

微球状 Ag_2Se 的溶剂热合成及其热电性能研究

缪鹏程¹, 王丽君¹, 沈紫怡¹, 黄莉¹, 袁宁一¹, 丁建宁²

(1. 常州大学 材料科学与工程学院, 江苏省光伏科学与工程协同创新中心, 常州 213164; 2. 扬州大学 机械工程学院, 扬州 225127)

摘要: 热电材料可直接将热能转化为电能, 在废热回收领域具有广泛的应用前景。 Ag_2Se 作为一种新型低温热电材料, 因其独特的晶体结构和优异的电输运性能备受关注。本研究采用溶剂热法成功制备了微米级 Ag_2Se 粉末, 该方法可精确控制粉末的结构、成分及晶粒尺寸。结果表明, 所合成的 Ag_2Se 粉末呈现不规则的微米柱状结构, 其晶体结构完整, Ag 与 Se 的比例接近理论值(原子比约 2 : 1)。利用放电等离子烧结(SPS)技术, 在不同温度下对 Ag_2Se 粉末进行致密化处理, 结果显示烧结温度对其微观结构和热电性能具有显著影响。473 K 烧结样品断面较为致密, 而 573 和 673 K 烧结样品中均出现了纳米孔结构。其中 673 K 烧结样品中纳米孔结构尤为明显, 有效降低了材料的晶格热导率(κ_l), 其室温 κ_l 降至 $0.33 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。最终, 573 K 烧结条件下制得的 Ag_2Se 块体展现出最佳热电性能, 室温热电优值(ZT)达到 0.5。本研究不仅证明了溶剂热法在制备高性能微米级热电粉末中的可行性, 而且为进一步优化 Ag_2Se 热电材料的微观结构与热电性能提供了有价值的实验依据。

关键词: Ag_2Se ; 热电性能; 溶剂热法; 放电等离子烧结

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)12-1373-06

Micro-spherical Ag_2Se : Solvothermal Synthesis and Thermoelectric Properties

MIAO Pengcheng¹, WANG Lijun¹, SHEN Ziyi¹, HUANG Li¹, YUAN Ningyi¹, DING Jianning²

(1. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Photovoltaic Science and Engineering, School of Material Science & Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. School of Mechanical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225127, China)

Abstract: Thermoelectric materials can directly convert thermal energy into electrical energy, offering significant potential for waste heat recovery applications. Ag_2Se as a novel low-temperature thermoelectric material has attracted considerable attention due to its unique crystal structure and excellent electronic transport properties. In this study, micro-sized Ag_2Se powders were synthesized *via* solvothermal method, which contributes to precise control over the powders' structure, composition, and grain size. The results indicate that the synthesized Ag_2Se powders exhibit irregular micro-columnar structure with a complete crystal lattice, and the Ag-to-Se ratio is close to the theoretical value (approximately 2 : 1 (in atom)). Furthermore, spark plasma sintering (SPS) was employed to densify the Ag_2Se powders at various temperatures, which reveals that the sintering temperature has a significant impact on the

收稿日期: 2025-01-25; 收到修改稿日期: 2025-04-02; 网络出版日期: 2025-04-27

基金项目: 江苏省科技创新专项基金(BE2022610)

Special Fund for Science and Technology Innovation of Jiangsu Province (BE2022610)

作者简介: 缪鹏程(1999-), 男, 硕士研究生. E-mail: 1131263037@qq.com

MIAO Pengcheng (1999-), male, Master candidate. E-mail: 1131263037@qq.com

通信作者: 王丽君, 讲师. E-mail: wanglj@cczu.edu.cn; 丁建宁, 教授. E-mail: dingjn@yzu.edu.cn

WANG Lijun, lecturer. E-mail: wanglj@cczu.edu.cn; DING Jianning, professor. E-mail: dingjn@yzu.edu.cn

microstructure and thermoelectric performance. The fracture surface of the sample sintered at 473 K is relatively dense, whereas samples sintered at 573 and 673 K display the emergence of nanopores. Notably, the nanopores are particularly pronounced in the sample sintered at 673 K, which effectively reduces the material's lattice thermal conductivity (κ_l) to $0.33 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ at room temperature. Ultimately, the Ag_2Se bulk prepared at a sintering temperature of 573 K exhibits the best thermoelectric performance, achieving a room-temperature thermoelectric figure of merit (ZT) of 0.5. This study not only demonstrates the feasibility of the solvothermal method for fabricating high-performance micro-sized thermoelectric powders but also provides valuable experimental evidence for further optimizing the microstructure and thermoelectric properties of Ag_2Se materials.

