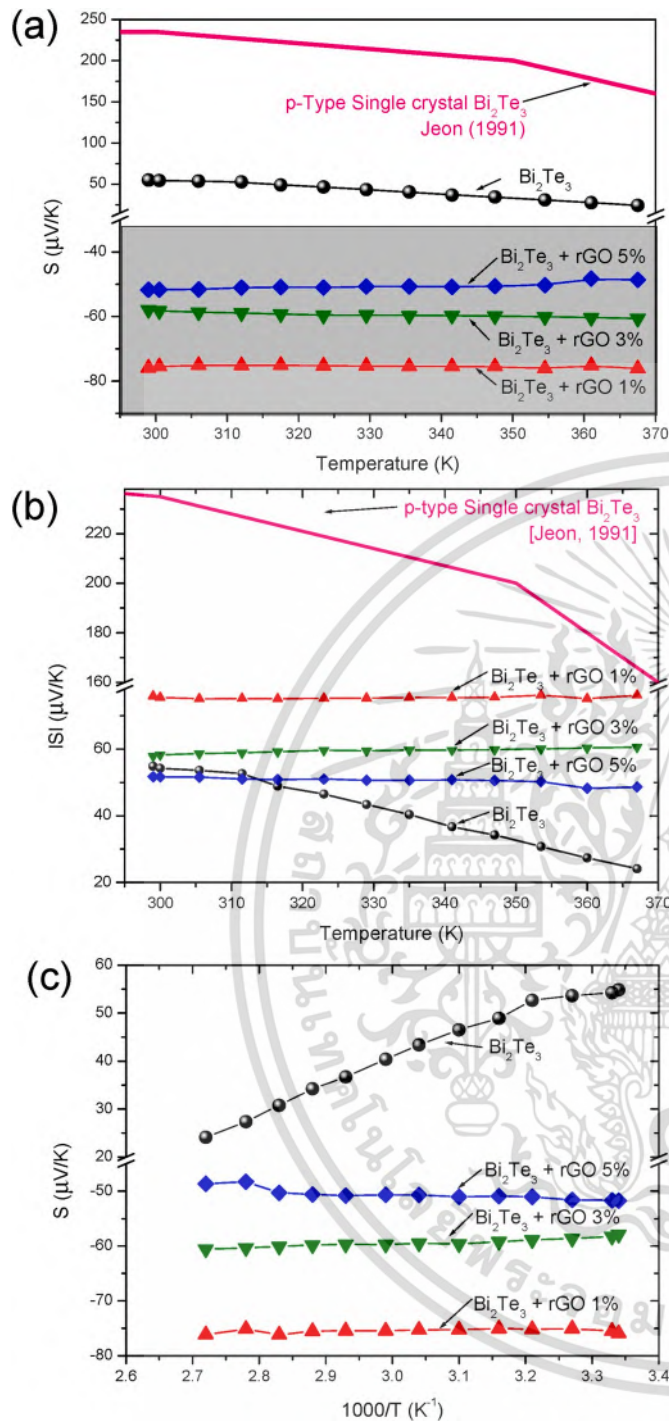


Fig. 13. (a) Temperature dependence of the Seebeck coefficient of bulk pristine Bi_2Te_3 (p-type), 1%, 3% and 5% Bi_2Te_3 + rGO composite (n-type) samples and single crystal Bi_2Te_3 (p-type) as reported by Jeon et al. [26] and (b) the absolute Seebeck coefficient $|S|$ of bulk pristine Bi_2Te_3 , 1%, 3% and 5% Bi_2Te_3 + rGO composite and (c) temperature dependence of the Seebeck coefficient of the sintered pristine Bi_2Te_3 and 1%, 3% and 5% Bi_2Te_3 + rGO composite samples with inverse temperature.

metallic-like behavior. Moreover, the slope of bulk pristine Bi_2Te_3 and Bi_2Te_3 + rGO 5% composite is closer to a zero value than the 1% and 3% Bi_2Te_3 + rGO composites. The above results show that a slight loading of rGO into pristine Bi_2Te_3 caused production of charge carrier transport in 1%, 3% and 5% Bi_2Te_3 + rGO composites in a metallic-like mechanism.

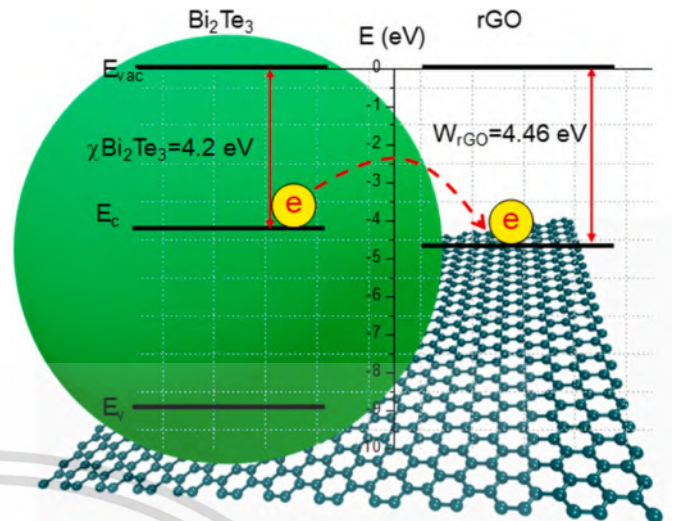


Fig. 14. A schematic diagram of band alignment of the Bi_2Te_3 and 2D rGO for electron charge carrier transport in the Bi_2Te_3 + rGO composite as effected by grain boundary interfaces for rGO incorporated with Bi_2Te_3 .

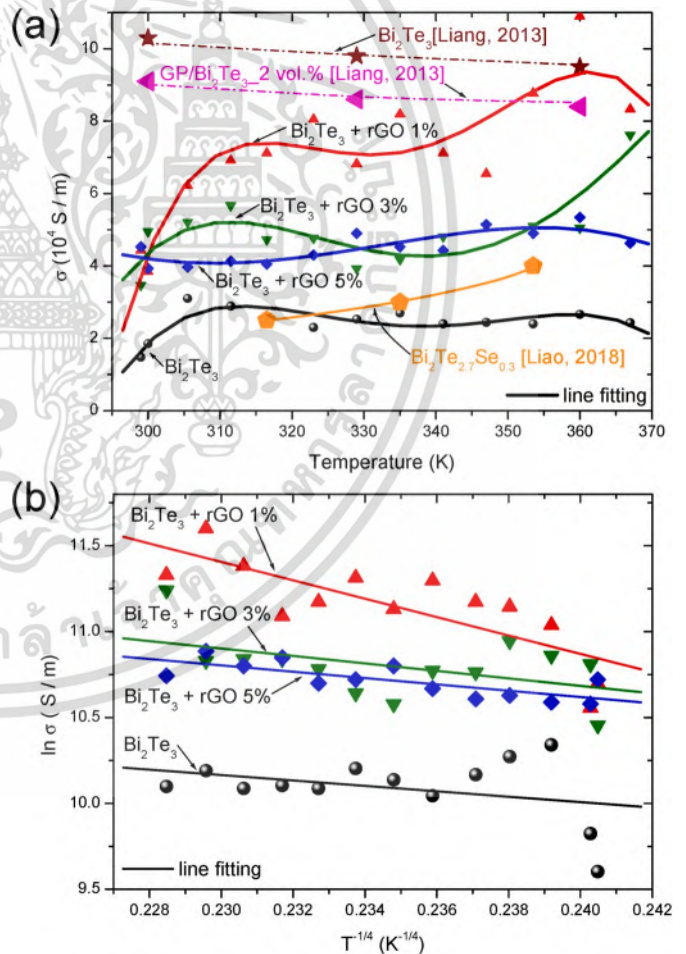


Fig. 15. (a) The conductivity coefficient (σ) and (b) showing the electric conduction of bulk pristine Bi_2Te_3 and 1%, 3% and 5% Bi_2Te_3 + rGO composites.

3.9.3. Power factor (PF) of pristine Bi_2Te_3 and Bi_2Te_3 + rGO composites

Fig. 16 shows a comparison of the power factor (PF) of bulk pristine Bi_2Te_3 and 1%, 3% and 5% Bi_2Te_3 + rGO composite samples calculated

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

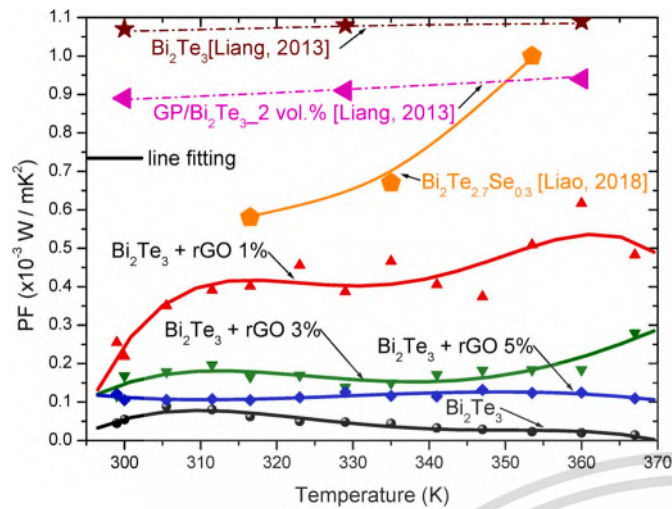


Fig. 16. Power factor (PF) of bulk pristine Bi_2Te_3 and 1%, 3% and 5% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite samples.

using equation (5):

$$PF = S^2 \times \sigma \quad (5)$$

The PF value of the bulk pristine Bi_2Te_3 based material was estimated to be $0.05 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$ and it decreased with increasing temperature from 310 K to 370 K due to both a decreased Seebeck coefficient and electrical conductivity. However, the PF value of bulk 1% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite sample shows the highest PF value, of $0.4 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$, owing to both high electrical conductivity and Seebeck coefficient. Thus, the PF values of the bulk $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite samples remained less than those reported by Liang et al. [10] and Liao et al. [20].

As according to Liu et al. [29], thermoelectric performance can be enhanced using the energy band gap. Fig. 16 (b) shows the behavior, $ZT (=S^2 T \sigma / \kappa)$, as a function of E_g for the $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite samples. The results indicated that the ZT values of the $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ samples were greatly decreased as E_g increased. By equation (3), the Seebeck value is related to the inverse of the carrier concentration (n). The intrinsic carrier concentration in a semiconductor at thermal equilibrium can be expressed as $n = N_s \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right)$, where N_s is the number

per unit volume of effective states available, E_g is the energy gap, and T is the absolute temperature. In the same way, the $PF (=S^2 \sigma)$ and κ_e values are a function of n . Also, the values of ZT of the $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite slightly decreased with increasing charge carrier concentration, depending on the degree of increased rGO content. This implies that the ZT value of the $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composites was related to the charge carrier concentration. For pristine Bi_2Te_3 , the Seebeck coefficient decreased with increasing temperature at high temperatures, as shown in Fig. 13(a). This results from an increased charge carrier concentration by intrinsic conduction with a temperature increase. This result is related to the previous work of Jeon et al. [26].

3.9.4. Temperature dependence on thermal conductivity of pristine Bi_2Te_3 and $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composites

Thermal conductivity (κ) was measured using a Nano-Flash thermal diffusivity analyser. The bulk density of the sample (D) [27,30] was 98% for sintered Bi_2Te_3 sample. It was from 96% to 98% for the sintered 1%, 3% and 5% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite samples. In Fig. 17(a), the thermal conductivity of the sintered pristine Bi_2Te_3 sample was 1–1.5 over temperature range of 300 K–530 K. It increased with temperature. The thermal conductivity of the bulk 1% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite sample was close to that of the pristine Bi_2Te_3 sample. Next, the κ of the bulk 3% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite was less than that of pristine Bi_2Te_3 , while the κ

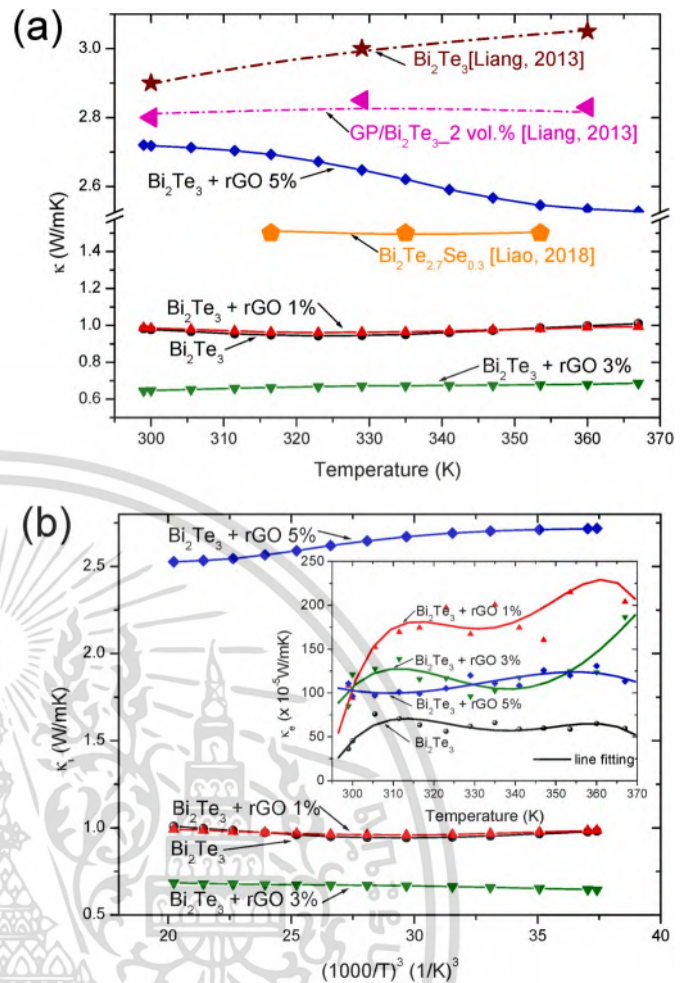


Fig. 17. (a) The temperature dependence of thermal conductivity (κ) and (b) the inverse absolute temperature dependence of lattice thermal conductivity (κ_l) with the insert, the temperature dependence of electronic thermal conductivity (κ_e) of bulk pristine Bi_2Te_3 and 1%, 3% and 5% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite samples.

value of the 5% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite was greater than the Bi_2Te_3 pristine sample. This highlights that the 3% rGO content with Bi_2Te_3 caused a reduction in thermal conductivity. However, the bulk 1% and 3% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composites showed κ values that were less than those previously reported by Liang et al. [10] and Liao et al. [20], while the 5% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite sample value was close to those previously reported in the literature.

The thermal conductivity value can be expressed as a function of the electronic and lattice thermal conductivity as ($\kappa = \kappa_e + \kappa_l$). The κ_e value was obtained from the Wiedemann-Franz law: $\kappa_e = L_0 T \sigma$, where L_0 is the Lorenz number, $2.45 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \text{ K}^{-2}$, and T is the absolute temperature [27,30].

The inset of Fig. 17(b) shows the κ_e values of the bulk pristine Bi_2Te_3 and 1%, 3% and 5% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite samples. It can be seen that all samples show very small values, $< 10^{-4} \text{ W/mK}$, compared with the total thermal conductivity value. Thus, κ_e arose from charge carriers in the structure. Moreover, the total thermal conductivity of all samples was dominated by the lattice thermal conductivity from the phonon mechanism, which played an important role in all samples.

κ_l is a function of the phonon relaxation time (τ_{ph}) via the relationship, $\frac{1}{\tau_{ph}} = \frac{1}{\tau_B} + \frac{1}{\tau_P} + \frac{1}{\tau_U}$ [9,30], where τ_B , τ_P and τ_U are the grain boundary, the point defect and the phonon-phonon processes, respectively. The low thermal conductivity was caused a low the τ_{ph} value. The τ_U term, the

เอกสารนี้เป็นเอกสารสงวนลิขสิทธิ์สำหรับกรใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปเผยแพร่โดยไม่ขออนุญาตจากเจ้าของเอกสาร

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

phonon-phonon mechanism, can be expressed by $\frac{1}{\tau_U} = (B)\omega^2 T^3$, where B represents parameters independent of temperature. The τ_U term represents the relaxation time due to the phonon-phonon mechanism, which is inversely proportional to $1/T^3$. Fig. 17(a) shows a plot of the κ_l value of the sintered pristine Bi_2Te_3 and 1%, 3% and 5% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite samples vs. the inverse absolute temperature cubed ($1/T^3$). It can be clearly seen that only the 5% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite exhibited a κ value that was directly proportional to $1/T^3$. This implied that the behavior of Bi_2Te_3 was dominated (controlled) by the phonon-phonon mechanism. This result highlights that greater rGO contents increased thermal conductivity.

The τ_P term depicts a point defect mechanism that can be defined by $\frac{1}{\tau_P} = A\omega^4$, where A is a constant parameter independent of the temperature. The A parameter is a function mass and bond length disorder, expressed as $A = \frac{\delta^3}{4\pi v^3} (\Gamma_m + \Gamma_s)$, where δ^3 is the average atom volume, Γ_m is the mass fluctuation parameter, and Γ_s is the strain fluctuation parameter [31]. The τ_P term was affected by differences in the atomic mass and average atomic mass in the matrix sites within the structure of the materials. Therefore, this term was not changed in the bulk $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ 1% and 3% composite samples. The mechanism of the τ_B term can be expressed as $\frac{1}{\tau_B} = v/L$, where v is the phonon group velocity and L is the characteristic grain size that is affected by the grain boundary interfaces with rGO incorporation in Bi_2Te_3 [9]. The SEM results show the morphology of 1% and 3% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite samples with rGO networks along the grain boundaries in the sample matrices. These provide grain boundary interfaces through rGO incorporation within Bi_2Te_3 . It is clear that the decreased thermal conductivity of the 1% and 3% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite samples was caused by the rGO composite in the Bi_2Te_3 structure. The bulk 3% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite had the lowest thermal conductivity value. Thus, an optimal 3% rGO content offered the minimum thermal conductivity value of the bulk $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite samples.

3.9.5. The figure of merit (ZT) of pristine Bi_2Te_3 and $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composites

Fig. 18(a) shows a comparison of the figure of merit (ZT) of bulk pristine Bi_2Te_3 and 1%, 3% and 5% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite samples, calculated using the equation, $ZT = (PF)/\kappa T$ [30]. The ZT value of the bulk pristine Bi_2Te_3 sample was approximately 0.02, whereas the 1%, 3% and 5% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite samples showed decreased values with increased rGO contents of around 0.17, 0.1, and 0.02, respectively. It can be clearly seen that the 1% bulk $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite had the highest ZT value, however, its ZT value was about 10 times greater than the bulk pristine Bi_2Te_3 sample. It was close to the ZT value of a $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ sample previously reported by Liao et al. [20], and higher than ZT value of Bi_2Te_3 and GP/ Bi_2Te_3 previously reported by Liang et al. [10]. Furthermore, an optimum 1% rGO content showed greatly improved thermoelectric properties of the n-type Bi_2Te_3 which is correspond to the fitting between E_g and ZT of bulk pristine Bi_2Te_3 and 1%, 3% and 5% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite samples as shown in Fig. 18(b). Thus, this was effect of the rGO network along the grain boundaries in the Bi_2Te_3 matrix.

4. Conclusions

The electrochemical and thermoelectric properties of pristine Bi_2Te_3 were improved by compositing it with rGO nanosheets in the proportions of 1, 3, and 5% based on stoichiometric weight. $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite powders were prepared using a simple ultrasonic method, and bulk samples were hot-pressing sintered. The results show that the XRD phase of the $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite samples corresponded to a Bi_2Te_3 standard phase. Pristine Bi_2Te_3 and 1%, 3% and 5% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite electrodes exhibited reversible reactions displaying capacitive behavior that gradually increased with their rGO content, demonstrating a charge storage mechanism with an EDLC behavior. The

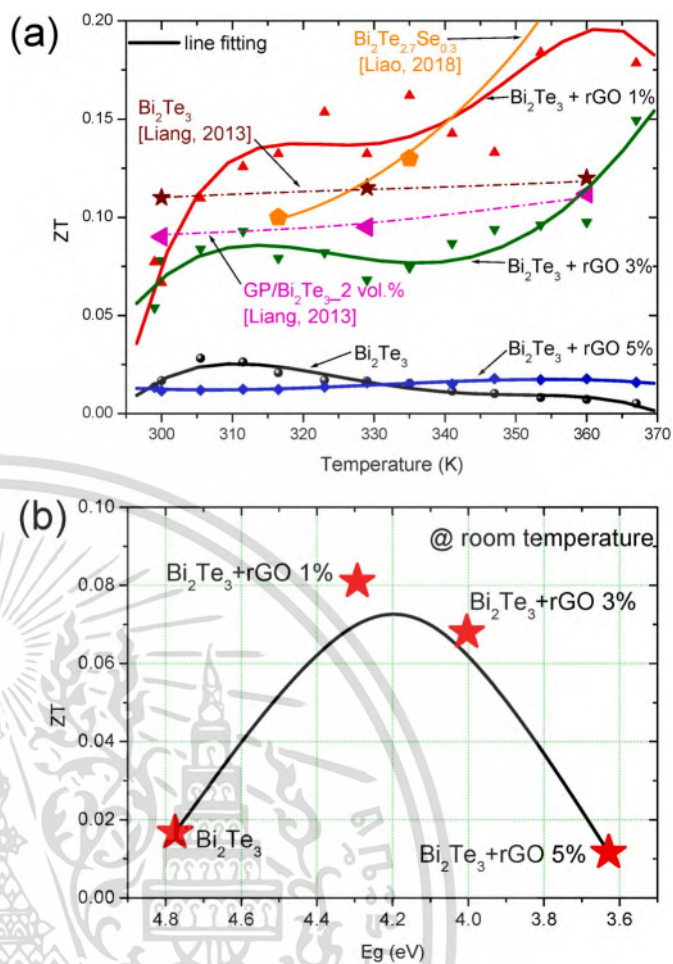


Fig. 18. The figure of merit (ZT) (a) and the fitting between E_g and ZT, (b) of bulk pristine Bi_2Te_3 and 1%, 3% and 5% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite samples.

thermoelectric properties of the bulk pristine Bi_2Te_3 exhibited a positive Seebeck coefficient indicating that it was thermoelectric material. However, the bulk 1%, 3% and 5% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composites exhibited negative Seebeck coefficients. The Seebeck coefficients of bulk 1% and 3% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composites were larger than that of pristine Bi_2Te_3 . The electrical conductivity of the bulk 1% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite showed the highest σ value, five times that of pristine Bi_2Te_3 . The lowest thermal conductivity was exhibited by the bulk 3% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ sample. The highest ZT value, 0.07, was presented by the bulk 1% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ sample. Clearly, the enhanced electrochemical and thermoelectric properties of Bi_2Te_3 material were affected by the rGO nanosheets composited with Bi_2Te_3 . This was due to the grain boundary interfaces of rGO within Bi_2Te_3 when prepared using a simple ultrasonic method. This method promoted a continuous network structure of rGO nanosheets in the $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{rGO}$ composite structures, contributing to exiting of electron charge carriers according to the model of band alignment between Bi_2Te_3 and rGO nanosheets. The effect of the grain boundary interfaces in $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{rGO}$ nanosheet composites was the enhanced electrochemical and thermoelectric properties of these materials.

Declaration of competing interest

The authors declare no competing financial interests.

CRediT authorship contribution statement

Wannisa Thongsamrit: Conceptualization, Data curation, Formal analysis, Methodology. Chaiwat Phrompet: Data curation, Formal

analysis. **Keerati Maneesai**: Formal analysis. **Attaphol Karaphun**: Formal analysis, Writing - original draft. **Wattana Tuichai**: Formal analysis, Writing - original draft. **Chaval Sriwong**: Formal analysis, Visualization, Investigation, Visualization, Writing - original draft. **Chesta Ruttanapun**: Conceptualization, Formal analysis, Funding acquisition, Visualization, Project administration, Resources, Supervision, Validation, Visualization, Writing - original draft, Writing - review & editing.

Acknowledgements

The authors would like to thank, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL), Ladkrabang, Bangkok, Thailand for funding our research [Grant Number: KREF046304].

