研究论文 **DOI:** 10.15541/jim20240156

喷墨打印制备 AgCuTe 热电薄膜

张波涛[1], 孙婷婷[3], 王连军[1], 江 莞[1,2]

(东华大学 1. 材料科学与工程学院, 纤维改性国家重点实验室; 2. 功能材料研究中心; 3. 生物与医学工程学院, 上海 201620)

摘 要: 柔性热电器件可以利用人体与环境之间的微小温差发电, 在可穿戴设备的持续供电领域展现出巨大的潜力, 但较低的热电性能限制了柔性热电器件的广泛应用。本研究报道了一种利用喷墨打印制备高性能柔性热电薄膜的方法。将利用化学转移法制备的 AgCuTe 纳米线分散在乙醇溶剂中, 得到的墨水无明显沉降, 能稳定持续喷射, 将其喷印在聚酰亚胺衬底上得到 p 型热电薄膜。随后利用放电等离子烧结炉进行热处理, 得到了致密的热电薄膜, 并研究了烧结温度对热电性能的影响。结果表明, 在 10 MPa、400 ℃下烧结 15 min 后, 室温下薄膜功率因子为 432 μW·m^{-1}·K^{-2}, 比现有文献报道的喷墨打印 p 型 Bi_2Te_3 薄膜的室温功率因子(153 μW·m^{-1}·K^{-2})提高了 182%。本研究进一步拓宽了喷墨打印在柔性热电器件领域的应用, 同时也为制备新一代高性能柔性热电器件提供了更多可能。

关 键 词: 喷墨打印; 柔性热电薄膜; AgCuTe; 墨水

中图分类号: TQ174 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-324X(2024)12-1325-06

Inkjet Printing Preparation of AgCuTe Thermoelectric Thin Films

ZHANG Botao[1], SUN Tingting[3], WANG Lianjun[1], JIANG Wan[1,2]

(1. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. Institute of Functional Materials, Donghua University, Shanghai 201620, China; 3. College of Biological Science and Medical Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Flexible thermoelectric devices, capable of generating electricity from the slight temperature difference between the human body and the environment, demonstrate significant potential for continuous power supply in wearable devices. However, the poor thermoelectric performance still limits their widespread application. This study reports a method for fabricating high-performance flexible thermoelectric thin films using inkjet printing. AgCuTe nanowires prepared by a chemical transfer method were dispersed in ethanol to form the ink with no significant sedimentation, which could be stably and continuously sprayed to print p-type thermoelectric films on polyimide substrates. Dense thermoelectric films were then obtained through thermal treatment by a spark plasma sintering furnace, and the effect of sintering temperature on thermoelectric properties was studied. The results showed that the film sintered at a pressure of 10 MPa and a temperature of 400 ℃ for 15 min possessed a room temperature power factor of 432 μW·m^{-1}·K^{-2}, which is 182% higher than that of inkjet-printed p-type Bi_2Te_3 films (a

收稿日期: 2024-04-01; **收到修改稿日期:** 2024-05-27; **网络出版日期:** 2024-06-24

基金项目: 国家自然科学基金 (U23A20685); 上海市教委科研创新项目 (2021-01-07-00-03-E00110)
National Natural Science Foundation of China (U23A20685); Innovation Program of Shanghai Municipal Education Commission (2021-01-07-00-03-E00110)

作者简介: 张波涛(1997–), 男, 硕士研究生. E-mail: zbtfsy@163.com
ZHANG Botao (1997–), male, Master candidate. E-mail: zbtfsy@163.com

通信作者: 孙婷婷, 讲师. E-mail: Tingtingsun@dhu.edu.cn; 王连军, 教授. E-mail: wanglj@dhu.edu.cn
SUN Tingting, lecturer. E-mail: Tingtingsun@dhu.edu.cn; WANG Lianjun, professor. E-mail: wanglj@dhu.edu.cn

room temperature power factor of 153 $\mu W \cdot m^{-1} \cdot K^{-2}$) reported in literature. This advancement further expands the application of inkjet printing in the field of flexible thermoelectrics and provides more possibilities for the fabrication of a new generation of high-performance flexible thermoelectric devices.

