

# 高强度、自修复、弹性导电水凝胶纤维的制备及性能研究

武莹莹, 秦海利\*

(合肥工业大学化学与化工学院, 安徽 合肥 230000)

**摘要:**基于 Au-S 配位作用, 将有机小分子 *N,N'*-双丙烯酰肼胺 (BACA) 修饰在金颗粒表面并用作多功能复合交联剂, 在反应单体、引发剂和催化剂存在下发生原位自由基聚合反应制备 Au NPs@PAA 纳米复合水凝胶。基于网络结构中动态氢键作用, 再协同牵引法策略, 使用玻璃棒从上述水凝胶中拉伸出具有可控直径的水凝胶纤维。考察了纳米复合交联剂对纤维聚合物网络结构和机械性能的影响以及纤维的电化学性能。结果表明, 纤维显现出均匀、致密的聚合物网络, 能够提起比自身重 500 倍的物体; 该纤维在近红外光下显现出高效、快速的焊接行为。通过对纤维表面涂覆银纳米线, 协同近红外光辐射, 利用 Ag-S 配位作用将银纳米线 (AgNWs) 焊接在纤维表面, 将纤维应用于穿戴应变传感器, 能够实时监测人体的运动状态。

**关键词:**金-硫; 高强度; 自修复; 纳米复合水凝胶纤维; 应变传感器

中图分类号: TH3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)10-0179-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.10.033

## Preparation and properties of high strength, self-healing, elastic conductive hydrogel fibers

WU Ying-ying, QIN Hai-li\*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230000, China)

**Abstract:** Based on Au-S coordination, *N,N'*-bis(acryloyl) cystamine (BACA) is modified onto the surface of gold nanoparticles, and used as multi-functional composite crosslinkers to prepare Au NPs/PAA nanocomposite hydrogels through in situ radical polymerization in the presence of monomer, initiator and catalyst. Motivated by the strain-induced strategy, hydrogel fibers with controlled diameters can be easily obtained by using a glass rod to stretch the fiber from the prepared hydrogel. The influences of nanocomposite crosslinking agent on the structure and mechanical properties of fiber polymer network are studied, and the electrochemical properties of fiber are investigated. Results show that the fibers exhibit a uniform and dense polymer network, and is capable of lifting objects up to 500 times their own weight. The fiber shows high efficiency and fast welding behavior under near infrared light. Silver nanowires are welded on the fiber surface by utilizing Ag-S coordination. The fiber with silver nanowires can be applied as wearable strain sensor, which can monitor the movement state of human body in real time.

**Key words:** Au-S; high strength; self-healing; nano-composite hydrogel fiber; strain sensor

天然蜘蛛丝具有强度高、拉伸性大、粘合力强、柔韧性好等优异的力学性能<sup>[1-2]</sup>, 因此, 蜘蛛可以通过蜘蛛丝织成粘性网捕获猎物。具有类似蜘蛛丝力学性能的多功能人造纤维的制备引起人们的极大兴趣<sup>[3-5]</sup>。水凝胶纤维兼具水凝胶高含水、软弹等类组织功能性以及纤维高长径比结构优势。开发多功能水凝胶纤维并赋予其优异的导电性<sup>[6-8]</sup>、自愈性<sup>[9-10]</sup>、超高拉伸性<sup>[11]</sup>和刺激反应性<sup>[12-13]</sup>等多种功能, 在柔性传感领域具有广泛地应用前景<sup>[14-15]</sup>。

大多数水凝胶通过模具方法制成二维薄膜或三维整体, 从而导致聚合物链随机取向和无序排列, 还受到其从大变形中的缓慢弹性的限制。与水凝胶薄膜和水凝胶整体相比, 水凝胶纤维的力学和电学性

能将大大增强<sup>[16-17]</sup>。最近, 用聚丙烯酸和二氧化硅纳米颗粒制备了一种人造蜘蛛丝, 其抗拉强度为 895 MPa, 拉伸率为 44.3%, 阻尼能力为 95%, 有潜力用于动能缓冲和减震器<sup>[18]</sup>。此外, 报道了一种包覆聚丙烯酸甲酯的核壳型聚丙烯酸钠水凝胶纤维, 其表面涂层防止了水分流失, 并且即使在 -35°C 温度下, 纤维仍保持良好的导电性能<sup>[19]</sup>。然而, 大部分水凝胶纤维力学强度仍较低、导电性能差、难以匹配人体在运动环境下的传感要求。因此, 同时实现优异的机械强度和电子性能仍然是柔性导电水凝胶纤维的最大障碍。

笔者在金颗粒 (Au NPs) 的分散液中加入有机小分子 *N,N'*-双丙烯酰肼胺 (BACA), 通过金-硫

收稿日期: 2022-12-14; 修回日期: 2023-07-28

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金 (JZ2021HGPA0064)

作者简介: 武莹莹 (1998-), 女, 硕士生, 研究方向为柔性自修复材料, 1040853274@qq.com; 秦海利 (1987-), 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为柔性自修复材料, 通讯联系人, qinhaili@hfut.edu.cn。

(Au-S) 配位作用,对 Au NPs 进行表面修饰,获得复合物 Au NPs@BACA。随后在丙烯酸(AA)、过硫酸钾( $K_2S_2O_8$ )存在下于室温发生原位自由基聚合反应,合成 Au NPs@PAA 纳米复合水凝胶。用玻璃棒从上述水凝胶中拉伸获得纤维,再在其表面涂覆银纳米线(AgNWs),获得最终目标纤维。为了进一步探索纤维的应用,将纤维应用于穿戴应变传感器,能够实时监测人体的运动状态。