Key words: Ag_2Se ; thermoelectric property; solvothermal method; spark plasma sintering

在全球能源转型的背景下, 清洁能源需求日益迫切, 这促使科研人员不断探索新型能源转换技术。热电材料作为能够直接将热能与电能相互转换的功能材料, 因其独特的转换机制和无运动部件等优势, 在废热回收、制冷及热管理等领域展现出广阔的应用前景^[1-4]。评价热电材料性能的主要指标为热电优值 ZT , 其表达式为 $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$ 。其中 S 为塞贝克系数; σ 为电导率; $S^2 \sigma$ 构成了评估电输运性能的功率因子(PF); κ 为总热导率(包括晶格热导率 κ_l 和电子热导率 κ_e), 反映材料的热传导特性; T 为绝对温度。为实现热电转换技术的大规模商业化应用, 热电材料需具备高 ZT , 并满足低成本、环保及高稳定性等要求。

近年来, 热电材料的研究取得了显著进展。传统热电材料(如碲化铋)在室温附近具有优异性能, 但由于资源稀缺及环境毒性等问题, 其大规模应用受到限制^[5-6]。与此同时, 众多研究团队将目光投向氧化物^[7-8]和硅基热电材料^[9-10]上。这些材料虽然在高温稳定性和抗氧化性方面具有优势, 但高 κ 、低载流子迁移率以及制备过程中易出现的晶粒粗化和氧空位失控等问题, 导致其在中低温热电转换中的应用受到一定制约。

在新型热电材料的探索中, 硒化银(Ag_2Se)因其独特物理性质和潜在应用价值受到广泛关注。 Ag_2Se 具有两个晶相, 相变温度为 407 K^[11]。在 407 K 以上高温时, 其为稳定的超离子 α - Ag_2Se 晶相(立方结构); 而在 407 K 以下时, 低温 β - Ag_2Se 晶相(正交结构)是一种窄带隙半导体, 带隙在 0.07~0.18 eV 之间^[12]。与 Bi_2Te_3 类似, β - Ag_2Se 具有低 κ 和高 σ , 展现出良好的室温热电性能。为提升 Ag_2Se 的 ZT , 研究者探索了元素掺杂^[13-15]、纳米结构化^[16]以及工艺改进^[17-18]等方法。元素掺杂可调控电子浓度与晶体结构, 改善电学性能。引入纳米化则可通过增强晶界散射来降低热导率, 同时保持较高电导率, 从而实现整体性

能优化。

尽管 Ag_2Se 热电材料的研究已经取得了一定的成果, 但仍面临诸多挑战。目前, Ag_2Se 主要依赖熔融^[19-20]或机械合金法^[21]。因此, 开发能耗低且尺寸可控的制备方法尤为重要。一方面, 低能耗制备工艺为微观结构调控提供了可持续的工业化生产路径; 另一方面通过构建纳米晶界^[22]、引入多尺度缺陷^[23-25]可显著增强声子散射效应, 优化 ZT 。当材料尺寸接近声子平均自由程时, 晶界散射显著降低 κ_l 。精确控制晶粒尺寸略高于载流子平均自由程, 则可维持较高的载流子迁移率, 抑制 σ 的降幅, 从而实现电声输运的解耦调控, 根本性提升 ZT 。例如, Tee 等^[26]采用常温常压水溶液法合成的 Ag_2Se 基热电材料室温 ZT 达到 0.8~1.1; Wang 等^[27]通过原位溶液法结合快速烧结构建的 Ag_2Se /碳纳米管纳米复合材料在 375 K 展示了超低的 κ_l ($0.27 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), 峰值 ZT 达到 0.97。

本研究采用溶剂热法合成微米尺寸的 Ag_2Se 粉末, 相较于传统高温固相法, 该方法仅需在 200℃ 下反应 20 h 即可得到批量的 Ag_2Se 粉末, 显著降低了时间和能耗成本, 且所用 Ag、Se 源均为化合物, 有效降低了原料成本。随后, 通过 SPS 技术将 Ag_2Se 粉末烧结成致密的 Ag_2Se 块体, 并探究 SPS 烧结温度对其热电性能的影响。结果表明, 573 K 烧结所得样品的热电性能最佳, 室温下的 ZT 达到 0.5。