Key words: inkjet printing; flexible thermoelectric thin film; AgCuTe; ink

可穿戴和移动电子设备等应用的需求推动了对高性能、轻质柔性热电材料的探索。块体热电材料如 Bi_2Te_3[1]、PbTe[2]、Mg_3Sb_2[3]、GeTe[4]等, 虽然在近室温附近拥有较高的性能, 但其本身的刚性, 大大限制了其在可穿戴领域的应用。为实现柔性与高热电性能并存, 目前柔性热电材料的研究主要集中在探索新的材料体系, 结合新的制造技术以及合理的结构设计来提高热电性能。常见的柔性热电材料可分为三种: 一是导电聚合物及其衍生物等有机热电材料, 如聚乙撑二氧噻吩-聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)、聚吡啶(PPy)等[5], 虽然有机热电材料本身具有灵活的柔性, 但导电聚合物通常电性能较差。二是有机/无机复合柔性热电材料, 一般利用导电聚合物作为基体, 将不同维度的无机材料填入其中, 多维度的无机材料会产生能量过滤效应, 在实现较高热电性能的同时, 又使材料具有优异的柔性[6]。但由于有机材料的限制, 器件仅能在室温附近正常工作, 这限制了其在更高温度环境中的广泛应用。三是基于柔性衬底的无机热电薄膜。相比于前两种柔性热电材料, 将无机热电材料沉积到柔性衬底上得到的热电薄膜显示出更优的能量转换效率、服役温度范围和稳定性[7]。

常用的无机热电薄膜制备方法包括印刷[8]、旋涂[9]、真空抽滤[10]和物理/化学气相沉积等[11-12]。由于印刷设备较为便宜, 且可以在常规环境条件下自动完成薄膜及器件制造, 近年来, 印刷热电技术取得了快速发展。常用的印刷技术包括丝网印刷[13]、喷墨打印[14]、气溶胶喷射印刷[15]和墨水直写等[16]。其中喷墨打印是一种非接触式沉积技术, 不需要掩模, 通过按需喷墨便可精准控制材料沉积位置, 实现高度图案化和集成化。目前喷墨打印技术逐渐成为先进微型功能电子器件的前沿技术。在过去的几年里, 喷墨打印已经被用于制备基于 PEDOT[17-18]、石墨烯[19]、$TiS_2(HA)_x$[20]、碳纳米管[21]、Ag_2Te[22]、Bi_2Te_3[23-25]、Ag_2Se[26]等材料的柔性热电器件。近来, 喷墨打印 n 型薄膜取得了较大进展。本团队 Liu 等[27]制备的 n 型 Ag_2Se 薄膜的功率因子达到 1097 $\mu W \cdot m^{-1} \cdot K^{-2}$, 然而目前喷墨打印制备的 p 型热电薄膜性能仍处于较低水平。

“声子液体-电子晶体”(PLEC)热电材料因其固有的低热导率而备受关注[28]。在 PLEC 材料中, $(Cu, Ag)_2X$ (X=S, Se, Te)家族由于其独特的结构性质而成为潜在的高热电性能候选材料[29]。三元化合物 AgCuTe 可看作 Ag_2Te 和 Cu_2Te 的中间相[30], AgCuTe 在室温下具有复杂的六方结构, 包含 Ag_2Te、Cu_2Te 等多种相结构[31]。随着温度升高, AgCuTe 在 380~510 K 之间经历了从六方到面心立方的相变。阴离子形成刚性亚晶格框架, 提供电子传输通道; 而阴离子和阳离子之间的弱化学键可以软化声子, 导致声子散射增强。随着温度升高, 阳离子可以在亚晶格框架内自由移动, 表现出超离子导体的特性, 进一步缩短声子的平均自由程, 截断某些声子的振动, 因此 AgCuTe 的晶格热导率明显较低[32]。在块体热电材料中提高 AgCuTe 低温热电性能的研究主要集中在优化阴离子框架上。例如, 在 Te 位点掺杂 Se、S、I 或 In[33-37], 可以改变阴离子和阳离子之间的化学键, 对阻止立方相向六方相转变有积极的作用。除了通过元素掺杂调节相变外, 诸如复合[38-39]、多层纳米结构化或缺陷工程等策略也可以有效改善热电性能[40-41]。但目前, 对于 AgCuTe 基热电材料在柔性方面的应用尚未报道。

因此, 本研究以 AgCuTe 基热电材料作为研究对象, 采用喷墨打印技术进行制备, 并优化墨水配方、打印参数和烧结工艺等条件, 以期得到高性能的 AgCuTe 基热电薄膜。

1 实验方法

1.1 实验试剂

硝酸银(分析纯)、醋酸铜(98%)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP, K30)和无水乙醇(化学纯)购于国药集团化学试剂有限公司; 二氧化碲(99.9%)购于阿拉丁生化科技股份有限公司; 乙二醇(分析纯)购于上海麦克林生化科技有限公司; 去离子水(DI-water)为自制(18.3 MΩ·cm)。

