

激光与光电子学进展

微纳热电纤维的研究进展

孙敏^{1*}, 路旭^{1†}, 袁刚¹, 曹津维², 卢荣泰², 唐国武³, 陈东丹², 钱奇^{2**}¹西安交通大学电子陶瓷与器件教育部重点实验室, 陕西 西安 710043;²华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室, 广东 广州 510640;³广东工业大学物理与光电工程学院, 广东 广州 510006

摘要 微纳热电纤维兼具块体热电材料的优异性能和柔性纤维的结构特点,其在能量转换、热电制冷、温度传感、热管理、热成像等领域具有广阔的应用前景,已成为柔性热电转换领域的研究热点之一。介绍微纳热电纤维的概念和特点;总结微纳热电纤维的化学沉积和物理热拉等制备方法,对比和阐述不同种类的微纳热电纤维的重要性能和应用,对微纳热电纤维的未来发展方向进行分析和展望。

关键词 微纳热电纤维; 柔性热电材料; 化学沉积法; 物理热拉法

中图分类号 O436

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP231225

Research Progress of Micro-Nano Thermoelectric Fibers

Sun Min^{1**}, Lu Xu^{1†}, Yuan Gang¹, Cao Jinwei², Lu Rongtai², Tang Guowu³,
Chen Dongdan², Qian Qi^{2**}¹Electronic Materials Research Laboratory, Key Laboratory of the Ministry of Education, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710043, Shaanxi, China;²State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou, 510640, Guangdong, China;³School of Physics and Optoelectronic Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, Guangdong, China

Abstract With both the properties of bulk thermoelectric material and advantages of flexible fiber structure, thermoelectric fibers are widely applied in energy conversion, thermoelectric cooling, temperature sensing, thermal management, and thermal imaging, and have become a research hotspot in the field of flexible thermoelectric technology. In this review, the concept and characteristics of inorganic micro-nano thermoelectric fibers are firstly introduced. Secondly the chemical and physical fabrication methods for these fibers are outlined. Then, the important properties and applications of micro-nano thermoelectric fibers are compared. Finally, the current research status of micro-nano thermoelectric fibers is summarized and the future development direction is prospected.

Key words micro-nano thermoelectric fiber; flexible thermoelectric material; chemical deposition method; physical thermal drawing method

1 引言

热电材料是能够将热能和电能相互转换的一类功能材料,通过 Seebeck 效应和 Peltier 效应,热电材料能够实现热能和电能的相互转换,被广泛应用于温差电池供电、微系统芯片控温制冷等领域。热电材料制备

的功能器件是无移动部件的全固态器件,具有体积小、质量轻、无噪声、无污染、寿命长等优点。热电材料的性能主要受 3 个关键参数影响: Seebeck 系数 S 、电导率 σ 、热导率 κ 。通常情况下,采用热电优值 ($f_{ZT} = (S^2\sigma T)/\kappa$, T 为绝对温度) 来评价热电材料的应用效率。显然,要获得高性能的热电材料,必须设法提高代表材料电

收稿日期: 2023-05-04; 修回日期: 2023-06-07; 录用日期: 2023-06-12; 网络首发日期: 2023-06-22

基金项目: 国家自然科学基金(52002131)

通信作者: *jxsunmin@xjtu.edu.cn; **qianqi@scut.edu.cn

† 共同第一作者

运输性能的功率因子($f_{\text{PF}}=S^2\sigma$),并降低代表材料热输运性能的热导率 κ 。合金半导体^[1-3]、陶瓷^[4-6]、导电聚合物^[7-9]等是受到广泛研究的热电材料。此外,为了提高热电材料的性能及其热电器件的效率,各种新型热电复合材料,如复合块体^[10-12]、复合薄膜^[13-15]和复合纤维^[16-18]等,已成为当今热电材料研究的热点。在热电复合材料中,不同组分之间的表面/界面在电子和声子传输中起着特殊作用^[19-20],通过能带、缺陷、纳米化、界面工程等,可以优化提升高性能热电材料所要求的电输运性能和热输运性能^[21]。

柔性热电材料是当今柔性电子材料中的一个重要门类,柔性热电技术的研究一般直接使用具有良好柔塑性的有机热电材料,或将脆性的无机热电材料集成于柔性基板,具有良好柔性的硫族化合物薄膜等也受到广泛研究。此外,微纳热电纤维兼具块体热电材料性能优势和柔性纤维的结构特点,且由于其纳米尺寸、能量过滤和量子限域等效应而增强了热电转换性能,成为柔性热电技术领域的研究热点之一^[22]。微纳热电纤维可用于透气电子皮肤^[23]、可拉伸的传感器^[24]和能量收集装置等^[25-26],如由光-热-电微纳纤维制成的有机纺织太阳能电池板^[27]、应用于可穿戴技术的可机洗微纳纤维复合纱线^[28]、用于编织的无机微纳热电纤维等^[29-30]。

本综述首先重点介绍化学方法(沉积、刻蚀)和物理方法(纺丝、热拉),以及电化学氧化、退火热处理等制备各种典型微纳热电纤维的技术;然后,对典型碳基、硅基、氧化物和硫族化合物等微纳纤维的热电性能和应用进行比较和总结;最后,提出增高微纳纤维导电性和降低其导热性的策略,展望微纳热电纤维未来的发展方向。

2 微纳热电纤维制备方法

2.1 化学沉积

微纳热电纤维的化学沉积法是自下而上的制备

方法,主要可分为气相沉积(CVD)、液相沉积(LPD)和电化学沉积等。

CVD法用于生长单晶纳米纤维,始于1964年^[31],是利用一种或几种气相的化合物或单质在衬底表面上进行化学反应生成纤维的方法。CVD法可以生产出高质量的单晶纳米纤维,已报道的包括Si^[32]、Si/Ge^[33]、GaN^[34]、ZnO^[35]、TiO₂^[36]等。在CVD法中,因气-液-固(VLS)技术的机制简单,被广泛应用于合成单晶纳米纤维。如图1(a)所示^[37],合成过程中首先在基底上沉积金属催化剂,金属催化剂在高温下吸附蒸汽组分,转化为合金液滴,一旦合金液滴过饱和,通过蒸汽成分的沉淀,一维结晶纳米纤维开始在液-固界面生长,直到蒸汽耗尽。VLS技术中涉及到气相、液相和固相,从各相的作用来看,气相携带形成纳米纤维结构的组分,液相合金液滴为催化剂,固相则为合成的纳米纤维。在VLS技术中,通常使用胶体定向播种,从而可以精确控制纳米纤维的直径、生长密度和空间分布。2003年,Li等^[32]利用VLS技术生长了硅纳米纤维(SiNWs),首次在实验上实现了与单根SiNWs热导率相关的经典尺寸效应研究,SiNWs的热导率相较于硅块体可下降两个数量级,而电导率变化不明显,大幅提高了热电性能,但制备硅基热电器件仍有定向兼容方面的困难。2012年,Davila等^[38]展示了一种热电发电机模型,成功在Si基底上集成了定向生长的SiNWs,并达到兼容的效果。如图1(b)~图1(d)所示,SiNWs的平均直径为100 nm,平均长度为10 μm ,温度差为300 K时,其温差发电的功率密度为1.44 mW/cm²。上述两个团队的后续研究表明,SiNWs阵列和粗糙表面增强热电性能的SiNWs在室温下的 f_{ZT} 在0.1~0.6之间^[39-40],有望用于可规模化制备和易加工的硅基热电器件。

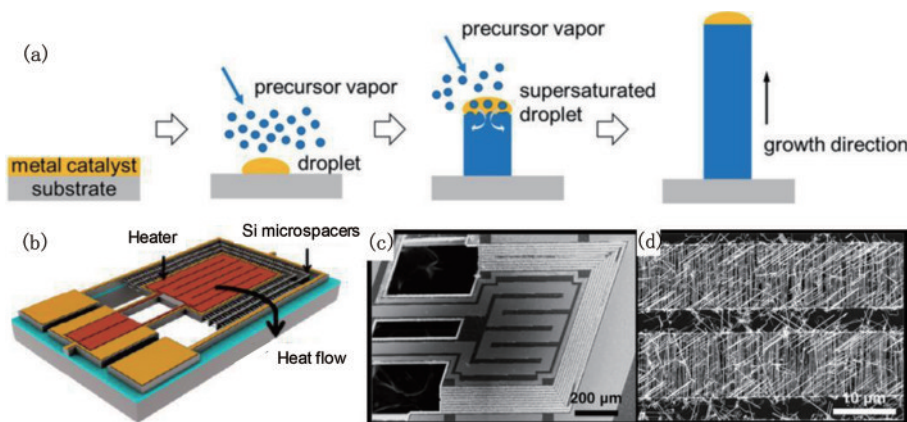


图1 化学沉积法制备SiNWs。(a) CVD-VLS法制备纳米纤维的合成示意图^[37];(b) SiNWs热电发生器示意图;(c)集成9个10 μm 长纳米纤维阵列的加热器和硅微片设备的扫描电子显微镜(SEM)图;(d)硅微片连接的SiNWs阵列^[38]

Fig. 1 SiNWs fabricated by chemical deposition. (a) Schematic of the synthesis of nanowire arrays by the CVD-VLS method^[37]; (b) schematic of the SiNWs thermoelectric generator; (c) SEM image of a device with an integrated heater and silicon microspacers linking nine 10 μm -long nanofiber arrays; (d) SiNWs arrays connected through Si microspacers^[38]

液相沉积(LPD)法在1988年由Nagayama^[41]首次提出用于制备TiO₂薄膜,LPD技术的特色在于将基片浸入适当的反应液中,可在基片上通过化学反应沉积出均匀致密的薄膜,LPD也适用于短纳米纤维的制备。首先,在光滑的衬底(硅片、氧化铟锡(ITO)镀膜玻璃和氧化铝衬底等)上沉积纳米籽晶,纤维是以纳米籽晶为起始点在化学溶液中生长。如图2(a)~图2(d)所示,Sultana等^[42]通过LPD制备了ZnO短纳米纤维和CuO薄膜(TF)的异质结。纳米纤维制作步骤大致为:首先,用质量分数为20%的氢氟酸清洗硅晶圆,去除表面氧化层。然后,在搅拌和加热下,将清洗干净的硅晶片垂直浸入0.1 mol/L的二水合氯化铜溶液,当温度达到60℃时,滴入氨水(NH₃·H₂O)以生

