

粉末热压法制备高性能 n 型 PVDF/Ag₂Se 自支撑柔性复合热电薄膜

徐子硕^{1,2}, 胡悦娟^{1,2}, 胡宇晨^{1,3}, 陈立东^{1,2}, 姚 琴^{1,2}

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 关键陶瓷材料全国重点实验室, 上海 200050; 2. 中国科学院大学 材料科学与光电工程中心, 北京 100049; 3. 上海科技大学 物质科学与技术学院, 上海 201210)

摘 要: 可穿戴设备、微电子器件和物联网等领域应用的快速发展, 对自支撑柔性薄膜热电材料提出了迫切需求。当前, n 型自支撑有机/无机复合柔性薄膜热电材料的研究进展滞后, 亟需通过优化制备工艺来提升薄膜性能。本研究采用简便高效的粉末热压工艺, 开发出高性能 n 型聚偏氟乙烯/硒化银(PVDF/Ag₂Se)自支撑柔性复合热电薄膜。热压过程的高温高压环境诱导 Ag₂Se 晶粒再结晶和长大, 有效减少了晶界数量, 显著降低了载流子散射和界面电阻, 从而使载流子迁移率、电导率和塞贝克系数同步提升。并且, 热压过程中熔融态 PVDF 能填充 Ag₂Se 导电网络的间隙, 在提高材料致密度的同时显著增强了柔韧性。实验结果表明, Ag₂Se 质量分数为 80% 的热压复合薄膜展现出优异的室温热电性能: 电导率达 277.0 S·cm⁻¹, 塞贝克系数为 -135 μV·K⁻¹, 功率因子(PF)和热电优值(ZT)分别达到 509 μW·m⁻¹·K⁻¹ 和 0.26。这些性能不仅显著优于已报道的同类型 PVDF/Ag₂Se 自支撑薄膜, 在 Ag₂Se 基有机/无机复合自支撑柔性热电薄膜中也处于领先水平。力学性能测试显示, 该薄膜在 5 mm 半径下经过 500 次弯曲循环后, 电导率保持率仍超过 92%, 最大拉伸应变是纯 Ag₂Se 薄膜的 4 倍。本研究为有机/无机复合热电材料中热电性能与力学柔性的协同优化提供了新思路。

关 键 词: 硒化银; 复合热电薄膜; 自支撑; 柔性; 热压

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2026)04-0462-07

High-performance n-type PVDF/Ag₂Se Free-standing Flexible Composite Thermoelectric Films Fabricated by Powder Hot-pressing

XU Zishuo^{1,2}, HU Yuejuan^{1,2}, HU Yuchen^{1,3}, CHEN Lidong^{1,2}, YAO Qin^{1,2}

(1. State Key Laboratory of High Performance Ceramics, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. School of Physical Science and Technology, Shanghai Tech University, Shanghai 201210, China)

Abstract: Rapid development of applications in wearable devices, microelectronics, and internet of things has created an urgent demand for free-standing flexible thermoelectric films. Currently, research on n-type free-standing

收稿日期: 2025-04-15; 收到修改稿日期: 2025-06-04; 网络出版日期: 2025-06-10

基金项目: 国家自然科学基金(U23A20685); 国家重点研发计划(2024YFF0505900)

National Natural Science Foundation of China (U23A20685); National Key Research and Development Program of China (2024YFF0505900)

作者简介: 徐子硕(1999-), 男, 硕士研究生. E-mail: xuzishuo22@mails.ucas.ac.cn

XU Zishuo (1999-), male, Master candidate. E-mail: xuzishuo22@mails.ucas.ac.cn

通信作者: 姚 琴, 正高级工程师. E-mail: yaoqin@mail.sic.ac.cn

YAO Qin, professor. E-mail: yaoqin@mail.sic.ac.cn

flexible thermoelectric films significantly lags behind, and there is an urgent need to enhance film performance through the optimization of preparation processes. In this study, high-performance n-type poly(vinylidene fluoride)/silver selenide (PVDF/Ag₂Se) free-standing flexible thermoelectric composite films were developed using a simple and efficient powder hot-pressing method. The high-temperature and high-pressure conditions during hot pressing induced recrystallization and grain growth of Ag₂Se, effectively reducing grain boundary density, significantly decreasing carrier scattering and interfacial resistance, thereby simultaneously enhancing carrier mobility, electrical conductivity and Seebeck coefficient. Meanwhile, the melted PVDF filled interstices of the Ag₂Se conductive network during hot pressing, substantially improving material flexibility while increasing density. Experimental results demonstrate that the hot-pressed sample with 80% (in mass) Ag₂Se exhibits outstanding room-temperature thermoelectric performance with an electrical conductivity of 277.0 S·cm⁻¹ and a Seebeck coefficient of -135 μV·K⁻¹, and thermoelectric power factor (PF) and estimated figure of merit (ZT) reach 509 μW·m⁻¹·K⁻² and 0.26, respectively. This performance not only significantly surpasses that of previously reported PVDF/Ag₂Se free-standing films but also ranks among the highest for all reported Ag₂Se-based organic/inorganic free-standing flexible thermoelectric films. Furthermore, mechanical tests reveal that the film maintains over 92% of its original conductivity after 500 bending cycles at a 5 mm radius, while exhibiting a maximum tensile strain four times greater than pure Ag₂Se films. This study provides a novel strategy for synergistic optimization of thermoelectric performance and mechanical flexibility in organic/inorganic composite thermoelectric materials.