1.2 实验仪器

采用喷墨打印机(DMP-2850, FUJIFILM, 美国)沉积薄膜; 采用放电等离子烧结炉(Dr Sinter-SPS 725, 富士电波工业, 日本)对样品进行热处理; 采用

X 射线衍射仪(XRD, DX-2700B, 浩元仪器, 中国)确定样品的物相; 采用场发射扫描电子显微镜(SEM, TESCAN MAIA 3, 捷克)表征样品的微观形貌; 采用电热性能测量装置(ZEM-3, Ulvac-riko 公司, 日本)测试样品的塞贝克系数和电导率。

1.3　AgCuTe 纳米线合成与墨水的配制

首先将 1.5 mmol 二氧化碲、0.5 g PVP、0.8416 g KOH 以及 15 mL 乙二醇混合后, 加热至 120 ℃, 得到透明的黄褐色溶液。快速注入 1 mL 水合肼(98%), 溶液立即变黑, 在 120 ℃保温 1 h, 使 Te 前驱体完全转化为 Te 纳米线。随后将离心收集的 Te 纳米线分散在 40 mL 乙二醇中备用。将 1.5 mmol $AgNO_3$ 溶解在 10 mL 乙二醇中, 与 Te 分散液混合, 溶液由深蓝色转化为黑色, 室温搅拌 2 h 后得到 AgTe 纳米线。最后将离心收集的 AgTe 纳米线重新分散在 40 mL 去离子水中备用。将 1.5 mmol 醋酸铜溶解在 39 mL 去离子水中, 与 AgTe 纳米线分散液混合均匀。加入 1 mL 水合肼, 将溶液密封后装于反应釜, 在 100 ℃烘箱中反应 12 h。反应结束后, 用乙醇和去离子水交替洗涤固体三次, 离心后得到 1.5 mmol AgCuTe 纳米线。将所得纳米线分散在乙醇溶剂中, 超声后得到 AgCuTe 纳米线墨水。

1.4　AgCuTe 墨水的打印与后处理

抽取 1.5 mL AgCuTe 纳米线墨水, 使用注射器将墨水注入墨盒中, 喷嘴直径为 21 μm, 打印图案为 4 mm×11 mm 的长方形。设置喷嘴电压为 12 V, 打印墨滴间距为 20 μm, 打印层数为 60 层, 每层间隔 40 s, 打印衬底温度为 40 ℃, 以加快墨水中溶剂挥发, 提升打印效率。打印衬底选用耐高温的聚酰亚胺, 使用前用等离子清洗机刻蚀 30 s, 增加样品与薄膜的结合力。打印结束后将薄膜置于 ϕ20 mm 的石墨模具中, 在 Ar 环境下进行放电等离子烧结, 设置压力 10 MPa, 以 100 ℃/min 的速率升温至 400 ℃, 并保温 15 min。

2　结果与讨论

2.1　AgCuTe 粉体物相与形貌表征

以 Te 纳米线为模板, 利用化学转移法得到 AgCuTe 纳米线。游离的 Ag 离子被 Te 纳米线模板表面的 PVP 吸附后, 还原成 Ag 原子, 进而与 Te 原子反应生成 AgTe 纳米线, 再利用水热反应还原 Cu 离子形成 AgCuTe 纳米线。其粉体物相如图 1 所示。样品的物相主要为 Ag_2Te、Cu_2Te, 其中少数衍射峰与三相的 $Ag_{0.96}Cu_{0.8}Te$ 对应, 说明该粉体中主要包

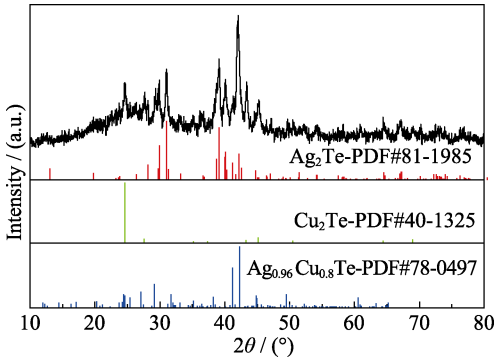

图 1　AgCuTe 粉体的 XRD 图谱

Fig. 1　XRD pattern of AgCuTe powders

含 Ag_2Te、Cu_2Te, 而 $Ag_{0.96}Cu_{0.8}Te$ 仅作为次要相存在。这是因为在室温下 AgCuTe 不稳定, 通常以 Ag_2Te 和 Cu_2Te 的混合相形式存在[37]。