成络合物NH₄⁺和OH⁻,溶液的pH值达到10,再在搅拌下将溶液加热到85℃,络合物与CuCl₂·2H₂O反应生成Cu(OH)₂和NH₄Cl。随着浴温和反应时间的增加,中间产物Cu(OH)₂因脱水而转变为固相CuO^[43],再在氮气流中清洗和干燥沉积在硅晶片上的CuO膜。随后,再次采用LPD技术,在CuO上沉积ZnO纳米纤维。图2(a)为ZnO纳米纤维的俯视图,显示了ZnO纳米纤维的六角形面。图2(b)为ZnO纳米纤维被ITO涂层覆盖,图2(b)中的圆圈内为ZnO短纳米纤维顶部的ITO层。图2(c)为ZnO/CuO异质结的截面图,场发射扫描电子显微镜(FESEM)图像显示了3个不同的层,包括硅片衬底、CuO薄膜和ZnO纳米纤维。图2(d)为p-CuO TF/n-ZnO NW结构示意图。

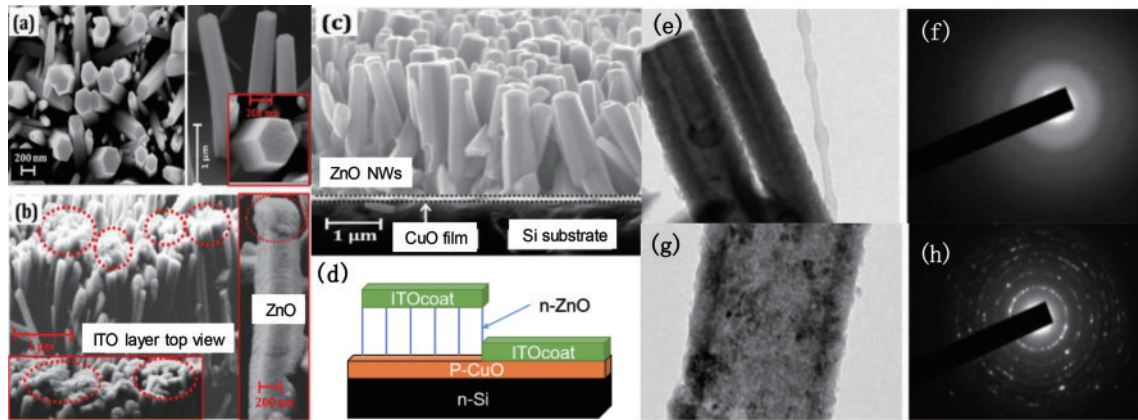


图2 化学沉积法制备ZnO纳米纤维。(a) ZnO纳米纤维的俯视图;(b) ITO包覆ZnO纳米纤维的俯视图;(c) ZnO/CuO异质结的截面;(d) p-CuO TF/n-ZnO NW异质结示意图;(e) TiO₂纳米纤维的透射电子显微镜(TEM)图;(f) TiO₂纳米纤维的电子衍射(SAD)图;(g) TiO₂-CoO核壳纳米纤维的TEM图;(h) TiO₂-CoO核壳纳米纤维的SAD图^[42]

Fig. 2 ZnO nanofibers fabricated by chemical deposition. (a) Top-view of ZnO nanofiber; (b) top-view of ZnO nanofiber coated with ITO; (c) cross-section of the ZnO/CuO heterojunction; (d) schematic diagram of p-CuO TF/n-ZnO NW heterojunction; (e) TEM image of TiO₂ nanofibers; (f) SAD image of TiO₂ nanofibers; (g) TEM image of TiO₂-CoO nanofibers; (h) SAD image of TiO₂-CoO nanofibers^[42]

在液相沉积中,还可以使用阳极氧化铝(AAO)多孔模板制备核壳结构的纳米纤维或纳米管。Su等^[44]利用AAO纳米多孔模板沉积TiO₂-CoO核壳结构纳米纤维,并对其热电性能进行表征。如图2(e)所示,首先在AAO模板的纳米孔中制备了TiO₂空心纳米纤维。AAO的初始孔径约为20 nm,在TiO₂沉积到AAO内壁之前,模板的顶部和底部都覆盖了自组装的单层膜,以避免TiO₂在AAO的顶部和底部表面沉积。如果沉积的时间足够长,TiO₂便可以完全填充纳米孔,空心纳米纤维就会变成固体纳米纤维。图2(g)的选区SAD实验结果表明,沉积的TiO₂纳米纤维为无定形结构,在550℃退火2 h后,可将TiO₂从无定形转变为晶体结构^[45]。为了提高复合材料的热电性能,该团队制备了Ag纳米颗粒,并将其掺入TiO₂纳米纤维中以提高导电性。随后,将嵌入TiO₂纳米管的AAO模板浸入0.05 mol/L Co(NO₃)₂溶液中20 min,将CoO填充入TiO₂纳米管中,合成具有核壳结构的

TiO₂-CoO纳米纤维,其中黑点为Ag纳米颗粒,如图2(f)所示;图2(h)为TiO₂-CoO纳米纤维的SAD实验结果,通过衍射环可以清楚地观察到晶体特征,这为核壳纳米纤维内部存在纳米级晶体结构提供了证据。TiO₂纳米纤维填充AAO的Seebeck系数最大值接近400 μV/K, TiO₂-CoO核壳纳米纤维填充AAO的Seebeck系数绝对值略低,为300 μV/K。研究数据表明, TiO₂/Ag填充AAO具有很高的Seebeck系数,这可能是因为纳米管内银颗粒之间的电子隧穿导致纤维具有较高的导电性。Ag纳米颗粒对Seebeck系数的正效应大于CoO的负效应,因此TiO₂/Ag/CoO纳米复合材料比TiO₂纳米复合材料具有更高的Seebeck系数,但整体热电性能并不高, f_{zT} 值小于0.1。

不同于在膜上和模板内通过液相沉积制备大量纳米纤维,2012年,Wu等^[46]利用液相沉积的方法在玻璃表面制备了PbTe量子点纤维,其展现出优异的热电性能。如图3(a)~图3(d)所示,纤维直径约为10 μm,

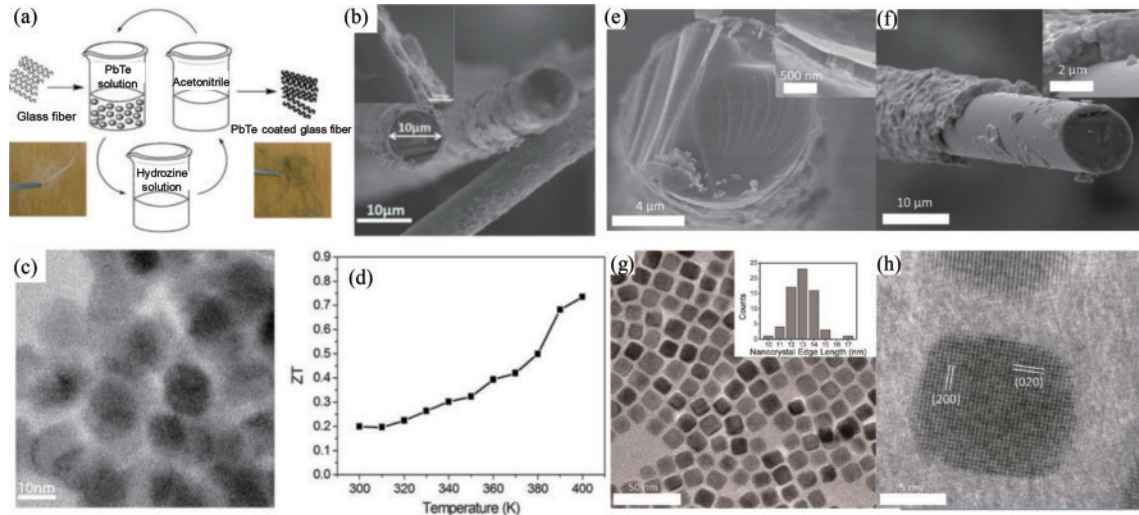


图3 化学沉积法制备PbTe量子点纤维。(a)玻璃纤维液相沉积量子点涂层示意图;(b)球形PbTe量子点纤维SEM图;(c)球形PbTe量子点纤维的TEM图;(d)量子点纤维的 f_{zT} 与温度的关系图^[46];(e)(f)方形PbTe量子点纤维的SEM图;(g)(h)方形PbTe量子点纤维的TEM图^[47]

Fig. 3 PbTe quantum dot fibers fabricated by chemical deposition. (a) Schematic diagram of quantum dot coat deposited on the glass fibers by LPD; (b) SEM image of spherical PbTe quantum dots fibers; (c) TEM image of spherical PbTe quantum dots fibers; (d) relationship between f_{zT} of the quantum dot fibers and temperature^[46]; (e) (f) SEM images of cubic PbTe quantum dots fibers; (g) (h) TEM images of cubic PbTe quantum dot fibers^[47]

PbTe量子点呈准球形,尺寸约15 nm,量子点沉积到光纤的厚度约为300 nm。纤维热电性能测试结果表明,随着热处理温度升高(从300 K到400 K), f_{zT} 值从0.20增加到0.73。2013年,该团队采用相近的方法制备了PbTe量子点纤维,并系统研究了量子点沉积厚度和热处理温度对纤维热导率的影响。如图3(e)~图3(h)所示,PbTe量子点呈方形,尺寸约为15 nm,随着量子点厚度的增加,纤维的热导率呈先增大后减小的趋势,这是涂覆较厚的量子点表面出现裂纹缺陷阻碍了热传输导致的;随着热处理温度的升高,电导率几乎保持不变^[47]。良好的热电性能表明采用这种纤维的热电设备具有较高的热能回收利用效率。

电化学沉积法是在外加电压下,使溶液或熔盐中的金属离子沉积阴极基底表面上的过程,外加电场能够有效改进化学沉积效果。电化学沉积包括直流电沉积、脉冲电沉积、喷射电沉积等。与直流电沉积相比,脉冲电沉积可通过控制波形、频率、通断比及平均电流密度等参数,从而可以获得具有特殊性能的纳米晶镀层。Li等^[48]通过电化学沉积法在AAO膜基底上沉积了Bi-Sb-Te纳米纤维,如图4(a)~图4(i)所示。通过直流沉积生长的纳米纤维具有大约20%的高度不均匀性,而通过脉冲沉积生长的纳米纤维具有高度均匀性。同时脉冲沉积纳米纤维具有更高的结晶度,且Seebeck系数、电导率与 f_{zT} 值均大于直流沉积的Bi-Sb-Te纳米纤维。脉冲沉积的Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃单晶纳米纤维在室温300 K附近 f_{zT} 值约0.7,在330 K下 f_{zT} 值可达1.14。