Key words: silver selenide; composite thermoelectric film; free-standing; flexible; hot-pressing

热电材料可以通过塞贝克效应和帕尔帖效应实现热能与电能的直接转换,在新能源领域展现出广阔的应用前景^[1-2]。热电材料的性能通常采用无量纲热电优值($ZT=\sigma S^2 T/\kappa$)或功率因子($PF=S^2\sigma$)进行评价,其中, σ 表示电导率, S 表示塞贝克系数, κ 表示热导率, T 表示热力学温度^[3]。要实现优异的热电性能,材料必须同时具备良好的电输运特性和低热导率。近年来,随着可穿戴设备、微电子器件和物联网等领域应用的快速增长,对柔性热电材料的需求日益迫切。这类材料不仅能够通过收集人体或环境中的热量为电子设备供电,还能适应异形表面^[4]。

传统无机热电材料(Bi₂Te₃^[5]、PbTe^[6]等)虽然具有优异的热电性能,但其固有的脆性特征难以适应不规则弯曲表面的应用需求。有机热电材料具有高柔性和可加工性,但是受限于本征电子结构和能带特性,电导率和塞贝克系数远低于无机热电材料,其 ZT 一般小于 0.2,与无机热电材料相比存在明显差距^[7]。有机/无机复合热电材料能够兼具两者的优势,成为制备高性能柔性热电材料的重要途径^[8-9]。

热电器件由 p 型材料和 n 型材料共同构成。p 型柔性有机热电材料,如导电聚合物、碳纳米管、聚合物/无机纳米复合材料等已得到广泛研究和报道^[10-11]。而 n 型柔性热电材料在空气中不稳定,电子结构调控困难,其研究目前落后于 p 型材料^[12]。因此,制备高性能 n 型材料对构建高效率柔性热电

模块至关重要。Ag₂Se 是一种窄带隙 n 型半导体材料,在室温下具有优异的热电性能^[13-14]。最近,研究者们采用尼龙、聚酰亚胺(PI)等柔性基底,通过喷墨打印^[15]、真空抽滤^[16]、热蒸发^[17]、磁控溅射^[18]等方法制备的 Ag₂Se 热电薄膜展现出优异的热电性能和柔性。但是这类薄膜的柔性通常由基底提供^[19],在实际应用中,基底通常会增加热损耗、限制电导率、引入界面热阻,并因机械性能不匹配而造成薄膜开裂或分层^[20]。因此,筛选有机材料和优化制备工艺,开发基于 Ag₂Se 和有机材料的 n 型自支撑柔性热电复合薄膜具有重要的研究价值和应用前景。

PVDF 具有价格相对低廉且易于加工的特性,可作为柔性热电材料的理想基体^[21]。以 PVDF 为基体的 Ag₂Se/PVDF 自支撑复合薄膜也已有相关报道^[22-24]。例如, Park 等^[22]通过滴涂法制备了一系列不同含量的 Ag₂Se/PVDF 复合薄膜。结果表明,质量分数为 70% 的 Ag₂Se/PVDF 复合薄膜显示优异的热电性能和柔性,在 400 K 时最大 PF 为 180.6 μW·m⁻¹·K⁻²。之后,他们采用聚苯胺(PANI)包覆 Ag₂Se 纳米线表面,增加其导电性能,制备得到 Ag₂Se 质量分数为 65% 的 Ag₂Se/PVDF 复合薄膜,其室温最大 PF 增至 196.6 μW·m⁻¹·K⁻²^[23]。Zhou 等^[24]采用仿生法制备了 Ag₂Se 质量分数为 90.5% 的 PVDF/Ag₂Se 自支撑柔性薄膜,其室温最大 PF 为 189.02 μW·m⁻¹·K⁻²,在 1000 次弯曲循环后,电导率仅降低了 15.8%。总体来

看,目前报道的 PVDF/Ag₂Se 自支撑复合薄膜的热电性能普遍不高,一般低于 $200 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 。

鉴于此,本研究提出了一种新型 PVDF/Ag₂Se 自支撑柔性薄膜的制备方法。将 Ag₂Se 纳米线与 PVDF 粉末均匀混合,冷压成片后,再通过热压工艺制备高性能 n 型自支撑 PVDF/Ag₂Se 柔性复合薄膜,研究 Ag₂Se 含量和热压过程对复合薄膜热电性能的影响。结果表明,粉末热压工艺通过高温高压实现了复合薄膜热电性能与力学性能的同时优化,为制备高性能、自支撑柔性复合热电材料提供了新思路。

1 实验方法

1.1 Ag₂Se 纳米线和 PVDF/Ag₂Se 复合薄膜的制备

Ag₂Se 纳米线的制备方法参考文献[25],流程如图 1(a)所示。称取 1.00 g 二氧化硒(SeO₂, Thermo Scientific, 99.4%)、1.00 g β -环糊精(InnoCheme, 98%)和 4.00 g 抗坏血酸(Thermo Scientific, >99%),溶于 400 mL 去离子水中,搅拌 4 h 获得 Se 纳米线。用去离子水和乙醇(国药试剂, 99.5%)交替洗涤 Se 纳米线 5 次,于 80 °C 真空干燥 24 h。称取 0.10 g Se 纳米线和 0.43 g 硝酸银(AgNO₃, Thermo Scientific, >99.9%),分散于 200 mL 乙二醇(99.5%)中。随后按摩尔比 $n(\text{AgNO}_3) : n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 1 : 3$ 加入抗坏血酸水溶液,剧烈搅拌 4 h。用去离子水和乙醇交替洗涤产物 3 次,于 80 °C 真空干燥,备用。