1 实验方法

1.1 Ag_2Se 粉末样品的制备

首先, 将 50 mL 乙二醇(EG, >99.7%)以及表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP, K30)在磁力搅拌下加入到特殊的特氟龙高压釜中, 搅拌 15 min 至完全溶解, 溶液呈透明状。然后, 将作为 Ag 源的 6.4 mmol 硝酸银(AgNO_3 , 99%)溶解到透明溶液中, 搅拌

15 min, 确保 PVP 和 AgNO_3 完全混合, 直至透明液体变为棕色。接着, 将作为 Se 源的 4 mmol 亚硒酸钠(Na_2SeO_3 , 99%)溶解到溶液中, 搅拌 15 min, 混合均匀后, 在 200 °C 聚四氟乙烯高压釜中反应 20 h。待反应釜自然冷却至室温, 将釜中溶液用乙醇反复离心和超声清洗。所得产物在 60 °C 干燥箱中干燥 12 h 后得到粉末样品, 其合成工艺如图 1 所示。

1.2 Ag_2Se 块体样品的制备

取 1.5 g 上述粉末置于 $\phi 12.7$ mm 的石墨模具中, 先在 10 MPa 压力下预压, 然后将模具放入放电等离子烧结炉 (SPS, LABOX-325C) 中, 轴向施加 50 MPa 压力, 以 50 K/min 的速率分别升温至 473、573、673 K 并保温 10 min。自然冷却至室温后, 得到致密的 Ag_2Se 热电块体, 砂纸打磨后获得块状圆片。制备工艺如图 1 所示。

1.3 Ag_2Se 的相组成与形貌结构表征

采用 Bruker-D8 型 X 射线衍射仪 (X-ray Diffractometer, XRD) 分析粉末和块体样品的晶体结构, 以 Cu 靶为射线源($\lambda=1.5406$ Å, 40 kV, 40 mA), 扫描区间 $2\theta=10^\circ\sim 90^\circ$, 扫描速率为 4 ($^\circ$)/min。采用 JEOL JSM-7800F 型扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 表征水热合成的粉末样品及 SPS 块体样品的微观结构, 并利用能量色散 X 射线光谱

(Energy Dispersive X-ray Spectrometer, EDS) 鉴定粉末和颗粒的化学成分和元素分布情况。

1.4 Ag_2Se 热电性能测试

在 300~400 K 的温度范围内、氩气氛下使用德国耐驰 SBA 458 型塞贝克系数测量仪测量样品电导率和塞贝克系数。在相同条件下, 利用德国耐驰 LFA-457 型激光导热仪测量样品热扩散率 (D), 使用 Dulong-Petit 极限的近似值获得定压摩尔热容 (C_p), 并通过质量和体积计算密度 (ρ), 最终由公式 $\kappa=DC_p\rho$ 得到总热导率 κ 。

2 结果与讨论

2.1 Ag_2Se 粉末样品的表征

采用 XRD 表征 Ag_2Se 粉体的晶体结构, 结果如图 2(a) 所示。在 $2\theta=22.9^\circ$ 、 26.7° 、 30.9° 、 32.7° 、 33.5° 、 34.7° 、 36.9° 、 39.9° 、 42.6° 、 43.5° 、 44.9° 处的衍射峰, 分别对应正交晶型结构 Ag_2Se (PDF#24-1041) 的 (002)、(111)、(102)、(120)、(112)、(121)、(013)、(031)、(113)、(201)、(032) 晶面, 且未观察到杂质相, 表明所制备的样品为 Ag_2Se 正交晶型^[28]。