2.2 化学刻蚀

近年来纳米加工制造技术高速发展,纳米结构的器件将成为未来的集成电路基础,其中纳米光刻作为制作纳米结构的基础技术,具有十分重要的应用前景^[49]。光刻工艺一般需要经历衬底旋涂光刻胶、对准曝光、显影、烘干、刻蚀等多道工序,目前主流的曝光技术有紫外曝光、电子束曝光、离子束曝光和X射线曝光等光刻方法,还有激光沉积、扫描探针、磁石等辅助的新型光刻技术。

将电子束光刻(EBL)和激光沉积相结合制备复合氧化物纳米纤维的技术如图5所示,可精准制备Nb掺杂的SrTiO₃(STO)纳米纤维,用于高温热电能量转换器件^[50],但工艺较为复杂。具体的实验步骤如下:首先,将聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)光刻胶旋涂在单晶STO衬底上并烘干,光刻胶厚度为百纳米级,如图5(a)所示。然后,旋涂导电聚合物并烘干,导电聚合物层的功能是在随后的EBL过程中防止电荷在绝缘衬底表面积聚。利用电子束使PMMA光刻胶曝光,用于纳米纤维制造的图案是水平宽度从10 nm到1 mm、长度为500 mm的沟槽。将曝光后的光刻胶在甲基异丁基酮和异丙醇的溶液中显影1 min,然后在异丙醇中漂洗,由于电子辐照区域的光刻胶可溶于显影剂溶液,衬底的部分区域显露并形成具有结构的显影衬底,如图5(b)所示。采用脉冲激光沉积技术对模板上的沟槽进行填充,用波长为248 nm的激光烧蚀Nb-STO靶材,其成分为SrTi_{0.8}Nb_{0.2}O₃。填充后的模板如图5(c)所示。将上一步骤获得的填充模板浸入丙酮中溶解去除剩余的PMMA光刻胶,即可得到氧化物纳

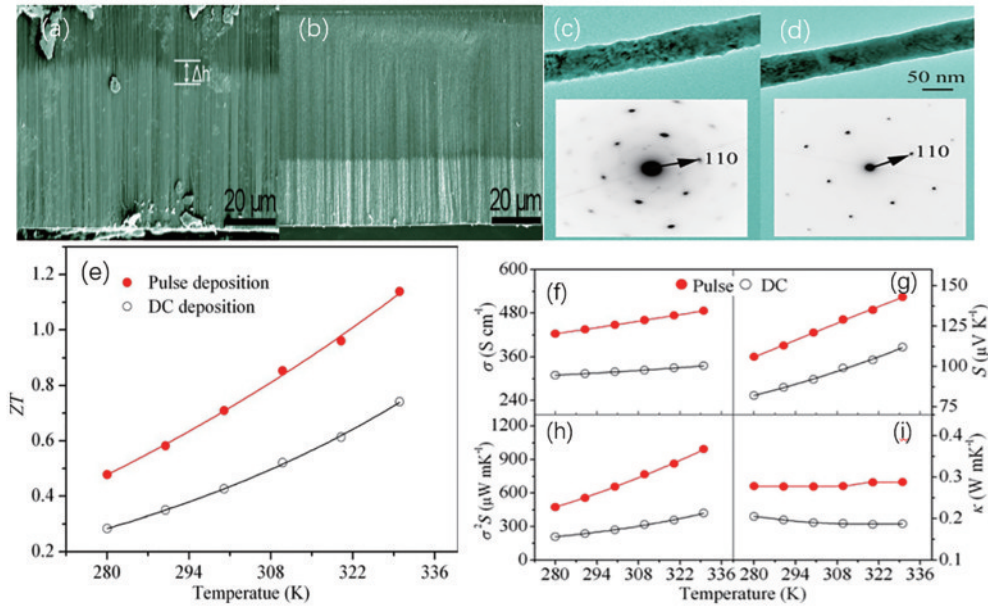


图 4 化学沉积法制备 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 纳米纤维^[48]。(a)(b)直流电沉积、脉冲电沉积生长的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 纳米纤维阵列截面 SEM 图；(c)(d)直流电沉积、脉冲电沉积生长的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 纳米纤维 TEM 图与对应的选区电子衍射 (SAED) 图；(e)~(i)直流电沉积、脉冲电沉积生长的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 纳米纤维的 f_{ZT} 、电导率、Seebeck 系数、功率、热导率的温度依赖性

Fig. 4 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ nanofibers fabricated by chemical deposition^[48]. (a) (b) SEM images of the cross-section of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ nanofiber arrays grown by direct current electrodeposition and pulse electrodeposition; (c) (d) TEM images and the corresponding SAED patterns of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ nanofibers grown by direct current electrodeposition and pulse electrodeposition; (e)–(i) temperature dependence of f_{ZT} , electrical conductivity, Seebeck coefficient, power factor, and thermal conductivity of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ nanofibers grown by direct current electrodeposition and pulse electrodeposition

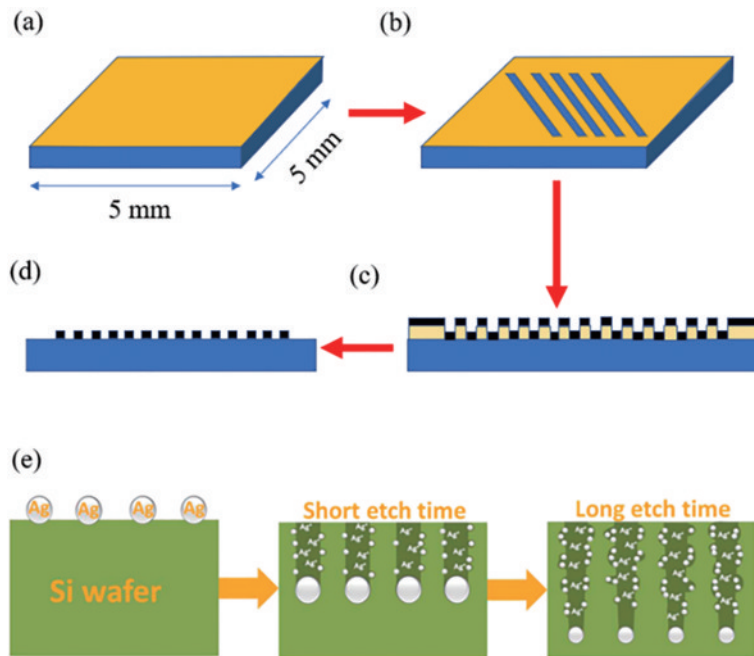


图 5 纳米光刻和脉冲激光沉积 Nb-STO 纳米纤维示意图。(a) EBL 前的 PMMA 涂层衬底；(b) EBL 曝光和光刻胶显影后的 PMMA 沟槽；(c) PLD 后填充 NbSTO 的模板；(d) PMMA 光刻胶剥离后衬底上的纳米纤维^[50]；(e) 通过金属辅助化学刻蚀法在高掺杂硅片上形成多孔 SiNWs 的形成机理示意图^[51]

Fig. 5 Illustration of nanolithography and pulsed laser deposited Nb-STO nanofibers. (a) PMMA coated substrate before EBL; (b) trenches in the PMMA after EBL exposure and photoresist development; (c) template filled with Nb-STO after PLD; (d) nanofibers on the substrate after liftoff of the PMMA photoresist^[50]; (e) schematic of SiNWs over highly doped silicon wafer formed by the metal assisted chemical etching method^[51]

米纤维,如图 5(d)所示。随后,将纳米纤维在 650 °C 下退火 1 h,然后冷却至室温。最后,在纳米纤维上涂上薄薄的一层 Pt/Au,并对其进行电子显微镜分析。测量 10 nm 和 30 nm 的氧化物纳米纤维的实际尺寸,发现在氧化物衬底上使用 EBL 制备的模板与预期特征宽度相比,最终尺寸有了显著增加。研究发现,高的电子加速电压导致了上述特征宽度扩展,可以使用较低电子加速电压和设计新曝光模式来缓解此问题。对制备的纳米纤维的电子输运行为进行研究,未退火的 Nb-STO 纳米纤维和退火的纳米纤维的导电性能相差近 200 倍。

除了上面提到的光刻技术,还可通过金属辅助化学刻蚀制备纳米纤维,如图 5(e)所示^[51]。首先,通过 AgNO₃/HF 溶液中的 Ag⁺ 还原,沉积得到 Ag 纳米颗粒,然后使 Ag/Si 界面的 Si 被 H₂O₂ 氧化,并被 HF 溶解,在硅晶片形成向内的隧道。由于硅晶片表面 Ag 纳

米颗粒的密度很高,相邻的隧道可能会合并,从而形成 SiNWs。在蚀刻过程中,Ag⁺/Si 界面上的 Ag⁺ 离子可以向较低的 Ag⁺ 离子含量方向扩散,并被还原为 Ag,形成 SiNWs 侧壁上的 Ag 纳米颗粒簇。对高掺杂的硅晶片而言,掺杂剂可以在 SiNWs 上产生许多缺陷位点,这些缺陷位点作为 Ag 纳米颗粒簇的成核中心,形成多孔 SiNWs 的可蚀刻点。随着蚀刻时间的延长,更多的 Ag 纳米颗粒在 SiNWs 的侧壁上成核,导致 SiNWs 的多孔性增加,热导率降低,最终其室温下的 f_{zT} 约为 0.5。

图 6(a) 为 NW-Si-NW 的三明治结构(SSC)的形态的 SEM 图像,高密度垂直排列的 SiNWs 均匀分布在晶圆衬底的上下表面^[51],SiNWs 的直径从 20 nm 到 200 nm 不等。图 6(b)~图 6(e)和图 6(f)~图 6(i)分别为腐蚀时间为 60、120、180、240 min 的各个多孔 SiNWs 的 TEM 图和相应的高分辨率 TEM 图。