PVDF/Ag₂Se 复合薄膜的制备流程如图 1(b)所示。称取不同质量的 PVDF(InnoCheme, 平均分子量 534000)与 Ag₂Se 粉末, Ag₂Se 质量分数分别为 40%、50%、60%、70%、80%,充分研磨 30 min,混合均匀。接着称取 200.00 mg 的 PVDF/Ag₂Se 混合

粉末,置于 9 mm×15 mm 的长方形模具中,在 5 MPa 下冷压 10 min,然后在 200 °C、5 MPa 条件下热压 1 h。同时,采用相同热压工艺制备了纯 Ag₂Se 薄膜作为对比。不同 Ag₂Se 含量的 PVDF/Ag₂Se 复合薄膜和纯 Ag₂Se 薄膜冷压样品记为 CP-40%、CP-50%、CP-60%、CP-70%、CP-80%、CP-Ag₂Se,冷压薄膜厚度约 300 μm ;热压样品记为 HP-40%、HP-50%、HP-60%、HP-70%、HP-80%、HP-Ag₂Se,热压薄膜厚度约 100 μm 。

1.2 表征与性能测试

采用 X 射线衍射仪(X-ray Diffractometer, XRD, D8 DISCOVER, Bruker, 德国)分析 Ag₂Se 纳米线和 PVDF/Ag₂Se 复合薄膜的物相组成,辐射源为 Cu K α 1、K α 2,扫描范围 $2\theta=20^\circ\sim60^\circ$,扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$,步长为 0.02° 。通过高分辨场发射扫描电子显微镜(Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM, Verios G4, FEI, 美国)和能量色散 X 射线谱仪(Energy-dispersive X-ray Spectroscopy, EDS, Oxford Horiba 250, HORIBA, 日本)观察样品的微观形貌、薄膜厚度和元素分布。采用塞贝克系数/电阻测量系统(SBA458, NETZSCH, 德国)同步测定样品的室温电导率和塞贝克系数。采用激光闪射法热导仪(LFA-467, Netzsch, 德国)在 in-plane 模式下测定样品的平面热扩散系数(D)。采用差示扫描量热仪(Differential Scanning Calorimeter, DSC, DSC8000, PerkinElmer, 美国)测定样品的比热容(C_p)。采用排水法测定样品的密度(ρ)。依据公式 $\kappa=\rho C_p D$ 计算 κ 。采用弯曲法测试样品的柔性:将样品绕 5 mm 半径圆柱体表面弯曲,测量电导率比值(σ/σ_0)随弯曲次数的变化。通过动态热机械分析仪(Dynamic Mechanical Analysis, DMA850, TA Instruments, 美国)测试拉伸性能。

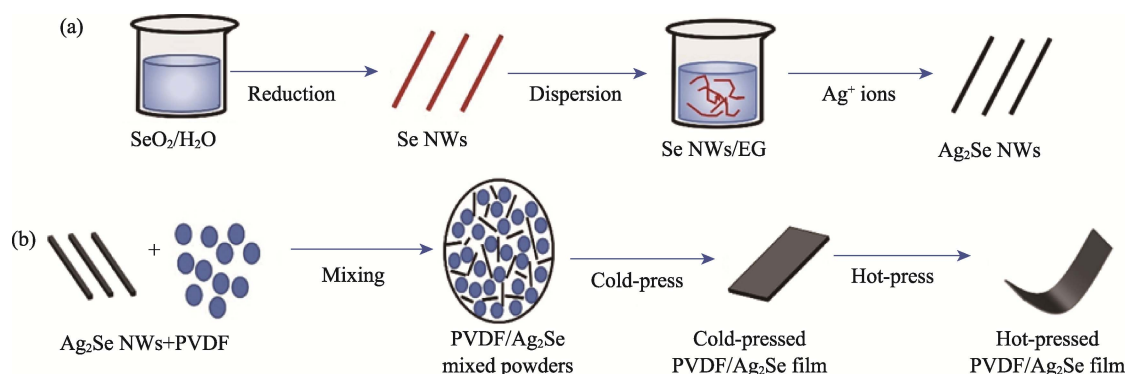


图 1 (a) Ag₂Se 纳米线和(b) PVDF/Ag₂Se 复合薄膜的制备流程图

Fig. 1 Schematic diagrams of preparation process for (a) Ag₂Se nanowires and (b) PVDF/Ag₂Se composite film

2 结果与讨论

2.1 Ag₂Se 纳米线形貌分析

图2为Ag₂Se纳米线的XRD图谱和SEM照片。Ag₂Se纳米线的所有特征衍射峰均对应于正交结构的Ag₂Se(PDF#24-1041), 表明得到了纯Ag₂Se, 没有杂相生成。大部分Ag₂Se纳米线长度大于1 μm, 直径约为70 nm。

2.2 PVDF/Ag₂Se 复合薄膜性能与形貌分析

图3为CP/HP-40%、80%复合薄膜的XRD图谱。由图可知, 所有样品的特征衍射峰均对应于正交结构的Ag₂Se, 没有出现杂峰, 表明与PVDF复合以及冷、热压过程没有影响Ag₂Se的化学组成和晶体结构。相对于冷压样品, 热压样品中Ag₂Se在 $2\theta=22.9^\circ$ 、 36.9° 、 46.7° 、 48.5° 处的4个衍射峰明显