References

- [1] A. Morata, M. Pacios, G. Gadea, C. Flox, D. Cadavid, A. Cabot, A. Tarancón, Large-area and adaptable electrospun silicon-based thermoelectric nanomaterials with high energy conversion efficiencies, *Nat. Commun.* 9 (2018) 4759.
- [2] J.P. Rojas, D. Singh, S.B. Inayat, G.A. Torres Sevilla, H.M. Fahad, M.M. Hussain, Micro and nano-engineering enabled new generation of thermoelectric generator devices and applications, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 6 (2017) N3036–N3044.
- [3] W.H. Nam, Y.S. Lim, W. Kim, H.K. Seo, K.S. Dae, S. Lee, W.-S. Seo, J.-Y. Lee, A gigantically increased ratio of electrical to thermal conductivity and synergistically enhanced thermoelectric properties in interface-controlled TiO_2 -RGO nanocomposites, *Nanoscale* 9 (2017) 7830.
- [4] Q. Jin, S. Jiang, Y. Zhao, D. Wang, J. Qiu, D.-M. Tang, J. Tan, D.-M. Sun, P.-X. Hou, X.-Q. Chen, K. Tai, N. Gao, C. Liu, H.-M. Cheng, X. Jiang, Flexible layer-structured Bi_2Te_3 thermoelectric on a carbon nanotube scaffold, *Nat. Mater.* 18 (2019) 62–68.
- [5] R. Liu, X. Tan, G. Ren, Y. Liu, Z. Zhou, C. Liu, Y. Lin, C. Nan, Enhanced thermoelectric performance of Te-doped Bi_2Se_3 -Te, bulks by self-propagating high-temperature synthesis, *Crystals* 7 (2017) 257.
- [6] J.H. Lee, K.H. Lee, S.W. Kim, S. Kim, S.M. Choi, J.Y. Kim, S.Y. Kim, J.W. Roh, H. J. Park, Doping and band engineering by vanadium to enhance the thermoelectric performance in n-type $\text{Cu}_{0.008}\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$, *Physica B* 517 (2017) 1–5.
- [7] H. Cho, J.H. Kim, S.Y. Back, K. Ahn, J.-S. Rhyee, S.-D. Park, Enhancement of thermoelectric properties in CuI-doped $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ by hot-deformation, *J. Alloys Compd.* 731 (2018) 531–536.
- [8] K. Ahmad, C. Wan, M.A. Al-Eshaikh, A.N. Kadachi, Enhanced thermoelectric performance of Bi_2Te_3 based graphene nanocomposites, *Appl. Surf. Sci.* 474 (2019) 2–8.
- [9] J.U. Rahman, N.V. Du, W.H. Nam, W.H. Shin, K.H. Lee, W.-S. Seo, M.H. Kim, S. Lee, Grain boundary interfaces controlled by reduced graphene oxide in nonstoichiometric SrTiO_{3-x} thermoelectrics, *Sci. Rep.* 9 (2019) 8624.
- [10] B. Liang, Z. Song, M. Wang, L. Wang, Wan Jiang, Fabrication and thermoelectric properties of graphene/ Bi_2Te_3 composite materials, *J. Nanomater.* 5 (2013) 7–5.
- [11] H.J. Kim, S.-M. Lee, Y.-S. Oh, Y.-H. Yang, Y.S. Lim, D.H. Yoon, C. Lee, J.-Y. Kim, R. S. Ruoff, Unoxidized graphene/alumina nanocomposite: fracture- and wear-resistance effects of graphene on alumina matrix, *Sci. Rep.* 4 (2014) 5176.
- [12] Y. Du, J. Li, J. Xu, P. Eklund, Thermoelectric properties of reduced graphene oxide/ Bi_2Te_3 nanocomposites, *Energies* 12 (2019) 2430.
- [13] M. Mitra, C. Kulsi, K. Chatterjee, K. Kargupta, S. Ganguly, D. Banerjee, S. Goswami, Reduced graphene oxide-polyaniline composites synthesis, characterization and optimization for thermoelectric applications, *RSC Adv.* 5 (2015) 31039.
- [14] K. Xu, G. Chen, D. Qiu, Convenient construction of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-graphene pie-like structure with enhanced thermoelectric performance, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 12395.
- [15] C. Phrompet, C. Sriwong, C. Ruttanapun, Mechanical, dielectric, thermal and antibacterial properties of reduced graphene oxide (rGO)-nanosized C3AH6 cement nanocomposites for smart cement-based materials, *Compos. B Eng.* 175 (2019) 107128.
- [16] P. Wongjom, W. Thongsamrit, H. Ramamoorthy, S. Chinwong, R. Somphonsane, C. Ruttanapun, Cost-effective experimental setup for studies of spin Seebeck effect and electrical transport in thermoelectric materials, *IEEE Trans. Instrum. Meas.* (2019), <https://doi.org/10.1109/TIM.2019.2935597>.
- [17] K.T. Kim, S.Y. Choi, E.H. Shin, K.S. Moon, H.Y. Koo, G.-G. Lee, G.H. Ha, The influence of CNTs on the thermoelectric properties of a CNT/ Bi_2Te_3 composite, *Carbon* 52 (2013) 541–549.
- [18] M.-K. Han, Y. Jin, D.-H. Lee, Sung-Jin Kim, Thermoelectric properties of Bi_2Te_3 :CuI and the effect of its doping with Pb atoms, *Materials* 10 (2017) 1235.
- [19] S. Kumar, S. Singh, P.K. Dhawan, R.R. Yadav, N. Khare, Effect of graphene nanofillers on the enhanced thermoelectric properties of Bi_2Te_3 nanosheets: elucidating the role of interface in de-coupling the electrical and thermal characteristics, *Nanotechnology* 29 (2018) 135703.
- [20] M.-H. Liao, K.-C. Huang, F.-A. Tsai, C.-Y. Liu, C. Lien, M.-H. Lee, Thickness dependence of electrical conductivity and thermo-electric power of $\text{Bi}_{2.6}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}/\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.6}\text{Sb}_{1.6}$ thermoelectric devices, *AIP Adv.* 8 (2018), 015020.
- [21] D. Music, K. Chang, P. Schmidt, F.N. Braun, M. Heller, S. Hermesen, P.J. Pöllmann, T. Schulzendorff, C. Wagner, On atomic mechanisms governing the oxidation of Bi_2Te_3 , *J. Phys. Condens. Matter* 29 (2017) 485705.
- [22] K. Yin, Z.D. Cui, X.R. Zheng, X.J. Yang, S.L. Zhu, Z.Y. Li, Y.Q. Liang, Bi_2Te_3 @CoNiMo composite as a high performance bi functional catalyst for the hydrogen and oxygen evolution reactions, *J. Mater. Chem. A* 3 (45) (2015).
- [23] J.P.L. Lazarte, R.C. Dipasupil, G.Y.S. Pasco, R.C.P. Eusebio, A.H. Orbecido, R. Doong, L.B. Patacsil, Synthesis of reduced graphene oxide/titanium dioxide nanotubes (rGO/TNT) composites as an electrical double layer capacitor, *J. Nanomater.* 8 (2018) 934.
- [24] P.K. Jha, S.K. Singh, V. Kumar, S. Rana, S. Kurungot, N. Ballav, High-level supercapacitive performance of chemically reduced graphene oxide, *Inside Chem.* 3 (2017) 846–860.
- [25] M. Wang, L.D. Duong, N.T. Mai, S. Kim, Y. Kim, H. Seo, Y.C. Kim, W. Jang, Y. Lee, J. Suhr, J.-D. Nam, All-solid-state reduced graphene oxide supercapacitor with large volumetric capacitance and ultralong stability prepared by electrophoretic deposition method, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 72 (2015) 1348–1354.
- [26] H.-W. Jeon, H.-P. Ha, D.-B. Hyun, J.-D. Shim, Electrical and thermoelectrical properties of undoped Bi_2Te_3 -Sb Te_3 and Bi_2Te_3 -Sb Te_3 -Sb Se_3 single crystals, *J. Phys. Chem. Solid.* 52 (4) (1991) 579–585.
- [27] C. Ruttanapun, S. Maensiri, Effects of spin entropy and lattice strain from mixed-trivalent $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ on the electronic, thermoelectric and optical properties of delafossite $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$), *J. Phys. D.* 48 (49) (2015) 495103.
- [28] H. He, D. Huang, X. Zhang, G. Li, Characterization of hexagonal Bi_2Te_3 nanosheets prepared by solvothermal method, *Solid State Commun.* 152 (2012) 810–815.
- [29] Y. Liu, J. Lan, W. Xu, Y. Liu, Y.-L. Pei, B. Cheng, D.-B. Liu, Y.-H. Lin, L.-D. Zhao, Enhanced thermoelectric performance of a BiCuSeO system via band gap tuning, *Chem. Commun.* 49 (2013) 8075–8077.
- [30] S. Jantrasee, P. Moontragoon, S. Pinitsoontorn, C. Ruttanapun, Enhancing thermoelectric properties of nanostructure Ga-doped ZnO prepared by microwave-hydrothermal synthesizing with comparing to calculation results, *Mater. Res. Express* (2019), <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaf339>.
- [31] D. An, S. Chen, Z. Lu, R. Li, W. Chen, W. Fan, W. Wang, Y. Wu, Low thermal conductivity and optimized thermoelectric properties of p-type Te-Sb Se_3 : synergistic effect of doping and defect engineering, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11 (2019) 27788–27797.
- [32] C. Rudradawong, C. Ruttanapun, Effect of excess oxygen for $\text{CuFeO}_{2.06}$ delafossite on thermoelectric and optical properties, *Phys. B Condens. Matter* 526 (2017) 21–27.

Article

Effects of Carbon Doping and Annealing Temperature on Magnetic MnAl Powders and MnAl Polymeric Composites

Wannisa Thongsamrit ¹, Thanida Charoensuk ^{2,3}, Panissa Saetang ⁴, Pongsakorn Jantaratana ⁵, Chesta Ruttanapun ^{1,6} and Chitnarong Sirisathitkul ^{2,3,4,*}

¹ Department of Physics, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand; 61605076@kmitl.ac.th (W.T.); chesta.ru@kmitl.ac.th (C.R.)

² Functional Materials and Nanotechnology Center of Excellence, Walailak University, Nakhon Si Thammarat 80160, Thailand; cthanida@mail.wu.ac.th

³ Thailand Center of Excellence in Physics, Ministry of Higher Education, Science, Research and Innovation, Bangkok 10400, Thailand

⁴ Division of Physics, School of Science, Walailak University, Nakhon Si Thammarat 80160, Thailand; panissa.sa@mail.wu.ac.th

⁵ Department of Physics, Faculty of Science, Kasetsart University, Chatuchak, Bangkok 10900, Thailand; fscipsj@ku.ac.th

⁶ Center of Excellence in Smart Materials Research and Innovation, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

* Correspondence: schitnar@mail.wu.ac.th; Tel.: +66-75-672-005



Citation: Thongsamrit, W.; Charoensuk, T.; Saetang, P.; Jantaratana, P.; Ruttanapun, C.; Sirisathitkul, C. Effects of Carbon Doping and Annealing Temperature on Magnetic MnAl Powders and MnAl Polymeric Composites. *Appl. Sci.* **2021**, *11*, 2067. <https://doi.org/10.3390/app11052067>

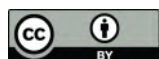
Academic Editor: Daniel Munteanu

Received: 20 January 2021

Accepted: 22 February 2021

Published: 26 February 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Featured Application: Granular ferromagnetic MnAl incorporated into polymeric matrix can be implemented in 3D-printing of rare-earth-free magnets without forming into filaments.

Abstract: Process parameters leading to magnetic polymer composites, an essential ingredient in the additive manufacturing of rare-earth-free magnets, are investigated. The induction melting of manganese (Mn) and aluminum (Al), and subsequent annealing at 450, 500, or 550 °C for 20 min, gave rise to ferromagnetic τ -MnAl phase, as well as other phases. The nonmagnetic Al_4C_3 and oxide phases were then removed by the magnetic separation. Magnetic powders from the magnetic separation were incorporated in polylactic acid (PLA) matrix via a solution route. The remanent magnetization as high as 4.3 emu/g in the powder form was reduced to 2.3–2.6 emu/g in the composites. The reduction in coercivity was minimal, and the largest value of 814 Oe was obtained when the powder annealed at 450 °C was loaded in the composite. The phase composition and hence magnetic properties were even more sensitive to the carbon (C) doping. Interestingly, the addition of 3% C led to coercivity as high as 1445 Oe in MnAl–C powders without further annealing. The enhanced coercivity was attributed to the domain wall pinning by the $AlMn_3C$ phase, and magnetizations are likely increased by this phase.

Keywords: manganese; aluminum; carbon; magnetic polymer composite; rare-earth-free magnet

1. Introduction

Permanent magnets are commonly produced by powder compactions. The dimensions of magnets are therefore limited by the compaction mold. Additive manufacturing currently opens up opportunities for unconventional designs of rare-earth magnets [1–5], hard ferrites [5,6], and iron oxides [7,8], as well as recycled magnets [9]. Novel magnets of varying shapes and sizes can be printed out. To this end, magnetic materials are produced in a printable form by mixing with polymeric materials and then drawing into fibers [4,5]. In addition, recent advents of three-dimensional (3D) printers enable the use of magnetic polymer composites in the form of granules.

Manganese–aluminum (MnAl) in the $L1_0$ structure exhibits ferromagnetism at room temperature. Such a phase, referred to as τ -MnAl, is commonly transformed from the

high temperature ε phase. The metastable τ phase tends to decompose into nonmagnetic Mn-rich β and γ_2 (Al_8Mn_5) phases. The stability of the τ -MnAl phase is improved with the moderate addition of carbon (C). Differential Scanning Calorimetry (DSC) indicates that the doping of 1 at% C prevents the decomposition of τ phase into nonmagnetic phases [10,11]. MnAl-C certainly exhibits lower maximum energy products than those of rare-earth magnets, but it has still received much attention as a rare-earth-free magnet [12]. MnAl-based magnets have been proposed as a “gap magnet” between the high-performance rare-earth magnets and low-cost ferrites.

In addition to MnAl-C powders, bulk MnAl-based magnets consolidated by a variety of techniques have been investigated. The extrusion process was employed by Chaturvedi et al. and Thielsch et al. at elevated temperatures [13,14]. Alternatively, high-pressure compactions enhanced the coercivity of bulk magnets compared to MnAl-C powders from the solid-state reaction [15] and gas atomization [16]. Si et al. also prepared bulk magnets from high-pressure compactions of melt-spun ribbons [17]. Tyrman et al. demonstrated a similar enhancement of magnetic properties by high-pressure spark plasma sintering [18]. Madugundo et al. reported the different magnetic properties of MnAl-C magnets produced by microwave sintering, hot compaction, and hot deformation [19]. Pressure applied in the hot deformation promoted a textured structure, leading to the highest coercivity.

For MnAl to be compatible with 3D printing, Palmero et al. produced MnAl-C/polyethylene (PE) composites in the forms of fibers [20]. In this article, MnAl-based granules for 3D printing are produced. Magnetic properties of MnAl-C powders are examined to assess the effects of C doping, as well as annealing temperature, and are compared to those after the incorporation in polylactic acid (PLA) matrix.

2. Materials and Methods

($\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$) $_{100-x}\text{C}_x$ powders, where $x = 0$ (MnAl-C0), 1 (MnAl-C1), 2 (MnAl-C2), and 3 (MnAl-C3), were firstly prepared according to the procedure described in a previous work [21]. In summary, an induction heating tube with argon flow of 5 L/min was used to heat Mn flakes (purity 99.9%), Al granules (purity 99.995%), and C (purity 99.09%) at 1450 °C. After 3 minutes, the power supplied to the heating coils was switched off, allowing the gradual cooling to room temperature. The obtained alloys were ground into powders and subsequently annealed in a tube furnace (Carbolite GHA12/300) under argon atmosphere. In this work, three different annealing temperatures of 450, 500, and 550 °C were investigated in order to increase the τ -MnAl, whereas the annealing time was kept constant at only 20 min to minimize decomposition of τ -MnAl, as suggested by Qian et al. [15].

The ferromagnetic τ phase in annealed MnAl-C powders was separated from other nonmagnetic phases by using a magnetic field. A sheet of hard ferrite was slowly dragged to attract the magnetic portion from the annealed powders distributed on a sheet of paper. This process was repeated several times until the magnetic and nonmagnetic portions were thoroughly discriminated. Both portions were then examined by field-emission scanning electron microscope (FESEM: Zeiss Merlin Compact, Carl Zeiss Microscopy GmbH, Germany) with the energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS: Oxford Aztec, Oxford Instruments, UK). The phases in MnAl-C powders before and after the magnetic separation were characterized by a single crystal X-ray diffractometer (XRD, Rigaku SuperNova diffractometer with a HyPix 3000 detector, Rigaku Corporation, Poland) using $\text{Cu}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$). Data reduction, scaling and absorption corrections were performed using CrysAlisPro software in the micro powder mode. Crystalline phases present in the XRD patterns were quantified by Rietveld refinement via X Powder12 software. This software indexed the set of diffraction peaks by searching and matching with the Predicted Powder Diffraction Database (P2D2). The phase components were calculated using the least squares statistical method and the pattern intensity ratio (PIR) scale factor. The quantitative analysis is based on database records with increased accuracy by the addition of background subtraction and inclusion/exclusion elements selected from the periodic

table. The quality of data related to the 2θ correction fitting was assessed by the value of the R-factor. In addition, the full width of the intensity distribution at half of the maximum intensity (β) of the major τ -MnAl peak was used to determine the crystallite size (d) according to the Scherrer formula [22]:

$$d = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

where λ is the wavelength of $K\alpha$.

Composites were prepared by loading PLA with MnAl-C powders collected from the magnetic separation. From the preliminary assessment of mechanical characteristics, the MnAl-C0/PLA composition of 60/40 wt% was selected. Firstly, PLA powders were dissolved in 20 mL toluene (6% w/w) at 120 °C. The solution was stirred by using a 500 rpm rotating magnetic bar for 1 h. MnAl-C0 powders were then added before heating and stirring continued for another 1 h in order to achieve homogeneous dispersion in the polymeric matrix. Once heating and stirring were terminated, the temperature was cooled down to room temperature. The residual toluene was removed by allowing evaporation for 24 h, and pieces of bulk MnAl-C0/PLA composites were finally obtained. Magnetic properties of MnAl-C powders and MnAl-C/PLA composites were measured at room temperature using a vibrating sample magnetometer (VSM). Loose powders and small granules were loaded in specially designed capsules, which locked the sample in place with a built-in screw. Each sample holder was mounted at the end of a rod and placed between the pole faces of an electromagnet. The coercivity and remanent magnetization were respectively determined from the x- and y-intercepts of the magnetization plots against the magnetic field from -15 to 15 kOe.

3. Results

To understand the influence of process parameters leading to magnetic polymer composites, MnAl-C powders are firstly characterized and discussed in Section 3.1. In the following section, results from the separation between ferromagnetic τ -MnAl and nonmagnetic powders are presented. Finally, the magnetic properties of MnAl-C/PLA composites are analyzed in Section 3.3.

3.1. MnAl-C Powders after Annealing

XRD patterns (not shown here) of $(\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45})_{100-x}\text{C}_x$ powders before and after annealing reveal the mixed phases of β , γ_2 , C, Al_4C_3 , AlMn_3 , $\kappa(\text{AlMn}_3\text{C})$, and ϵ -MnAl, as well as τ -MnAl. The ferromagnetic τ phase is indexed by the diffraction 2θ angles at 24.6° , 41.1° , 46.5° , 53.3° , and 89.2° , respectively, from: (0,0,1); (1,0,1); (1,1,0); (1,1,1); and (2,0,2) planes (JCPDS 01-078-2655 and 00-048-1831). The c/a ratio of τ -MnAl is around 1.3, whereas the nonmagnetic ϵ -MnAl has a higher value of 1.6. From the Rietveld refinement, the variations in τ , ϵ , κ phase compositions with C doping and annealing are plotted in Figure 1. From every condition, the τ -MnAl in Figure 1a of less than 45% is much lower than those obtained in previous reports [12–20]. The induction heating without re-melting may yield a lower ϵ phase to begin with, and the $\epsilon \rightarrow \tau$ phase transformation can only be moderately increased by extending the annealing time to 2 h [21].

Figure 1 may not exhibit a clear phase variation with C doping, but some trends are observed. First of all, other crystalline and amorphous phases around 10% are present in every sample, as shown in Figure 1d. A total of 90% composition of τ , ϵ , and κ is varied depending on the level of C doping. In Figure 1c, the maximum phase over 20% in MnAl-C3 indicates that the largest C doping promotes the formation of AlMn_3C . By contrast, the phase is less than 10% when the C doping is lowered and becomes minimal in the case of MnAl-C2.

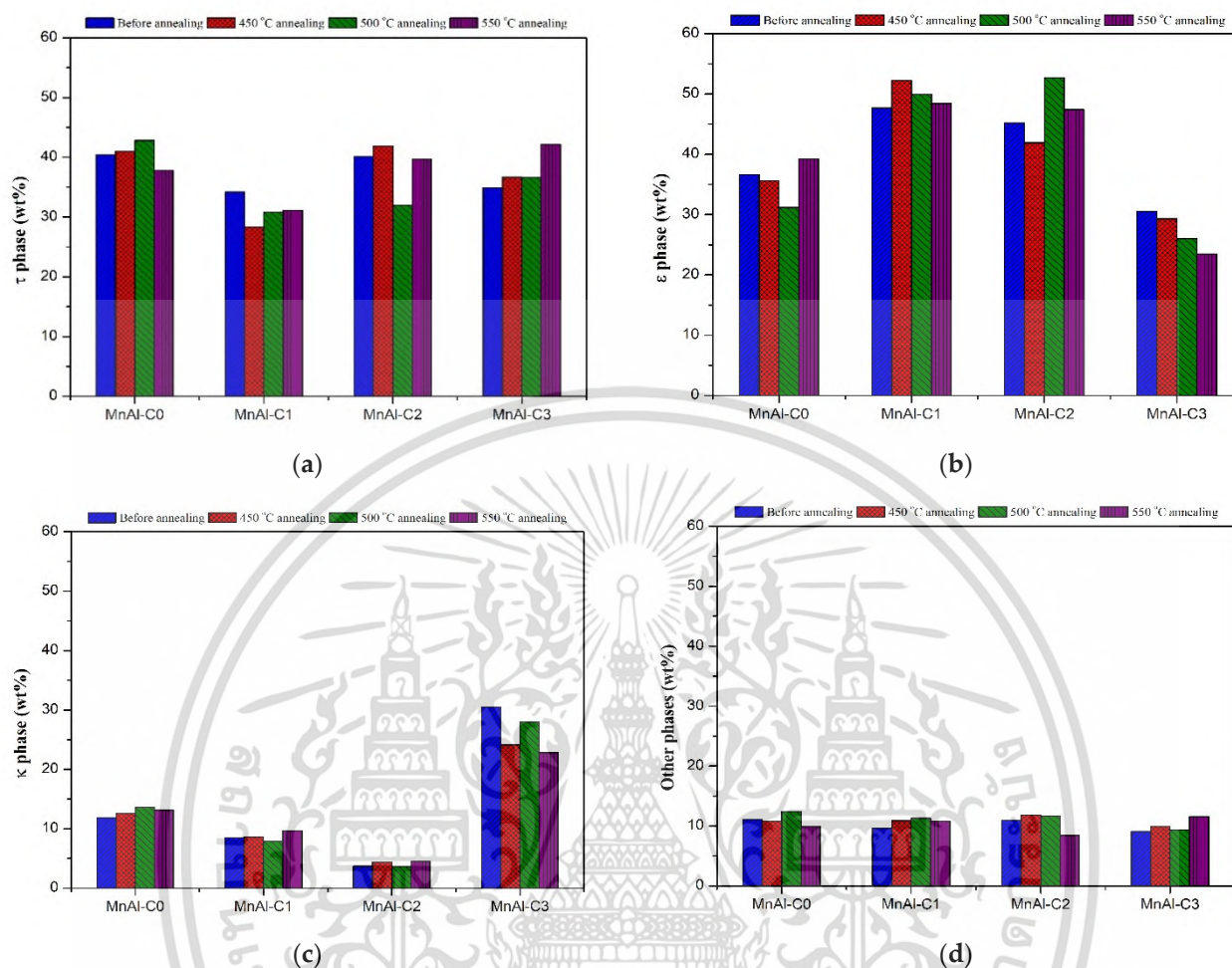


Figure 1. Weight ratio of (a) τ phase; (b) ϵ phase; (c) κ phase; (d) other remaining phases in $(\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45})_{100-x}\text{C}_x$ powders computed from XRD spectra by the Rietveld refinement. After melting in the induction heating tube, MnAl-C0 ($x = 0$), MnAl-C1 ($x = 1$), MnAl-C2 ($x = 2$), and MnAl-C3 ($x = 3$) samples were annealed at 450, 500, and 550 °C for 20 min under argon atmosphere.