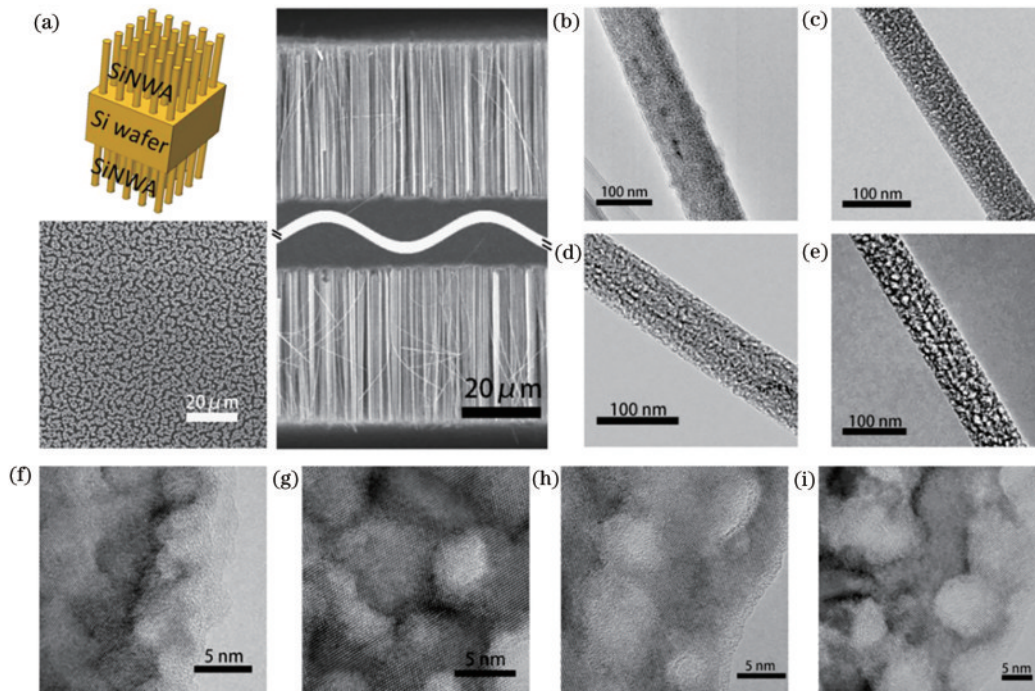


图 6 多孔 SiNWs 的结构表征^[51]。(a) 刻蚀 SSC 截面和俯视图 SEM 图像;(b)~(e) 腐蚀时间为 60、120、180、240 min 的各个多孔 SiNWs 的 TEM 图;(f)~(i) 腐蚀时间为 60、120、180、240 min 的各个多孔 SiNWs 的高分辨率 TEM 图

Fig. 6 Structural characterization of porous SiNWs^[51]. (a) Cross-section and top-view SEM images of the etched SSC; (b)~(e) TEM images of various porous SiNWs etched for 60, 120, 180, 240 min; (f)~(i) high-resolution TEM images of various porous SiNWs etched for 60, 120, 180, 240 min

2.3 静电纺丝

静电纺丝技术最早可追溯到 1934 年,Formhals^[52-53]首次在专利中提出该技术并设计了一套利用聚合物溶液在强电场下的喷射进行纺丝的加工装置。直到 20 世纪 90 年代,纳米纤维的研究逐渐受到广泛重视,静电纺丝技术才慢慢开始被大家所关注。静电纺丝的基本过程如图 7(a)所示^[54],通过带电金属尖端对聚合物溶液施加电压,带电的聚合物溶液顶部形成泰勒锥,当电荷高于流体表面张力时,聚合物溶液在电场力的

作用下产生射流,该射流通常流向正极或接地的导电集电极。

静电纺丝技术可以制备成分多样化的各种纤维,如聚合物^[55]、金属^[56]和金属氧化物^[57]材料纳米纤维等,纤维直径可以从几十纳米到几百纳米,产品具有较高的孔隙率和较大的比表面积,直径分布均匀。静电纺丝法对设备要求不高、成本较低、操作简单且高效,因此在热电纤维的控制中应用十分广泛,通过静电纺丝法制备的热电纤维具有比表面积大、孔隙率高、长径比

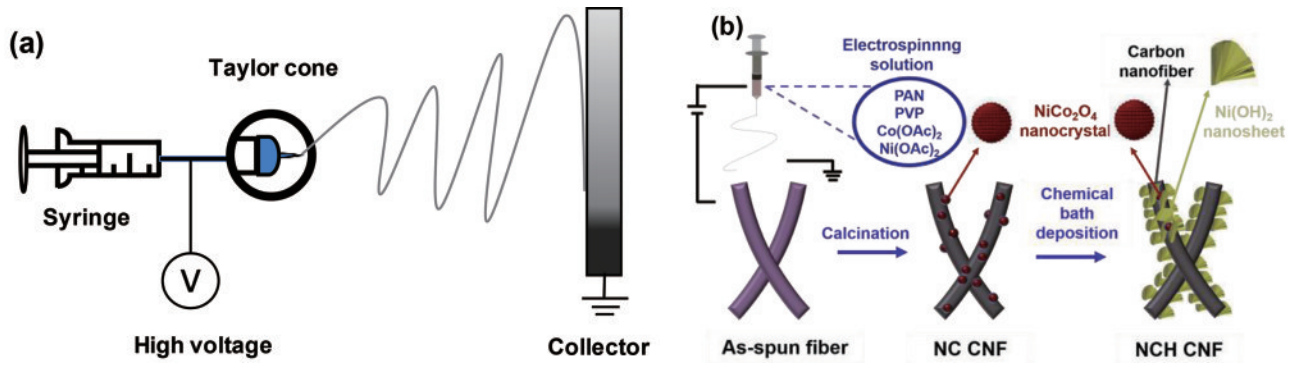


图 7 静电纺丝法制备复合纳米纤维^[54]。(a)静电纺丝技术及其泰勒锥的示意图;(b)静电纺丝制备及其复合纳米纤维合成示意图
Fig. 7 Composite nanofibers fabricated by electrospinning^[54]. (a) Schematic diagram of electrospinning technology and its Taylor cone;
(b) schematic diagram of electrospinning preparation and its synthesis of composite nanofibers

大、力学性能好等优点,图 7(b)为制备复合碳纳米纤维(CNF)的流程^[58]。

2016 年, Hayat 等^[59]利用静电纺丝技术成功制备了单相多晶 La_2CuO_4 热电纤维, 且其具备优异的热电性能、高温稳定性及灵敏度, 有望应用于热电和湿度双功能传感设备。图 8(a)为利用静电纺丝法制备复合

纳米纤维的过程, 图 8(b)为该纤维样品在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下处理 2 h 后的 SEM 图。该纤维直径约为 200 nm , 其 Seebeck 系数较低, 约为 $27.7\text{ }\mu\text{V/K}$ 。Liu 等^[60]研究了多晶 La_2CuO_4 块体陶瓷的高温电传输行为, 其 Seebeck 系数在 330 K 时约为 $370\text{ }\mu\text{V/K}$, 随着温度升高至 730 K , Seebeck 系数逐渐降低至 $230\text{ }\mu\text{V/K}$ 。

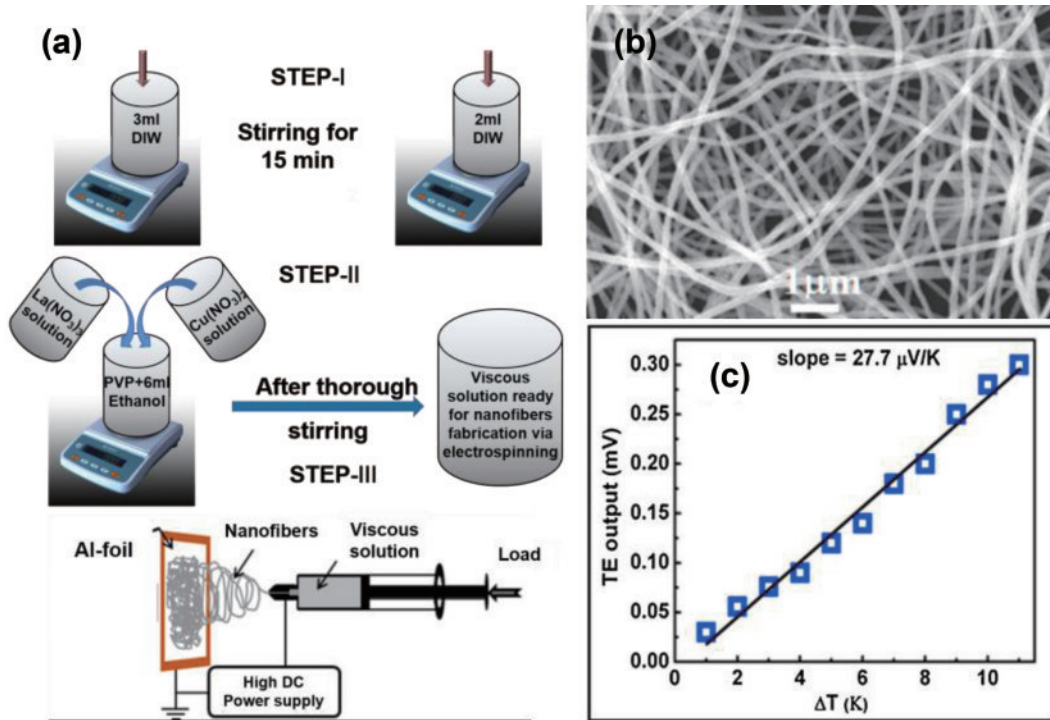


图 8 静电纺丝法制备复合热电纤维^[59]。(a)静电纺丝法制备多晶 La_2CuO_4 复合热电纤维示意图;(b) La_2CuO_4 热电纤维在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下处理 2 h 的 SEM 图;(c)热电纤维输出电压和温差的关系图
Fig. 8 Composite thermoelectric fiber fabricated by electrospinning^[59]. (a) Schematic of the preparation of La_2CuO_4 composite thermoelectric fibers by electrospinning; (b) SEM image of La_2CuO_4 fibers heated at $500\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h; (c) relationship of thermoelectric fibers between output voltages and temperature differences

2.4 热拉丝

2006 年, Shiota 等^[61]在国际热电会议发表了基于物理热拉法制备 Bi_2Te_3 纤维的研究成果。随后美国 ZT3 技术公司申请发明专利: 玻璃状基质中的高密度纳米纤维阵列及其拉伸方法^[62], 提供一种利用玻璃包

层实现热电材料热拉伸的方法, 即将玻璃管的一端封住, 再将热电材料填入到玻璃管的内部, 且将另一开口端与真空泵连接后, 加热玻璃包层和真空下融化包层中的热电材料, 共同拉丝实现一次热拉伸制备热电纤维, 最后将上述热电纤维在玻璃管内排列, 经多次