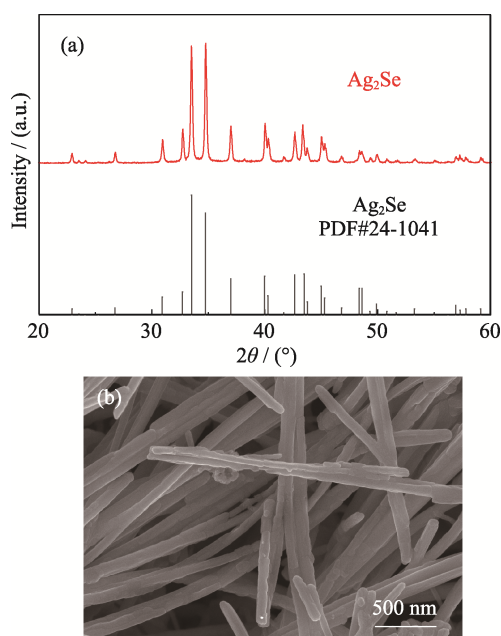


图2 Ag₂Se纳米线的(a)XRD图谱和(b)SEM照片
Fig. 2 (a) XRD pattern and (b) SEM image of Ag₂Se nanowires

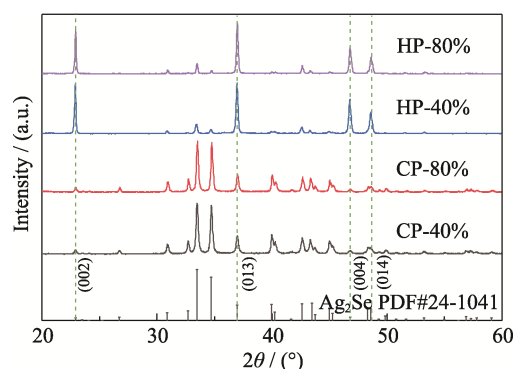


图3 CP/HP-40%、80%复合薄膜的XRD图谱
Fig. 3 XRD patterns of CP/HP-40% and 80% composite films

增强, 分别对应于(002)、(013)、(004)和(014)晶面。这可能是由于热压过程中, 高温高压的环境以及PVDF流动性的增加, 使得Ag₂Se粉末择优取向和再结晶^[26-27]。PVDF是一种半结晶性聚合物, 衍射峰强度较低, 因此在图中并没有观察到PVDF的衍射峰^[28]。

图4为CP/HP-40%~80%复合薄膜的热电性能。由图可知, CP-40%~60%复合薄膜的电阻较大, 现有设备无法测出其 σ ; CP-70%和CP-80%复合薄膜的 σ 仅为0.5和16.0 S·cm⁻¹, S 约为-113 μV·K⁻¹。热压后样品的 σ 大幅增加, 且随着Ag₂Se含量的增加显著上升。其中HP-80%的 σ 达到277.0 S·cm⁻¹, 约为冷压样品的17倍。值得注意的是, 热压后样品的 S 也明显增加, 且随着Ag₂Se含量的增加均基本保持不变, 约为-135 μV·K⁻¹。最终, HP-80%复合薄膜的室温最大PF达到509 μW·m⁻¹·K⁻²。进一步采用激光闪烁法测量其平面热扩散系数, 并通过in-plane模型估算出平面 κ 为0.59 W·m⁻¹·K⁻¹, 进而计算得到室温ZT为0.26。该样品的室温PF和ZT不仅远高于目前已报道的同类型PVDF/Ag₂Se自支撑复合薄膜, 在Ag₂Se基自支撑柔性复合薄膜中也位居前列, 如表1所示。

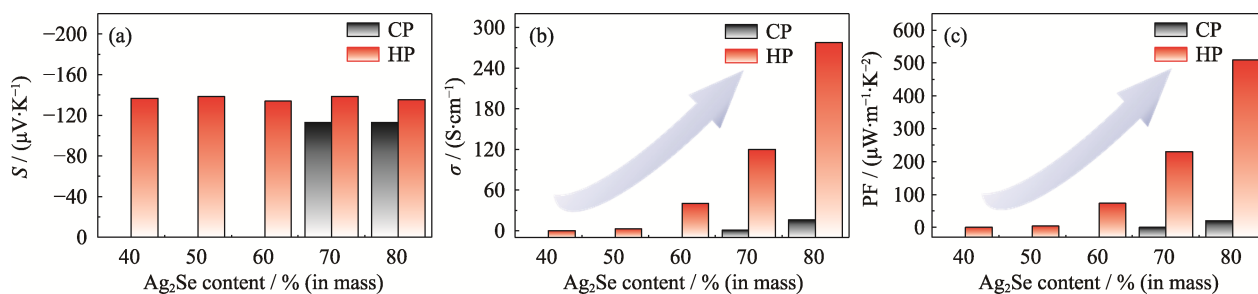


图4 PVDF/Ag₂Se冷压和热压样品的(a) S 、(b) σ 和(c)PF
Fig. 4 (a) S , (b) σ and (c) PF of PVDF/Ag₂Se cold/hot-pressed samples
Colorful figures are available on website