The remaining phase compositions show the trade-off between τ -MnAl in Figure 1a and the decrease in ϵ -MnAl in Figure 1b. The trend is consistent with the $\epsilon \rightarrow \tau$ phase transformation upon annealing at around 450–550 °C [10,11,23–25]. In the case of the MnAl-C3, the intensity of the major τ -MnAl peak is significantly reduced, but the minor peak at 53.3° is increased. The effect of annealing temperature is observable. Without C doping (MnAl-C0), the highest amount of τ phase and the lowest amount of ϵ phase are clearly observed after the annealing at 500 °C. In contrast, the amounts of ϵ -MnAl are still higher than τ -MnAl compositions in MnAl-C1 and MnAl-C2 after the annealing. For the highest C doping (MnAl-C3), the ϵ phase is at the lowest in Figure 1b and monotonically decreases with increasing annealing temperature. On the other hand, the τ phase reaches the maximum by annealing at 550 °C. Hence, the C doping not only shifts the $\epsilon \rightarrow \tau$ phase transformation to a higher temperature, but also inhibits the decomposition of τ phase [10,11,25].

The annealing clearly influences the crystallite size, as shown in Figure 2. For all C doping, crystallite sizes of the main MnAl phase are comparable, and the growths are clearly observed after annealing at 550 °C. However, the largest crystallite in MnAl-C3 is obtained from the annealing at 450 °C because of the different phase compositions in the as-melted alloys.

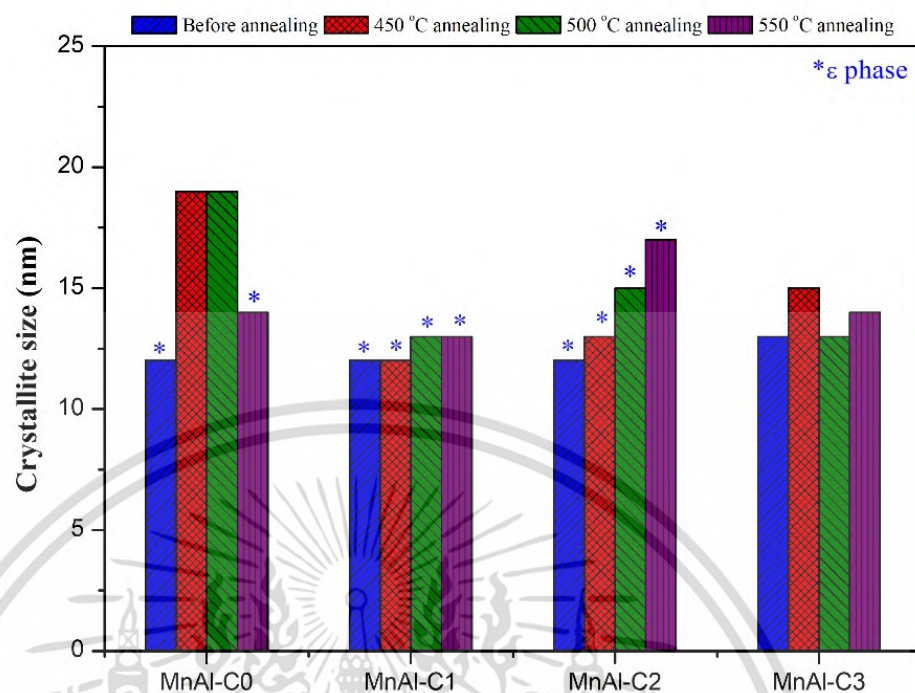


Figure 2. Crystallite size of the main τ or ϵ phase in $(\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45})_{100-x}\text{C}_x$ powders before and after annealing for 20 min at 450, 500, 550 °C under argon atmosphere.

Magnetic properties of MnAl-C after annealing at 450, 500, and 550 °C are compared to those of powders after melting in Figure 3. Both doping and subsequent heat treatments have been implemented to modify the properties of rare-earth-free magnets. However, the finding in this MnAl suggests that the effect of doping is more pronounced. Ferromagnetic properties could be obtained by melting MnAl with 3% C, and no further heat treatment is required. Higher C doping levels result in substantial coercivity in as-melted MnAl-C2 and MnAl-C3. On the other hand, the hysteresis loops for as-melted MnAl-C0 and MnAl-C1 are very narrow, and the corresponding coercivities are modest. In these cases, annealing is important as it greatly widens the hysteresis loop, and enhances the coercivity.

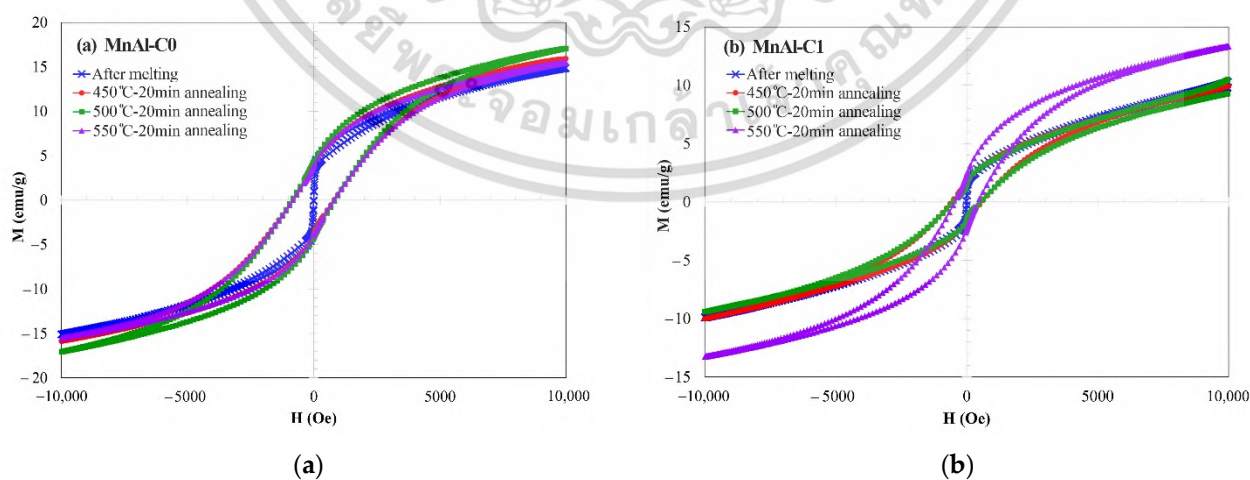


Figure 3. Cont.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

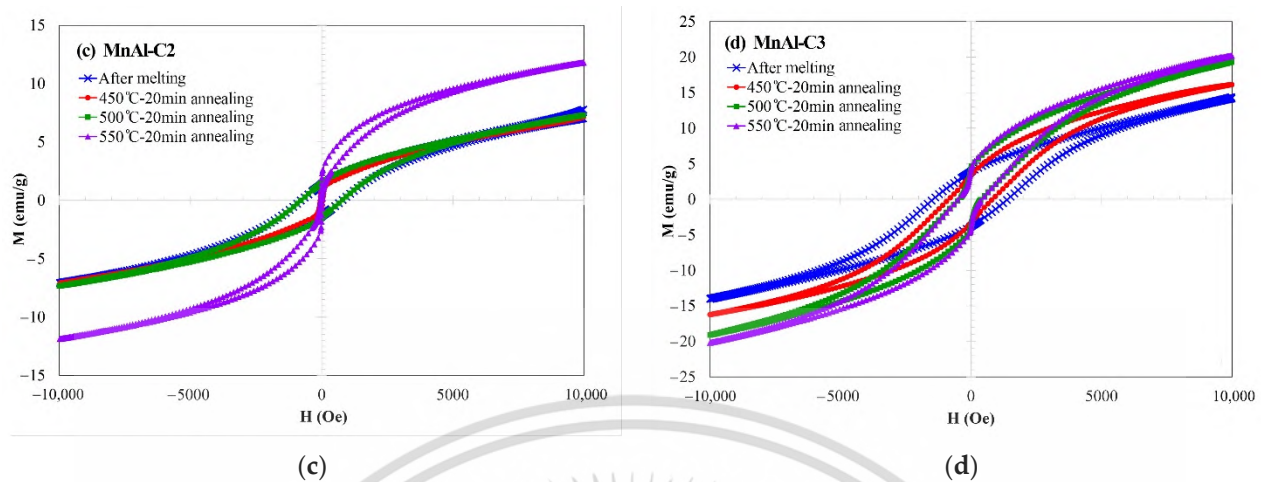


Figure 3. Hysteresis loops of $(\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45})_{100-x}\text{C}_x$ powders; (a) MnAl-C0 ($x = 0$), (b) MnAl-C1 ($x = 1$), (c) MnAl-C2 ($x = 2$), and (d) MnAl-C3 ($x = 3$) after melting and annealing at 450, 500, and 550 °C for 20 min under argon atmosphere.

The coercivity is typically influenced by several parameters. Magnetocrystalline anisotropy is not affected by the annealing temperature in this work, because the c/a ratio of τ -MnAl remains rather constant. Instead, the coercivity is much more sensitive to the C doping, as shown in Figure 4. The enhanced coercivity, in MnAl-C3 for instance, is likely due to the domain wall pinning by the AlMn_3C phase [26]. The increase in the AlMn_3C phase suppresses the growth of τ -MnAl, resulting in a crystallite size of 13–15 nm, which is insensitive to the annealing.

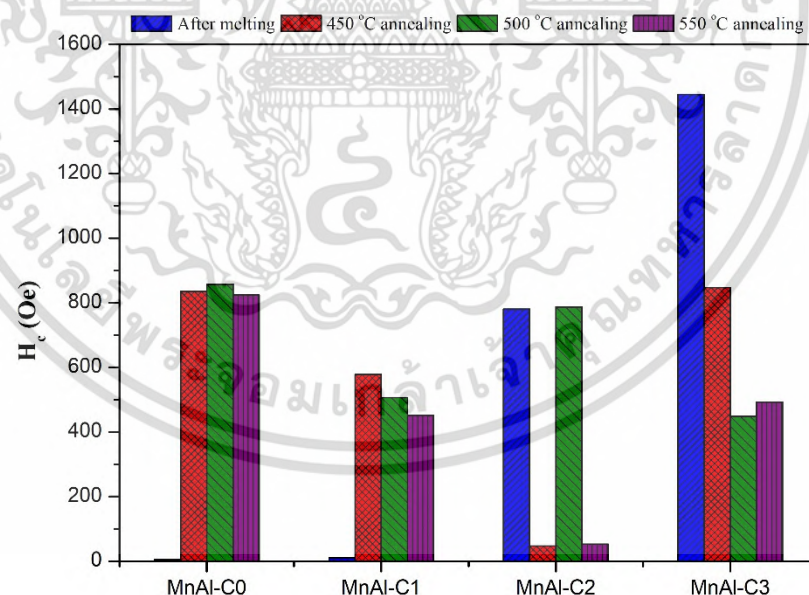


Figure 4. Coercivity (H_c) of $(\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45})_{100-x}\text{C}_x$ powders before and after annealing for 20 min at 450, 500, and 550 °C under argon atmosphere.

Remanent and maximum magnetizations from hysteresis loops are respectively shown in Figures 5 and 6. The annealing greatly increases the remanent magnetizations of MnAl-C0, and the magnetizations reach the maximum by annealing at 450 °C. With C doping, the magnetizations are largest in the case of annealing at 550 °C. The magnetization is increased mostly at the expense of the coercivity. The magnetizations are mainly attributed to the τ -MnAl. However, the high τ phase composition in Figure 1a does not always lead to the largest magnetization in Figure 6. This discrepancy suggests that substantial

magnetization is originated from another phase. The likely source is the κ phase, which exhibits ferromagnetism near room temperature [27,28]. This is also consistent with the finding of the largest magnetization in MnAl-C3, with the highest κ phase composition.

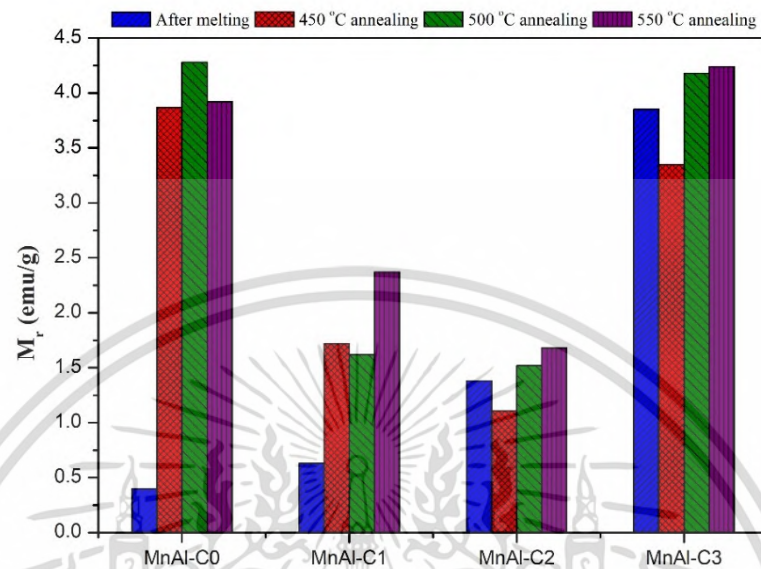


Figure 5. Remanent magnetization (M_r) of $(\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45})_{100-x}\text{C}_x$ powders before and after annealing for 20 min at 450, 500, and 550 °C under argon atmosphere.

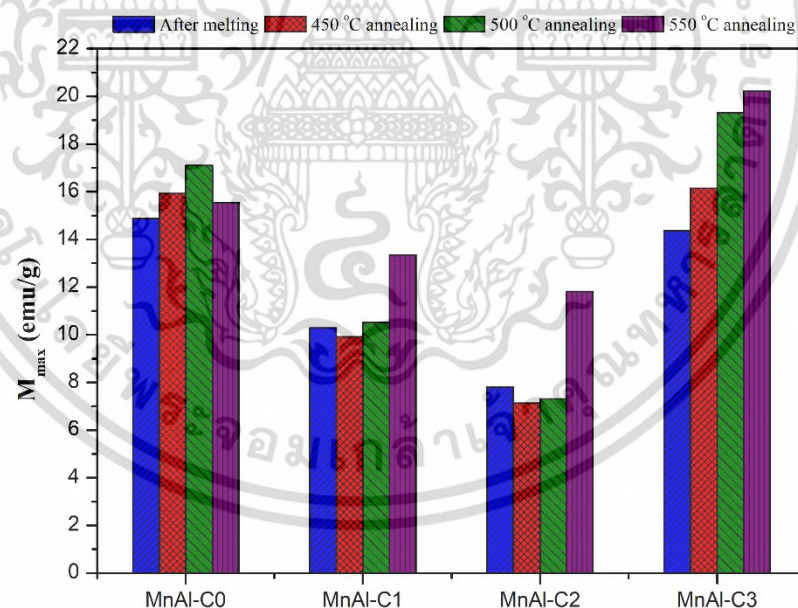


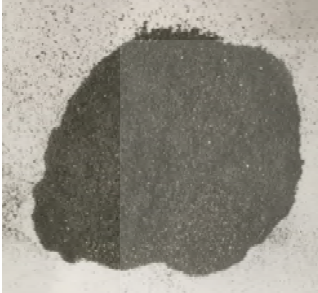
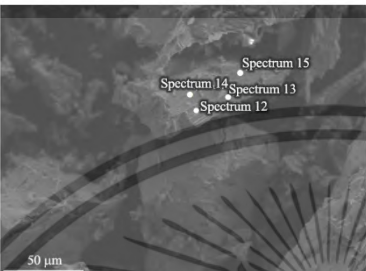
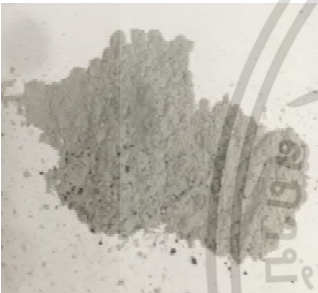
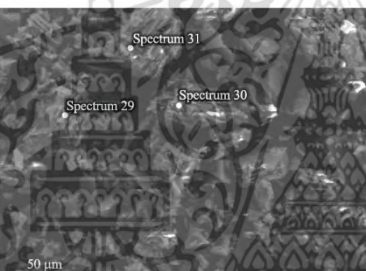
Figure 6. Maximum magnetization ($M_{\max}$) of $(\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45})_{100-x}\text{C}_x$ powders before and after annealing for 20 min at 450, 500, and 550 °C under argon atmosphere.

3.2. MnAl-C Powders after Magnetic Separation

Results from magnetic separation are exemplified in Table 1. Two portions from MnAl-C0 powders are clearly discriminated by their colors. Dark gray powders, attracted to a sheet of ferrite, exhibit high compositions of both Mn and Al. This EDS result is consistent with the MnAl with remaining Mn-rich β and κ phases. Substantial oxygen and carbon from the melting in crucibles are also detected. These elemental compositions are partly accounted for in amorphous phases which are not observed from XRD peaks. The FESEM micrograph in Table 1 reveals that the powder consists of bulky clusters with flat facets, similar to MnAl observed by Qian et al. [15]. In contrast, the nonmagnetic powders have

a much lighter color. From EDS spectra, the elemental compositions are predominantly O, C, and Al, corresponding to Al_4C_3 and oxide phases. The Mn composition is notably minimal, and the FESEM micrograph in Table 1 reveals smaller microplates.

Table 1. Comparison between magnetic and nonmagnetic powders separated by magnetic field. MnAl-C0 was annealed at 550 °C for 20 min under argon atmosphere.

Photograph	SEM Micrograph	Elemental Composition Averaged from EDS Spectra	
 Magnetic powder			at%
		Mn Al C O	43.1 22.6 22.1 12.1
 Nonmagnetic powder			at%
		Mn Al C O	0.2 21.6 10.7 67.5

After the magnetic separation, XRD is used to reexamine the phase of dark gray powders. The XRD patterns shown in Figure 7 differ greatly from those before the magnetic separation in Figure 1. In all four spectra, the peaks of nonmagnetic Al_4C_3 phase are eliminated, and the relative intensity of τ -MnAl is therefore increased. However, other phases including ϵ , κ , β , γ_2 , AlMn_3 and C remain. Low intensities of β and γ_2 peaks suggest that the decomposition of τ -MnAl is suppressed but high intensities of ϵ -MnAl indicate incomplete $\epsilon \rightarrow \tau$ phase transformation.

3.3. MnAl-C/PLA Composites

Hysteresis loops of three MnAl-C0/PLA composites in Figure 8 differ only slightly, consistent with the comparable magnetic properties of MnAl-C0 powders annealed at 450, 500, and 550 °C. Both magnetization and coercivity inevitably deteriorate as the powders are consolidated in the PLA matrix. The remanent magnetizations are 3.9–4.3 emu/g in MnAl-C0 powders, reduced to 2.3–2.6 emu/g in MnAl-C0/PLA composites because of the increase in nonmagnetic PLA mass. Interestingly, the coercivity is only reduced from 835.5 to 814.1 Oe in the case of powder annealed at 450 °C. The coercivity of magnetic polymer composites is reduced by the interactions of magnetic clusters in the polymer matrix, in the case of higher loadings or hard magnetic powders [29]. In addition to distribution of magnetic clusters, the experiment demonstrated varying values of coercivity when cobalt ferrite powders were incorporated into different polymers by different methods with varying mechanical stresses [30].

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

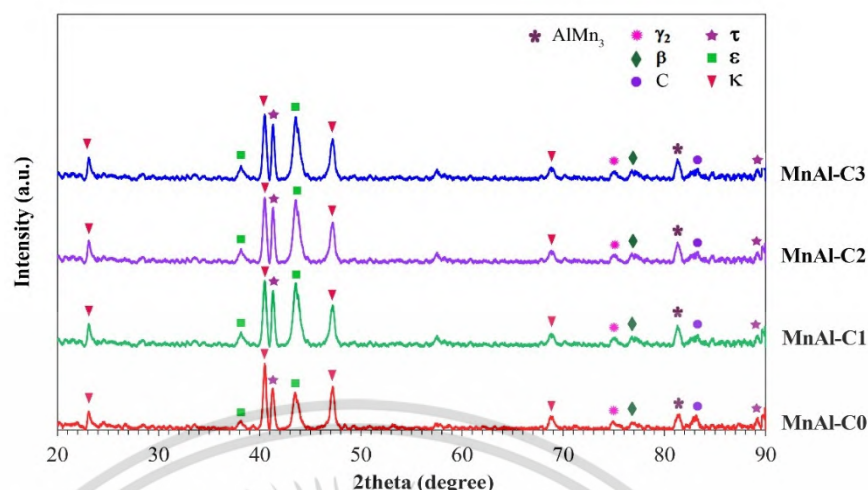


Figure 7. XRD patterns of $(\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45})_{100-x}\text{C}_x$ powders after the removal of nonmagnetic portion by magnetic separation. MnAl-C0 ($x = 0$), MnAl-C1 ($x = 1$), MnAl-C2 ($x = 2$), and MnAl-C3 ($x = 3$) were annealed at 550°C for 20 min under argon atmosphere.

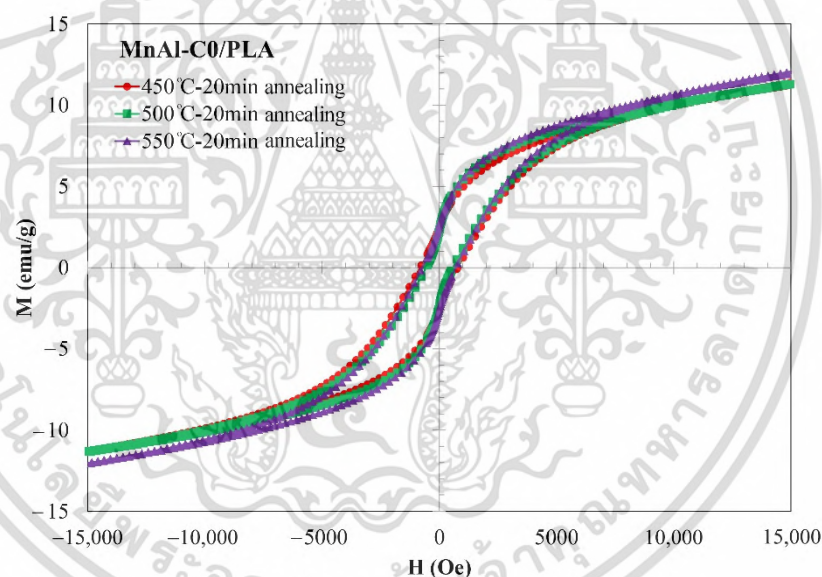


Figure 8. Hysteresis loops of MnAl-C0/PLA prepared from magnetic powders and annealed at 450, 500, and 550°C for 20 min under argon atmosphere.

The coercivity around a half of the value previously reported in MnAl-C/PE [5], and the modest magnetization, would rather be raised in the MnAl-C powder preparation. By doping MnAl with 2%–3% C, the substantial coercivity could be obtained as a result of domain wall pinning by the AlMn_3C phase. The subsequent annealing is still useful for increasing magnetizations, as shown in Figures 4 and 5. The magnetizations of MnAl-C2 and MnAl-C3 samples are maximized after the annealing at the highest temperature of 550°C .

4. Conclusions

Magnetic properties of MnAl were sensitive to the C doping, and the addition of 2% and 3% C directly gave rise to the ferromagnetic τ phase in the as-melted MnAl-C alloys. In the case of 0% and 1% C, the subsequent annealing for 20 min at 450 – 550°C is still required to increase the coercivity. Nonmagnetic Al_4C_3 and oxide phases were removed from the MnAl-C powders by the magnetic separation, before mixing with PLA

solution. The obtained MnAl–C/PLA composites exhibited a decrease in magnetization and coercivity from the MnAl–C powders. Nevertheless, these composites can be further used in the 3D printing of magnets of varying shapes and sizes.