为了进一步确定 Ag_2Se 粉末的形貌和元素分布, 对其进行了 SEM 分析, 结果如图 2(b, c) 所示。

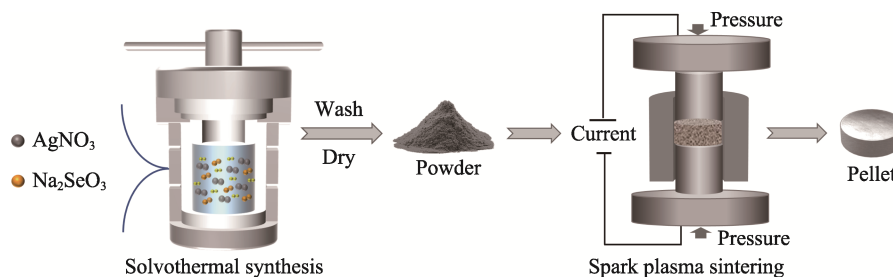


图 1 Ag_2Se 热电材料的制备工艺示意图

Fig. 1 Schematic of the preparation process for Ag_2Se thermoelectric materials

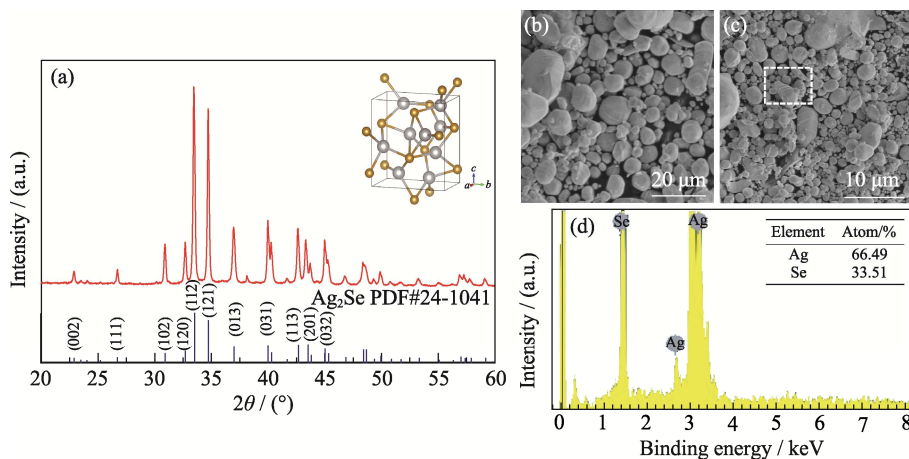


图 2 Ag_2Se 粉末样品的 (a) 室温 XRD 图谱、(b, c) SEM 照片和 (d) EDS 谱图

Fig. 2 (a) Room-temperature XRD pattern, (b, c) SEM images and (d) EDS spectrum of Ag_2Se powder

产物呈现微米柱状结构, 尺寸为 $1\sim 20\ \mu\text{m}$ 。图 2(d) 为图 2(c) 中选取区域的能谱图, Ag 与 Se 的原子分数分别为 66.49% 和 33.51%, 与 Ag_2Se 晶体的化学计量比接近, 结合 XRD 结果, 可确认所制备的粉体为 Ag_2Se 纯相^[29]。上述结果表明, 溶剂热法可以制备纯度较高的 Ag_2Se 微米颗粒。

2.2 Ag_2Se 块体样品的表征

采用 SPS 技术分别在 473、573、673 K 下施加 50 MPa 的压力, 将合成的 Ag_2Se 粉末烧结成 $\phi 12.7\ \text{mm}$ 的圆片。将圆片打磨光亮后, 对圆片进行 XRD 分析, 结果如图 3(a) 所示, 所有主衍射峰均与正交晶型 Ag_2Se (PDF#24-1041) 一致, 表明烧结过程未改变其晶体结构^[30]。但相比于粉体样品, 块体样品的衍射峰强度明显增强, 可能与部分晶体在高温烧结过程中发生二次长大有关^[31]。

图 3(b~g) 展示了在 473、573、673 K 温度下通过 SPS 技术烧结后的 Ag_2Se 块体的断面 SEM 照片。与粉末样品不同, 块体样品没有保持颗粒结构, 这主要是因为在高温高压的 SPS 压实效应下, 晶粒融合在一起, 从而难以区分单个晶粒^[32]。此外, 473 K 烧结样品的断面较致密, 573 K 烧结样品的断面出现纳米孔结构, 673 K 烧结样品中纳米孔结构明显增多。这表明烧结温度升高可以促进纳米孔的形成, 与文献报道的结果一致^[21]。

2.3 Ag_2Se 的热电性能测试

图 4(a) 展示了升温 and 降温过程中 Ag_2Se 块体的

σ 与温度的变化关系。升温与降温过程中 σ 的变化基本一致, 表明制备的 Ag_2Se 样品具有良好的稳定性。此外, 所有样品的 σ 均随测试温度的升高而增大, 呈现典型的半导体特性^[21]。573 K 烧结样品在室温下的 σ 为 $1352\ \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 随着测试温度提升至 400 K 时, 该样品的 σ 增至 $3243\ \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。此外, 473 和 673 K 烧结所制备的样品的 σ 都低于 573 K 烧结的样品。这可能是因为烧结温度过低或过高均可影响 Ag_2Se 材料的晶体结构, 进而影响其 σ ^[32]。