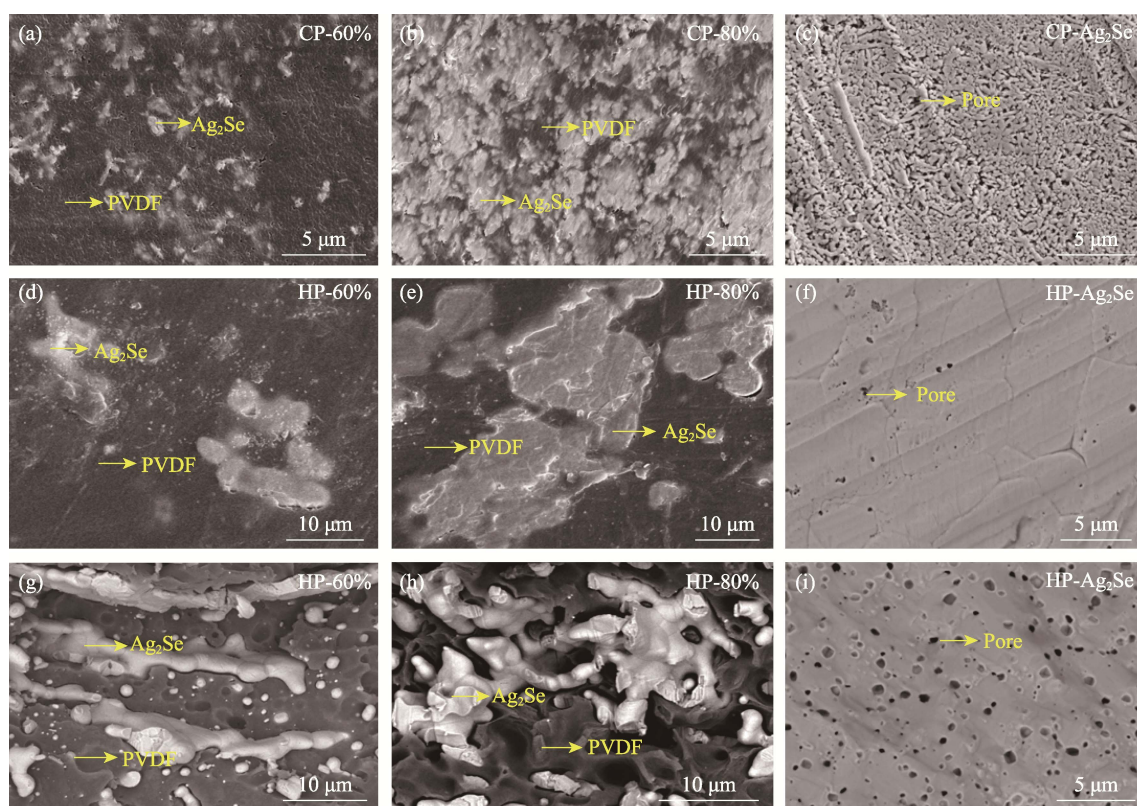
表 1 典型的 Ag_2Se 基自支撑柔性复合薄膜的室温热电性能(300 K)Table 1 Typical thermoelectric performance of Ag_2Se -based free-standing flexible composite films at room temperature (300 K)

Sample	Method	$\text{PF}/(\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2})$	$\kappa/(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	ZT	Ref.
PVDF/ Ag_2Se	Drip coating	281	—	—	[22]
PVDF/ Ag_2Se	Suction filtration	189	7	0.0079	[24]
PVP/ Ag_2Se	Silk screen	3.4	—	—	[29]
PVDF/PANI-coated Ag_2Se	Drip coating	196	—	—	[23]
BC/ Ag_2Se	Suction filtration	386	0.41	0.22	[30]
Carbon/ Ag_2Se	Silk screen	1761	0.66	0.81	[26]
PEDOT:PSS/ Ag_2Se	Drip coating	327	—	—	[31]
PVDF/ Ag_2Se	Hot pressing	509	0.59	0.26	This work

为了探究热压 PVDF/ Ag_2Se 复合薄膜具有优异热电性能的原因, 采用 SEM 对比了冷压和热压样品的形貌。图 5 是 CP/HP-60%、80%以及 CP/HP- Ag_2Se 样品的 SEM 照片。如图 5(a)所示, 冷压样品中的 Ag_2Se 纳米颗粒(粒径小于 500 nm)以岛状形式分散在 PVDF 基体中, 这种小尺寸颗粒分布导致晶粒之间接触困难, 同时存在的大量晶界显著增加了界面电阻, 共同阻碍了导电网络的形成。

相比之下, 热压样品的微观结构明显改变。EDS 证实热压后 Ag_2Se 的 Ag/Se 原子比仍保持 2 : 1

(补充材料图 S1), DSC 曲线显示热压不会导致样品中 Se 元素挥发(补充材料图 S2), 结合 XRD 分析结果, 表明热压工艺没有改变 Ag_2Se 的元素组成和晶体结构。然而, 在热压过程中, 高温和压力的协同作用诱导了 Ag_2Se 晶粒的再结晶和生长, 使颗粒尺寸从初始的 200~500 nm 显著增大至 2 μm 以上(图 5(d, e, g, h))。并且, 在热压后的样品中观察到部分区域存在平行于薄膜平面方向的层状 Ag_2Se (图 5(g)), 这与 XRD 图谱(图 3)中观察到热压后样品中的 Ag_2Se 沿(002)、(004)晶面取向一致, 增加了薄膜的柔性^[26, 32]。

图 5 PVDF/ Ag_2Se 复合薄膜及纯 Ag_2Se 薄膜的(a~f)表面和(g~i)断面 SEM 照片Fig. 5 (a-f) Surface and (g-i) cross-sectional SEM images of PVDF/ Ag_2Se composite and pure Ag_2Se films(a) CP-60%; (b) CP-80%; (c) CP- Ag_2Se ; (d, g) HP-60%; (e, h) HP-80%; (f, i) HP- Ag_2Se