Author Contributions: W.T. fabricated the composites. T.C. characterized the magnetic powders. P.S. synthesized the magnetic powders. P.J. measured magnetic properties. C.R. fabricated the composites. C.S. acquired the funding and wrote the manuscript. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This project was funded by the Thailand Excellent Center in Physics (ThEP-63-PIP-WU3) and financially supported by the new strategic research project (P2P), Walailak University, Thailand. XRD was supported by the National Science Technology and Innovation Policy Office for Integrated Research and Innovation Plan (Grant No.256113A3050001) for services.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The data presented in this study are available on request from the corresponding author.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

- Huber, C.; Abert, C.; Bruckner, F.; Groenefeld, M.; Muthsam, O.; Schuschnigg, S.; Sirak, K.; Thanhoffer, R.; Teliban, I.; Vogler, C.; et al. 3D print of polymer bonded rare-earth magnets, and 3D magnetic field scanning with an end-user 3D printer. *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *109*, 162401. [\[CrossRef\]](#)
- Jacimovic, J.; Binda, F.; Herrmann, L.G.; Greuter, F.; Genta, J.; Calvo, M.; Tomse, T.; Simon, R.A. NdFeB net shape 3D printed permanent magnet. *Adv. Eng. Mater.* **2017**, *19*, 1700098. [\[CrossRef\]](#)
- Paranthaman, M.P.; Yildirim, V.; Lamichhane, T.N.; Begley, B.A.; Post, B.K.; Hassen, A.A.; Sales, B.C.; Gandha, K.; Nlebedim, I.C. Additive manufacturing of isotropic NdFeB PPS bonded permanent magnets. *Materials* **2020**, *13*, 3319. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Von Petersdorff-Campen, K.; Hauswirth, Y.; Carpenter, J.; Hagmann, A.; Boës, S.; Daners, M.S.; Penner, D.; Meboldt, M. 3D printing of functional assemblies with integrated polymer-bonded magnets demonstrated with a prototype of a rotary blood pump. *Appl. Sci.* **2018**, *8*, 1275. [\[CrossRef\]](#)
- Palmero, E.M.; Casaleiz, D.; Jiménez, N.A.; Rial, J.; de Vicente, J.; Nieto, A.; Altimira, R.; Bollero, A. Magnetic-polymer composites for bonding and 3D printing of permanent magnets. *IEEE Trans. Magn.* **2019**, *55*, 2101004. [\[CrossRef\]](#)
- Sonnleitner, K.; Huber, C.; Teliban, I.; Kobe, S.; Saje, B.; Kagerbauer, D.; Reissner, M.; Lengauer, C.; Groenefeld, M.; Suess, D. 3D printing of polymer-bonded anisotropic magnets in an external magnetic field and by a modified production process. *Appl. Phys. Lett.* **2020**, *116*, 092403. [\[CrossRef\]](#)
- Domingo-Roca, R.; Jackson, J.C.; Windmill, J.F.C. 3D-printing polymer-based permanent magnets. *Mater. Des.* **2018**, *153*, 120–128. [\[CrossRef\]](#)
- Hodaei, A.; Akhlaghi, O.; Khani, N.; Aytas, T.; Sezer, D.; Tatli, B.; Menceloglu, Y.Z.; Koc, B.; Akbulut, O. Single additive enables 3D printing of highly loaded iron oxide suspensions. *ACS Appl. Mater. Interf.* **2018**, *10*, 9873–9881. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Khazdozian, H.A.; Manzano, J.S.; Gandha, K.; Slowing, I.I.; Nlebedim, I.C. Recycled Sm-Co bonded magnet filaments for 3D printing of magnets. *AIP Adv.* **2018**, *8*, 056722. [\[CrossRef\]](#)
- Liu, Z.W.; Chen, C.; Zheng, Z.G.; Tan, B.H.; Ramanujan, R.V. Phase transitions and hard magnetic properties for rapidly solidified MnAl alloys doped with C, B, and rare earth elements. *J. Mater. Sci.* **2012**, *47*, 2333–2338. [\[CrossRef\]](#)
- Zhao, S.; Wu, Y.; Zhang, C.; Wang, J.; Fu, Z.; Zhang, R.; Jiang, C. Stabilization of τ -phase in carbon-doped MnAl magnetic alloys. *J. Alloys Compd.* **2018**, *755*, 257–264. [\[CrossRef\]](#)
- Cui, J.; Kramer, M.; Zhou, L.; Liu, F.; Gabay, A.; Hadjipanayis, G.; Balasubramanian, B.; Sellmyer, D. Current progress and future challenges in rare-earth-free permanent magnets. *Acta Mater.* **2018**, *158*, 118–137. [\[CrossRef\]](#)
- Chaturvedi, A.; Yaqub, R.; Baker, I. Microstructure and magnetic properties of bulk nanocrystalline MnAl. *Metals* **2014**, *4*, 20–27. [\[CrossRef\]](#)
- Thielsch, J.; Bittner, F.; Woodcock, T.G. Magnetization reversal processes in hot-extruded τ -MnAl-C. *J. Magn. Magn. Mater.* **2017**, *426*, 25–31. [\[CrossRef\]](#)
- Qian, H.D.; Si, P.Z.; Park, J.; Cho, K.M.; Choi, C.J. Structure and magnetic properties of nanocrystalline MnAl-C prepared by solid-state reaction and high-pressure compaction. *J. Electron. Mater.* **2019**, *48*, 1395–1399. [\[CrossRef\]](#)
- Si, P.Z.; Park, J.; Qian, H.D.; Choi, C.J.; Li, Y.S.; Ge, H. Enhanced magnetic performance of bulk nanocrystalline MnAl-C prepared by high pressure compaction of gas atomized powder. *Bull. Mater. Sci.* **2019**, *42*, 95. [\[CrossRef\]](#)
- Si, P.Z.; Qian, H.D.; Wang, X.Y.; Yang, Y.; Park, J.H.; Ge, H.L.; Choi, C.J. High-pressure synthesis of high coercivity bulk MnAl-C magnets from melt-spun ribbons. *J. Electron. Mater.* **2019**, *48*, 794–798. [\[CrossRef\]](#)

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ขอสงวนสิทธิ์ในบทความนี้ และขอสงวนสิทธิ์ในเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

18. Tyrman, M.; Ahmim, S.; Pasko, A.; Etgens, V.; Mazaleyrat, F.; Quetel-Weben, S.; Perrière, L.; Guillot, I. Anisotropy of the ferromagnetic L_{10} phase in the Mn-Al-C alloys induced by high-pressure spark plasma sintering. *AIP Adv.* **2018**, *8*, 056217. [\[CrossRef\]](#)
19. Madugundo, R.; Koylu-Alkan, O.; Hadjipanayis, G.C. Bulk Mn-Al-C permanent magnets prepared by various techniques. *AIP Adv.* **2016**, *6*, 056009. [\[CrossRef\]](#)
20. Palmero, E.M.; Rial, J.; de Vicente, J.; Camarero, J.; Skårman, B.; Vidarsson, H.; Larsson, P.O.; Bollero, A. Development of permanent magnet MnAlC/polymer composites and flexible filament for bonding and 3D-printing technologies. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2018**, *19*, 465–473. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
21. Charoensuk, T.; Saetang, P.; Ruttanapun, C.; Phrompet, C.; Pinitsoontorn, S.; Sirisathitkul, C. Ferromagnetism of manganese-aluminium alloyed with 0–3% carbon from direct induction melting and subsequent annealing. *Rom. Rep. Phys.* **2020**, *72*, 507.
22. Vorokh, A.S. Scherrer formula: Estimation of error in determining small nanoparticle size. *Nanosyst. Phys. Chem. Math.* **2018**, *9*, 364–369. [\[CrossRef\]](#)
23. Crisan, A.D.; Vasiliu, F.; Nicula, R.; Bartha, C.; Mercioniu, I.; Crisan, O. Thermodynamic, structural and magnetic studies of phase transformations in MnAl nanocomposite alloys. *Mater. Charact.* **2018**, *140*, 1–8. [\[CrossRef\]](#)
24. Lu, W.; Niu, J.; Wang, T.; Xia, K.; Xiang, Z.; Song, Y.; Mi, Z.; Zhang, W.; Tian, W.; Yan, Y. Phase transformation kinetics and microstructural evolution of MnAl permanent magnet alloys. *J. Alloys Compd.* **2016**, *685*, 992–996. [\[CrossRef\]](#)
25. Nguyen, V.T.; Calvayrac, F.; Bajorek, A.; Randrianantoandro, N. Mechanical alloying and theoretical studies of MnAl(C) magnets. *J. Magn. Magn. Mater.* **2018**, *462*, 96–104. [\[CrossRef\]](#)
26. Palanisamy, D.; Srivastava, C.; Madras, G.; Chattopadhyay, K. High-temperature transformation pathways for metastable ferromagnetic binary Heusler (Al–55 at.% Mn) alloy. *J. Mater. Sci.* **2017**, *52*, 4109–4119. [\[CrossRef\]](#)
27. Tang, F.; Bogdanovski, D.; Bajenova, I.; Khvan, A.; Dronskowski, R.; Hallstedt, B. A CALPHAD assessment of Al-Mn-C system supported by ab initio calculations. *Calphad* **2018**, *60*, 231–239. [\[CrossRef\]](#)
28. Dierkes, H.; van Leusen, J.; Bogdanovski, D.; Dronskowski, R. Synthesis, crystal structure, magnetic properties, and stability of the manganese-rich “ Mn_3AlC ” κ phase. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 1045–1048. [\[CrossRef\]](#)
29. Makled, H.; Matsui, T.; Tsuda, H.; Mabuchi, M.; El-Mansy, M.K.; Morii, K. Magnetic and dynamic mechanical properties of barium ferrite–natural rubber composites. *J. Mater. Process. Technol.* **2005**, *160*, 229–233. [\[CrossRef\]](#)
30. Hunyek, A.; Sririshitkul, C.; Jantaratana, P. Magnetic and dielectric properties of natural rubber and polyurethane composites filled with cobalt ferrite. *Plast. Rubber Compos.* **2013**, *42*, 89–92. [\[CrossRef\]](#)

Cost-Effective Experimental Setup for Studies of Spin Seebeck Effect and Electrical Transport in Thermoelectric Materials

Poramed Wongjom, Wannisa Thongsamrit, Harihara Ramamoorthy, Suriya Chinwong,
Ratchanok Somphonsane, and Chesta Ruttanapun 

Abstract—In this article, we report on the design of a low-cost, accurate, and easy-to-implement room-temperature experimental setup to comprehensively study the spin Seebeck effect (SSE) in ferrimagnetic insulators (FIs). Neodymium permanent magnets (NdPMs) are used to generate a fixed uniform magnetic field while the sample is staged in a custom-designed vacuum chamber containing thermal baths (for generating the required temperature gradient) and a complete 360° sample rotation mechanism (for studying the magnetic field angle dependence). Our experiments reveal excellent magnetic field uniformity ($\pm 1\%$) formed between the magnet poles, a highly accurate temperature gradient stability ($\pm 1\%$), and excellent agreement of the longitudinal SSE (LSSE) response for the Pt/YIG structure studied here with those reported in the literature. We also measure the anomalous Nernst effect (ANE) exhibited in a graphite sample, demonstrating the capability of our setup to accurately measure this parameter. Finally, we demonstrate that our setup can also be used to measure the conventional Seebeck effect (SE) and the electrical resistivity of commercially obtained Bi_2Te_3 samples, making it a versatile tool for the broad characterization of thermoelectric materials.

Index Terms—Inverse spin Hall effect (ISHE), Nernst effect, spin caloritronics, spin Seebeck effect (SSE), thermoelectric.

Manuscript received March 9, 2019; revised June 7, 2019; accepted July 30, 2019. Date of publication August 15, 2019; date of current version May 12, 2020. This work was supported by the King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang Research Fund under Grant KREF146102. The Associate Editor coordinating the review process was Kamel Haddadi. (Corresponding author: Chesta Ruttanapun.)

P. Wongjom is with the Department of Physics, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand, and also with the Smart Materials Research and Innovation Unit, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand.

W. Thongsamrit, R. Somphonsane, and C. Ruttanapun are with the Department of Physics, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand, with the Smart Materials Research and Innovation Unit, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand, and also with the Thailand Center of Excellence in Physics, Commission on Higher Education, Bangkok 10400, Thailand (e-mail: chesta.ruttanapun@gmail.com).

H. Ramamoorthy is with the Department of Electronics Engineering, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand.

S. Chinwong is with the Department of Physics, Faculty of Science, Khon Kaen University, Khon Kaen 40002, Thailand, and also with the Department of General Science, Faculty of Science and Engineering, Kasetsart University, Chalermphrakiat Sakon Nakhon Province Campus, Sakon Nakhon 47000, Thailand.

Color versions of one or more of the figures in this article are available online at <http://ieeexplore.ieee.org>.

Digital Object Identifier 10.1109/TIM.2019.2935597

I. INTRODUCTION

DUE to rising energy demands and the shifting focus toward harvesting cleaner forms of energy, thermal energy utilization has been viewed as important in recent years. In this regard, waste heat recovery using thermoelectric power generation has attracted widespread interest in fundamental research and realization of potential technological applications. The thermoelectric effect, discovered by Thomas Seebeck in 1821, refers to the conversion of heat into electricity (through an electric field) created at the junction of two dissimilar materials in the presence of a thermal gradient [1], [2]. The conversion efficiency for a device using this effect is characterized by the dimensionless figure of merit $Z_{\text{SE}}T$ and is expressed as

$$Z_{\text{SE}}T = \frac{\alpha^2}{\kappa\rho}T \quad (1)$$

where κ , ρ , and T are the thermal conductivity, the electrical resistivity, and the absolute temperature of the thermoelectric material, respectively. It is clear from the above relationship that to improve the figure of merit, it is desirable to have a material with low thermal conductivity and small electrical resistivity. While these conditions are somewhat satisfied by choosing thermoelectric semiconductors, enhanced efficiency is hard to achieve due to difficulty in tuning the phonon properties of the semiconducting material [3].

Recently, a new field of study called spin caloritronics [4], [5] has emerged, following the discovery of the spin Seebeck effect (SSE) in [6]. The SSE refers to the generation of a *spin* current in response to a temperature gradient (ΔT). Unlike the Seebeck effect (SE), where the electric field is induced parallel to the direction of ΔT , in the SSE, the field is induced perpendicular to it [see Fig. 1 for comparison]. The generated pure spin current is detected as a voltage drop (V_{ISHE}) by means of the inverse spin Hall effect (ISHE) [6]. V_{ISHE} is detected across the two ends of a conductive metal strip of strong spin-orbit coupling (such as Pt) which is coated on the top of the thermoelectric material under study. More importantly, because V_{ISHE} is induced in such a manner, it is effectively isolated from the temperature gradient component of the bulk magnetic material on which it is placed on. This special feature makes the SSE a very attractive alternative to classical Seebeck devices, because now

the thermal conductivity of the bulk magnetic material and the electrical resistivity of the conductive film may be chosen as needed to improve the thermoelectric efficiency.

After its initial discovery in ferromagnetic metals (FMs), the SSE was later studied in a wide range of magnetic materials including ferromagnetic semiconductors (FSs) [7] and ferrimagnetic insulators (FIs) [8]. In particular, FIs have gained popularity in recent years due to the ability to use insulators to convert heat energy to electricity, a concept that is hard to realize with conventional Seebeck technology. FIs are also less prone to parasitic signal compromise in comparison to FMs and FSs. Moreover, common ferrimagnetic insulators (such as YIGs) used in the FI systems are soft magnets, making them easily magnetizable by small magnetic fields and therefore perfect candidates for exploration of room-temperature-based operation of thermoelectric devices based on the SSE.

Because the development of insulator-based SSE devices is in its infancy, the thermoelectric conversion efficiency obtained from these devices has remained low. Currently, much of the research is focused on devices that can improve the efficiency of the SSE such as spin Hall thermopiles [16], multilayer devices [17], and bulk composites [18]. While experiments in the longitudinal SSE (LSSE) mode are widely conducted, often expensive experimental setups with cryogenic capabilities and superconducting magnets are used. A few commonly used systems are the physical property management system (PPMS) and VersaLab. While the low-temperature studies are extremely useful for a better understanding of the fundamental physics, they are often unnecessary and expensive for the study of room temperature performance of thermoelectric materials. Because these devices are ultimately going to be used at room temperature, it is crucial to have access to versatile, cheap, and easy-to-implement measurement systems to facilitate research efforts and exploration of new materials that exhibit the SSE. In this article, we propose a low-cost and precise setup for detecting the LSSE at room temperature. To the best of our knowledge, such a system has not been reported till date. We will also show that our setup can easily be modified if one wishes to perform basic thermal transport measurements such as the standard SE [19] or the characterization of the electrical resistivity [20], making it a valuable multi-purpose measurement setup.

II. EXPERIMENTAL SETUP

There are generally two configurations by which the SSE can be measured. These are called the transverse configuration, from which the transverse SSE (TSSE) is measured [6], and longitudinal configuration, from which the LSSE [9] is measured. The first observation of the SSE was made in the transverse configuration [see Fig. 1(a)]. The setup in this mode is, however, complicated by the difficulty to control the flow of heat current [10] and the presence of the thermal conductivity mismatches between the metal film and the bulk magnetic material. The mismatch gives rise to an unwanted parasitic transverse voltage, created by the so-called anomalous Nernst effect (ANE), obscuring the TSSE measurement [11], [12]. In addition, when conductive ferromagnets are involved, a planar Nernst effect (PNE) may also

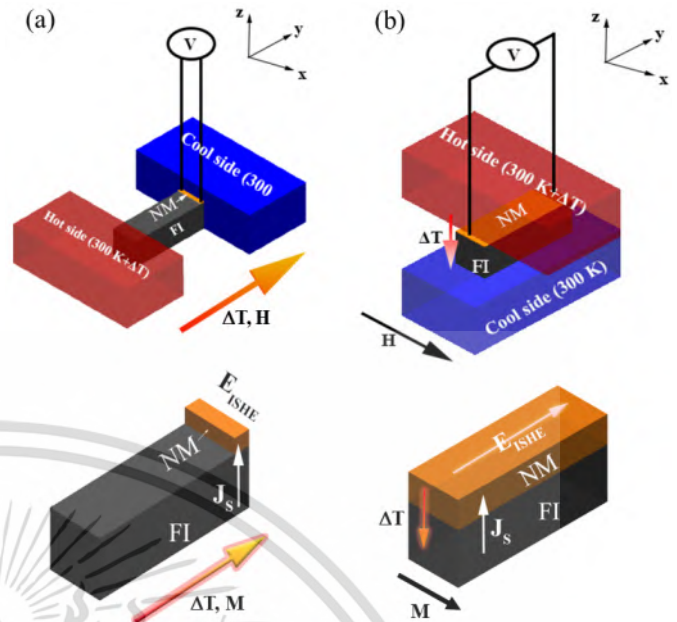


Fig. 1. Two configurations of measuring the SSE: (a) transverse and (b) longitudinal. In the transverse configuration, the external magnetic field (H) is applied parallel to the temperature gradient generating a pure-spin current (J_s). The transverse voltage (V_{ISHE}) is detected on the NM strip by the ISHE. In the longitudinal configuration, H is applied perpendicular to ΔT and V_{ISHE} is measured on a long NM detection strip.

appear [4], [13], [14]. A very careful consideration is therefore required for the proper thermal design of the sample and the measurement setup to measure the TSSE accurately. In the longitudinal configuration, all these complexities can easily be avoided to obtain a clean and artifact-free LSSE signal. Due to its unique structure, the LSSE systems are useful for exclusively detecting the spin-induced current output of the studied samples. The ANE signal, which also presents in this measurement mode, can be very straightforwardly filtered out by studying its contribution in the in-plane [in-plane magnetized (IM)] and perpendicular [perpendicularly magnetized (PM)] orientations [15]. In addition to the apparent flexibility in device design, the output power of the LSSE devices can very easily be scaled to larger numbers by simply fabricating samples with a larger surface area. This in turn can easily be implemented with low-cost fabrication techniques such as coating and plating, paving the way to the realization of a novel, large-scale, flexible, and scalable thermoelectric technology for the future. Due to these reasons, the longitudinal measurement configuration has been widely accepted as the standard configuration to explore the LSSE in FIs [10].

Our custom-built experimental setup for detecting the SSE in the longitudinal configuration is shown in Fig. 2(c). Two cylindrical-shaped neodymium permanent magnets (NdPMs) having a diameter of 100 mm and a thickness of 50 mm are used to generate a uniform magnetic field along the y -axis. To eliminate issues with disturbing magnetic fields, a vacuum chamber made of nonmagnetic material (316 stainless steel) was constructed and inserted (along with the sample) between

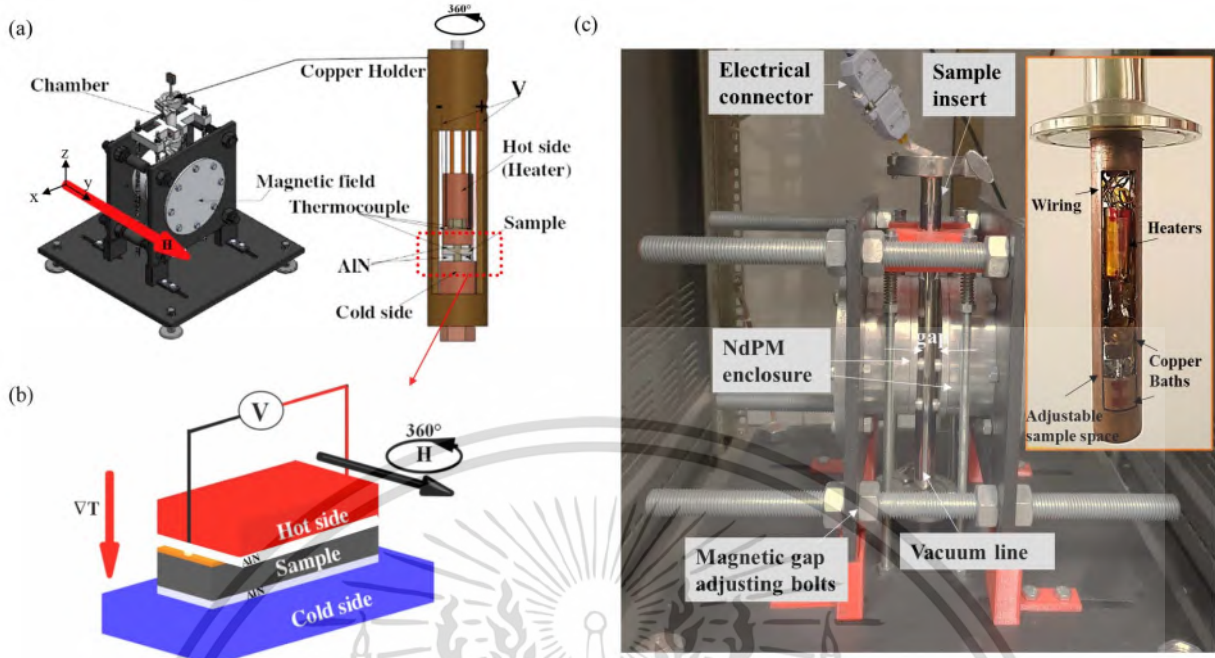


Fig. 2. (a) Model of the experimental setup for detecting the SSE. The magnetic field is generated by two NdPMs placed in the y-axis direction. A nonmagnetic, sample-containing vacuum chamber carrying the heat source and drain is inserted between the plates of the magnets. (b) An enlarged view of how the sample is placed between the hot and cold sides. To protect the sample from electric shorts, the sample is sandwiched between two AIN layers. The magnetic field (H) was applied in the y-axis direction to generate spin polarization in the material, and an ac was applied to the cartridge heater to produce heat. (c) Picture of the actual setup with the different parts labeled.

the gaps of NdPM (along the z-axis direction) as shown in Fig. 2(a). The vacuum chamber can be connected to a turbo-molecular pump to drive away moisture. Inside the chamber, a copper holder carries the heat source and drain contacts required for creating a temperature gradient across the sample. At the hot side, a cartridge heater is inserted in a copper holder for generating the required temperature and the cool side sits at room temperature. According to the SSE device model, the sample cannot make direct electrical contact with the copper contacts [see Fig. 2(b)]. The sample is, therefore, electrically isolated from these contacts by use of insulating slabs of aluminum nitrate (AIN) [21]. While the AIN slabs are electrically insulating, they also possess a high thermal conductivity thereby providing excellent thermal contact to the sample. The sample is finally placed such that it is tightly sandwiched between the two AIN slabs by means of adjusting screws. An alternating current (ac) is applied to the cartridge heater for generating heat and the current supplied to it is controlled by Arduino Mega 2560 hardware. Two K-type thermocouples and a 34461a KEYSIGHT bench digital multi-meter are used to measure the temperature gradient using the voltage readings and calibration data from the thermocouples. The main leads of the two thermocouples are contacted to the AIN slabs on the hot and cold sides, respectively, while the common lead is connected to a reference temperature. In this way, a voltage difference between the hot and cold sides is recorded. Moreover, because the two thermocouples contact the insulating AIN slabs, they remain electrically isolated from each other.