热拉伸获得微纳热电纤维阵列。该方法可以批量制备热电纤维,但由于包层-纤芯界面间热膨胀系数失配的问题,纤维在拉丝过程中易断裂或变形。2015年,华南理工大学杨中民团队^[63]申请发明专利:一种具有高热电优值的硒锡化合物半导体芯-玻璃包层复合材料热电纤维及其制备方法。借鉴成熟且高效的光纤热拉丝方法,通过元素预扩散实现热膨胀系数渐变匹配,改进成管内纤芯熔融拉丝法(MIT),如图9(a)所示,将硒锡化合物密封进硅酸盐玻璃管形成纤维预制棒,采用光纤拉丝塔,物理热拉纤维预制棒制备硒锡化合物热电纤维,该纤维同时具有热电和光电响应。随后,上述团队采用MIT法,分别研

制了多种硫族化合物晶体纤芯-玻璃包层复合热电纤维,如 Sb_2Se_3 和 Bi_2Te_3 ($<600\text{ K}$ 低温区)^[64-66]、 In_4Se_3 ($600\sim 900\text{ K}$ 中温区)^[67]、 SnSe ($>900\text{ K}$ 高温区)^[68]等晶体芯热电纤维。拉丝后纤芯呈多晶态,均为纤维轴向择优的层状纳米片结构。实验结果表明,通过拉丝过程中的热应力场调节和纤维界面工程化,可实现纤芯中界面元素扩散和晶体择优取向等调控,进而优化纤维的热运输和电运输性能。测量其热电运输参数,4 μm 直径的p型 Bi_2Te_3 纤芯的最高室温 f_{ZT} 值约为1.4^[66],比商用 Bi_2Te_3 棒材原料的 f_{ZT} 高出40%。此外,该纤维在2.6 K温差下的输出功率密度高达3.2 mW/cm^2 。

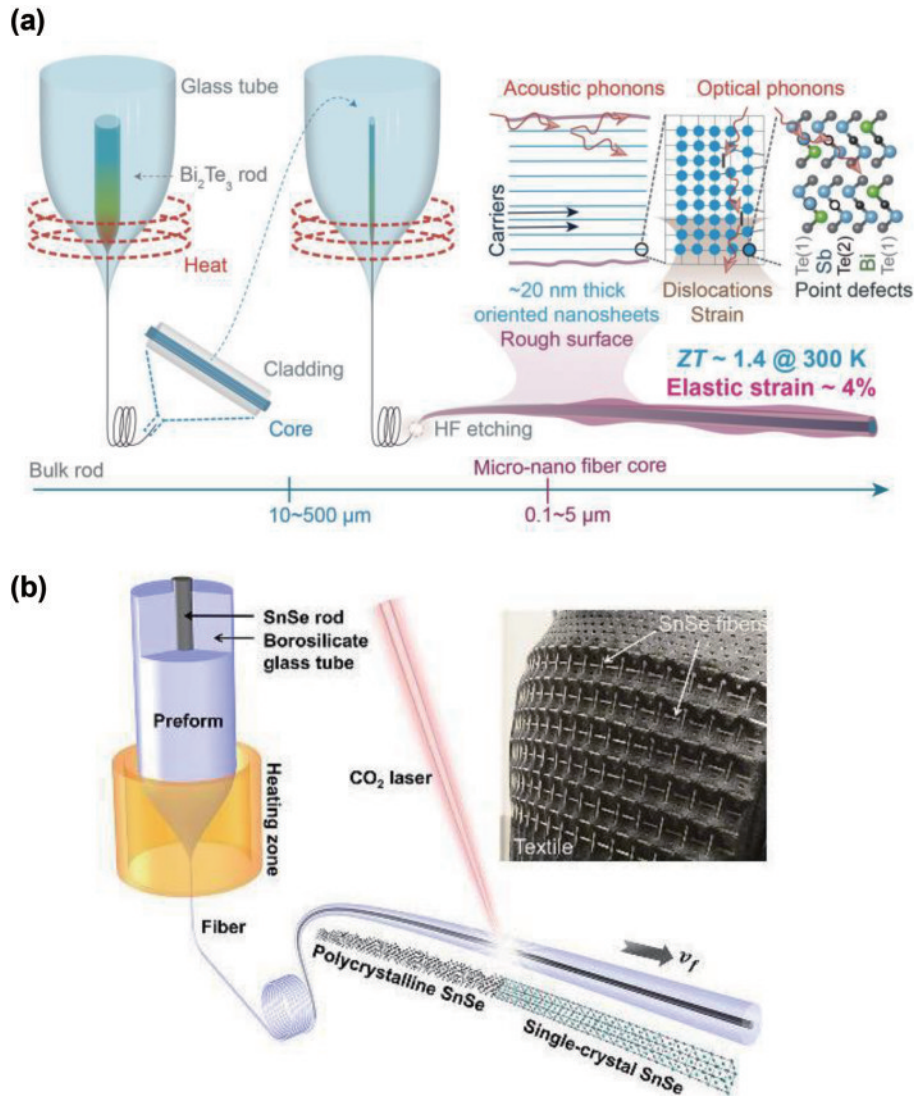


图9 热拉法制备微纳热电纤维。(a) MIT法二次物理热拉丝制备 Bi_2Te_3 微纳热电纤维和纤芯表面界面结构及缺陷示意图^[66];

(b) SnSe 微纳热电纤维制备方法示意图及其三维织物实物图^[69]

Fig. 9 Micro/nano thermoelectric fibers fabricated by thermal drawing. (a) Schematic of Bi_2Te_3 micro-nano thermoelectric fibers via the MIT method and their surface-interface structure and defects^[66]; (b) schematic of the preparation method of the SnSe micro-nano thermoelectric fibers and their three-dimensional fabric^[69]

2017年起,Zhang和Wei等^[70]采用MIT法将p型 Bi_2Te_3 和n型 Bi_2Se_3 集成到硼硅酸盐玻璃中,制备出超

长、柔性、高结晶度的热电纤维,纤芯直径为50~80 μm ,室温 f_{ZT} 值分别为1.25(p型 Bi_2Te_3 纤维)和

0.23 (n 型 Bi_2Se_3 纤维)。通过电极耦合 7 对 5 cm 长的 p/n 热电纤维,可制成圆筒状的热电发电机和可穿戴的制冷织物,测得在 60 K 温差下的输出功率密度为 2.4 mW/cm^2 。随后,该团队制备了单晶 SnSe 热电纤维及其三维可穿戴织物器件,如图 9(b) 所示^[69]。单晶纤维在近 900 K 温度下的 f_{zT} 高达 2.0,接近块体单晶 SnSe 的热电性能,但 SnSe 和 Bi_2Te_3 层状结构易解理,力学脆性使其应用仍受限。此外,该团队还制备了 Te 基玻璃-聚合物包层复合热电纤维^[71],近两年来, Kang^[72] 和 Lin 等^[73] 也制备了硫系玻璃和 Ag_2Te 基晶体热电纤维,纤维最高拉伸应变达 21.2%,弯曲应变大于 7.5%,大幅提升了晶体热电纤维的力学柔性,但室

温 f_{zT} 约为 0.2,仍有待提高。近期, Zhang 等^[74] 提出了一种低成本、易操作、可批量生产的两步浸渍法,制造具有优异弹性和热电性能的 Ag_2Se 三维热电网,拉伸应变大于 100%。同时,前述 $4 \mu\text{m}$ 直径的 Bi_2Te_3 纤芯的可逆弯曲半径可达 $50 \mu\text{m}$,对应弹性弯曲应变达 4%,也可在一定程度上改进力学柔性和改善 Bi_2Te_3 脆性问题^[66],且继续减小纤维直径将进一步通过尺寸效应提升热电性能和弯曲性能^[75],如图 10 所示。图 10(e) 中, R 、 R_0 分别为弯曲状态和原始平坦状态下的电阻。以上多种硫族化合物微纳热电纤维的研究表明,热拉丝法制备的硫族微纳热电纤维可用于纤维基热电传感、热电发电和微区热管理等领域。

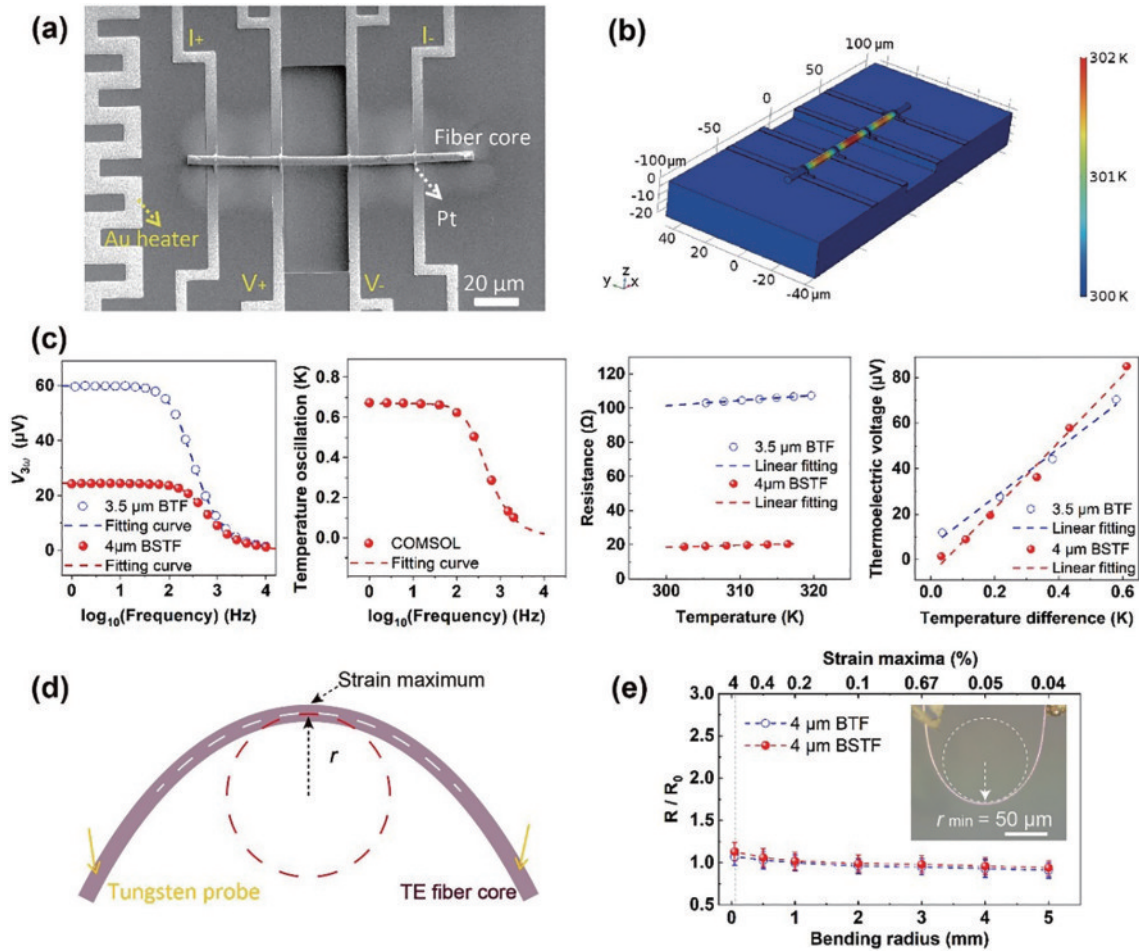


图 10 微纳 Bi_2Te_3 纤芯的性能^[66]。(a) 硅测试芯片上焊接 p 型 Bi_2Te_3 纤芯的 SEM 图像;(b) 通过有限元模型和 COMSOL 软件模拟 3ω 法测试;(c) $V_{3\omega}$ 值和 COMSOL 计算温度振荡随频率的变化,电阻和热电电压随温度的变化;(d) 纤芯弯曲模型的示意图;(e) 相对电阻与弯曲半径的关系;(f) 弯曲 Bi_2Te_3 纤芯的光学显微镜图像