图 2(a, b)为 AgCuTe 粉体的 SEM 照片, 从图中可知, 合成的纳米线形貌单一, 尺寸均匀, 平均直径约 30 nm, 长度约 1.5 μm, 且无明显团聚。通过能量色散谱仪(EDS)测得 AgCuTe 纳米线的三种元素分布如图 2(c~e)所示, 单根纳米线上 Ag、Cu 和 Te 三种元素分布均匀, 且 Ag : Cu : Te 比值(33 : 33 : 34)与 AgCuTe 化学计量组成非常接近, 这再次证明了所得产物为 AgCuTe 纳米线。

2.2　分散剂对墨水稳定性的影响

稳定的墨水是持续快速打印的关键。为筛选合适的分散剂, 将所制备的 AgCuTe 纳米线分别分散在去离子水和乙醇溶剂中, 制备成质量浓度为 5 $mg \cdot mL^{-1}$ 的墨水。如图 3(a)所示, AgCuTe 纳米线在去离子水中静置 12 h 后出现明显沉降, 而在乙醇中静置 24 h 依然分散稳定。这是因为 AgCuTe 纳米线表面被一层有机配体所包覆(图 3(b)), 有机配体来源于合成 Te 纳米线时加入的 PVP。一方面乙醇

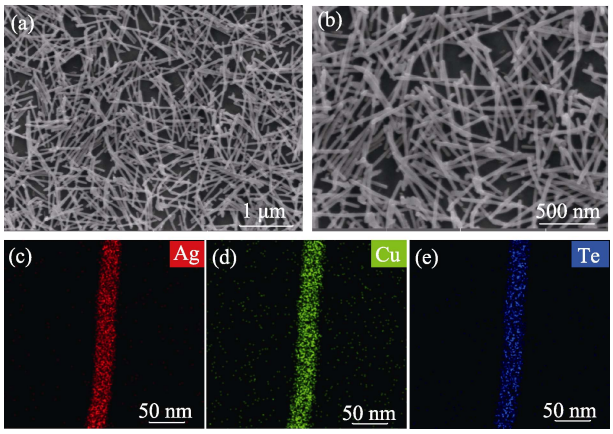

图 2　(a, b) AgCuTe 粉体的 SEM 照片和(c~e) AgCuTe 纳米线的 EDS 元素分布图

Fig. 2　(a, b) SEM images of AgCuTe powders and (c-e) elemental mappings of AgCuTe nanowire

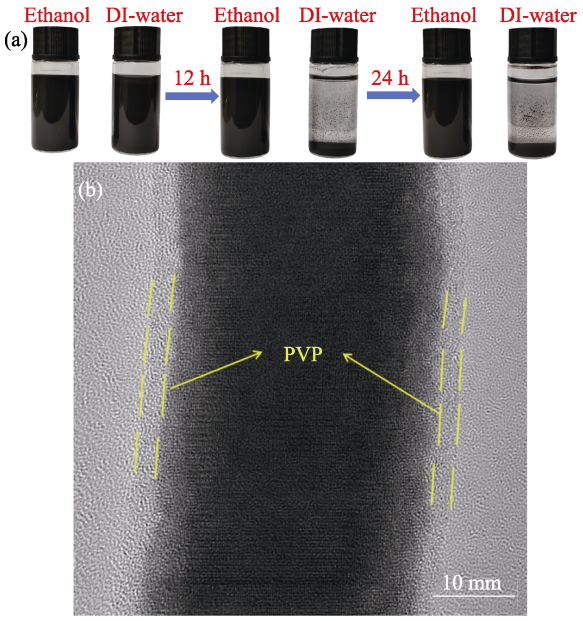

图 3 (a) AgCuTe 粉体在去离子水和乙醇中的分散性和稳定性; (b) AgCuTe 纳米线的 TEM 照片

Fig. 3 (a) Dispersibility and stability of AgCuTe powders in deionized water and ethanol, and (b) TEM image of AgCuTe nanowire

对该表面活性剂的溶解度较大, 另一方面 PVP 提供的空间位阻效应避免了纳米线团聚, 进一步提高了体系的稳定性。因此, 在随后的研究中采用乙醇作为墨水分散剂。

2.3 墨滴状态优化

墨水能否稳定喷射是成膜质量好坏的关键。稳定喷射要求每次电脉冲喷射出的单个液滴不会产生卫星液滴。卫星液滴是除主液滴外, 墨水在喷嘴内线束断裂过程中产生的小液滴。喷射不稳定会导致材料沉积到非目标区域, 影响成膜质量。通过调节喷射波形和喷嘴电压可以控制墨滴状态。在去离子水波形下, 喷嘴电压较小时, 墨滴无法喷出; 喷嘴电压较大时, 墨滴喷出后会形成较长拖尾, 在墨滴飞行过程中, 后方墨柱不能与前方墨滴融为一体, 从而形成卫星液滴。经过调节, 当喷嘴电压为 21 V 时, AgCuTe 墨滴能够顺利喷出且无卫星液滴产生。在喷墨打印中常用奥内佐格数 Oh 的倒数 Z 来表征墨水的喷射稳定性[42]。