The magnetic field strength is measured using a PHYWE Tesla meter and plotted with respect to the distance from the center of the poles. In addition, the field uniformity is also simulated using the Elmer software and compared with the experimental findings. For measuring the SSE, the sample is inserted between the AIN slabs of the hot and cool sides creating a temperature difference (ΔT) as shown in Fig. 2(b). The sample is then subjected to a magnetic field of strength (H), and by means of the ISHE, a transverse voltage (V_{ISHE}) is generated. Due to the typically small values (μV range), this voltage is recorded by a 34420a KEYSIGHT Nanovoltmeter.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Measurement Setup Observations

Our experiments reveal that the uniformity of the magnetic field within the NdPM gap of 16 mm is 0.75 ± 0.01 T and is sufficient to magnetize a soft magnetic material of a small sample size of ~ 10 mm [22]. Based on the software simulations for the magnetic field uniformity and the experimental observations [see Fig. 3(a)], it is evident that the field is more stable in the center while it starts to deviate very slightly ($\sim 1\%$) as one gets very close to the NdPM plates.

Next, the stability of the temperature difference (ΔT) parameter is studied [see Fig. 3(b) and (c)]. The temperature of the hot side is increased, while the cold side of the sample is maintained at room temperature (300 K) and the change in the K-type thermocouple voltage is studied with time. The corresponding temperature is then easily obtained using the

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

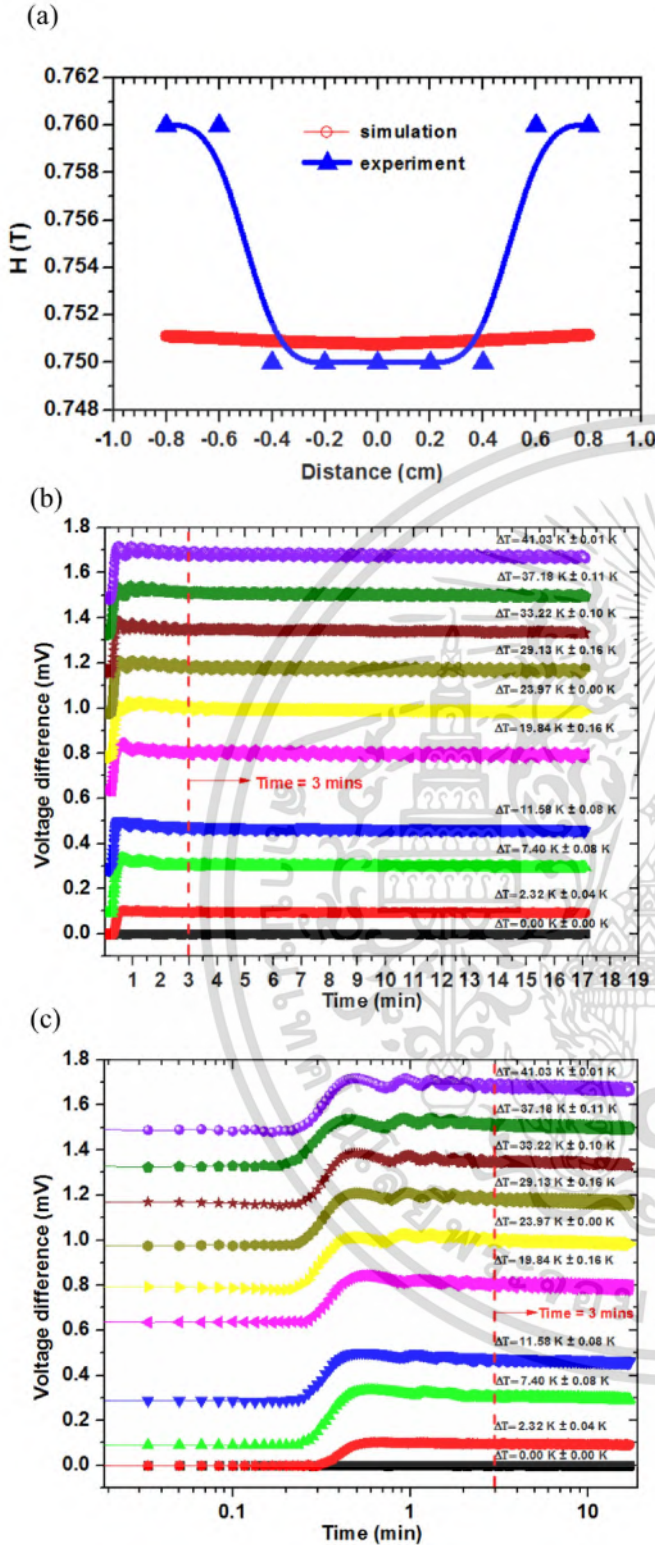


Fig. 3. (a) Uniformity of the magnetic field strength (H) with respect to the distance from the center of the magnetic plates. The blue curve corresponds to the experiment and the red curve corresponds to Elmer software simulations. (b) Temporal evolution of the voltage difference (read by the K-type thermocouple) after the copper block is heated. The temperature difference (ΔT) is easily derived from this voltage difference using the thermocouple calibration values. (c) Temporal evolution of (b) plotted with a linear-log relationship to highlight the temperature variations in the initial 3 min after heating is initiated.

thermocouple calibration values. It is observed that ΔT tends to stabilize after about 3 min following the initial heating of the copper block. Once stable, the maximum deviation value is measured to be ± 0.1 K under a pressure of 50 torr. Also, while it is intuitive to expect the temperature fluctuations to increase as the temperature difference is increased along the sample, we do not distinctively see any such effect in the range of ΔT investigated here. However, upon closer inspection of Fig. 3(c), which is plotted in a log-linear scale, a systematic increase in the fluctuation magnitude can in fact be seen for times lesser than the stabilization time. Beyond this time, however, the fluctuation seems to have significantly diminished in magnitude and look rather random in nature.

From the above discussions of the magnetic field and temperature difference stability, it is evident that the measurement system proposed here is highly accurate and reliable. This is because the standard deviations from the set value of these two parameters are rather trivial ($\sim 1\%$ fluctuation magnitude), and therefore can be conveniently ignored as they are not expected to affect the sample response in any way.

B. Spin Seebeck Measurements

The process of measuring the SSE involves studying its dependence on three characteristic components: the temperature (T), the magnetic field strength (H), and the magnetic field angle (θ) to the sample surface. In this study, we have used Pt (5 nm)/YIG [111] (112 μm)/GGG [111] (0.5 mm) junctions obtained from our research collaborators in Japan (Uchida Group). The first papers published on the LSSE observation [23]–[26] were performed using this sample configuration, and we have therefore chosen the same to demonstrate that our setup can reliably reproduce the data previously reported.

The exact composition of YIG is $\text{Bi}_{0.04}\text{Y}_{2.96}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ and GGG is a paramagnetic insulator $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$. The dimensions of the samples along the x - and y -directions are 2 and 6 mm, respectively. The Pt layers were deposited by magnetron sputtering, and the YIG layers were grown by the liquid-phase epitaxial method.

The heat-induced spin current in the SSE is measured through the ISHE in the adjacent normal metal (NM). Equation (1) expresses the corresponding electric field generated [8]

$$E_{\text{ISHE}} = \theta_{\text{SH}} \cdot \rho (J_s \times \sigma) \quad (2)$$

where E_{ISHE} , θ_{SH} , and ρ are the electric field, spin Hall angle, and resistivity of the NM, respectively. J_s represents the spin current perpendicular to the ferromagnetic material and NM interface and σ is the spin polarization vector parallel to magnetization, M .

As mentioned previously, the ANE refers to the generation of an electric field (E_{ANE}) in the direction parallel to the outer product of the magnetization of the sample (M) and the applied thermal gradient (ΔT), and it can be expressed as [27]

$$E_{\text{ANE}} = -Q_s \cdot \mu_0 (M \times \Delta T) \quad (3)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่ไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

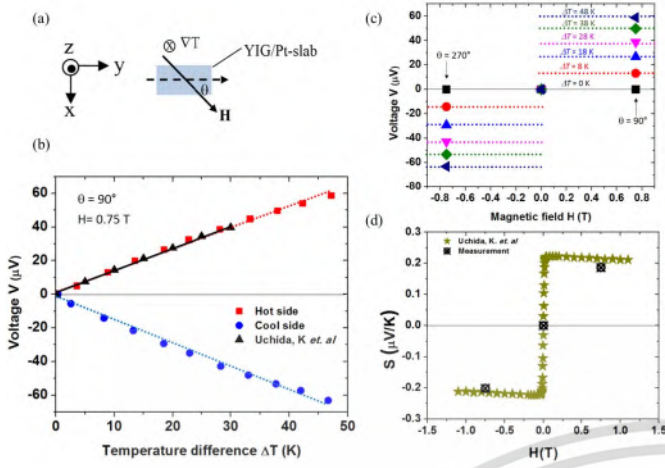


Fig. 4. (a) Schematic representing the orientation of the magnetic field with respect to the YIG/Pt slab. (b) Dependence of the spin Seebeck voltage detected as a function of the increasing temperature gradient. The black dots correspond to the data reported by Uchida *et al.* [10] and are in agreement with our observations. (c) Dependence of the magnetic field strength on the SSE voltage at a positive H ($\theta = 90^\circ$), $0 H$ ($\theta = 0^\circ$), and negative H ($\theta = 270^\circ$) and at several values of the applied temperature gradient. (d) Data showing close agreement with [10] of the magnetic field strength dependence of the SSE voltage.

where Q_S and μ_0 are the ANE coefficient and vacuum permeability, respectively.

In the temperature dependence studies, a fixed magnetic field (generated by the NdPMs) of 0.75 T is applied in the direction perpendicular to ΔT . The transverse voltage (V_{SHE}) is then measured with respect to the change in ΔT . Fig. 4(b) shows the temperature-dependent characteristics of the spin Seebeck voltage and is found to vary linearly with ΔT . The voltage dependence was studied for a wide range (up to 48 K) of applied temperature gradient and the results are in very good agreement with those initially reported by Uchida *et al.* [10], [26]. In addition, as per expectation, the polarity of the voltage is reversed on the cool side, in agreement with the observation from the literature [10], [15], [28], [29].

We now turn to the magnetic field dependence measurements shown in Fig. 4(c). Here, the magnetic field strength is first fixed at 0.75 T and the Seebeck voltage is measured. The sample is then rotated 180° such that the polarity of the magnetic field with respect to the sample is -0.75 T and the Seebeck voltage is once again measured. To capture the SSE at 0 T, the NdPMs are removed from their slots. This measurement is also repeated as a function of different temperature gradients (ΔT). The measured SSE voltage shows a positive value at a positive magnetic field, disappears at 0 T, and switches to a negative value when the direction of the magnetic field is reversed, in agreement with the previous reports [10], [15], [28], [29] and indicating that the SSE signal in the Pt film is affected by the magnetization direction of the YIG slab. In addition, the magnitude of the measured voltage increased with an increasing temperature gradient, as expected.

It must be noted that one of the drawbacks of our measurement system is the difficulty to continuously vary the magnetic

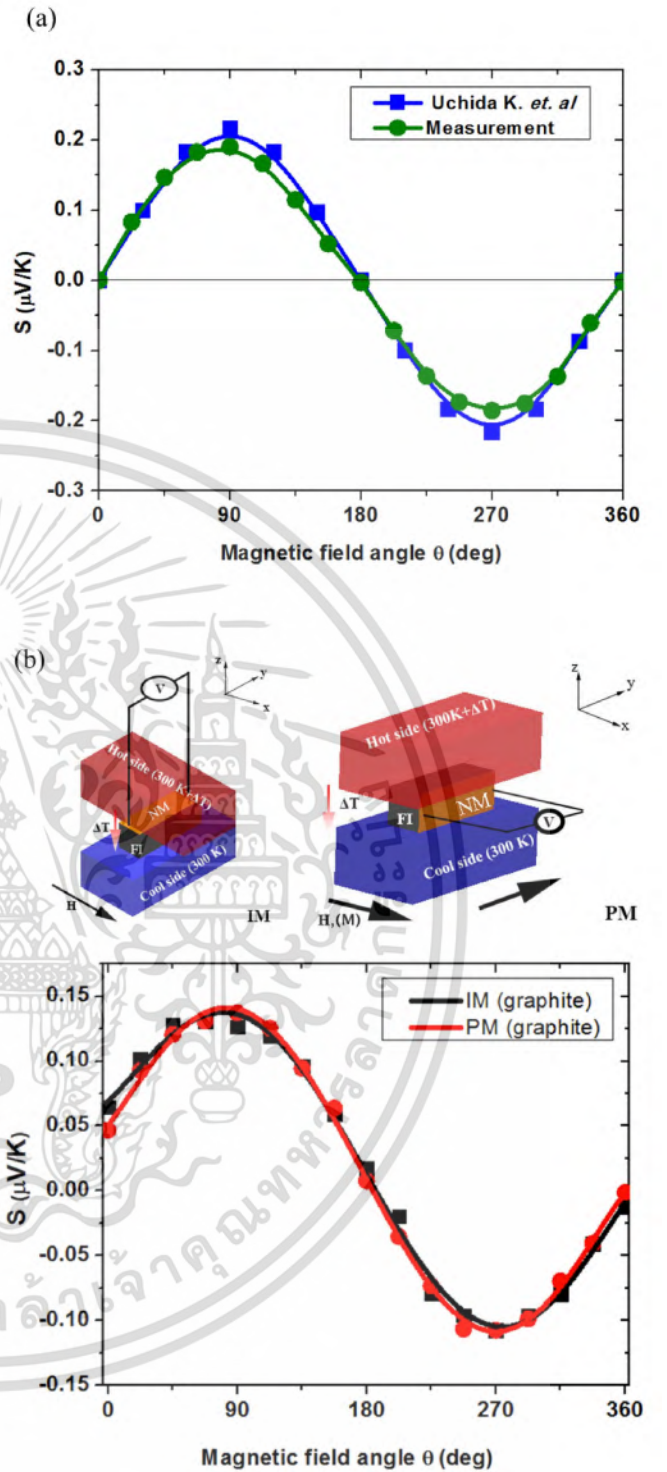


Fig. 5. (a) Magnetic field angle dependence of SSE. (b) Pictorial representation of the samples measured in the IM and PM positions. The graph demonstrates the strong ANE response from a graphite slab in both these positions.

field. One way to achieve this with our setup is in steps and can be done by manually adjusting the distance between the NdPM poles provided a thorough characterization of the field strength is conducted prior to performing any real measurements. With simple modifications to the existing setup, it is also possible to install an electromagnet which will allow continuous variation

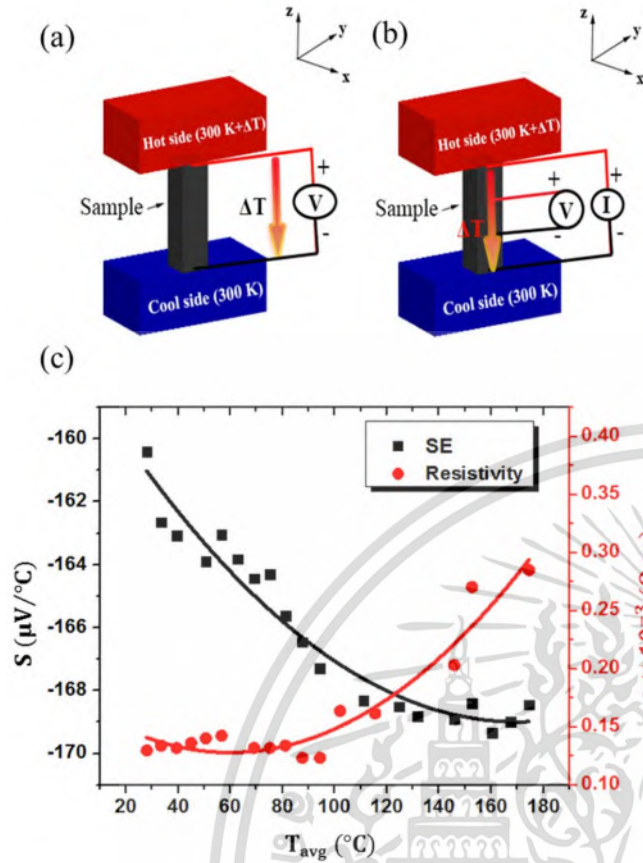


Fig. 6. (a) Configuration for the measurement of the SE wherein a temperature gradient is set up across the sample and a corresponding thermoelectric voltage is measured. (b) Configuration for measuring the electron resistivity wherein a current is sourced through the sample and the voltage dropped is measured across it. (c) Measurement of the Seebeck coefficient (S_c) and the electrical resistivity (ρ) versus average temperature (T_{avg}) in n-type Bi₂Te₃. T_{avg} is calculated using the relationship $T_{avg} = (T_{hot} + T_{cold})/2$. The experimentally obtained S_c values are in close agreement with specifications provided by the manufacturer.

in the magnetic field. Another way to expand the capabilities of our setup is to have NdPMs of different magnetic strengths, and by simply inserting them to the magnet slots the SSE at any desired field strength can be probed.

Finally, the magnetic field angle dependence of the SSE was demonstrated by fixing H and ΔT and varying θ . The measurement setup allows for a complete rotation of the sample stage (and therefore the magnetic field angle) from 0° to 360°. The measured voltage follows a sinusoidal pattern [see Fig. 5(a)] as per (2) and agrees well with the data published by Uchida *et al.* [10].

An important task in observing the SSE in the longitudinal configuration is to separate the contribution of the ANE to obtain a clean SSE signal. This can be achieved by studying the transverse thermoelectric voltage in the IM and PM configurations. In the IM configuration, which is the standard way to measure the LSSE, H is applied parallel to the metal-insulator interface (Pt/YIG in this case) and ΔT is applied perpendicular to the interface. In the PM configuration, H is applied perpendicular to the interface, while ΔT is applied parallel to the interface [see Fig. 5(b) for details]. In our setup,

it is easy to switch between the IM and PM configurations, by manually flipping the sample along the z -direction. In the IM configuration, one can expect both the LSSE voltage and the ANE voltage to be present in the detected SSE response. In the PM configuration, it is known that only the ANE voltage appears. The LSSE disappears due to the symmetry of the ISHE [15]. By measuring both the IM and PM responses, it is therefore possible to quantitatively separate out the ANE contribution from the original signal (measured in IM).

In this work, we characterize the ANE signal using a graphite slab. The graphite slab is known to exhibit an equal and strong ANE signal in both the IM and PM modes [30] and does not exhibit an SSE signal. The chosen sample size in the x - and y -direction is 2 and 6 mm, respectively, and is well polished by an alumina slurry of 0.1 μm grain size followed by cleaning in acetone. ΔT and H were fixed at 12 K and 0.75 H, respectively. The magnetic field angle θ was varied from 0° to 360° and the transverse voltage was analyzed. As per the relationship in (2), the dependence of the ANE on the magnetic field angle is well described by the cross product, $M \times \Delta T$. In addition, the ANE signal remains unchanged in both configurations (IM and PM), demonstrating the strong ANE response of the graphite slab. From these observations, we conclude that our measurement setup can be effectively used to perform the measurements needed to exclusively characterize the parasitic ANE contribution.

C. Transport Measurements

In this section, we report on the measurements of the Seebeck coefficient (S_c) and the electrical resistivity (ρ) measurements in commercially obtained (SANTECH) n-type Bi₂Te₃. We chose n-type Bi₂Te₃ due to its excellent thermoelectric properties and high room temperature thermoelectric response. For the S_c measurement, ΔT is applied across the sample and the open-circuit voltage (OCV) is detected. For performing the electrical resistivity measurements, a constant dc current is sourced through the sample using a KEITHLEY Source meter. The potential drop is then measured with respect to the varying temperature. The measurement configuration used for the electron transport measurements is shown in Fig. 6(a) and (b).

Fig. 6(c) shows the relationship between the average temperature and S_c which is found to decrease steeply as the average temperature increases. It then decreases at a much slower rate beyond 100 °C. The maximum Seebeck coefficient is found to be 168 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ at 100 °C, which corresponds with the values reported in [31]–[33]. Moreover, the electrical resistivity shows an opposite behavior to S_c as expected for thermoelectric materials. The lowest value obtained is $0.28 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{mat}$ at 100 °C which agrees well with the specifications provided by the manufacturer. These results confirm not only the accuracy of the measurement setup used here but also its effectiveness in studying a wide range of properties in thermoelectric materials.

IV. CONCLUSION

We report on the construction of a low-cost and reliable experimental setup for observing the room temperature SSE in

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีเหตุเปลี่ยนแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

thermoelectric materials. Our system was found to be capable of generating a magnetic field with uniformity of ± 0.05 T at a field strength of 0.75 T, which is more than sufficient to observe the SSE in soft magnetic materials. It was also noted that a steady-state temperature is reached in approximately 3 min after the sample is initially heated through the copper blocks. The stability of the established temperature gradients was also studied and was found to be highly stable with a standard deviation of roughly 1%.

The efficiency of our experimental setup was confirmed with calibration samples made of standard Pt/YIG/GGG junctions by studying their temperature, magnetic field, and angle dependencies with the generated SSE voltage. The results of temperature dependence revealed that the SSE voltage varied linearly with increasing thermal gradient and it switched to opposite polarity when measured at the cold end.

In the magnetic field dependence study, the SSE voltage showed a positive voltage when a positive magnetic field was applied, disappeared at 0 T, and switched to a negative symmetry when the magnetic field direction was reversed. In the magnetic field angle dependence study, it was shown that the SSE voltage follows a sinusoidal response as theoretically expected.

Moreover, the magnetic field angle dependence study was also performed on the standard graphite slab to study the ANE in both the IM and PM configurations. The measured ANE voltage was found to be equally strong in both configurations. The experimental findings from all the dependence studies mentioned above were found to agree very well with those found in the literature, confirming the efficacy of our measurement setup.

Finally, we studied the SE and the electrical resistivity in standard n-type Bi_2Te_3 samples. The maximum Seebeck coefficient was found to be $168 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ at 100°C and the electrical resistivity was found to be $0.28 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$, agreeing well with the previous reports.

In conclusion, we have demonstrated the effectiveness of a low-cost and versatile setup for the measurement of the SSE, the SE, and the electrical resistivity of thermoelectric materials at room temperature. We believe that such a setup will accelerate research efforts by providing flexibility and cost-effectiveness and paving the way for continued exploration of the class of thermoelectrics exhibiting the LSSE.

ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to thank K. Uchida, R. Ramos, A. Yagmur, and S. Pinitsoontorn for their sample calibration and valuable discussions. This work was supported by the King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang Research Fund under Grant KREF146102.