通过对比 CP/HP-70%、80%样品的载流子参数(表 2)发现, 虽然两者的载流子浓度差别不大, 但热压样品的载流子迁移率呈现数量级的提升: 70%样品从 $18 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 增至 $288 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 80%样品从 $15 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 增至 $321 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。这种提升源于热压形成的连续导电通路为载流子传输提供了高效路径, 不仅大幅提高了 σ , 还通过显著改善迁移率提升了 S 。因此, 热压样品表现出更优异的综合性能, 当 Ag₂Se 质量分数为 40% 时便表现出一定的导电性, 且在相同 Ag₂Se 含量下, 其 σ 和 S 均远优于冷压样品。与滴涂法相比, 粉末热压带来的微观结构改变具有多重优势。加热使晶粒尺寸增大, 促进了颗粒间的相互连接, 减少了晶界数量, 有效降低了载流子散射, 增加了载流子迁移率, 从而显著降低了界面电阻。同时粉末预混步骤使两相分布均匀, 避免了滴涂过程中由沉降带来的两相分离, 在保持柔性的同时具有更高的 Ag₂Se 含量。

表 2 CP/HP-70%、80%复合薄膜的载流子浓度及迁移率

Table 2 Carrier concentrations and mobilities of CP/HP-70% and 80% composite films

Sample	Carrier concentration/ ($\times 10^{18}, \text{cm}^{-3}$)	Carrier mobility/ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
CP-70%	5.15	18
CP-80%	7.29	15
HP-70%	3.94	288
HP-80%	4.81	321

此外, 当 Ag₂Se 含量较高时(质量分数 > 40%), 形成的连续导电网络(图 5(g, h))使得电荷传输主要由 Ag₂Se 的本征能带特性主导, 界面效应的影响显著减弱, 从而导致 S 趋近于 Ag₂Se 块体材料, 且与 PVDF 含量无关。因此, 随着 Ag₂Se 含量增加, S 基本保持恒定。

另一方面, PVDF 作为一种低熔点热塑性高分子材料(熔点约 170°C), 在热压过程中发挥了关键作用。当热压温度升至 200°C (高于 PVDF 熔点)时, 熔融态的 PVDF 能够充分流动并填充 Ag₂Se 网络的间隙(图 5(g, h)), 有效抑制了孔隙的形成, 显著提升了复合材料的柔性, 还有助于降低 κ 。相比之下, 无论是冷压还是热压制备的纯 Ag₂Se 薄膜都存在大量纳米孔洞(图 5(c, f, i)), 这些孔洞结构导致材料的机械性能严重恶化。

2.3 PVDF/Ag₂Se 复合薄膜力学性能分析

进一步测试热压复合薄膜的柔性, 并与纯 Ag₂Se 薄膜进行对比, 如图 6 所示。HP-Ag₂Se 薄膜在轻微弯曲后即发生断裂(图 6(a)), 而 HP-80%复合薄膜在反复弯曲 500 次后(绕半径 5 mm 的圆柱), 外形保持完整, σ 仍保持弯曲前的 92% 以上(图 6(b, c))。图 6(d)是 HP-80%复合薄膜和 HP-Ag₂Se 薄膜的拉伸应力-应变曲线, 可以看到, HP-80%的最大应变大于 1.2%, HP-Ag₂Se 的最大应变小于 0.3%, 前者是后者的 4 倍。由此可见, PVDF 复合大幅增加了 Ag₂Se 薄膜的柔性。

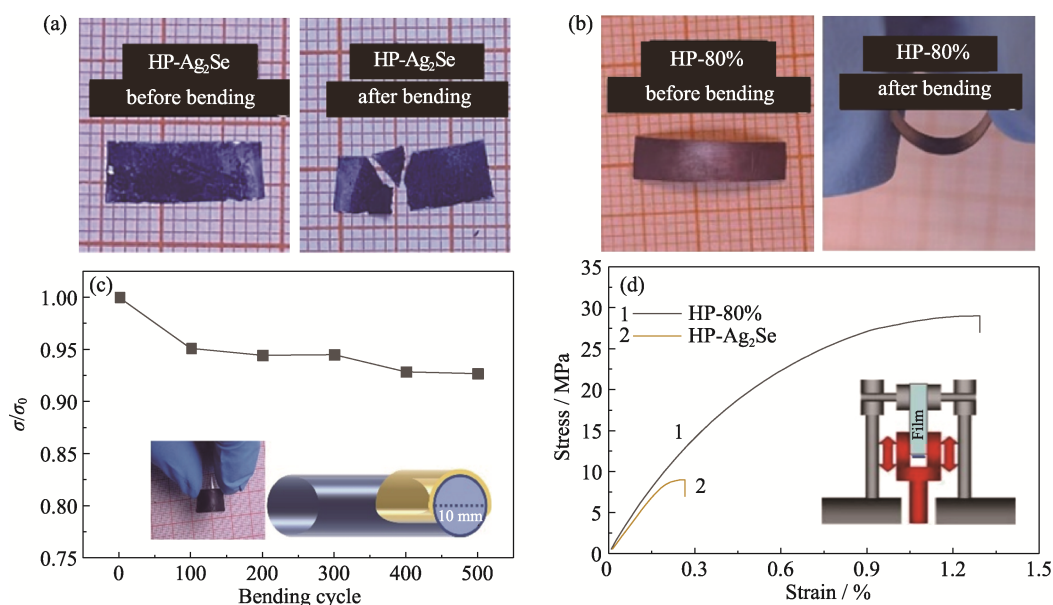


图 6 HP-Ag₂Se 薄膜和 HP-80%复合薄膜的力学性能

Fig. 6 Mechanical properties of HP-Ag₂Se film and HP-80% composite film

(a, b) Photographs of (a) HP-Ag₂Se film and (b) HP-80% composite film before and after bending tests (around a 5 mm-radius cylinder);