$$Z=\frac{1}{Oh}=\frac{\sqrt{\gamma\rho d}}{\eta} \quad (1)$$

其中, Z 是关于油墨黏度(η, mPa·s)、表面张力(γ, mN·m^{-1})、密度(ρ, g·cm^{-3})以及墨盒喷嘴直径(d, μm)的函数。Z=1~14 表示喷射稳定, Z<1 表示不会喷射, Z>14 表示容易产生卫星液滴。AgCuTe 墨水的黏度为 1.76 mPa·s, 表面张力为 22.66 mN·m^{-1}, 密度为 0.7982 g·cm^{-3}, 对应的 Z 为 11.07, 处于可稳定喷射范围。图 4 中, AgCuTe 墨水打印的 16 个喷嘴均能稳定喷射, 未出现卫星液滴。

2.4 墨滴间距优化

墨滴间距同样会影响薄膜的质量。间距过大, 墨滴之间不连续, 无法形成完整的薄膜; 间距过小, 墨滴之间发生堆积, 导致液滴溢出, 影响打印的精度。本研究在聚酰亚胺衬底上分别制备了 5、10、20、30 和 40 μm 间距的薄膜。如图 5(a~e)所示, 当间距为 5 和 10 μm 时, 墨滴之间相互重叠, 导致宏观显示的实际尺寸远远大于设计尺寸, 严重影响了打印的分辨率; 当间距为 20 μm 时, 墨滴之间相互连接, 打印轨迹清晰; 而当间距增大至 30 和 40 μm 时, 墨滴逐渐相互分离, 未能形成连续薄膜。理论上, 在打印衬底温度一定的情况下, 打印的墨滴间距应为墨滴直径的 0.5~0.8 倍[43]。由图 5(f)可知, 本研究的 AgCuTe 纳米线墨滴直径为 42 μm, 理论打印的墨滴间距应为 20~35 μm。上述结果与理论结果一致。因此, 为减少薄膜缺陷, 增大薄膜致密度, 本研究选用 20 μm 的墨滴间距制备薄膜。

2.5 喷墨打印 AgCuTe 薄膜的性能优化

在喷墨打印制备 AgCuTe 薄膜的基础上, 进一步利用放电等离子烧结设备对打印薄膜进行热处理, 研究不同烧结温度对薄膜性能的影响。如图 6 所示, 烧结后薄膜的主要衍射峰与粉体一致, 随着烧结温

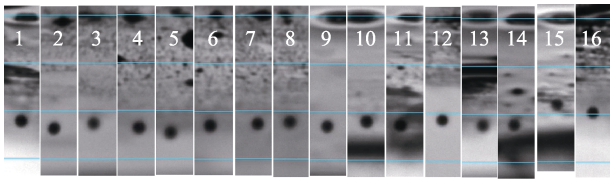

图 4 1~16 喷嘴喷出的墨滴形态

Fig. 4 Droplet morphologies from nozzles 1–16

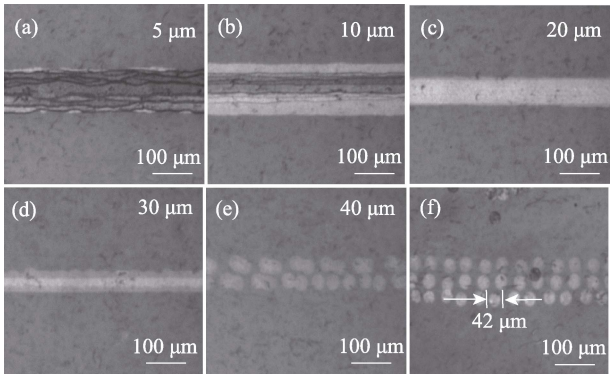

图 5 不同墨滴间距条件下打印的薄膜显微照片

Fig. 5 Micrographs of films printed at different droplet spacings

(a) 5 μm; (b) 10 μm; (c) 20 μm; (d) 30 μm; (e) 40 μm; (f) Size of a single droplet