REFERENCES

- [1] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*. Philadelphia, PA, USA: Saunders College, 1976.
- [2] M. Walter *et al.*, "Seebeck effect in magnetic tunnel junctions," *Nature Mater.*, vol. 10, no. 10, pp. 742–746, Oct. 2011.
- [3] G. P. Srivastava, "Tuning phonon properties in thermoelectric materials," *Rep. Prog. Phys.*, vol. 78, no. 2, Jan. 2015, Art. no. 026501.
- [4] S. R. Boona, R. C. Myers, and J. P. Heremans, "Spin caloritronics," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 3, pp. 885–910, 2014.
- [5] G. E. W. Bauer, E. Saitoh, and B. J. van Wees, "Spin caloritronics," *Nature Mater.*, vol. 11, pp. 391–399, Apr. 2012.
- [6] K. Uchida *et al.*, "Observation of the spin Seebeck effect," *Nature*, vol. 455, no. 7214, pp. 778–781, Oct. 2008.
- [7] C. M. Jaworski, J. Yang, S. Mack, D. D. Awschalom, J. P. Heremans, and R. C. Myers, "Observation of the spin-Seebeck effect in a ferromagnetic semiconductor," *Nat. Mater.*, vol. 9, pp. 898–903, Sep. 2010.
- [8] K. Uchida *et al.*, "Spin seebeck insulator," *Nature Mater.*, vol. 9, pp. 894–897, Sep. 2010.
- [9] K. Uchida, T. Nonaka, T. Ota, and E. Saitoh, "Longitudinal spin-Seebeck effect in sintered polycrystalline $(\text{Mn,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 26, Dec. 2010, Art. no. 262504.
- [10] K. Uchida, M. Ishida, T. Kikkawa, A. Kirihaara, T. Murakami, and E. Saitoh, "Longitudinal spin Seebeck effect: From fundamentals to applications," *J. Phys.-Condens. Matter*, vol. 26, no. 34, Aug. 2014, Art. no. 343202.
- [11] S. Y. Huang, W. G. Wang, S. F. Lee, J. Kwo, and C.-L. Chien, "Intrinsic spin-dependent thermal transport," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, p. 216604, Nov. 2011.
- [12] T. Miyasato *et al.*, "Crossover behavior of the anomalous Hall effect and anomalous Nernst effect in itinerant ferromagnets," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, pp. 086602-1–086602-4, Aug. 2007.
- [13] C. T. Bui and F. Rivadulla, "Anomalous and planar Nernst effects in thin films of the half-metallic ferromagnet $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$," *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, vol. 90, no. 10, Apr. 2014, Art. no. 100403.
- [14] A. D. Avery, M. R. Pufall, and B. L. Zink, "Observation of the planar Nernst effect in permalloy and nickel thin films with in-plane thermal gradients," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, Nov. 2012, Art. no. 196602.
- [15] T. Kikkawa *et al.*, "Separation of longitudinal spin Seebeck effect from anomalous Nernst effect: Determination of origin of transverse thermoelectric voltage in metal/insulator junctions," *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, vol. 88, no. 21, Dec. 2013, Art. no. 214403.
- [16] K. Uchida, T. Nonaka, T. Yoshino, T. Kikkawa, D. Kikuchi, and E. Saitoh, "Enhancement of spin-seebeck voltage by spin-Hall thermopile," *Appl. Phys. Express*, vol. 5, no. 9, 2012, Art. no. 093001.
- [17] R. Ramos *et al.*, "Unconventional scaling and significant enhancement of the spin Seebeck effect in multilayers," *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, vol. 92, no. 22, 2015, Art. no. 220407.
- [18] S. R. Boona, K. Vandaele, I. N. Boona, D. W. McComb, and J. P. Heremans, "Observation of spin Seebeck contribution to the transverse thermopower in Ni-Pt and MnBi-Au bulk nanocomposites," *Nature Commun.*, vol. 7, Dec. 2016, Art. no. 13714.
- [19] J. de Boer and E. Müller, "Data analysis for Seebeck coefficient measurements," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 84, no. 6, 2013, Art. no. 065102.
- [20] H.-G. Jeon, J. Y. Song, B. O. and Y.-G. Kim, "Measurement of electrical resistance of thermoelectric materials with a temperature gradient using instant load-voltage analysis," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 29, no. 9, 2018, Art. no. 095601.
- [21] A. F. Júnior and D. J. Shanafield, "Thermal conductivity of polycrystalline aluminum nitride (AlN) ceramics," *Ceramica*, vol. 50, no. 315, pp. 247–253, 2004.
- [22] J. Potticary, M. P. Avery, D. Mills, and S. R. Hall, "DONALD: A 2.5 T wide sample space permanent magnet," *HardwareX*, vol. 3, pp. 39–48, Apr. 2018.
- [23] K.-I. Uchida, T. Nonaka, T. Ota, and E. Saitoh, "Longitudinal spin-Seebeck effect in sintered polycrystalline $(\text{Mn, Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 26, 2010, Art. no. 262504.
- [24] K. Uchida *et al.*, "Thermal spin pumping and magnon-phonon-mediated spin-Seebeck effect," *J. Appl. Phys.*, vol. 111, no. 10, May 2012, Art. no. 103903.
- [25] K. Uchida, H. Adachi, T. Ota, H. Nakayama, S. Maekawa, and E. Saitoh, "Observation of longitudinal spin-Seebeck effect in magnetic insulators," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 17, Oct. 2010, Art. no. 172505.
- [26] K. Uchida, M. Ishida, T. Kikkawa, A. Kirihaara, T. Murakami, and E. Saitoh, "Longitudinal spin Seebeck effect: From fundamentals to applications," *J. Phys.-Condens. Matter*, vol. 26, no. 38, Sep. 2014, Art. no. 343202.
- [27] R. Ramos *et al.*, "Anomalous Nernst effect of Fe_3O_4 single crystal," *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, vol. 90, no. 5, Aug. 2014, Art. no. 054422.
- [28] T. Kikkawa *et al.*, "Longitudinal spin seebeck effect free from the proximity Nernst effect," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, no. 6, Feb. 2013, Art. no. 067207.

ไมวารณินใด ๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [29] K.-I. Uchida *et al.*, "Thermoelectric generation based on spin Seebeck effects," *Proc. IEEE*, vol. 104, no. 10, pp. 1946–1973, Oct. 2016.
- [30] P. Wongjom and S. Pinitsoontorn, "Investigation of the spin Seebeck effect and anomalous Nernst effect in a bulk carbon material," *Results Phys.*, vol. 8, pp. 1245–1249, Mar. 2018.
- [31] M.-K. Han, Y. Jin, D.-H. Lee, and S.-J. Kim, "Thermoelectric properties of Bi_2Te_3 : CuI and the effect of its doping with Pb atoms," *Materials*, vol. 10, no. 11, p. 1235, 2017.
- [32] R. J. Mehta *et al.*, "A new class of doped nanobulk high-figure-of-merit thermoelectrics by scalable bottom-up assembly," *Nature Mater.*, vol. 11, pp. 233–240, Jan. 2012.
- [33] Y. Lan, A. J. Minnich, G. Chen, and Z. Ren, "Enhancement of thermoelectric figure-of-merit by a bulk nanostructuring approach," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 20, no. 3, pp. 357–376, Feb. 2010.



Poramed Wongjom received the B.Sc. degree in physics from the Faculty of Science, Khon Kaen University, Khon Kaen, Thailand, in 2007, the M.Sc. degree in medical imaging (radiation therapy) from the Faculty of Medicine, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand, in 2010, and the Ph.D. degree in physics from the Faculty of Science, Khon Kaen University, in 2017.

Since 2018, he has been a Post-Doctoral Researcher of spin Seebeck effect (SSE) on bulk magnetic ferrite with the King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok. His current research interests include fundamental physics of SSE, thermoelectric performance, and developing SSE setup for magnetic sensor of SSE application, such as SSE dosimeter for high photon beam.



Wannisa Thongsamrit received the B.Sc. degree in physics from the Faculty of Science, Ubon Ratchathani University, Ubon Ratchathani, Thailand, in 2017. She is currently pursuing the M.Sc. degree in physics with the Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand.

Her current research interests include thermoelectric and nanomaterials.



Harihara Ramamoorthy was born in Madurai, India, in 1986. He received the B.Tech. degree in electrical and electronics engineering from the Vellore Institute of Technology, Vellore, India, in 2009, and the M.S and Ph.D. degrees in electrical engineering from the University at Buffalo, Buffalo, NY, USA, in 2012 and 2016, respectively.

In 2016, he joined Micrometer Technology, Inc., Boise, ID, USA, as a DRAM Process Integration Engineer and continued there until 2018. He is currently a Lecturer with the Department of Electronics

Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand, where he is involved in teaching fundamental physics courses for undergraduate students and conducting research in the areas of solid-state physics, CVD growth of 2-D materials, flexible sensor technologies, and graphene plasmonics.



Suriya Chinwong received the B.Sc. and M.Sc. degrees in physics from the Faculty of Science, Khon Kaen University, Khon Kaen, Thailand, in 2000 and 2013, respectively, where he is currently pursuing the Ph.D. degree.

He was with Kasetsart University, Chalemphrakiat Sakon Nakhon Province Campus, Sakon Nakhon, Thailand, where he was involved in teaching and conducting research. His current research interests include low field nuclear magnetic resonance (LF-NMR) relaxometry and applications

and magnet and pole pieces design for LF-NMR.



Ratchanok Somphonsane received the B.Sc. degree in physics from the Prince of Songkla University, Songkhla, Thailand, in 2004, the Grad. Dip. degree in teaching profession from Srinakharinwirot University, Bangkok, Thailand, in 2005, and the Ph.D. degree in physics from the University at Buffalo, Buffalo, NY, USA, in 2014.

Between 2005 and 2007, she was an Academic Scholar with the Institute of the Promotion of Teaching Science and Technology, Bangkok. She joined the Faculty of Science, King Mongkut's Institute

of Technology Ladkrabang, Bangkok, where she is currently an Assistant Professor with the Department of Physics and a member of the Smart Materials Research and Innovation Unit. She is actively conducting research in the areas of graphene plasmonics, low-temperature quantum transport and investigation of 2-D materials involving graphene, and two-dimensional transition metal dichalcogenides (TNDCs) and sandwiched heterostructures.



Chesta Ruttanapun received the B.Sc. and M.Sc. degrees in physics from Khon Kaen University, Khon Kaen, Thailand, in 1998 and 2003, respectively, and the Ph.D. degree in applied physics from the King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand, in 2011.

He is an Associate Professor of physics with the King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang. His current research interests include materials physics for energy, graphene oxide (GO), reduced GO (rGO), and smart cement-based materials, which is focused on the fabrication, characterization, properties, mechanical transport, and applications of supercapacitor, thermoelectric, and optical materials. The materials of interest include GO and rGO, oxide materials, Mg_2Si , and C12A7 and C3AH6 cement-based materials.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



Article

Loading Effect of Sol-Gel Derived Barium Hexaferrite on Magnetic Polymer Composites

Thanida Charoensuk ¹, Wannisa Thongsamrit ² , Chesta Ruttanapun ^{2,3}, Pongsakorn Jantaratana ⁴ and Chitnarong Sirisathitkul ^{1,5,6,*}

¹ Thailand Center of Excellence in Physics, Ministry of Higher Education, Science, Research and Innovation, 328 Si Ayutthaya Road, Bangkok 10400, Thailand; cthanida@mail.wu.ac.th

² Department of Physics, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalokkrong Road, Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand; 61605076@kmitl.ac.th (W.T.); chesta.ru@kmitl.ac.th (C.R.)

³ Center of Excellence in Smart Materials Research and Innovation, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalokkrong Road, Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

⁴ Department of Physics, Faculty of Science, Kasetsart University, 50 Ngam Wong Wan Road, Chatuchak, Bangkok 10900, Thailand; fscipsj@ku.ac.th

⁵ Functional Materials and Nanotechnology Center of Excellence, Walailak University, Nakhon Si Thammarat 80160, Thailand

⁶ Division of Physics, School of Science, Walailak University, Nakhon Si Thammarat 80160, Thailand

* Correspondence: schitnar@mail.wu.ac.th; Tel.: +66-75-672-005



Citation: Charoensuk, T.; Thongsamrit, W.; Ruttanapun, C.; Jantaratana, P.; Sirisathitkul, C. Loading Effect of Sol-Gel Derived Barium Hexaferrite on Magnetic Polymer Composites. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 558. <https://doi.org/10.3390/nano11030558>

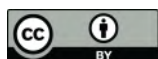
Academic Editor: Enrico Della Gaspera

Received: 25 January 2021

Accepted: 18 February 2021

Published: 24 February 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract: Solution-processing methods were investigated as viable alternatives to produce the polymer-bonded barium hexaferrite (BaM). BaM powders were first synthesized by using the sol-gel auto-combustion method. While the ignition period in two synthesis batches varied, the morphology of hexagonal microplates and nanorods, as well as magnetic properties, were reproduced. To prepare magnetic polymer composites, these BaM powders were then incorporated into the acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) matrix with a weight ratio of 80:20, 70:30, and 60:40 by using the solution casting method. Magnetizations were linearly decreased with a reduction in ferrite loading. Compared to the BaM loose powders and pressed pellet, both remanent and saturation magnetizations were lower and gave rise to comparable values of the squareness. The squareness around 0.5 of BaM samples and their composites revealed the isotropic alignment. Interestingly, the coercivity was significantly increased from 1727–1776 Oe in loose BaM powders to 1874–2052 Oe for the BaM-ABS composites. These composites have potential to be implemented in the additive manufacturing of rare-earth-free magnets.

Keywords: magnetic polymer composite; sol-gel auto-combustion; acrylonitrile-butadiene-styrene; barium hexaferrite; rare-earth-free magnet

1. Introduction

The developments of polymer-bonded magnets were initially focused on NdFeB [1–6] as well as SmCo [7]. Recent attention has been paid to rare-earth-free magnets like manganese alloys [8] and hard ferrites [3,9]. The M-type barium hexaferrite ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ or BaM) exhibits ferrimagnetism, which has been deployed in low-cost permanent magnets [10]. In addition to hard magnetic properties with large magneto-crystalline anisotropy, high Curie temperature, high saturation magnetization, and coercivity, the BaM has excellent chemical stability, corrosion resistivity, and low cost [10–13]. These characteristics remarkably fulfill the requirement of rare-earth-free permanent magnets. Several techniques have therefore been investigated to synthesize the high-performance BaM, i.e., hydrothermal synthesis [14], carbon combustion synthesis of oxides [15], reverse microemulsion tech-

nique [16], co-precipitation-calcination [17,18], oxalate precursor method [19], and sol-gel based combustion [11–13,20–28].

In the sol-gel based combustion technique, barium nitrate and iron nitrate were commonly used as precursors with a fuel that also functions as a chelating agent, e.g., citric acid [13,20,21,23,26] and some carbohydrate sugars [12,22]. The conditions of the sol-gel auto-combustion [13,20–23,25], the citrate-EDTA complexing method [24], and the sol-gel method without water and surfactants [27] were specifically studied to enhance the hard magnetic properties. For the sol-gel auto-combustion process, a stoichiometric amount of metal nitrate and fuel [13], pH effect [21], and amount of $\text{Fe}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$ ratio, causing the impurity phase formation [22–24], were influential. Magnetic properties could be improved by doping Sr, Sm, Tm, Co, and Cu into crystalline structures during the sol-gel syntheses [11,20,27].

The BaM phase formation, morphology, and magnetic properties are also sensitive to the heat treatment on sol-gel derived products. Widyastuti et al. reported that the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ phase dominated after calcining at 750 °C and 850 °C, whereas the BaM was dominant as a result of higher temperature calcination at 950 °C. Accordingly, the highest magnetization of 63.5 emu/g and 3542 Oe were obtained after sintering at 950 °C as the particles grew from the average size around 0.2 to 0.7 μm with increasing sintering temperatures [23]. Wang and Zhang suggested that higher temperature and longer holding times promoted crystal grain growth. By sintering at 1000 °C for 5 h, hexagonal microplates of BaM with a grain size of around 1–2 μm were obtained. The Differential Scanning Calorimetry (DSC) revealed two exothermic peaks at about 380 °C related to the decomposition of remaining esters and 850 °C attributed to the formation of BaM [24]. Mali and Ataie showed that the amorphous dried gel transformed to the crystalline powder after the combustion, and the pure BaM phase was obtained after calcination at 900 °C. Besides, the increase in sintering temperature from 1000 °C to 1100 °C resulted in the agglomeration of spherical particles of 0.4 μm in diameter into the hexagonal microplates with an average size of around 2.5 μm [25].

Additive manufacturing is increasingly important in many technologies because novel products of complex shape can be fabricated with less weight and minimal wastes [1,29–32]. Its versatilities have been demonstrated in the direct 3D metal printing of permanent magnets of varying shapes and sizes by selective laser melting [33,34], laser beam melting [35], electron beam melting [29,36], and binder jet [37]. Moreover, the fused deposition modeling (FDM) can facilitate produce the polymer-bonded magnets with a complex net-shape and functionality, becoming an alternative to the injection molding commonly available for industrial productions [1,22–25,30,38]. Common 3D-printing is compatible with magnetic polymer composites in the form of filaments [39]. Besides, some 3D-printers have been developed for production with polymer-bonded composites in the form of granules [40]. It follows that the investigation on printable magnetic polymer composites has been intensified. Thermoplastics, such as polylactic acid (PLA) [7], polyamide (PA) [1,2,5], polyethylene (PE) [8], polyphenylene sulfide (PPS) [4], acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) [9], ethylene ethyl acrylate (EEA) [2], and nylon [6], were tested as the polymeric matrix for embedding magnetic powders. Predefined external field [5,41] and big area additive manufacturing [5,42] techniques were also developed to improve the performance of polymer-bonded magnets.

In this research, BaM-ABS composites are fabricated for further uses in the additive manufacturing of rare-earth-free magnets. Following requirements in industrial productions, the reproducibility of magnetic properties of BaM from the sol-gel auto-combustion is firstly investigated. The solution-processing method is also used to incorporate sol-gel derived BaM powders in ABS granules. While the largest ferrite loading straightforwardly leads to the largest magnetization, the homogeneity and mechanical properties need to be considered [9,30]. The incorporation of magnetic powders affects the viscosity of the polymeric matrix, which limits the working in additive manufacturing and the loadings of 45–65% are typically used in the case of magnetic thermoplastic filaments [29]. The

variations of BaM from 60% to 80% by weight are selected for this research because, from the preliminary test, these loadings led to printable magnetic polymer composites.

2. Materials and Methods

2.1. Synthesis and Characterization of BaM Powders

In the sol-gel auto-combustion synthesis of BaM, the molar composition of iron(III) nitrate nonahydrate ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (Sigma-Aldrich, Singapore: ACS reagent, 98.0–101.0%), barium nitrate ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) (HIMEDIA, India: ACS 99.00–102.00%) and citric acid ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COOH})_3$) was 12:1:0.75. Following the suitable condition for forming a single-phase BaM in the previous reports [17,19,23,24], the mole ratio of Ba to Fe in the precursors was selected as 12:1. The citric acid acted as a chelating agent in the bonding of anions ($\text{citrate}^{(3-)}$ and $\text{citrate}^{(2-)}$) to the Fe^{3+} and Ba^{2+} cations. The starting reagents were successively dissolved in deionized (DI) water with a mass (g) per volume (mL) ratio of 1:6. Under constant magnetic stirring, the aqueous acidic solution was obtained. The pH was adjusted to 7 by adding ammonium hydroxide (27% NH_4OH). The solution was then heated and continuously stirred at 90–100 °C for around 3 h to evaporate the solvents. The viscous brown gel was formed and eventually dried. Afterwards, the temperature was promptly increased to 150 °C. As a result, the dried gel swelled up until reaching ignition. The auto-combustion took place and propagated throughout the gel within a minute. The obtained brown powders were ground and then heated at 450 °C for 2 h to remove residual carbon compounds [13,20]. The subsequent calcination at 1050 °C for 3 h finally allowed for the formation of BaM [10,20]. The changes from the solution to the final solid product are shown in Figure 1.

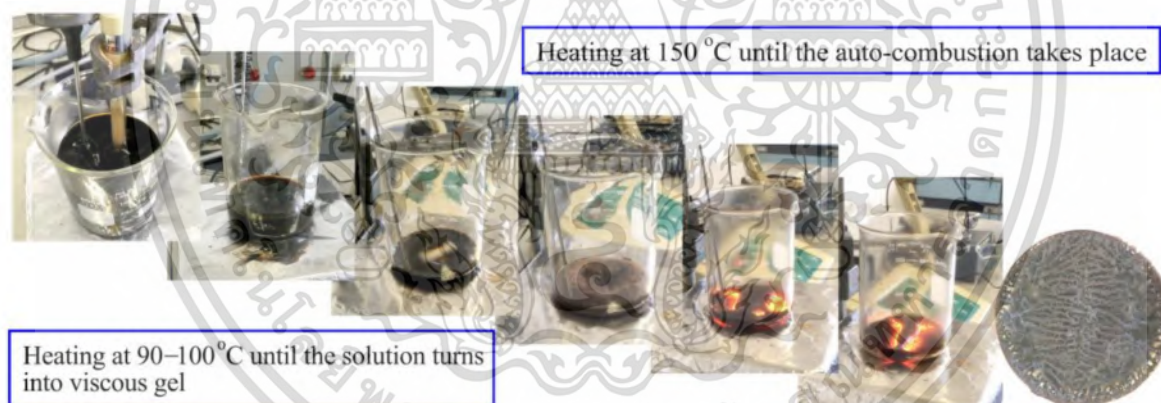


Figure 1. Stepwise photographs of sol-gel auto-combustion synthesis of BaM nanoparticles.

To verify the reproducibility of the sol-gel auto-combustion, two batches of BaM, referred to as BaM_ex1 and BaM_ex2, were prepared by using the same procedure. It was noted that the combustion step might have occurred before the gel was completely dried. As a result of the wet gel ignition, the ignition period of 1 min for the BaM_ex2 sample was much longer than the 20 s observed in the BaM_ex1 sample. Morphology and elemental compositions of both samples were, respectively, examined by the field-emission scanning electron microscope (FESEM: Zeiss Merlin Compact, Carl Zeiss Microscopy GmbH, Germany) and the energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS: Oxford Aztec, Oxford Instruments, UK). The ferrite phases were identified by using a single crystal X-ray diffractometer (XRD, Rigaku SuperNova diffractometer with a HyPix 3000 detector, Rigaku Corporation, Poland) using $\text{Cu}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$). Data reduction, scaling and absorption corrections were performed using CrysAlisPro software in the micro powder mode. A vibrating sample magnetometer (VSM: in-house developed and calibrated with Lakeshore 730,908 using a Ni sphere of 3 mm in diameter) was used to measure the magnetization (M) as a function of the external magnetic field (H) between $-17,500$ and $17,500 \text{ Oe}$.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์และเผยแพร่โดยไม่หวังผลตอบแทน
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2. Synthesis and Characterization of BaM-ABS Composites

To prepare the magnetic polymer composites for further uses in additive manufacturing of rare-earth-free magnets, the sol-gel derived BaM powders were incorporated into the ABS matrix via the solution casting method. Firstly, the ABS pellets (GA800, Polimaxx, IRPC Public Company Limited, Thailand) were completely dissolved in acetone under constant stirring with a magnetic bar for 2 h at room temperature. Then, the BaM powders were added to the solution, and the stirring continued for 1 h to thoroughly disperse the BaM in the ABS. 20 mL acetone was required for 2.5 g of BaM and ABS in total. After that, the residual acetone was eliminated by evaporation. The product was dried at room temperature for 24 h, resulting in the BaM in the ABS matrix. The weight ratios of BaM:ABS varied as 60:40, 70:30, 80:20, and magnetic properties of these composites, respectively referred to as BaM60-ABS40, BaM70-ABS30, and BaM80-ABS20, were measured by the VSM. In addition, a gram of BaM powder was pressed under a uniaxial pressure at 60 kg/cm³ for 5 min with an automatic hydraulic machine to compare the magnetic properties of this BaM pellet with those of the BaM-ABS composites. From hysteresis loops, the coercivity (H_c) and the remanent magnetization (M_r) were, respectively, determined from the x -intercept and the y -intercept.

3. Results and Discussion

3.1. Characterization of BaM Powders

The sol-gel derived products after calcining at 1050 °C for 3 h revealed the morphology, as shown in Figure 2a,c. Both BaM_ex1 and BaM_ex2 samples are similarly composed of hexagonal plates and nanorods. The size of hexagonal plates ranges from less than 0.3 µm to over 1 µm. Compared to the previous reports on BaM, Mali and Ataie obtained hexagonal plates with an average size of about 2.5 µm after the calcination at 1100 °C for 1 h [25] and Wang and Zhang observed the hexagonal microplate with a grain size of 1–2 µm from the powder received heat treatment at 1000 °C for 5 h [24]. The EDS spectra in Figure 2b,d reveal peaks corresponding to Fe, Ba, O, and C elements. Since an artificial carbon peak is normally visible on EDS spectra, these spectra are consistent with the composition of BaM. However, measurements at some other points do not yield a clear Ba peak, indicating inhomogeneity. The phase composition is therefore not conclusive from the EDS results and other minor phases cannot be ruled out. The calcination temperature at 1050 °C tends to promote the pure phase BaFe₁₂O₁₉ formation [28], and the appropriate high temperature and holding time for calcination significantly affect the crystalline structure of BaM [24,25]. While the DSC, differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric analysis (TGA) spectra revealed the BaM phase formation at 840–860 °C [24–26], the calcinations at higher temperatures were reported to promote the hexagonal structures as well as the crystalline size of BaM [17,19,25].

The phase implied by the EDS results is confirmed by XRD. In Figure 3, the spectra from both BaM_ex1 and BaM_ex2 samples exhibit characteristic peaks of the M-type BaFe₁₂O₁₉ (JCPDS 43-0002). The diffraction peaks at 23.0°, 30.3°, 31.3°, 32.2°, 34.1°, 37.1°, 38.5°, 40.3°, 42.4°, 46.6°, 50.3°, 53.3°, 53.8°, 55.1°, 56.6°, 60.0°, 63.2°, 65.6°, 67.3°, 72.6°, and 75.5° correspond to the crystallographic planes of (006), (110), (112), (107), (114), (203), (204), (205), (206), (1011), (209), (2010), (300), (217), (2011), (2012), (220), (2111), (2014), (317), and (403), respectively. In addition to BaFe₁₂O₁₉, the minor phase of magnetite (Fe₃O₄) are indexed at 35.6°(311) and 74.5°(533) (JCPDS 75-0033) and a low-intensity diffraction peak of maghemite (γ-Fe₂O₃) phase is also detected at 43.3°(400) (JCPDS 39-1346).