烧结后块体样品的 S 随温度的变化关系如图 4(b) 所示。所有样品的 S 均为负值, 表明其为 n 型载流子传输^[27], 同时 S 的绝对值随着测试温度的升高而降低。图 4(c) 为样品的 $S^2\sigma$ 随温度的变化关系, 其中 573 K 烧结样品在室温下的 $S^2\sigma$ 达到 $18.6\ \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, 说明 Ag_2Se 块体样品具有良好的电传输性能。

图 4(d) 反映块体样品的 κ 随测试温度的升高呈现上升趋势。这主要是由于 κ_e 为 κ 的重要组成部分, 而 κ_e 与 σ 成正比, σ 随测试温度升高而增大, 因此 κ_e 和 κ 呈上升趋势^[30]。473 K 烧结样品在室温时 κ 为 $1.25\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 在 398 K 时上升到 $2.50\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。573 K 烧结样品在室温下 κ 减小到 $1.10\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。而 673 K 烧结样品的 κ 最小, 室温时约为 $0.75\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。可以得出, 随着 SPS 烧结温度升高, 样品的 κ 减小。这主要是因为相比于 473 K 烧结所得样品, 随着烧结温度升高, 573 和 673 K 烧结得到的 Ag_2Se 块体中的纳米孔数量逐渐

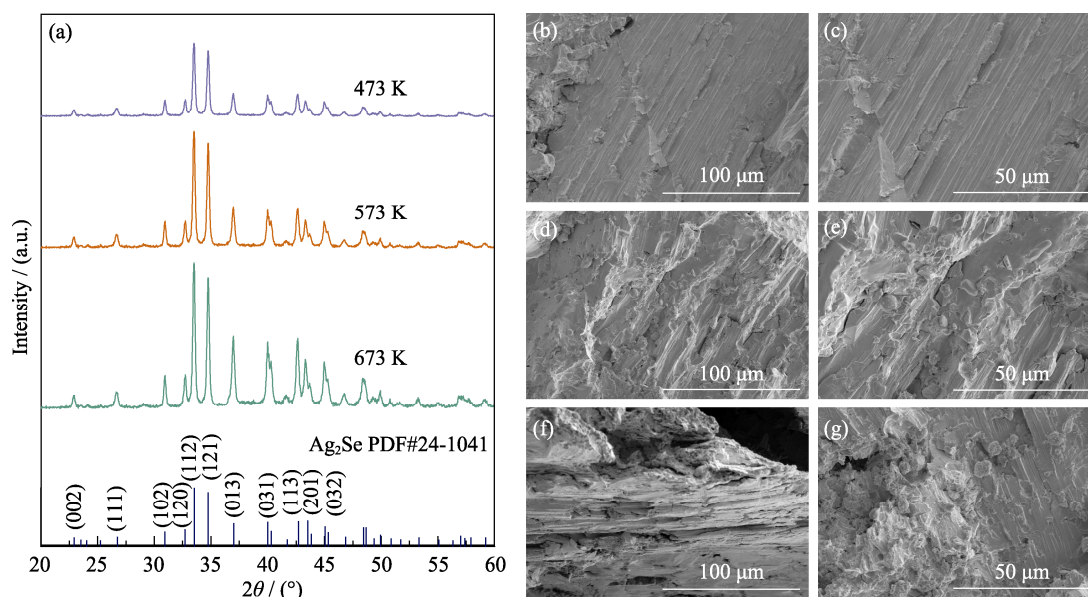


图 3 (a) 不同温度烧结的 Ag_2Se 块体样品的室温 XRD 图谱; (b~g) 在 (b, c) 473、(d, e) 573、(f, g) 673 K 烧结的 Ag_2Se 块体样品的断面 SEM 照片

Fig. 3 (a) Room-temperature XRD patterns of Ag_2Se bulk samples sintered at different temperatures; (b-g) Cross-sectional SEM images of Ag_2Se bulk samples sintered at (b, c) 473, (d, e) 573 and (f, g) 673 K