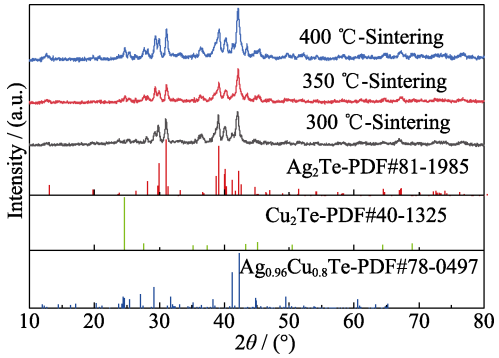

图 6　不同温度烧结后薄膜的 XRD 图谱

Fig. 6　XRD patterns of films sintered at different temperatures

度升高, 峰形逐渐尖锐, 衍射峰强度逐渐增强, 这表明薄膜结晶度增加。烧结后薄膜的表面和断面微观形貌如图 7 所示。300 ℃烧结后, 纳米线形貌并未出现明显变化, 随着烧结温度升高, 纳米线逐渐熔化, 彼此连接在一起形成网状结构, 在薄膜表面还能看到一些孔隙。随着烧结温度提高到 400 ℃, 颗粒逐渐长大, 薄膜逐渐致密, 孔隙逐渐消失。考虑聚酰亚胺衬底的温度耐受性, 不再进一步提升烧结温度。

表 1 为不同温度烧结薄膜的塞贝克系数(S)、电导率(σ)和室温功率因子(PF)。由表 1 可知, 所有样品的塞贝克系数均为正值, 这表明所有薄膜均为 p 型半导体。随着烧结温度升高, 薄膜的电导率逐渐增加, 这归因于薄膜的致密化。最终, 400 ℃烧结薄膜的室温功率因子可达 432 μW·m^{-1}·K^{-2}。表 2 是本工作与已报道[17-19, 23, 25]的喷墨打印 p 型热电材料的性能, 本研究制备的 AgCuTe 薄膜的室温功率因子比 p 型 Bi_2Te_3 薄膜[25]提高了 182%。

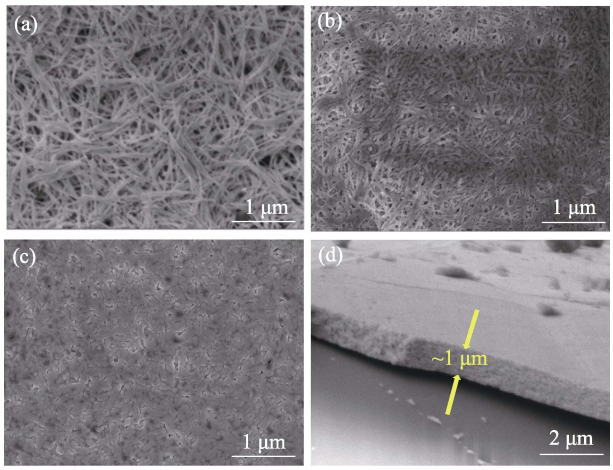

图 7　(a) 300, (b) 350 和(c) 400 ℃烧结后薄膜的表面 SEM 照片和(d) 400 ℃烧结后薄膜的断面 SEM 照片

Fig. 7　Surface SEM images of films sintered at (a) 300, (b) 350 and (c) 400 ℃, and (d) cross-sectional SEM image of film sintered at 400 ℃

表 1　不同温度烧结后薄膜的热电性能

Table 1　Thermoelectric properties of films sintered at different temperatures

Sintering temperature/℃	σ/(S·cm^{-1})	S/(μV·K^{-1})	PF/(μW·m^{-1}·K^{-2})
300	80	108	93
350	168	126	266
400	227	138	432

表 2　本工作与已报道的喷墨打印 p 型热电材料的性能

Table 2　Performance of inkjet printed p-type thermoelectric materials in this work and reported literatures

Material	σ/ (S·cm^{-1})	S/ (μV·K^{-1})	PF/ (μW·m^{-1}·K^{-2})	Ref.
PEDOT	267	21.5	12.3	[17]
PEDOT	300	10	3	[18]
Graphene	41	12	18.7	[19]
$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$	135	21	61	[23]
$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$	338	67.3	153	[25]
AgCuTe	227	138	432	This work

3　结论

本研究以 Te 纳米线为模板, 通过化学转移法合成了长度约 1.5 μm, 直径约 30 nm 的 AgCuTe 纳米线。得益于纳米线表面的有机配体, 将 AgCuTe 粉体分散在无水乙醇中后, 经过简单的超声得到了分散均匀、稳定的墨水。调节喷嘴参数后, 墨水能够顺利喷射且无卫星液滴。调整墨滴打印间距为 20 μm, 墨滴之间相互连接, 打印轨迹清晰, 有利于提升薄膜质量。进一步研究烧结温度对薄膜性能的影响, 在压力为 10 MPa, 烧结温度为 400 ℃时得到的薄膜室温功率因子达到 432 μW·m^{-1}·K^{-2}。本研究为喷墨打印制备高性能、高集成度的柔性热电器件拓宽了思路。

参考文献:

[1] PEI J, CAI B, ZHUANG H L, *et al*. Bi_2Te_3-based applied thermoelectric materials: research advances and new challenges. *National Science Review*, 2020, **7(12):** 1856.