Fig. 10 Performance of the micro-nano Bi_2Te_3 fiber core^[66]. (a) SEM image of the p-type Bi_2Te_3 fiber core bonded on the Si test chip; (b) FEM model for simulating the self-heating 3ω method with COMSOL software; (c) variation of $V_{3\omega}$ values and temperature oscillation calculated from COMSOL with frequency, variation of electrical resistance and thermoelectric voltage with temperature; (d) schematic of the fiber core bending model; (e) relationship between bending radius and relative resistance; (f) optical microscopy image of a bent Bi_2Te_3 fiber core

2.5 其他方法

除了上述的微纳热电纤维制备方法,还有电化学氧化^[76-77]、退火热处理^[78-79]、有机-无机浸涂或共纺

丝^[80-84]等其他方法。电化学氧化,也被称为阳极氧化,通常用于制造铜基、锌基、铁基等氧化物的纳米结构。几乎所有的贵金属,如 Ti、Al、Mg、Zr、Nb 和 Ta^[76]等,

都显示出独特的电化学反应,所以可通过电化学反应方法生成这些金属的纳米纤维或纳米管。退火热处理,是在玻璃材料加工中的常用方法,通过高温下加热熔融玻璃和淬火来实现,长时间的缓慢退火过程导致板状试样的表面形成亚微米和微米级尺寸的短纤维。Funahashi 等^[79]采用退火热处理制备了 Ca 和 Pb 掺杂的 $(\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_4)_x\text{CoO}_2$ 单晶短纤维,其 Seebeck 系数在 100 K 时约为 100 mV/K, Seebeck 系数在 773 K 前随温度单调增加,在高于 773 K 时接近 190 mV/K,但其电导率值比普通半导体低得多。纤维的功率因子随着测试温度的增加而增加,在高于 650 K 的温度下,其估计值高于 $0.5 \text{ mW}/(\text{mK}^2)$,在 973 K 时达到 $0.9 \text{ mW}/(\text{mK}^2)$ 。Sun 等^[80]将电纺丝与浸渍涂层技术相结合,报道了碳纳米管(CNT)纤维通过浸泡在聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)溶液中获得 p 型掺杂,通过在聚丙烯掩模上喷涂油胺获得 n 型掺杂。该纤维在 44 K 的温差下产生了 $70 \text{ mW}/\text{m}^2$ 的输出功率密度,同时具有 80% 的超大弹性应变。进一步提高其热电性能和输出功率后,该类微纳热电纤维的织物器件有望用于可穿戴的体热发电、体温传感等。

3 微纳热电纤维性能与应用

从制备方法和实际应用的角度出发,比较上述众多微纳热电纤维的热电性能和弹性形变能力是很有意义的。如表 1 所示,对比几种典型的有机微纳热电纤维和无机微纳热电纤维。PEDOT 基、PA 基和碳纳米管基等有机聚合物微纳热电纤维具有极高的 Seebeck 系数,多数达 mV/K 量级^[85-87],且热导率普遍低于 $1 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,但大多数电导率不高。PEDOT 或 CNT 等纤维构成的纤维织物具有 30%~80% 的弹性

应变能力,有望用于室温附近的热电传感织物等领域。但有机微纳热电纤维的 f_{ZT} 较低,热电转换效率较低。如银纳米粒子掺杂的 PEDOT 纳米纤维仅为 $10^3 \text{ S}/\text{m}$ 量级, f_{ZT} 小于 0.01^[86]。大多数传统无机材料制备的微纳热电纤维的 Seebeck 系数在几百 $\mu\text{V}/\text{K}$ 量级,电导率在 $10^4\sim 10^5 \text{ S}/\text{m}$ 量级,因此具有较高的热电转换效率,有望分别用于室温和中高温下的热电转换器件等领域。例如, Bi_2Te_3 基微纳纤维的室温 f_{ZT} 高达 1.4^[66],空气中保存两年和上百次弯曲后电学性能仍稳定,又如 $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ 纳米纤维在 873 K 高温下的 f_{ZT} 高达 2.7^[78]。

微纳热电纤维的一个重要应用是关于温度、压力、应变等多功能传感。如静电纺丝和浸涂工艺结合制备的 PEDOT 与 CNT 复合纤维及其纱线^[27],以及 PEDOT 与 Ag 纳米纤维复合纱线^[28],甚至可以满足机洗需要,若该类有机热电材料可以提升到无机热电材料相近的室温热电性能($f_{ZT}\sim 1$),便可在实际应用中用于可穿戴电子器件,甚至实现温度和应力应变的多功能传感。微纳热电纤维的另一个应用是与热能转换相关的,用于发电或制冷。表 1 的硅基、硫族和氧化物微纳纤维^[45,51,88],若能进一步提升无机热电材料性能($f_{ZT}\sim 3$),将有可能实现易集成的硅基热电转换器件和节能的室温/中高温热电转换器件。值得注意的是,物理热拉法制备的柔性微纳热电纤维同时具有优良的热电性能和柔韧特性^[66,73],若能有效解决贵金属替代和低毒性问题,可用于芯片/人体的温度传感、温差发电和热管理,在微纳热电纤维器件和可穿戴热电织物等领域具有广阔的应用前景。此外,微纳热电纤维还可用于能源转换和储存,如 Salazar 等^[89]利用电纺 Nafion 纳米纤维建立了一个离子热电装置(iTEG)。纳米纤维的高度取向增强了离子导电性,提高了电池的热电能量转换效率。

表 1 微纳热电纤维的制备方法、性能和应用

Table 1 Fabrication method, performance, and applications of the micro-nano thermoelectric fibers

Types of fiber	Fabrication method	f_{ZT}	Elastic strain $\tau / \%$	Application
PAN-PEDOT nanofiber films ^[27]	Electrostatic spinning	<0.1		Light-heat-electricity energy-conversion panels
PEDOT+CNT fiber yarns ^[79]	Spinning & dip-coating	<0.1	~80	Wearable thermoelectric fabrics
Si nanowires ^[51]	Chemical etching	~0.5	~10	Silicon-based thermoelectric devices
Bi_2Te_3 based micro-nano fibers ^[66]	Thermal drawing	~1.4	~4	Room-temperature thermoelectric devices
Ag_2Te based micro-nano fibers ^[73]	Thermal drawing	~0.2	~20	Room-temperature thermoelectric devices
PbTe based micro-nano fibers ^[45]	Chemical deposition	~0.7	<2	Middle-temperature thermoelectric devices
$\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ Nanofibers ^[78]	Annealing treatment	~2.7		High-temperature thermoelectric devices

4 微纳热电纤维前景与展望

微纳热电纤维在近 20 年成为研究热点,各种无机和有机微纳热电纤维已被开发。一些由 PEDOT、PPY、PA 和 PAN 制成的有机微纳纤维具有非常高的 Seebeck 系数,使制作灵活的热电能源发电机成为可能,基于有机微纳热电纤维的智能纺织品、可穿戴能源

转换器、多功能传感器是最新的研究成果^[90]。无机微纳热电纤维可以提供比有机微纳热电纤维更高的热电性能,具有良好热电性能无机微纳热电纤维可以由碳(碳纳米管 CNT^[24]、碳纳米纤维 CNF^[58]、石墨烯)、掺杂的硅和硅化物(Si ^[32]、 Mg_2Si ^[91]和 GeSi ^[92])、硫族单质和化合物(Te ^[93-94]、 Bi_2Te_3 ^[64-66]、 GeTe ^[95-96]、 SnSe ^[70,97]和 PbTe ^[46-47])和过渡金属氧化物^[18]所制成。

从微纳热电纤维的基础研究角度看,未来可以从尺寸、应变、缺陷和表界面等效应协同优化热电性能,还可通过相变/畴结构调控热电材料、磁性热电材料和离子型热电材料等方式,在热电性能提升方面产生突破。同时,通过晶体取向和柔性包层复合等方法优化其力学性能。此外,用碳纤维、无机热电纳米颗粒等与有机材料的共纺丝和冷冻凝胶,制备成纤维复合的二维薄膜或三维块体,也有望实现纤维基薄膜或块体的高热电性能和高力学弹性等,从而突破高热电性能、高力学柔性和高电学稳定性难以兼得的技术瓶颈。除了传统化学法制备的纳米结构化和缺陷工程化的微纳热电纤维,物理热拉法在限域空间中制备界面工程化的微纳热电纤维,有望推广到其他一维功能晶体材料。3D 打印和等离子体沉积等先进制备方法的快速进步,也有望推进新型微纳热电纤维的研制。材料基因组^[98]和机器学习^[99]等模拟和高通量筛选方法也可被用于按需设计特定应用的微纳热电纤维研究,极大加速微纳热电纤维的优选和研制。

在应用方面,硫族微纳热电纤维有望用于低温和中温热电转换应用,如分布式热传感、自驱动无线电子和芯片热管理等,可进一步用于可编织、可穿戴电子设备和体温管理器件等。硅基、过渡金属氧化物纤维可用于高温发电。碳基、有机和有机-无机复合等纤维可用于温度、压力、应变等多功能柔性传感,还可集成多种能量转换功能整合应用,如热电、光伏、压电、光热电^[100]等。将来,除了考虑纤维基热电器件的热电材料的转换效率,还需要考虑纤维材料、界面电极材料、封装材料的可靠性和稳定性。在实际应用中,还需要同时考虑能源和环境的可持续性,如低成本的制备方法或材料器件,总体而言,微纳热电纤维及其器件的开发还需长期研究,这种材料具有重要的应用潜力。