(c) Relative electrical conductivity (σ/σ_0) of HP-80% composite film as a function of bending cycle;

(d) Tensile stress-strain curves of HP-Ag₂Se film and HP-80% composite film

3 结论

本研究采用简单高效的粉末热压法制备了高性能 n 型 PVDF/Ag₂Se 自支撑柔性复合热电薄膜, 热压过程通过双重作用机制显著提升了材料性能。一方面, 高温高压诱导 Ag₂Se 晶粒再结晶和生长, 晶粒增大减少了晶界数量, 降低了载流子散射, 使载流子迁移率提升了一个数量级以上, 界面电阻大幅降低, 最终实现了 σ 和 S 的同步提升。HP-80%复合薄膜的 σ 和 S 分别达到 $277.0 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $-135 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, PF 和 ZT 分别达到 $509 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ 和 0.26。这不仅显著优于已报道的同体系 PVDF/Ag₂Se 薄膜, 在所有 Ag₂Se 基自支撑柔性复合薄膜中也位居前列。另一方面, 熔融 PVDF 填充 Ag₂Se 网络间隙, 在提高致密度的同时增强柔性, 使薄膜在 5 mm 半径下弯曲 500 次后 σ 仍保持在 92% 以上, 最大拉伸应变是纯 Ag₂Se 薄膜的 4 倍。本研究为协同优化有机/无机复合薄膜的热电性能和柔性提供了有效策略。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20250158> 查看。

参考文献:

- [1] BASKARAN P, RAJASEKAR M. Recent progress in thermoelectric devices and applications. *Chemical Engineering Journal*, 2025, **506**: 159929.
- [2] MAO J, CHEN G, REN Z F. Thermoelectric cooling materials. *Nature Materials*, 2021, **20**(4): 454.
- [3] BERETTA D, NEOPHYTOU N, HODGES J M, *et al.* Thermoelectrics: from history, a window to the future. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2019, **138**: 100501.
- [4] SHI X L, WANG L J, LYU W Y, *et al.* Advancing flexible thermoelectrics for integrated electronics. *Chemical Society Reviews*, 2024, **53**(18): 9254.
- [5] PEI J, CAI B W, ZHUANG H L, *et al.* Bi₂Te₃-based applied thermoelectric materials: research advances and new challenges. *National Science Review*, 2020, **7**(12): 1856.
- [6] SHARMA P K, SENGUTTUVAN T D, SHARMA V K, *et al.* Revisiting the thermoelectric properties of lead telluride. *Materials Today Energy*, 2021, **21**: 100713.
- [7] ABBASI M S, SULTANA R, AHMED I, *et al.* Contemporary advances in organic thermoelectric materials: fundamentals, properties, optimization strategies, and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2024, **200**: 114579.
- [8] JIN P H, LI D J, IOCOZZIA J, *et al.* Hybrid organic-inorganic thermoelectric materials and devices. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, **58**(43): 15206.
- [9] ZHANG B T, SUN T T, WANG L J, *et al.* Inkjet printing preparation of AgCuTe thermoelectric thin films. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39**(12): 1325.
- [10] DENG L H, LIU Y R, ZHANG Y Y, *et al.* Organic thermoelectric materials: niche harvester of thermal energy. *Advanced Functional Materials*, 2023, **33**(3): 2210770.
- [11] NANDIHALLI N, LIU C J, MORI T. Polymer based thermoelectric nanocomposite materials and devices: fabrication and characteristics. *Nano Energy*, 2020, **78**: 105186.
- [12] TRIPATHI A, LEE Y, LEE S, *et al.* Recent advances in n-type organic thermoelectric materials, dopants, and doping strategies. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, **10**(16): 6114.
- [13] LIU M, ZHANG X Y, ZHANG S X, *et al.* Ag₂Se as a tougher alternative to n-type Bi₂Te₃ thermoelectrics. *Nature Communications*, 2024, **15**: 6580.
- [14] ZHANG Z, SUN T T, WANG L J, *et al.* Flexible thermoelectric films with different Ag₂Se dimensions: performance optimization and device integration. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39**(11): 1221.
- [15] LIU Y, ZHANG Q H, HUANG A B, *et al.* Fully inkjet-printed Ag₂Se flexible thermoelectric devices for sustainable power generation. *Nature Communications*, 2024, **15**: 2141.
- [16] LIU Y, LI J J, WANG Z X, *et al.* High thermoelectric performance of flexible Ag/Ag₂Se composite film on Nylon for low-grade energy harvesting. *Journal of Materials Science & Technology*, 2024, **179**: 79.
- [17] YANG D, SHI X L, LI M, *et al.* Flexible power generators by Ag₂Se thin films with record-high thermoelectric performance. *Nature Communications*, 2024, **15**: 923.
- [18] PEREZ-TABORDA J A, CABALLERO-CALERO O, VERA-LONDONO L, *et al.* High thermoelectric zT in n-type silver selenide films at room temperature. *Advanced Energy Materials*, 2018, **8**(8): 1702024.
- [19] DU J J, ZHANG B T, JIANG M, *et al.* Inkjet printing flexible thermoelectric devices using metal chalcogenide nanowires. *Advanced Functional Materials*, 2023, **33**(26): 2213564.
- [20] ZHANG L, SHI X L, YANG Y L, *et al.* Flexible thermoelectric materials and devices: from materials to applications. *Materials Today*, 2021, **46**: 62.
- [21] AGHAYARI S. PVDF composite nanofibers applications. *Heliyon*, 2022, **8**(11): e11620.
- [22] PARK D, JU H, KIM J. Enhanced thermoelectric properties of flexible N-type Ag₂Se nanowire/polyvinylidene fluoride composite films synthesized via solution mixing. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021, **93**: 333.
- [23] PARK D, KIM M, KIM J. High-performance PANI-coated Ag₂Se nanowire and PVDF thermoelectric composite film for flexible energy harvesting. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **884**: 161098.
- [24] ZHOU H J, ZHANG Z J, SUN C X, *et al.* Biomimetic approach to facilitate the high filler content in free-standing and flexible thermoelectric polymer composite films based on PVDF and Ag₂Se nanowires. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12**(46): 51506.
- [25] DING Y F, QIU Y, CAI K F, *et al.* High performance n-type Ag₂Se film on Nylon membrane for flexible thermoelectric power generator. *Nature Communications*, 2019, **10**: 841.
- [26] ZHANG M C, LI J J, LIU Y, *et al.* Screen printing high-performance free-standing Ag₂Se/carbon composite film for flexible thermoelectric converters. *Nano Energy*, 2025, **138**: 110836.
- [27] YUE Y C, LYU W Y, LIU W D, *et al.* Solvothermal synthesis of micro-pillar shaped Ag₂Se and its thermoelectric potential. *Materials Today Chemistry*, 2024, **39**: 102183.
- [28] LU Y, QIU Y, CAI K, *et al.* Ultrahigh performance PEDOT/Ag₂Se/CuAgSe composite film for wearable thermoelectric power generators. *Materials Today Physics*, 2020, **14**: 100223.
- [29] JIN Q, JIANG S, ZHAO Y, *et al.* Flexible layer-structured Bi₂Te₃ thermoelectric on a carbon nanotube scaffold. *Nature Materials*, 2019, **18**: 62.
- [30] LIU D, ZHAO Y X, YAN Z Q, *et al.* Screen-printed flexible thermoelectric device based on hybrid silver selenide/PVP composite films. *Nanomaterials*, 2021, **11**(8): 2042.
- [31] PALAPORN D, MONGKOLTHANARUK W, FAUNGNAWAKIJ K, *et al.* Flexible thermoelectric paper and its thermoelectric generator from bacterial cellulose/Ag₂Se nanocomposites. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, **5**(3): 3489.
- [32] PARK D, KIM M, KIM J. Conductive PEDOT:PSS-based organic/inorganic flexible thermoelectric films and power generators. *Polymers*, 2021, **13**(2): 210.