[2] JIA B, HUANG Y, WANG Y, *et al.* Realizing high thermoelectric performance in non-nanostructured n-type PbTe. *Energy & Environmental Science*, 2022, **15(5):** 1920.

[3] HU Z, FU Y, JIANG M, *et al*. Thermal stability of Nb/Mg_3SbBi interface. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, **38(8):** 931.

[4] HONG M, ZOU J, CHEN Z, *et al*. Thermoelectric GeTe with diverse degrees of freedom having secured superhigh performance. *Advanced Materials*, 2019, **31(14):** 1807071.

[5] XU S, SHI X L, DARGUSCH M, *et al*. Conducting polymer-based flexible thermoelectric materials and devices: from mechanisms to applications. *Progress in Materials Science*, 2021, **121:** 100840.
[6] JIN H, LI J, IOCOZZIA J, *et al*. Hybride organisch- anorganische thermoelektrische materialien und baueinheiten. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, **131(43):** 15348.
[7] ZHANG L, SHI X L, YANG Y L, *et al.* Flexible thermoelectric materials and devices: from materials to applications. *Materials Today*, 2021, **46:** 62.
[8] BURTON M, HOWELLS G, ATOYO J, *et al.* Printed thermoelectrics. *Advanced Materials*, 2022, **34(18):** 2108183.
[9] LIN Z, HOLLAR C, KANG J S, *et al.* A solution processable high-performance thermoelectric copper selenide thin film. *Advanced Materials,* 2017, **29(21):** 1606662.
[10] XU Y, WU B, HOU C, *et al.* High thermoelectric performance in $Ti_3C_2T_x$ MXene/Sb_2Te_3 composite film for highly flexible thermoelectric devices. *Global Challenges*, 2024, **8(2):** 2300032.
[11] NEWBROOK D W, RICHARDS S P, GREENACRE V K, *et al*. Selective chemical vapor deposition approach for Sb_2Te_3 thin film micro-thermoelectric generators. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, **3(6):** 5840.
[12] ZHENG Z H, SHI X L, AO D W, *et al*. Harvesting waste heat with flexible Bi_2Te_3 thermoelectric thin film. *Nature Sustainability*, 2022, **6(2):** 180.
[13] SHI J, WU X, GENG X, *et al*. Anisotropy engineering in solution-derived nanostructured Bi_2Te_3 thin films for high-performance flexible thermoelectric devices. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **458:** 141450.
[14] LIU Y, ZHU H, XING L, *et al*. Recent advances in inkjet-printing technologies for flexible/wearable electronics. *Nanoscale*, 2023, **15(13):** 6025.
[15] ZENG M, DU Y, JIANG Q, *et al*. High-throughput printing of combinatorial materials from aerosols. *Nature*, 2023, **617(7960):** 292.
[16] ZHANG D, LIM X J G, LI X, *et al*. 3D-Printed porous thermoelectrics for *in situ* energy harvesting. *ACS Energy Letters*, 2023, **8(1):** 332.
[17] BERETTA D, BARKER A J, MAQUEIRA-ALBO I, *et al*. Thermoelectric properties of highly conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate printed thin films. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9(21):** 18151.
[18] JING J, CHOPPLET L, BATTAGLINI N, *et al*. The role of substrates and electrodes in inkjet-printed PEDOT: PSS thermoelectric generators. *Journal of Materials Chemistry C*, 2024, **12(17):** 6185.
[19] JUNTUNEN T, JUSSILA H, RUOHO M, *et al*. Inkjet printed large-area flexible few-layer graphene thermoelectrics. *Advanced Functional Materials*, 2018, **28(22):** 1800480.
[20] FERHAT S, DOMAIN C, VIDAL J, *et al***.** Flexible thermoelectric device based on $TiS_2(HA)_x$ n-type nanocomposite printed on paper. *Organic Electronics*, 2019, **68:** 256.
[21] HORIKE S, FUKUSHIMA T, SAITO T, *et al*. Highly stable n-type thermoelectric materials fabricated *via* electron doping into inkjet-printed carbon nanotubes using oxygen-abundant simple polymers. *Molecular Systems Design & Engineering*, 2017, **2(5):** 616.
[22] DU J, ZHANG B, JIANG M, *et al.* Inkjet printing flexible thermoelectric devices using metal chalcogenide nanowires. *Advanced Functional Materials*, 2023, **33(26):** 2213564.