Figure 4 shows similar hysteresis loops from BaM_ex1 and BaM_ex2 samples indicating the reproducibility required for productions of hard magnetic BaM. The solution-processing methods can be scaled up and some ferrite syntheses have been developed at lower temperatures for commercial productions [43]. The maximum magnetizations reach 62.4 and 63.6 emu/g in the applied external magnetic field of 17,500 Oe. The remanent magnetizations are 31.1 and 32.2 emu/g, as listed in Table 1. These magnetizations, as well as the coercivity of about 1750 Oe in Table 1, are functional characteristics of hard

magnetic materials [30]. Magnetic properties can be further improved by the varying condition of heat treatments that influences phase purification, crystalline size, and morphology [17,19,25,26].

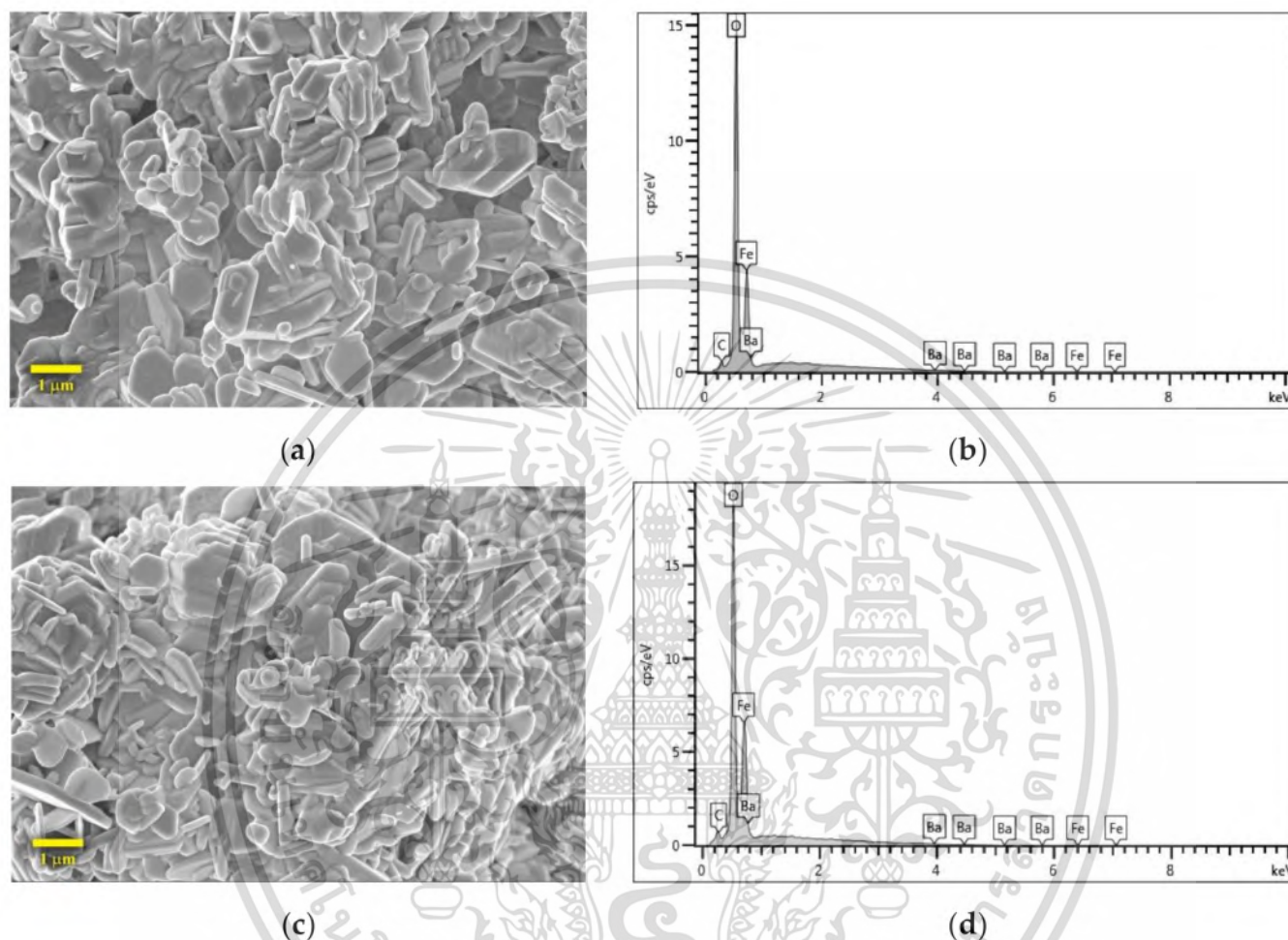


Figure 2. Morphology and elemental composition of sol-gel derived products after the calcination; (a) FESEM image and (b) EDS spectra of BaM_ex1; (c) FESEM image and (d) EDS spectra BaM_ex2.

Table 1. Coercivity (H_c), remanent magnetization (M_r), and maximum energy product ($(BH)_{\max}$) of BaM powders, pressed BaM pellet, and BaM-ABS composites.

Samples	Compositions		Magnetic Properties from Hysteresis Loops		
	BaM (wt%)	ABS (wt%)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)	$(BH)_{\max}$ (MGOe)
BaM_ex1	100	0	31.1	1777	1.30
BaM_ex2	100	0	32.2	1727	1.31
BaM pellet	100	0	32.9	1909	1.39
BaM80-ABS20	80	20	27.8	1874	1.32
BaM70-ABS30	70	30	23.3	2052	1.98
BaM60-ABS40	60	40	20.5	1983	1.31

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

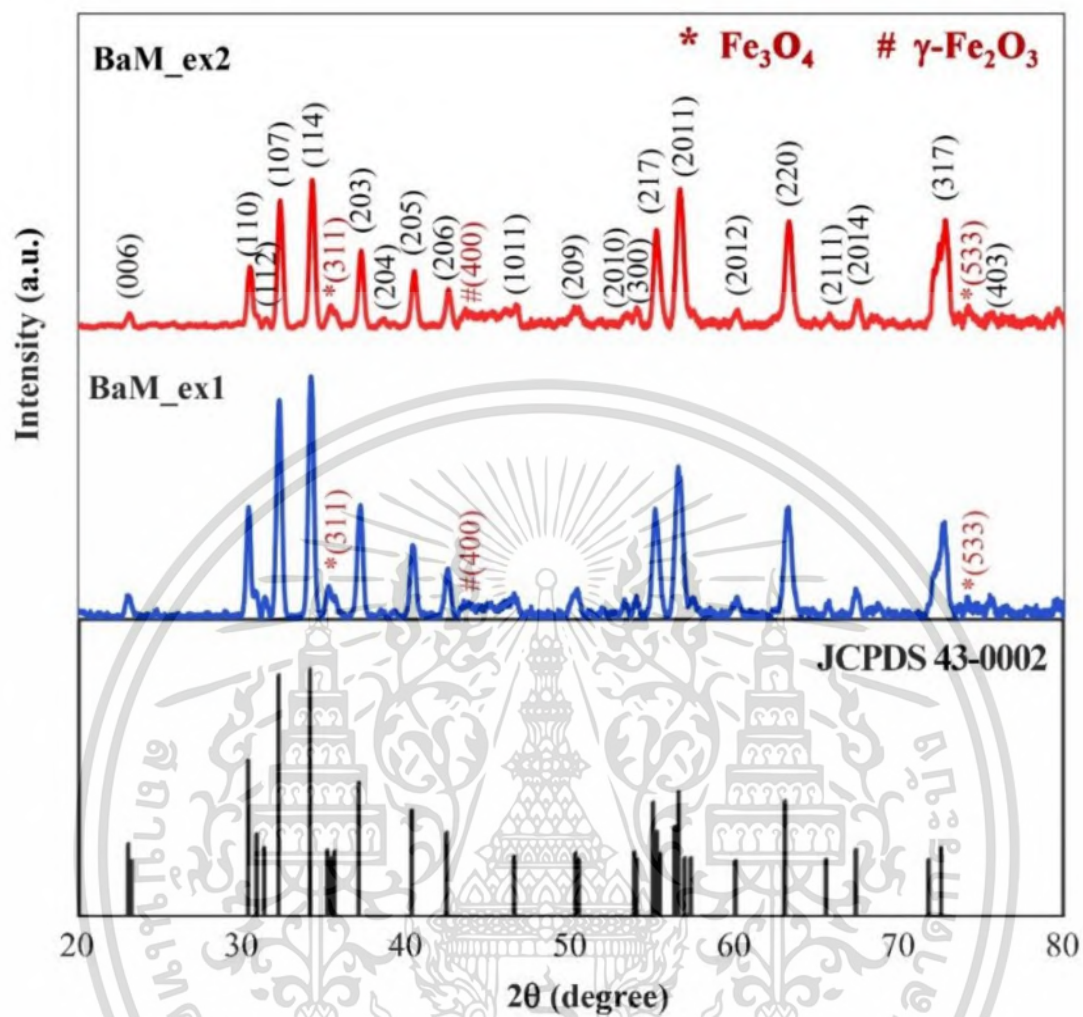


Figure 3. XRD patterns of sol-gel derived products after calcination.

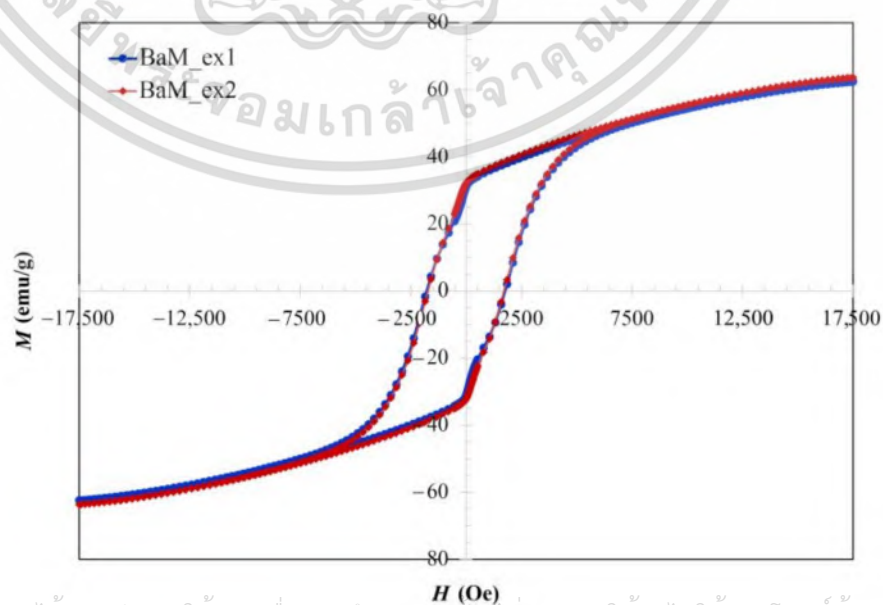


Figure 4. M - H curves of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ powders.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2. Magnetic Properties of BaM-ABS Composites

Hysteresis loops of BaM-ABS composites are compared to the pressed BaM pellet in Figure 5 and the corresponding magnetic parameters are listed in Table 1. Magnetizations of pressed BaM pellets are almost identical to the value measured in the form of the BaM powder with the remanent magnetization around 32 emu/g. As the magnetization of magnetic polymer composites is only attributed to magnetic filler, the reduction in magnetizations is consistent with the replacement of magnetic materials by the polymeric matrix. Nevertheless, the highest magnetization obtained from the BaM:ABS ratio of 80:20 is as high as 87% of the values in BaM loose powders and pressed pellet.

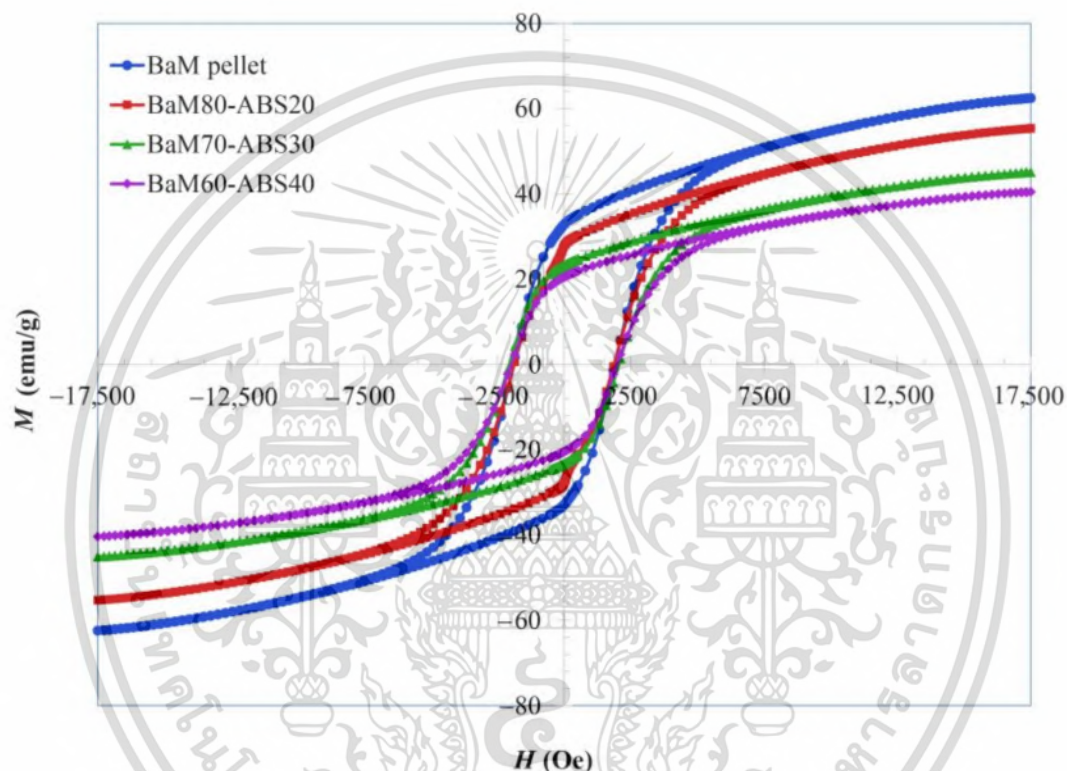


Figure 5. Hysteresis loops of BaM-ABS composites with varying ferrite loading of 60%, 70%, and 80%, as well as a pressed BaM pellet.

Unlike magnetizations, the coercivity of the pressed BaM pellet is higher than that of the powder form. The powder compaction induced the stress that influenced the dislocations and associated the lattice distortion, enhancing the coercivity [44–46]. Likewise, the polymer-bonded BaM magnets have higher coercivity because of the induced stress [29]. These results are consistent with the reported by El-Sayed et al. on a marked increase in coercivity of the BaM composite in polystyrene [47]. The coercivity differs slightly with the ferrite loading and the BaM:ABS ratio of 70:30 results in the highest coercivity of about 2050 Oe. It follows that the maximum energy product compared in Table 1 is at the highest in the case of this ratio.

As all hysteresis loops in Figure 5 do not reach the saturation in the maximum field supplied, the law of approach to saturation is then used to estimate the saturation magnetizations. With the contribution of magneto-crystalline anisotropy, the change in magnetization at high magnetic fields near the saturation of hard ferrites follows Equation (1) [48–54]:

$$M = M_s \left[1 - \frac{B}{H^2} \right] \quad (1)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

where B is a constant. Rearranging the terms leads to a linear form in Equation (2).

$$M = (-M_s B) \cdot \frac{1}{H^2} + M_s \quad (2)$$

The plots between M and $1/H^2$ in a regime approaching 17,500 Oe, the maximum applied field, are shown in Figure 6. All graphs can be linearly fitted, consistent with Equation (2). The saturation magnetization (M_s) is then approximated from the y -intercept as listed in Table 2. The slope equals the B value, which is related to the effective anisotropy constant (K_{eff}) for uniaxial magnetic hexagonal crystals as in Equation (3) [48–54].

$$K_{eff} = M_s \left[\frac{15B}{4} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

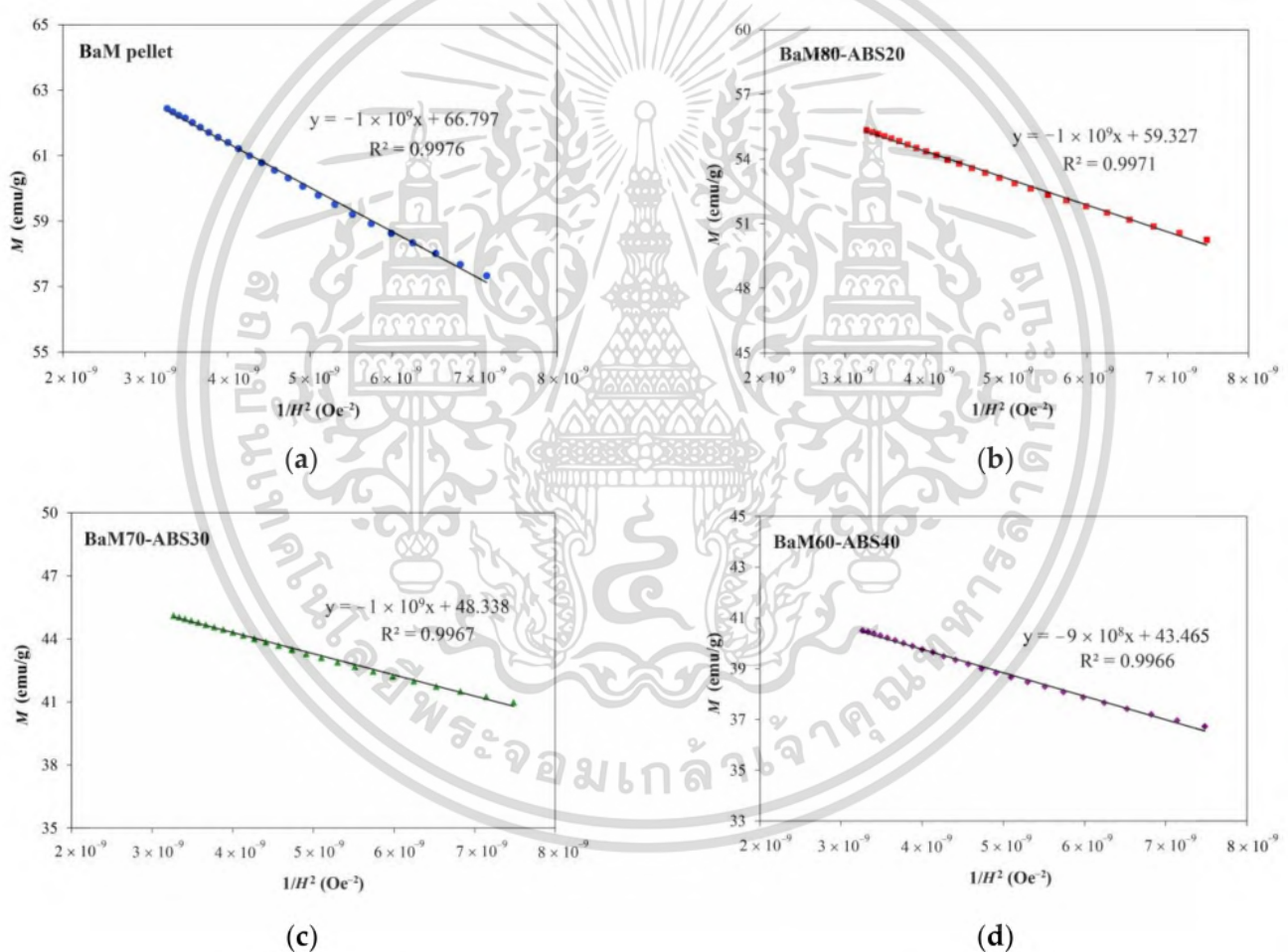


Figure 6. M against $1/H^2$ plots of (a) BaM pellet as well as BaM-ABS composites with varying ferrite loading of (b) 80%; (c) 70%, and (d) 60%.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Table 2. Magnetic parameters of pressed BaM pellet and BaM-ABS composites from the linear fitting according to the law of approach to saturation.

Samples	Magnetic Parameters of Linear Fitting			
	M_s (emu/g)	M_r/M_s	$K_{eff} \times 10^3$ (emu·Oe/g)	H_a (kOe)
BaM pellet	66.8	0.49	500.50	14.98
BaM80-ABS20	59.3	0.47	471.57	15.90
BaM70-ABS30	48.3	0.48	425.59	17.62
BaM60-ABS40	43.5	0.47	383.16	17.62

The anisotropy field (H_a) can then be calculated by using the K_{eff} value from Equation (4) [48–54].

$$H_a = \frac{2K_{eff}}{M_s} \quad (4)$$

In Table 2, the saturation magnetizations from the linear fitting are comparable to the literature [20,26,27,55–57]. From these experiments, the saturation magnetization from undoped BaM ranges from 49–70 emu/g. Remarkably high magnetizations of 88 and 89 emu/g in BaM were, respectively, obtained from the solid state reaction [58] and ball milling [59]. The K_{eff} , also listed in Table 2, is significantly reduced with the decreased in ferrite loading. However, the reduction in M_s results in the increase in H_a with the decreasing loading from 100% (i.e., a pressed pellet) to 70%. However, the squareness computed from the ratio M_r/M_s is rather insensitive to the ferrite loading. The value around 0.5 of both BaM and BaM-ABS composites corresponds to the isotropic BaM, commonly found in randomly oriented bulk ferrite magnets [60]. The anisotropic BaM can be produced by heat treatment in the magnetic field. The magnetically oriented grains lead to the squareness close to one along the c -axis [10].

In Figure 7, both remanent and saturation magnetizations exhibit linear decreases with the decreasing BaM loading in the composites. Such variations follow the rule of mixture, which was previously applicable to the magnetization of composites with ferrite fillers in either plastic [61] or rubber matrix [62]. In cobalt ferrite-polypropylene composites, the loading of 5–45 wt.% gave rise to a graph fitting passing through the origin [61]. However, the projections of trend lines in Figure 7 predict non-zero remanent and saturation magnetizations of, respectively, 1.66 and 7.73 emu/g at the zero magnetic loading. In the case of remanent magnetization, the R^2 from the linear fitting is higher and the discrepancy from the line projection is smaller because the values are directly obtained of the y -intercept of hysteresis loops. The uncertainty is increased for the saturation magnetization calculated from the law of approach to saturation.

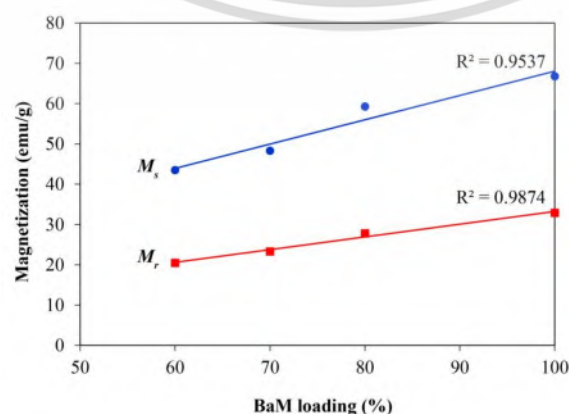


Figure 7. Remanent magnetization (M_r) and saturation magnetization (M_s) as a function of ferrite loading in BaM-ABS composites. The loading of 100% corresponds to the BaM pellet.

4. Conclusions

The M-type BaM were successfully synthesized by the sol-gel auto-combustion. By heating and stirring at 90–100 °C for approximately 3 h, the solution of nitrate nonahydrate, barium nitrate and citric acid transformed into viscous and eventually dried gel. By increasing the temperature to 150 °C, auto-combustion arose and was then terminated within a minute. Despite the variation in the ignition period, magnetic hysteresis loops of BaM from two synthesis batches are almost identical. The results indicated the potential of reproducibility in the sol-gel auto-combustion synthesis for commercial productions. To fabricate magnetic polymer composites, the sol-gel derived BaM was dispersed in the ABS matrix via the solution casting method. The weight ratio of BaM and ABS was varied as 80:20, 70:30, and 60:40 to examine the optimum ferrite filler loading. The excessive loading of BaM may severely deteriorate the mechanic properties desirable in the additive manufacturing, but the loading up to 80% in this research still gave rise to printable composites. All the composites exhibited significant increases in coercivity, while the magnetization values linearly decreased with the reduction in ferrite loading. The highest coercivity of about 2050 Oe was obtained in the BaM-ABS composite with a weight ratio of 70:30. The squareness of every composite was approximately 0.5, indicating the randomly oriented BaM in the ABS matrix.