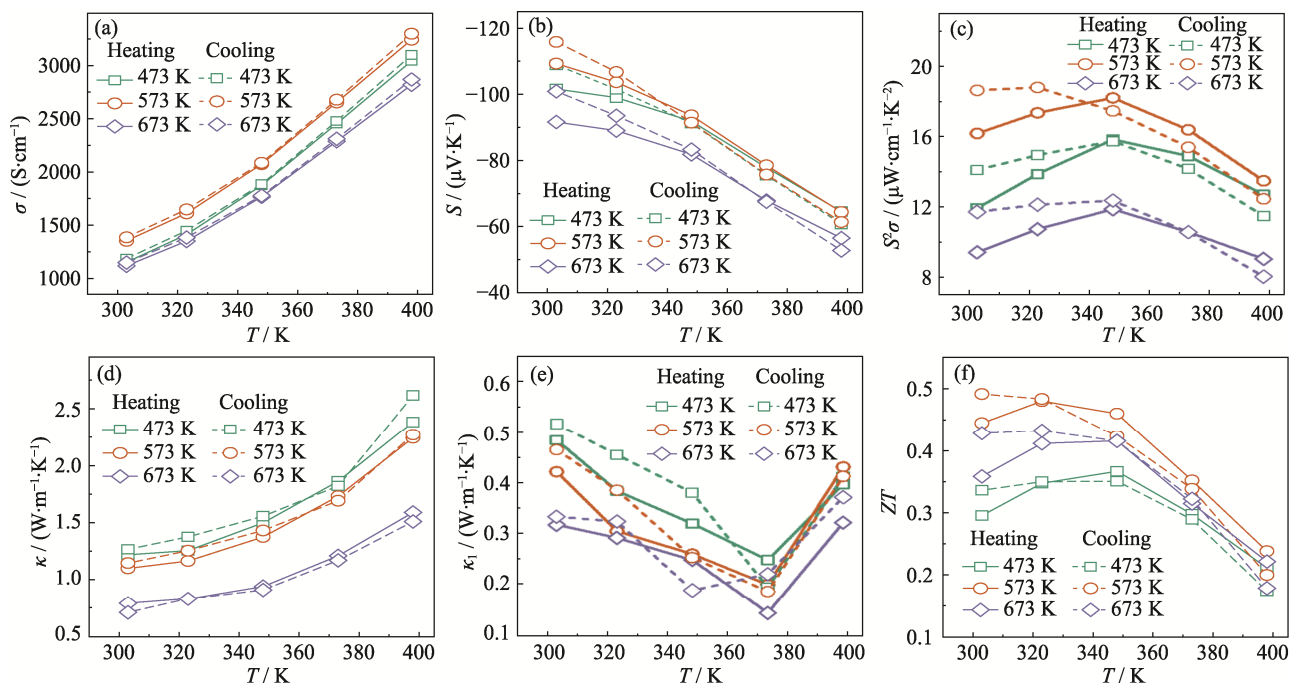


图 4 Ag_2Se 块体材料的(a)电导率、(b)塞贝克系数、(c)功率因子、(d)热导率、(e)晶格热导率、(f) ZT 随温度的变化关系

Fig. 4 Temperature dependent (a) electrical conductivity, (b) Seebeck coefficient, (c) power factor, (d) thermal conductivity, (e) lattice thermal conductivity, and (f) ZT for Ag_2Se bulk samples

增多, 声子散射随之增强, 进而导致 κ 降低^[33]。根据公式(1~3)计算了烧结样品的 κ_1 。

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_1 \quad (1)$$

$$\kappa_e = L\sigma T \quad (2)$$

$$L = 1.5 + \exp \frac{|S|}{116} \quad (3)$$

其中, L 为洛伦兹常数。如图 4(e)所示, 573 K 烧结样品在室温下的 κ_1 约为 $0.45 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。随着烧结温度的升高, 样品的 κ_1 呈现下降趋势, 673 K 烧结所得样品的 κ_1 最低, 在室温下 κ_1 降至 $0.33 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。这表明烧结温度对 Ag_2Se 的 κ_1 有一定影响, 烧结温度升高, 有利于降低样品的 κ_1 ^[34]。

材料的 ZT 计算结果如图 4(f)所示, 473 K 烧结样品的 ZT 最低, 室温下 ZT 约为 0.3。673 K 烧结样品的室温 ZT 约为 0.4, 573 K 烧结样品的 ZT 最高, 室温 ZT 达到 0.5。这主要得益于 573 K 烧结样品较高的 $S^2\sigma$ 及较低的 κ , 显示了其在近室温应用的巨大潜力, 说明采用低能耗的水热法也可以制备出高性能的 Ag_2Se 热电材料。