[23] LU Z, LAYANI M, ZHAO X, *et al.* Fabrication of flexible thermoelectric thin film devices by inkjet printing. *Small*, 2014, **10(17):** 3551.
[24] CHEN B, DAS S R, ZHENG W, *et al.* Inkjet printing of single-crystalline Bi_2Te_3 thermoelectric nanowire networks. *Advanced Electronic Materials*, 2017, **3(4):** 1600524.
[25] CHEN B, KRUSE M, XU B, *et al.* Flexible thermoelectric generators with inkjet-printed bismuth telluride nanowires and liquid metal contacts. *Nanoscale*, 2019, **11(12):** 5222.
[26] ZHANG K, ZHENG Q, WANG L, *et al.* Preparation and characterization of Ag_2Se-based ink used for inkjet printing. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37(10):** 1109.
[27] LIU Y, ZHANG Q, HUANG A, *et al.* Fully inkjet-printed Ag_2Se flexible thermoelectric devices for sustainable power generation. *Nature Communications*, 2024, **15(1):** 2141.
[28] WANG S, JIANG M, WANG L, *et al.* n-Type Pb-free $AgBiSe_2$ based thermoelectric materials with stable cubic phase structure. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, **38(7):** 807.
[29] LI L, ZHAI W, WANG C, *et al.* Maximizing phonon scattering efficiency by Cu_2Se alloying in AgCuTe thermoelectric materials. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, **10(12):** 6701.
[30] WEI T, QIU P, ZHAO K, *et al.* Ag_2Q-Based (Q = S, Se, Te) silver chalcogenide thermoelectric materials. *Advanced Materials*, 2023, **35(1):** 2110236.
[31] WU R, LI Z, LI Y, *et al.* Synergistic optimization of thermoelectric performance in p-type Ag_2Te through Cu substitution. *Journal of Materiomics*, 2019, **5(3):** 489.
[32] LIU W, YANG L, CHEN Z, *et al.* Promising and eco-friendly Cu_2X-based thermoelectric materials: progress and applications. *Advanced Materials*, 2020, **32(8):** 1905703.
[33] DENG S, JIANG X, CHEN L, *et al.* Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric performance in $AgCuTe_{1-x}Se_x$ through isoelectronic substitution. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13(1):** 868.
[34] JIANG J, ZHU H, NIU Y, *et al.* Achieving high room-temperature thermoelectric performance in cubic AgCuTe. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, **8(9):** 4790.
[35] NIU Y, LI S, MAO J, *et al.* Suppressed phase transition and enhanced thermoelectric performance in iodine-doped AgCuTe. *Nano Energy*, 2020, **77:** 105297.
[36] YANG Q, YANG S, QIU P, *et al.* Flexible thermoelectrics based on ductile semiconductors. *Science*, 2022, **377(6608):** 854.
[37] LI J, LYU J, YANG W, *et al.* The remarkable role of indium in synergistically optimizing carrier concentration and phase distribution of AgCuTe-based materials. *Small*, 2024, **20(28):** 2311340.
[38] LYU J, LI J, YANG W, *et al.* Enhancing thermoelectric performance in GeTe through Ge enrichment regulation and AgCuTe alloying. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **485:** 149695.
[39] MA Z, XU T, LI W, *et al.* High thermoelectric performance SnTe with a segregated and percolated structure. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14(7):** 9192.
[40] ROYCHOWDHURY S, JANA M K, PAN J, *et al.* Soft phonon modes leading to ultralow thermal conductivity and high thermoelectric performance in AgCuTe. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, **57(15):** 4043.
[41] LUAN X, LI J, WU S, *et al.* A nanoscale perspective of the coexistence of multidimensional defects in the AgCuTe system. *Nano Energy*, 2024, **124:** 109505.
[42] ZENG M, ZAVANELLI D, CHEN J, *et al.* Printing thermoelectric inks toward next-generation energy and thermal devices. *Chemical Society Reviews*, 2022, **51(2):** 485.
[43] HU G, ALBROW-OWEN T, JIN X, *et al.* Black phosphorus ink formulation for inkjet printing of optoelectronics and photonics. *Nature Communications*, 2017, **8(1):** 278.