参 考 文 献

- [1] Eibl O, Nielsch K, Peranio N, et al. Thermoelectric Bi_2Te_3 nanomaterials[M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2015.
- [2] Lin Y, Hu Y F. Application of Bi_2Te_3 nanomaterial-modified fabric sensors in dance training[J]. International Journal of Nanotechnology, 2020, 17(2/3/4/5/6): 456.
- [3] Akram R, Khan J S, Qamar Z, et al. Ultra-low thermal conductivity and thermoelectric properties of polymer-mixed Bi_2Te_3 nanofibers by electrospinning[J]. Journal of Materials Science, 2022, 57(5): 3309-3321.
- [4] Xu W H, Shi Y, Hadim H. The fabrication of thermoelectric $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CoO}_3$ nanofibers and Seebeck coefficient measurement[J]. Nanotechnology, 2010, 21(39): 395303.
- [5] Sekak K A, Lowe A. Structural and thermal characterization of calcium cobaltite electrospun nanostructured fibers[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011, 94(2): 611-619.
- [6] Klyndyuk A I, Chizhova E A, Latypov R S, et al. Effect of the addition of copper particles on the thermoelectric properties of the $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ceramics produced by two-step sintering[J]. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2022, 67(2): 237-244.
- [7] Yang W F, Xu H, Li Y Y, et al. Fabrications of polyaniline films by pulse electrodeposition in acidic solutions with different anions and their thermoelectric performances[J]. Journal of Electronic Materials, 2017, 46(8): 4815-4824.
- [8] Li J Y, Dong C S, Hu J L, et al. Self-standing and flexible thermoelectric nanofiber mat of an n-type conjugated polymer[J]. ACS Applied Electronic Materials, 2021, 3(8): 3641-3647.
- [9] Pan Y C, Song Y F, Jiang Q L, et al. Solvent treatment of wet-spinning PEDOT: PSS fiber towards wearable thermoelectric energy harvesting[J]. Synthetic Metals, 2022, 283: 116969.
- [10] Borrell A, Rocha V G, Torrecillas R, et al. Effect of carbon nanofibers content on thermal properties of ceramic nanocomposites[J]. Journal of Composite Materials, 2012, 46(10): 1229-1234.
- [11] Gan Y X, Chen A D, Gan J B, et al. Electrohydrodynamic casting bismuth telluride microparticle-loaded carbon nanofiber composite material with multiple sensing functions[J]. Journal of Micro and Nano-Manufacturing, 2018, 6(1): 011005.
- [12] Jia Y H, Jiang Q L, Sun H D, et al. Wearable thermoelectric materials and devices for self-powered electronic systems[J]. Advanced Materials, 2021, 33(42): 2102990.
- [13] Zhang T, Li K W, Li C C, et al. Mechanically durable and flexible thermoelectric films from PEDOT: PSS/PVA/ $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ nanocomposites[J]. Advanced Electronic Materials, 2017, 3(4): 1600554.
- [14] Li C C, Lan X Q, Liu P P, et al. Core/hybrid-shell structures boost thermoelectric performance of flexible inorganic/organic nanowire films[J]. Nano Research, 2023, 16(4): 5702-5708.
- [15] Wang Y Y, Bai Z Z, Guo Y, et al. Recent advances in 2D material/conducting polymer composites for thermoelectric energy conversion[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2022, 307(9): 2200107.
- [16] Liu Y F, Liu P P, Jiang Q L, et al. Organic/inorganic hybrid for flexible thermoelectric fibers[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 405: 126510.
- [17] Jiang X Q, Ban C C, Li L, et al. Electrospinning of BCNNTs/PVA/PEDOT composite nanofibers films for research thermoelectric performance[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139(17): 52049.
- [18] Gan Y X. Recent development of thermoelectric nanofibers and their composites[J]. Journal of Materiomics, 2023, 9(1): 99-130.
- [19] Wang H, Yi S I, Yu C. Engineering electrical transport at the interface of conjugated carbon structures to improve thermoelectric properties of their composites[J]. Polymer, 2016, 97: 487-495.
- [20] Lim K H, Wong K W, Cadavid D, et al. Mechanistic

- study of energy dependent scattering and hole-phonon interaction at hybrid polymer composite interfaces for optimized thermoelectric performance[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 164: 54-60.
- [21] Herrera-Ramirez L C, Cano M, de Villoria R G. Low thermal and high electrical conductivity in hollow glass microspheres covered with carbon nanofiber-polymer composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2017, 151: 211-218.
- [22] Hicks L D, Dresselhaus M S. Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor[J]. *Physical Review B*, 1993, 47(24): 16631-16634.
- [23] Zhou T L, Wang J W, Huang M, et al. Breathable nanowood biofilms as guiding layer for green on-skin electronics[J]. *Small*, 2019, 15(31): 1901079.
- [24] He X Y, Shi J, Hao Y N, et al. PEDOT: PSS/CNT composites based ultra-stretchable thermoelectrics and their application as strain sensors[J]. *Composites Communications*, 2021, 27: 100822.
- [25] Noh J S. Conductive elastomers for stretchable electronics, sensors and energy harvesters[J]. *Polymers*, 2016, 8(4): 123.
- [26] Wang L, Qiu P H, Yang T, et al. 3D Bacterial flagella as both synthetic biotemplates and ultrathin spacers for enhanced inter-particle coupling and solar energy harvesting[J]. *Materials Horizons*, 2021, 8(7): 2097-2105.
- [27] Zhang X F, Shiu B C, Li T T, et al. Photo-thermoelectric nanofiber film based on the synergy of conjugated polymer and light traps for the solar-energy harvesting of textile solar panel[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2021, 232: 111353.
- [28] Hwang B, Lund A, Tian Y, et al. Machine-washable conductive silk yarns with a composite coating of Ag nanowires and PEDOT: PSS[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(24): 27537-27544.
- [29] Xin J W, Basit A, Li S H, et al. Inorganic thermoelectric fibers: a review of materials, fabrication methods, and applications[J]. *Sensors*, 2021, 21(10): 3437.
- [30] Shen Y N, Han X, Zhang P Y, et al. Review on fiber-based thermoelectrics: materials, devices, and textiles[J]. *Advanced Fiber Materials*, 2023: 1-36.
- [31] Wagner R S, Ellis W C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth[J]. *Applied Physics Letters*, 1964, 4(5): 89-90.
- [32] Li D Y, Wu Y Y, Kim P, et al. Thermal conductivity of individual silicon nanowires[J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 83(14): 2934-2936.
- [33] Lu W, Xiang J, Timko B P, et al. One-dimensional hole gas in germanium/silicon nanowire heterostructures[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2005, 102(29): 10046-10051.
- [34] Kim J R, So H M, Park J W, et al. Electrical transport properties of individual gallium nitride nanowires synthesized by chemical-vapor-deposition[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 80(19): 3548-3550.
- [35] Xiang B, Wang P W, Zhang X Z, et al. Rational synthesis of p-type zinc oxide nanowire arrays using simple chemical vapor deposition[J]. *Nano Letters*, 2007, 7(2): 323-328.
- [36] Pradhan S K, Reucroft P J, Yang F Q, et al. Growth of TiO₂ nanorods by metalorganic chemical vapor deposition[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2003, 256(1/2): 83-88.
- [37] Chen R K, Lee J, Lee W, et al. Thermoelectrics of nanowires[J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(15): 9260-9302.
- [38] Dávila D, Tarancón A, Calaza C, et al. Monolithically integrated thermoelectric energy harvester based on silicon nanowire arrays for powering micro/nanodevices[J]. *Nano Energy*, 2012, 1(6): 812-819.
- [39] Calaza C, Salleras M, Dávila D, et al. Bottom-up silicon nanowire arrays for thermoelectric harvesting[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2015, 2(2): 675-679.
- [40] Hochbaum A I, Chen R K, Delgado R D, et al. Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires[J]. *Nature*, 2008, 451(7175): 163-167.
- [41] Nagayama H, Honda H, Kawahara H. A new process for silica coating[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1988, 135(8): 2013-2016.
- [42] Sultana J, Paul S, Saha R, et al. Optical and electronic properties of chemical bath deposited p-CuO and n-ZnO nanowires on silicon substrates: p-CuO/n-ZnO nanowires solar cells with high open-circuit voltage and short-circuit current[J]. *Thin Solid Films*, 2020, 699: 137861.
- [43] Sultana J, Paul S, Karmakar A, et al. Chemical bath deposited (CBD) CuO thin films on n-silicon substrate for electronic and optical applications: impact of growth time[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 418: 380-387.
- [44] Su L S, Gan Y X, Zhang L H. Thermoelectricity of nanocomposites containing TiO₂-CoO coaxial nanocables[J]. *Scripta Materialia*, 2011, 64(8): 745-748.
- [45] Mbulanga C M, Goosen W E, Betz R, et al. Effect of surface properties of ZnO rods on the formation of anatase-phase TiO₂ tubes prepared by liquid deposition method[J]. *Applied Physics A*, 2020, 126(3): 180.
- [46] Liang D X, Yang H R, Finefrock S W, et al. Flexible nanocrystal-coated glass fibers for high-performance thermoelectric energy harvesting[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(4): 2140-2145.
- [47] Finefrock S W, Wang Y, Ferguson J B, et al. Measurement of thermal conductivity of PbTe nanocrystal coated glass fibers by the 3 ω method[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(11): 5006-5012.
- [48] Li L, Xu S C, Li G H. Enhancement of thermoelectric properties in Bi-Sb-Te alloy nanowires by pulsed electrodeposition[J]. *Energy Technology*, 2015, 3(8): 825-829.
- [49] Haisma J. Mold-assisted nanolithography: a process for reliable pattern replication[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 1996, 14(6): 4124-4128.
- [50] Waller G H, Stein A, Abiade J T. Nanofabrication of doped, complex oxides[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2012, 30(1): 011804.