3 结论

本研究采用低能耗的溶剂热法成功合成了纯相 Ag_2Se 样品, 其展现出高结晶度正交晶体结构和不规则微米柱状形貌, 粒径尺寸为 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 。通过 SPS 技

术制备了高致密度的 Ag_2Se 块体, 其中, 573 和 673 K 烧结样品中出现纳米孔结构。不同烧结温度制备的块体在测试温度范围内均表现出 n 型载流子传输特性, 且不同烧结温度对 Ag_2Se 的热电性能具有显著影响。573 K 烧结块体样品的 $S^2\sigma$ 在室温下达到最大 ($18.6 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$), 同时, κ 为 $1.10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 介于 473 和 673 K 烧结样品之间。最终, 该样品在室温下 ZT 达到最佳(0.5), 表现出优异的热电性能。综上所述, SPS 工艺的最佳烧结温度确定为 573 K, 为后续 Ag_2Se 热电性能优化提供了实验参考。

参考文献:

- [1] LIU Y, HOU S, WANG X, *et al.* Passive radiative cooling enables improved performance in wearable thermoelectric generators. *Small*, 2022, **18**(10): 2106875.
- [2] ZHANG Y, LI S, ZHANG J, *et al.* Thermoelectrocatalysis: an emerging strategy for converting waste heat into chemical energy. *National Science Review*, 2024, **11**(4): 2207391.
- [3] CORNETT J, CHEN B, HAIDAR S, *et al.* Fabrication and characterization of Bi_2Te_3 -based chip-scale thermoelectric energy harvesting devices. *Journal of Electronic Materials*, 2017, **46**: 2844.
- [4] HONG M, CHEN Z G, YANG L, *et al.* Realizing zT of 2.3 in $\text{Ge}_{1-x}\text{Sb}_x\text{In}_y\text{Te}$ via reducing the phase-transition temperature and introducing resonant energy doping. *Advanced Materials*, 2018, **30**(11): 1705942.
- [5] CABALLERO-CALERO O, ARES J R, MARTÍN-GONZÁLEZ M. Environmentally friendly thermoelectric materials: high performance from inorganic components with low toxicity and abundance in the earth. *Advanced Sustainable Systems*, 2021, **5**(11): 2100095.
- [6] LIU Y, ZAMANIPOUR Z, VASHAEI D. Economical FeSi_2 -SiGe