Author Contributions: T.C. synthesized the magnetic powders and wrote the manuscript. W.T. fabricated the composites. P.J. measured magnetic properties. C.R. fabricated the composites. C.S. acquired the funding and wrote the manuscript. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by Thailand Excellent Center in Physics (ThEP-63-PIP-WU3) and partially supported by the New Strategic Research (P2P) project, Walailak University, Thailand. The XRD facility was provided by the National Science Technology and Innovation Policy Office for Integrated Research and Innovation Plan (Grant No.256113A3050001).

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The data presented in this study are available on request from the corresponding author.

Acknowledgments: The authors would like to thank Komkrich Chokprasombat and Assistant Professor Upsorn Boonyang for the guidance in the sol-gel synthesis and FESEM characterization, respectively.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

- Huber, C.; Abert, C.; Bruckner, F.; Groenefeld, M.; Muthsam, O.; Schuschnigg, S.; Sirak, K.; Thanhoffer, R.; Teliban, I.; Vogler, C.; et al. 3D print of polymer bonded rare-earth magnets, and 3D magnetic field scanning with an end-user 3D printer. *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *109*, 162401. [\[CrossRef\]](#)
- Von Petersdorff-Campen, K.; Hauswirth, Y.; Carpenter, J.; Hagmann, A.; Boës, S.; Daners, M.S.; Penner, D.; Meboldt, M. 3D printing of functional assemblies with integrated polymer-bonded magnets demonstrated with a prototype of a rotary blood pump. *Appl. Sci.* **2018**, *8*, 1275. [\[CrossRef\]](#)
- Palmero, E.M.; Casaleiz, D.; Jiménez, N.A.; Rial, J.; de Vicente, J.; Nieto, A.; Altimira, R.; Bollero, A. Magnetic-polymer composites for bonding and 3D printing of permanent magnets. *IEEE Trans. Magn.* **2019**, *55*, 2101004. [\[CrossRef\]](#)
- Paranthaman, M.P.; Yildirim, V.; Lamichhane, T.N.; Begley, B.A.; Post, B.K.; Hassen, A.A.; Sales, B.C.; Gandha, K.; Nlebedim, I.C. Additive manufacturing of isotropic NdFeB PPS bonded permanent magnets. *Materials* **2020**, *13*, 3319. [\[CrossRef\]](#)
- Huber, C.; Abert, C.; Bruckner, F.; Groenefeld, M.; Schuschnigg, S.; Teliban, I.; Vogler, C.; Wautischer, G.; Windl, R.; Suess, D. Rare-earth magnets with a variable magnetic compound fraction for a predefined stray field. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 9419. [\[CrossRef\]](#)
- Li, L.; Jones, K.; Sales, B.; Pries, J.L.; Nlebedim, I.C.; Jin, K.; Bei, H.; Post, B.K.; Kesler, M.S.; Rios, O.; et al. Fabrication of highly dense isotropic Nd-Fe-B nylon bonded magnets via extrusion-based additive manufacturing. *Addit. Manuf.* **2018**, *21*, 495–500. [\[CrossRef\]](#)
- Khazdozian, H.A.; Manzano, J.S.; Gandha, K.; Slowing, I.I.; Nlebedim, I.C. Recycled Sm-Co bonded magnet filaments for 3D printing of magnets. *AIP Adv.* **2018**, *8*, 056722. [\[CrossRef\]](#)

8. Palmero, E.M.; Rial, J.; de Vicente, J.; Camarero, J.; Skårman, B.; Vidarsson, H.; Larsson, P.-O.; Bollero, A. Development of permanent magnet MnAlC/polymer composites and flexible filament for bonding and 3D-printing technologies. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2018**, *19*, 465–473. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
9. Hanemann, T.; Syperrek, D.; Nötzel, D. 3D printing of ABS barium ferrite composites. *Materials* **2020**, *13*, 1481. [\[CrossRef\]](#)
10. Pullar, R.C. Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics. *Prog. Mater. Sci.* **2012**, *57*, 1191–1334. [\[CrossRef\]](#)
11. Slimani, Y.; Almessiere, M.A.; Güner, S.; Kurtan, U.; Baykal, A. Impacts of sol-gel auto-combustion and ultrasonication approaches on structural, magnetic, and optical properties of Sm-Tm Co-substituted $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ nanohexaferrites: Comparative study. *Nanomaterials* **2020**, *10*, 272. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
12. Kanagesan, S.; Jesurani, S.; Velmurugan, R.; Kumar, C. Synthesis of barium hexaferrite ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) using D-fructose as a fuel. *J. Manuf. Eng.* **2010**, *5*, 133–136.
13. Bahadur, D.; Rajakumar, S.; Kumar, A. Influence of fuel ratios on auto combustion synthesis of barium ferrite nano particles. *J. Chem. Sci.* **2006**, *118*, 15–21. [\[CrossRef\]](#)
14. Chen, M.; Fan, R.; Liu, G.; Wang, X.; Sun, K. Magnetic properties of barium ferrite prepared by hydrothermal synthesis. *Key Eng. Mater.* **2015**, *655*, 178–181. [\[CrossRef\]](#)
15. Martirosyan, K.S.; Galstyan, E.; Hossain, S.M.; Wang, Y.-J.; Litvinov, D. Barium hexaferrite nanoparticles: Synthesis and magnetic properties. *Mater. Sci. Eng.* **2011**, *176*, 8–13. [\[CrossRef\]](#)
16. Xu, P.; Han, X.; Wang, M. Synthesis and magnetic properties of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrite nanoparticles by a reverse microemulsion technique. *J. Phys. Chem.* **2007**, *111*, 5866–5870. [\[CrossRef\]](#)
17. Radwan, M.; Rashad, M.M.; Hessien, M.M. Synthesis and characterization of barium hexaferrite nanoparticles. *J. Mater. Process. Technol.* **2007**, *181*, 106–109. [\[CrossRef\]](#)
18. Ebrahimi, Z.; Hedayati, K.; Ghanbari, D. Preparation of hard magnetic $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ - TiO_2 nanocomposites: Applicable for photo-degradation of toxic pollutants. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2017**, *28*, 13956–13969. [\[CrossRef\]](#)
19. Mohsen, Q. Factors affecting the synthesis and formation of single-phase barium hexaferrite by a technique of oxalate precursor. *Am. J. Appl. Sci.* **2010**, *7*, 914–921. [\[CrossRef\]](#)
20. Asiri, S.; Güner, S.; Demir, A.; Yildiz, A.; Manikandan, A.; Baykal, A. Synthesis and magnetic characterization of Cu substituted barium hexaferrites. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2018**, *28*, 1065–1071. [\[CrossRef\]](#)
21. Xu, G.; Ma, H.; Zhong, M.; Zhou, J.; Yue, Y.; He, Z. Influence of pH on characteristics of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ powder prepared by sol-gel auto-combustion. *J. Magn. Magn. Mater.* **2006**, *301*, 383–388. [\[CrossRef\]](#)
22. Mandizadeh, S.; Soofivand, F.; Salavati-Niasari, M. Sol-gel auto combustion synthesis of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ nanoceramics by using carbohydrate sugars as a novel reducing agent. *Adv. Powder Technol.* **2015**, *26*, 1348–1354. [\[CrossRef\]](#)
23. Widyastuti, W.; Felly, Y.F.F.; Rochman, R.; Purwaningsih, H. Effect of $\text{Fe}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$ mole ratio and sintering temperatures on the microstructure and magnetic properties of nanoparticle barium hexaferrite (BaM) produced by sol-gel auto combustion. *J. Tek. Ind.* **2011**, *12*, 156–161. [\[CrossRef\]](#)
24. Wang, L.; Zhang, Q. Effect of $\text{Fe}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$ mole ratio on the phase formation and microwave properties of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ prepared by citrate-EDTA complexing method. *J. Alloys Compd.* **2009**, *469*, 251–257. [\[CrossRef\]](#)
25. Mali, A.; Ataie, A. Structural characterization of nano-crystalline $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ powers synthesized by sol-gel combustion route. *Scr. Mater.* **2005**, *53*, 1065–1070. [\[CrossRef\]](#)
26. Shao, L.-H.; Shen, S.-Y.; Zheng, H.; Zheng, P.; Wu, Q.; Zheng, L. Effect of powder grain size on microstructure and magnetic properties of hexagonal barium ferrite ceramic. *J. Electron. Mater.* **2018**, *47*, 4085–4089. [\[CrossRef\]](#)
27. Asghar, G.; Asri, S.; Khusro, S.N.; Tariq, G.H.; Awan, M.S.; Irshad, M.; Safeen, A.; Iqbal, Y.; Shah, W.H.; Anis-Ur-Rehman, M. Enhanced magnetic properties of barium hexaferrite. *J. Electron. Mater.* **2020**, *49*, 4318–4323. [\[CrossRef\]](#)
28. Shalini, M.G.; Subha, A.; Sahu, B.; Sahoo, S.C. Phase evolution and temperature dependent magnetic properties of nanocrystalline barium hexaferrite. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2019**, *30*, 13647–13654. [\[CrossRef\]](#)
29. Popov, V.; Koptug, A.; Radulov, I.; Maccari, F.; Muller, G. Prospects of additive manufacturing of rare-earth and non-rare-earth permanent magnets. *Procedia Manuf.* **2018**, *21*, 100–108. [\[CrossRef\]](#)
30. Périgo, E.A.; Jacimovic, J.; Ferré, F.G.; Scherf, L.M. Additive manufacturing of magnetic materials. *Addit. Manuf.* **2019**, *30*, 100870. [\[CrossRef\]](#)
31. Brito-Pereira, R.; Ribeiro, C.; Peřinka, N.; Lanceros-Mendez, S.; Martins, P. Reconfigurable 3D-printable magnets with improved maximum energy product. *J. Mater. Chem.* **2020**, *8*, 952–958. [\[CrossRef\]](#)
32. Cicala, G.; Ognibene, G.; Portuesi, S.; Blanco, I.; Rapisarda, M.; Pergolizzi, E.; Recca, G. Comparison of Ultem 9085 used in fused deposition modelling (FDM) with polyetherimide blends. *Materials* **2018**, *11*, 285. [\[CrossRef\]](#)
33. Jaćimović, J.; Binda, F.; Herrmann, L.G.; Greuter, F.; Genta, J.; Calvo, M.; Tomš, T.; Simon, R.A. Net shape 3D printed NdFeB permanent magnet. *Adv. Eng. Mater.* **2017**, *19*, 1700098. [\[CrossRef\]](#)
34. Jacimovic, J.; Christen, T.; Dénervaud, E. Self-organized giant magnetic structure via additive manufacturing in NdFeB permanent magnets. *Addit. Manuf.* **2020**, *34*, 101288. [\[CrossRef\]](#)
35. Urban, N.; Meyer, A.; Keller, V.; Franke, J. Contribution of additive manufacturing of rare earth material to the increase in performance and resource efficiency of permanent magnets. *Appl. Mech. Mater.* **2018**, *882*, 135–141. [\[CrossRef\]](#) นการค

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

36. Radulov, I.A.; Popov, V.V., Jr.; Koptug, A.; Maccari, F.; Kovalevsky, A.; Essel, S.; Gassmann, J.; Skokov, K.P.; Bamberger, M. Production of net-shape Mn-Al permanent magnets by electron beam melting. *Addit. Manuf.* **2019**, *30*, 100787. [\[CrossRef\]](#)
37. Paranthaman, M.P.; Shafer, C.S.; Elliott, A.M.; Siddel, D.H.; Mcguire, M.A.; Springfield, R.M.; Martin, J.; Fredette, R.; Ormerod, J. Binder jetting: A novel NdFeB bonded magnet fabrication process. *Jom* **2016**, *68*, 1978–1982. [\[CrossRef\]](#)
38. Urban, N.; Kühl, A.; Glauche, M.; Franke, J. Additive manufacturing of neodymium-iron-boron permanent magnets. In Proceedings of the 2018 8th International Electric Drives Production Conference (EDPC), Schweinfurt, Germany, 4–5 December 2018; pp. 1–5.
39. Blanco, I. The use of composite materials in 3D printing. *J. Compos. Sci.* **2020**, *4*, 42. [\[CrossRef\]](#)
40. Spath, S.; Seitz, H. Influence of grain size and grain-size distribution on workability of granules with 3D printing. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **2014**, *70*, 135–144. [\[CrossRef\]](#)
41. Huber, C.; Abert, C.; Bruckner, F.; Pfaff, C.; Kriwet, J.; Groenefeld, M.; Teliban, I.; Vogler, C.; Suess, D. Topology optimized and 3D printed polymer-bonded permanent magnets for a predefined external field. *J. Appl. Phys.* **2017**, *122*, 53904. [\[CrossRef\]](#)
42. Li, L.; Tirado, A.; Nlebedim, I.C.; Rios, O.; Post, B.; Kunc, V.; Lowden, R.R.; Lara-Curzio, E.; Fredette, R.; Ormerod, J.; et al. Big area additive manufacturing of high performance bonded NdFeB magnets. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 36212. [\[CrossRef\]](#)
43. Diodati, S.; Walton, R.I.; Mascotto, S.; Gross, S. Low-temperature wet chemistry synthetic approaches towards ferrites. *Inorg. Chem. Front.* **2020**, *7*, 3282–3314. [\[CrossRef\]](#)
44. Palmero, E.M.; Casaleiz, D.; de Vicente, J.; Skårman, B.; Vidarsson, H.; Larsson, P.-O.; Bollero, A. Effect of particle size distribution on obtaining novel MnAlC-based permanent magnet composites and flexible filaments for 3D-printing. *Addit. Manuf.* **2020**, *33*, 101179. [\[CrossRef\]](#)
45. Bittner, F.; Freudenberger, J.; Schultz, L.; Woodcock, T.G. The impact of dislocations on coercivity in L1₀-MnAl. *J. Alloys Compd.* **2017**, *704*, 528–536. [\[CrossRef\]](#)
46. Lindquist, A.K.; Feinberg, J.M.; Harrison, R.J.; Loudon, J.C.; Newell, A.J. The effects of dislocations on crystallographic twins and domain wall motion in magnetite at the Verwey transition. *Earth Planets Space* **2019**, *71*, 5. [\[CrossRef\]](#)
47. El-Sayed, A.H.; Hemeda, O.M.; Tawfik, A.; Hamad, M.A. Remarkable magnetic enhancement of type-M hexaferrite of barium in polystyrene polymer. *AIP Adv.* **2015**, *5*, 107131. [\[CrossRef\]](#)
48. Bate, G. Magnetic recording materials since 1975. *J. Magn. Magn. Mater.* **1991**, *100*, 413–424. [\[CrossRef\]](#)
49. Awadallah, A.; Mahmood, S.H.; Maswadeh, Y.; Bsoul, I.; Aloqaily, A. Structural and magnetic properties of vanadium doped M-type barium hexaferrite (BaFe_{12-x}V_xO₁₉). *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2015**, *92*, 12006. [\[CrossRef\]](#)
50. Auwal, I.A.; Güngüneş, H.; Güner, S.; Shirsath, S.E.; Sertkol, M.; Baykal, A. Structural, magneto-optical properties and cation distribution of SrBi_xLa_xY_xFe_{12-3x}O₁₉ (0.0 ≤ x ≤ 0.33) hexaferrites. *Mater. Res. Bull.* **2016**, *80*, 263–272. [\[CrossRef\]](#)
51. Topkaya, R. Effect of Zn substitution on temperature dependent magnetic properties of BaFe₁₂O₁₉ hexaferrites. *J. Alloys Compd.* **2017**, *725*, 1230–1237. [\[CrossRef\]](#)
52. Mohammad, A.M. Synthesis and study the structural and magnetic properties of cobalt substituted strontium hexaferrite. *Int. J. Nanoelectron. Mater.* **2020**, *13*, 283–294.
53. Bate, G. Chapter 7 Recording materials. *Handb. Ferromagn. Mater.* **1980**, *2*, 381–507. [\[CrossRef\]](#)
54. Cullity, B.D.; Graham, C.D. *Introduction to Magnetic Materials*, 2nd ed.; Wiley: New Jersey, NJ, USA, 2009.
55. Makled, M.H.; Sheha, E. An attempt to utilize hard magnetic BaFe₁₂O₁₉ phase as a cathode for magnesium batteries. *J. Electron. Mater.* **2019**, *48*, 1612–1616. [\[CrossRef\]](#)
56. Behera, P.; Ravi, S. Influence of Ti-substitution on structural, magnetic and dielectric properties of M-type barium hexaferrite. *J. Electron. Mater.* **2019**, *48*, 5062–5274. [\[CrossRef\]](#)
57. Faisal, M.; Saeed, A.; Larik, F.A.; Ghumro, S.A.; Rasheed, S.; Channar, P.A. Wows sol-gel based synthesis and structural, morphological, electrical and magnetic characterization of Co-Sm doped M-type barium hexaferrite materials. *J. Electron. Mater.* **2018**, *47*, 7011–7022. [\[CrossRef\]](#)
58. Rafiq, M.A.; Waqar, M.; Muhammad, Q.K.; Waleed, M.; Saleem, M.; Anwar, M.S. Conduction mechanism and magnetic behavior of Cu doped barium hexaferrite ceramics. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2018**, *29*, 5134–5142. [\[CrossRef\]](#)
59. Winatapura, D.S.; Deswita, D.; Fisli, A.; Adi, W.A. Mechano-synthesis, crystal structure, magnetic and absorption properties of Al substituted BaFe₁₂O₁₉. *Jur. Tek.* **2019**, *81*, 179–184. [\[CrossRef\]](#)
60. Kitakami, O.; Goto, K.; Sakurai, T. A study of the magnetic domains of isolated fine particles of Ba ferrite. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1988**, *27*, 2274–2277. [\[CrossRef\]](#)
61. Hunyek, A.; Sirisathitkul, C. Electromagnetic and dynamic mechanical properties of extruded cobalt ferrite-polypropylene composites. *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2011**, *50*, 593–598. [\[CrossRef\]](#)
62. Mohammed, E.M.; Malini, K.A.; Joy, P.A.; Kulkarni, S.D.; Date, S.K.; Kurian, P.; Anantharaman, M.R. Processability, hardness, and magnetic properties of rubber ferrite composites containing manganese zinc ferrites. *Plast. Rubber Compos. Macromol. Eng.* **2002**, *31*, 106–113. [\[CrossRef\]](#)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ นางสาววรรณิสา ทองสัมฤทธิ์
 วัน/เดือน/ปีเกิด 31 พฤษภาคม 2539
 ที่อยู่ตามทะเบียนบ้าน 66 หมู่ 12 ต.สีวิเชียร อ.น้ำยืน จ.อุบลราชธานี 34260
 ประวัติการศึกษา พ.ศ. 2551 – 2557 ระดับมัธยมศึกษา
 โรงเรียนน้ำยืนวิทยา จังหวัดอุบลราชธานี
 พ.ศ. 2557 – 2561 ระดับปริญญาตรี
 สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี
 พ.ศ. 2561 – 2564 กำลังศึกษาระดับปริญญาโท
 สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์
 สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ผลงานทางวิชาการ 1. W.Thongsamrit, P.Wongjom, C.Phormpet, S.Jantrasee, C.Sriwong, C. Ruttanapun., Enhancing thermoelectric properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ by adding reduce Graphene oxide (rGO), The Second Materials Research Society of Thailand International Conference (2nd MRS Thailand International Conference). The Zign Hotel, Pattaya, Thailand, 10-12 July 2019 (Poster Presentations).

ผลงานการตีพิมพ์ 1. Wannisa Thongsamrit, Chaiwat Phrompet, Keerati Maneesai, Attaphol Karaphun, Wattana Tuichai, Chaval, Sriwong, Chesta Ruttanapun, Effect of grain boundary interfaces on electrochemical and thermoelectric properties of a Bi_2Te_3 /reduced graphene oxide composites, Materials Chemistry and Physics , 250 (2020) 123196. (ISI, IF: 3.408) (Scimago Q2)

2. Wannisa Thongsamrit, Thanida Charoensuk, Panissa Saetang, Pongsakorn Jantaratana, Chesta Ruttanapun, Chitnarong Sirisathitkul, Effects of Carbon Doping and Annealing Temperature on Magnetic MnAl Powders and MnAl Polymeric

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Composites for Additive Manufacturing, Appl. Sci. 2021, 11(5), 2067; <https://doi.org/10.3390/app11052067> (ISI, IF: 2.474) (Web of Science Q2)

3. P. Wongjom, **W. Thongsamrit**, H. Ramamoorthy, S. Chinwong, R.Somphonsane, and C. Ruttanapun, Cost-Effective Experimental Setup for Studies of Spin Seebeck Effect and Electrical Transport in Thermoelectric Materials, IEEE T INSTRUM MEAS. (2019) DOI: 10.1109/TIM.2019.2935597 (ISI, IF: 3.658) (Scimago Q1)

4. Thanida Charoensuk, **Wannisa Thongsamrit**, Chesta Ruttanapun, Pongsakorn Jantaratana, Chitnarong Sirisathitkul, Loading effect of sol-gel derived barium hexaferrite on magnetic polymer composites for additive manufacturing, Nanomaterials 2021, 11(3), 558. <https://doi.org/10.3390/nano11030558>. (ISI, IF: 4.324) (Web of Science Q1)

ผลงานที่ได้รับรางวัล

1. โครงการ Digiwar นักประดิษฐ์ พิชิตโควิด เพื่อชุมชนปี 2 (กฟผ.)

ได้รับรางวัลรองชนะเลิศอันดับ 2 ชื่อผลงาน:

ต้นแบบนวัตกรรมตัวเก็บประจุยิ่งยวดจากถ่านหินลิกไนต์ร่วมกับวัสดุนาโนรีดิซกราฟีนออกไซด์ สำหรับกักเก็บพลังงานไฟฟ้าแสงอาทิตย์จากโซลาร์เซลล์เพื่อชุมชน (Prototype of Supercapacitor from Lignite with Reduced Graphene Oxide for Solar-roof top Energy Storage System for Communities)

2. ผ่านเข้ารอบ 200 ทีมการแข่งขัน Startup Thailand League2020

ชื่อทีม: Advances Bioplastic-GO Composite

ได้รับเงินสนับสนุนในการทำ Prototype และได้จัดแสดงผลงานในวัน Demo Day เมื่อวันที่ 14 กันยายน 2563 ที่ True Digital Park

3. ได้รับรางวัลผลงานสิ่งประดิษฐ์ระดับอุดมศึกษาในงาน

Thailand New Gen Inventors Awards 2020

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รางวัลเหรียญทอง กลุ่มพลังงาน เคมี และวัสดุชีวภาพ ชื่อผลงาน:

ต้นแบบนวัตกรรมตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวดประดิษฐ์จากวัสดุรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์และยางพาราไทย (Prototype of Supercapacitor Devices from Reduced Graphene Oxide Materials and Thai para Rubber)

รางวัลเหรียญเงิน กลุ่มพลังงานสุขภาพและการแพทย์ ชื่อผลงาน:

ต้นแบบหมวกกันน็อกปรับอากาศได้โดยตรงจากแท่งโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกคูลเลอร์แบบไร้พัดลมระบายความร้อน (Prototype of air - conditioned helmet directly from the thermoelectric cooler module without cooling fan)

4. รางวัลผลงานประดิษฐ์คิดค้น ประจำปีงบประมาณ 2563

รางวัลระดับดี

ชื่อผลงาน : ต้นแบบเครื่องพิมพ์ 3 มิติ เซิงอุตสาหกรรมสำหรับขึ้นรูปวัสดุกราฟีนออกไซด์ผสมพอลิเมอร์เพื่อเป็นวัสดุที่แข็งแรงเชิงกลสูง

5. ได้รับรางวัลผลงานสิ่งประดิษฐ์ระดับอุดมศึกษาในงาน

Thailand New Gen Inventors Awards 2019

รางวัลเหรียญเงิน กลุ่มสิ่งแวดล้อมและพลังงานทางเลือก ชื่อผลงาน:

ต้นแบบคอนกรีตทนความร้อนผลิตไฟฟ้าได้โดยตรงจากความร้อน (Prototype of thermal resistance concrete brick electric generator directly from heat)