- [51] Zhang T, Wu S L, Xu J, et al. High thermoelectric figure-of-merits from large-area porous silicon nanowire arrays[J]. *Nano Energy*, 2015, 13: 433-441.
- [52] Formhals A. Process and apparatus for preparing artificial threads: US1975504[P]. 1934-02-10.
- [53] Formhals A. Method and apparatus for the production of fibers: US2116942[P]. 1938-05-10.
- [54] Castaño O, Eltohamy M, Kim H W. Electrospinning technology in tissue regeneration[M]// Navarro M, Planell J. *Nanotechnology in regenerative medicine. Methods in molecular biology*. New York: Humana Press, 2012, 811: 127-140.
- [55] Xiao F, Yoo B, Bozhilov K N, et al. Electrodeposition of single-crystal cubes of lead telluride on polycrystalline gold substrate[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(30): 11397-11402.
- [56] Xiao F, Yoo B, Ryan M A, et al. Electrodeposition of PbTe thin films from acidic nitrate baths[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 52(3): 1101-1107.
- [57] Yang Y A, Taggart D K, Cheng M H, et al. High-throughput measurement of the seebeck coefficient and the electrical conductivity of lithographically patterned polycrystalline PbTe nanowires[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1(20): 3004-3011.
- [58] Xu L, Zhang L Y, Cheng B, et al. Rationally designed hierarchical NiCo₂O₄-C@Ni(OH)₂ core-shell nanofibers for high performance supercapacitors[J]. *Carbon*, 2019, 152: 652-660.
- [59] Hayat K, Niaz F, Ali S, et al. Thermoelectric performance and humidity sensing characteristics of La₂CuO₄ nanofibers[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 231: 102-109.
- [60] Liu Y, Lin Y H, Zhang B P, et al. High-temperature electrical transport behavior observed in the La_{1.96}M_{0.04}CuO₄ (M: Mg, Ca, Sr) polycrystalline ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91(6): 2055-2058.
- [61] Shiota I, Kohri H, Kato M, et al. Fine Bi₂Te₃ wires fabricated by glass sealed melt spinning[C]//2006 25th International Conference on Thermoelectrics, August 6-10, 2006. Vienna. New York: IEEE Press, 2006.
- [62] B·杜塔. 玻璃状基质中的高密度纳米线阵列及其拉伸方法: CN101326650A[P]. 2008-12-17.
Dutta B. High density nanowire arrays in glassy matrix: CN101326650A[P]. 2008-12-17.
- [63] 杨中民, 孙敏, 钱奇. 一种具有高热电优值的硒锡化合物半导体芯/玻璃包层复合材料热电纤维及其制备方法: CN105449093A[P]. 2019-01-29.
Yang Z M, Sun M, Qian Q. A selenium-tin compound semiconductor core/glass cladding composite thermoelectric fiber with high thermoelectric value and its preparation method CN105449093A[P]. 2019-01-29.
- [64] Tang G W, Liu W W, Qian Q, et al. Antimony selenide core fibers[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 694: 497-501.
- [65] Sun M, Qian Q, Tang G W, et al. Enhanced thermoelectric properties of polycrystalline Bi₂Te₃ core fibers with preferentially oriented nanosheets[J]. *APL Materials*, 2018, 6(3): 036103.
- [66] Sun M, Tang G W, Wang H F, et al. Enhanced thermoelectric properties of Bi₂Te₃-based micro-nano fibers via thermal drawing and interfacial engineering[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(36): 2202942.
- [67] Sun M, Tang G W, Qian G Q, et al. In₄Se₃ alloy core thermoelectric fibers[J]. *Materials Letters*, 2018, 217: 13-15.
- [68] Sun M, Tang G W, Liu W W, et al. Sn-Se alloy core fibers[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 725: 242-247.
- [69] Zhang J, Zhang T, Zhang H, et al. Single-crystal SnSe thermoelectric fibers via laser-induced directional crystallization: from 1D fibers to multidimensional fabrics [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(36): 2002702.
- [70] Zhang T, Li K W, Zhang J, et al. High-performance, flexible, and ultralong crystalline thermoelectric fibers[J]. *Nano Energy*, 2017, 41: 35-42.
- [71] Zhang T, Wang Z, Srinivasan B, et al. Ultraflexible glassy semiconductor fibers for thermal sensing and positioning[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(2): 2441-2447.
- [72] Kang S L, Fu Y Q, Gu H, et al. Chalcogenide glass for thermoelectric application[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids: X*, 2022, 15: 100111.
- [73] Fu Y Q, Kang S L, Gu H, et al. Superflexible inorganic Ag₂Te_{0.6}S_{0.4} fiber with high thermoelectric performance [J]. *Advanced Science*, 2023, 10(13): 2207642.
- [74] Liu Y J, Wang X D, Hou S H, et al. Scalable-produced 3D elastic thermoelectric network for body heat harvesting[J]. *Nature Communications*, 2023, 14: 3058.
- [75] Hicks L D. The effect of quantum-well superlattices on the thermoelectric figure of merit[D]. Cambridge: Massachusetts Institute of Technology, 1996.
- [76] Stepniowski W J, Paliwoda D, Abrahami S T, et al. Nanorods grown by copper anodizing in sodium carbonate [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 857: 113628.
- [77] Jiang W, He J A, Xiao F, et al. Preparation and antiscaling application of superhydrophobic anodized CuO nanowire surfaces[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(27): 6874-6883.
- [78] Funahashi R, Matsubara I, Ikuta H, et al. An oxide single crystal with high thermoelectric performance in air [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2000, 39(11B): L1127.
- [79] Funahashi R, Matsubara I. Thermoelectric properties of Pb- and Ca-doped (Bi₂Sr₂O₄)₂CoO₂ whiskers[J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 79(3): 362-364.
- [80] Sun T T, Zhou B Y, Zheng Q, et al. Stretchable fabric generates electric power from woven thermoelectric fibers [J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 572.
- [81] Xu H F, Guo Y, Wu B, et al. Highly integrable thermoelectric fiber[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(29): 33297-33304.
- [82] Sun F, Jiang H, Wang H, et al. Soft fiber electronics based on semiconducting polymer[J]. *Chemical Reviews*,

- 2023, 123(8): 4693-4763..
- [83] Zheng Y Y, Zhang Q H, Jin W L, et al. Carbon nanotube yarn based thermoelectric textiles for harvesting thermal energy and powering electronics[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(6): 2984-2994.
- [84] Yang X N, Zhang K. Direct wet-spun single-walled carbon nanotubes-based *p-n* segmented filaments toward wearable thermoelectric textiles[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(39): 44704-44712.
- [85] Okada N, Sato K, Yokoo M, et al. Thermoelectric properties of poly(3-hexylthiophene) nanofiber aerogels with a giant seebeck coefficient[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2021, 3(1): 455-463.
- [86] Jin S N, Sun T T, Fan Y C, et al. Synthesis of freestanding PEDOT: PSS/PVA@Ag NPs nanofiber film for high-performance flexible thermoelectric generator [J]. *Polymer*, 2019, 167: 102-108.
- [87] Weathers A, Matsushita S, Pettes M T, et al. Iodine doping effects on the lattice thermal conductivity of oxidized polyacetylene nanofibers[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 114(19): 194302.
- [88] Gan Y X. Chapter 16 thermoelectrics based on metal oxide nanofibers. In: *Metal oxide-based nanofibers and their applications*. Elsevier Inc.; 2022. 395e424.
- [89] Salazar M, Richey F, Elabd Y, et al. The further improvement of the ionic thermoelectric generator[C]// 2013 IEEE Industry Applications Society Annual Meeting, October 6-11, 2013, Lake Buena Vista, FL, USA. New York: IEEE Press, 2013.
- [90] Sun T T, Wang L J, Jiang W. Pushing thermoelectric generators toward energy harvesting from the human body: challenges and strategies[J]. *Materials Today*, 2022, 57: 121-145.
- [91] Saito W, Hayashi K, Huang Z C, et al. Chemical-pressure-induced point defects enable low thermal conductivity for Mg_2Sn and Mg_2Si single crystals[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(5): 5123-5131.
- [92] Caballero-Calero O, Martín-González M. Thermoelectric nanowires: a brief prospective[J]. *Scripta materialia*, 2016, 111: 54-57.
- [93] Han B, Luo Q H, Zhang P Y, et al. Multifunctional single-crystal tellurium core multimaterial fiber via thermal drawing and laser recrystallization[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, 105(3): 1640-1647.
- [94] 徐海丰, 侯成义, 张青红, 等. 碲纳米线柔性薄膜的制备及其热电性能[J]. *无机材料学报*, 2020, 35(9): 1034-1040.
- Xu H F, Hou C Y, Zhang Q H, et al. Preparation and thermoelectric performance of tellurium nanowires-based thin-film materials[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, 35(9): 1034-1040.
- [95] 杨泉, 苏贤礼, 鄢永高, 等. $(GeTe)_nBi_2Te_3$ 的结构与热电性能研究[J]. *无机材料学报*, 2021, 36(1): 75-80.
- Yang X, Su X L, Yan Y G, et al. Structures and thermoelectric properties of $(GeTe)_nBi_2Te_3$ [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, 36(1): 75-80.
- [96] 邱小小, 周细应, 王连军, 等. 高性能 GeTe 基热电材料的研究进展[J]. *人工晶体学报*, 2020, 49(5): 920-929.
- Qiu X X, Zhou X Y, Wang L J, et al. Research progress on high-performance GeTe-based thermoelectric materials [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2020, 49(5): 920-929.
- [97] 冉宇通, 陈文铎, 朱宏伟. SnSe 的制备方法、热电性能及潜在应用[J]. *中国激光*, 2021, 48(2): 0202015.
- Ran Y T, Chen W D, Zhu H W. Preparation methods, thermoelectric properties, and potential applications of SnSe[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(2): 0202015.
- [98] 杨青雨, 仇鹏飞, 史迅, 等. 熵工程在热电材料中的应用[J]. *无机材料学报*, 2021, 36(4): 347-354.
- Yang Q Y, Qiu P F, Shi X, et al. Application of entropy engineering in thermoelectrics[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, 36(4): 347-354.
- [99] 盛晔, 宁金妍, 杨炯. 机器学习在热电材料领域中的应用[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(2): 499-509.
- Sheng Y, Ning J Y, Yang J. Application of machine learning in thermoelectric materials field[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2023, 51(2): 499-509.
- [100] 管志强, 代伟, 陈修平, 等. 光热电效应的机理、表征与性能综述[J]. *中国激光*, 2023, 50(1): 0113004.
- Guan Z Q, Dai W, Chen X P, et al. Review on mechanism, characterization and performance of photothermoelectric effect[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2023, 50(1): 0113004.