补充材料:

粉末热压法制备高性能 n 型 PVDF/Ag₂Se 自支撑柔性复合热电薄膜

徐子硕^{1,2}, 胡悦娟^{1,2}, 胡宇晨^{1,3}, 陈立东^{1,2}, 姚 琴^{1,2}

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 关键陶瓷材料全国重点实验室, 上海 200050; 2. 中国科学院大学 材料科学与光电工程中心, 北京 100049; 3. 上海科技大学 物质科学与技术学院, 上海 201210)

HP-80%复合薄膜的 EDS 结果显示, 薄膜中的银硒原子比(Ag : Se)接近 2 : 1, 表明热压工艺没有改变 Ag₂Se 的元素组成。

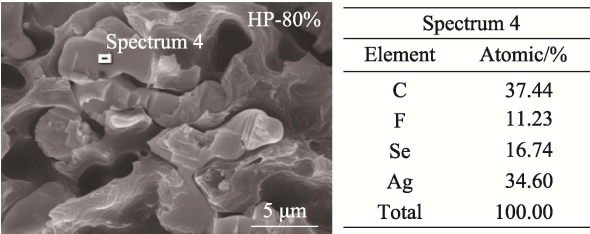


图 S1 HP-80%复合薄膜的 SEM 照片及对应的 EDS 结果
Fig. S1 SEM image and corresponding EDS results of HP-80% composite film

Ag₂Se 和 Se 的 DSC 曲线显示, 在 200 °C 不会发生 Se 元素的挥发, 134 °C 对应的是 Ag₂Se 的相变温度。

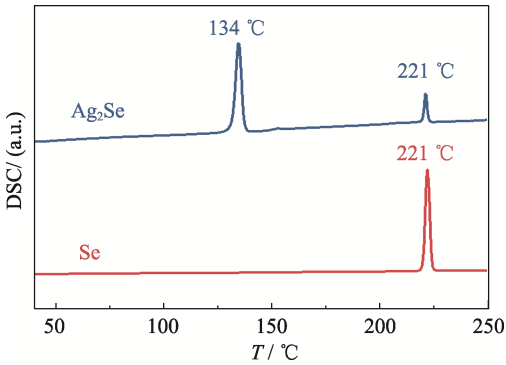


图 S2 Ag₂Se、Se 的 DSC 曲线
Fig. S2 DSC curves of Ag₂Se and Se