- composites for thermoelectric power generation. IEEE Green Technologies Conference, Tulsa, 2012: 1–5.
- [7] KUMAR A, KUMAR M, SINGH R P. Study on electronic, magnetic, optical and thermoelectric properties of manganese oxide (MnO): DFT based spin polarized calculations. *Optik*, 2021, **241**: 167064.
- [8] ZHENG Y, ZHANG Q, SHI C, *et al.* Carrier-phonon decoupling in perovskite thermoelectrics via entropy engineering. *Nature Communications*, 2024, **15**: 7650.
- [9] GORDILLO J M S, MORATA A, SIERRA C D, *et al.* Recent advances in silicon-based nanostructures for thermoelectric applications. *APL Materials*, 2023, **11**(4): 040702.
- [10] SCHIERNING G, STOETZEL J, CHAVEZ R, *et al.* Silicon-based nanocomposites for thermoelectric application. *Physica Status Solidi (A)*, 2016, **213**(3): 497.
- [11] DING Y, QIU Y, CAI K, *et al.* High performance n-type Ag_2Se film on Nylon membrane for flexible thermoelectric power generator. *Nature Communications*, 2019, **10**: 841.
- [12] DALVEN R, GILL R. Energy gap in $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$. *Physical Review*, 1967, **159**(3): 645.
- [13] SINGH S, HIRATA K, BYEON D, *et al.* Investigation of thermoelectric properties of $\text{Ag}_2\text{S}_x\text{Se}_{1-x}$ ($x=0.0, 0.2$ and 0.4). *Journal of Electronic Materials*, 2020, **49**: 2846.
- [14] JOOD P, OHTA M. Temperature-dependent structural variation and Cu substitution in thermoelectric silver selenide. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, **3**(3): 2160.
- [15] LI D, ZHANG J, LI J, *et al.* High thermoelectric performance for an Ag_2Se -based material prepared by a wet chemical method. *Materials Chemistry Frontiers*, 2020, **4**(3): 875.
- [16] KHAN J A, MAITHANI Y, SINGH J. Ag_2Se nanorod arrays with ultrahigh room temperature thermoelectric performance and superior mechanical properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, **15**(29): 35001.
- [17] CHEN N, SCIMECA M R, PAUL S J, *et al.* High-performance thermoelectric silver selenide thin films cation exchanged from a copper selenide template. *Nanoscale Advances*, 2020, **2**(1): 368.
- [18] ZHOU K, CHEN J, ZHENG R, *et al.* Non-epitaxial pulsed laser deposition of Ag_2Se thermoelectric thin films for near-room temperature applications. *Ceramics International*, 2016, **42**(10): 12490.
- [19] NAN B, LI M, ZHANG Y, *et al.* Engineering of thermoelectric composites based on silver selenide in aqueous solution and ambient temperature. *ACS Applied Electronic Materials*, 2023, **6**(5): 2807.
- [20] JIN M, LIANG J, QIU P, *et al.* Investigation on low-temperature thermoelectric properties of Ag_2Se polycrystal fabricated by using zone-melting method. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, **12**(34): 8246.
- [21] CHEN J, SUN Q, BAO D, *et al.* Hierarchical structures advance thermoelectric properties of porous n-type $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12**(46): 51523.
- [22] HSU K F, LOO S, GUO F, *et al.* Cubic $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$: bulk thermoelectric materials with high figure of merit. *Science*, 2004, **303**(5659): 818.
- [23] ZHU T, HU L, ZHAO X, *et al.* New insights into intrinsic point defects in V_2VI_3 thermoelectric materials. *Advanced Science*, 2016, **3**(7): 1600004.
- [24] TOBERER E S, MAY A F, SNYDER G J. Zintl chemistry for designing high efficiency thermoelectric materials. *Chemistry of Materials*, 2010, **22**(3): 624.
- [25] JIANG G, HE J, ZHU T, *et al.* High performance $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$ solid solutions: a point defect chemistry approach to enhancing thermoelectric properties. *Advanced Functional Materials*, 2014, **24**(24): 3776.
- [26] TEE S Y, TAN X Y, WANG X, *et al.* Aqueous synthesis, doping, and processing of n-type Ag_2Se for high thermoelectric performance at near-room-temperature. *Inorganic Chemistry*, 2022, **61**(17): 6451.
- [27] WANG H, LIU X, ZHOU Z, *et al.* Constructing n-type $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{CNTs}$ composites toward synergistically enhanced thermoelectric and mechanical performance. *Acta Materialia*, 2022, **223**: 117502.
- [28] LIANG J, QIU P, ZHU Y, *et al.* Crystalline structure-dependent mechanical and thermoelectric performance in $\text{Ag}_2\text{Se}_{1-x}\text{S}_x$ system. *Research*, 2020, **2020**: 6591981.
- [29] GATES B, MAYERS B, WU Y, *et al.* Synthesis and characterization of crystalline Ag_2Se nanowires through a template-engaged reaction at room temperature. *Advanced Functional Materials*, 2002, **12**(10): 679.
- [30] DUAN H, LI Y, ZHAO K, *et al.* Ultra-fast synthesis for Ag_2Se and CuAgSe thermoelectric materials. *JOM*, 2016, **68**: 2659.
- [31] YUE Y, LYU W, LIU W D, *et al.* Solvothermal synthesis of micro-pillar shaped Ag_2Se and its thermoelectric potential. *Materials Today Chemistry*, 2024, **39**: 102183.
- [32] PALAPORN D, KUROSAKI K, PINITSOONTORN S. Effect of sintering temperature on the thermoelectric properties of Ag_2Se fabricated by spark plasma sintering with high compression. *Advanced Energy and Sustainability Research*, 2023, **4**(10): 2300082.
- [33] IJAZ U, SIYAR M, PARK C. The power of pores: review on porous thermoelectric materials. *RSC Sustainability*, 2024, **2**(4): 852.
- [34] TIE J, XU G, LI Y, *et al.* The effect of SPS sintering temperatures on the structure, thermoelectric properties, and scattering mechanism of Cu_2Se . *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, **27**: 3506.