## 1 试剂与仪器

### 1.1 试剂

氯金酸( $HAuCl_4$ )、二水合柠檬酸三钠( $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ )、丙三醇( $C_3H_8O_3$ )、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、硝酸银( $AgNO_3$ )、氯化钠(NaCl)、丙烯酸(AA)、过二硫酸钾( $K_2S_2O_8$ )、*N,N*-四亚甲基乙二胺(TEMED),国药集团化学试剂有限公司生产;*N,N*-双(丙烯酰)胱胺(BACA),上海麦克林生化科技有限公司生产;去离子水由 Millipore 纯水仪制备(18.2 M $\Omega$ /cm)。

### 1.2 仪器

场发射透射电子显微镜,HT-7000 型,日本日立生产;场发射扫描电子显微镜,SU8020 型,日本日立生产;冷冻干燥机,FD-1A 型,照生有限公司生产;真空干燥箱,DZF-6050 型,上海精宏实验设备有限公司生产;电子万能材料试验机,Instron 5965,英斯特朗(上海)试验设备贸易有限公司生产;电化学工作站,CHI-760D 型,上海辰化仪器有限公司生产;分析天平,XA105Du 型,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司生产;数控超声波清洗器,KQ-250DE 型,昆山市超声仪器有限公司生产;精密型超纯水机,KNF-16-10 型,合肥柯宁特水处理设备有限公司生产。

## 2 实验方法

### 2.1 金纳米颗粒(Au NPs)的制备

利用液相化学还原法制备单分散胶体金溶液,以柠檬酸钠为还原剂还原氯金酸溶液。具体步骤:将 0.6 mL 0.2 mmol/L 的氯金酸溶液溶解在 49.6 mL 去离子水中,将混合溶液转移至圆底烧瓶内,100 $^{\circ}C$  油浴加热 5 min 后加入 1 mL 配置好的 1% 柠檬酸钠溶液,继续加热,反应过程中持续搅拌,待反应物溶液从黄色变成酒红色,证明 Au NPs 被成功制备,获得产物尺寸在 16 nm 左右。

### 2.2 Au NPs/PAA 水凝胶的合成

首先在单分散的 Au NPs 溶液中加入少量含硫

基和双键分子 *N,N*-双(丙烯酰)胱胺,然后将混合溶液置于超声清洗机里超声 10 min,确保 *N,N*-双(丙烯酰)胱胺充分吸附到单分散的 Au NPs 上,随后将 0.8 mL 单体丙烯酸、20 mg 引发剂过硫酸钾、20  $\mu$ L 催化剂四甲基乙二胺分别加入到混合溶液中并逐步超声溶解,得到混合前驱溶液。前驱溶液分别用氮气瓶和真空箱进行脱氧处理后置于 0 $^{\circ}C$  水浴中进行 2 h 预聚反应,然后在常温情况下放置 2 d,即可得到 Au NPs/PAA 水凝胶。

### 2.3 高强度、自修复、弹性导电水凝胶纤维的制备

将制备的 Au NPs/PAA 水凝胶通过玻璃棒牵引拉伸制造出水凝胶纤维,利用玻璃棒表面硅氧键与聚合物分子链上的羧基形成的氢键作用力,从块状水凝胶中拉伸获得水凝胶纤维,形成高强度、可修复水凝胶纤维。水凝胶纤维的直径可通过改变玻璃棒浸入凝胶深度实现,将纤维两端拴在拉杆和主体上,通过水分蒸发固定其形状,使纤维长度不发生变化。再将银纳米线溶液涂覆在水凝胶纤维的表面,利用 Ag-S 配位作用将 AgNWs 固定在纤维表面形成导电水凝胶纤维,即可得到高强度、自修复、弹性导电水凝胶纤维。

## 3 结果与分析

### 3.1 高强度、自修复、弹性导电水凝胶纤维的设计

高强度、自修复、弹性导电水凝胶纤维设计原理:首先用直径约为 16 nm 的单分散金纳米颗粒为载体,通过 Au-S 键作用力充分吸附含有双键的有机分子 *N,N*-双(丙烯酰)胱胺后,以丙烯酸作为单体引发聚合构建形成水凝胶的网络结构;然后用玻璃棒表面硅氧键与聚合物分子链上的羧基形成的氢键作用力牵引拉伸获得水凝胶纤维;随后将银纳米线溶液涂覆在水凝胶纤维的表面,利用 Ag-S 配位作用将 AgNWs 固定在纤维表面,即可得到高强度、自修复、弹性导电水凝胶纤维。

### 3.2 Au NPs@BACA 纳米复合物的结构和形貌表征

Au NPs@BACA 纳米复合物的结构和形貌表征图如图 1 所示。从图 1(a)、图 1(b)中可以看出,Au NPs 分散性良好,合成的 Au NPs 大小均匀,尺寸在 12~26 nm 之间。从图 1(c)中可以看出,Au NPs 表面均匀分布硫元素,表明含有硫元素的 BACA 已经完全吸附到 Au NPs 表面,证明 Au NPs@BACA 这种多功能复合交联剂的成功制备。由图 1(d)可以看出,修饰前后纳米金颗粒的吸收峰值从 545 nm

红移到 660 nm,说明 BACA 已经成功吸附到 Au NPs 表面。通过一系列的表征可以证明,金颗粒表面通过 Au-S 作用力成功吸附了含硫的有机分子,随后对引入 Au-S 体系的纳米复合水凝胶的性能进行探究。

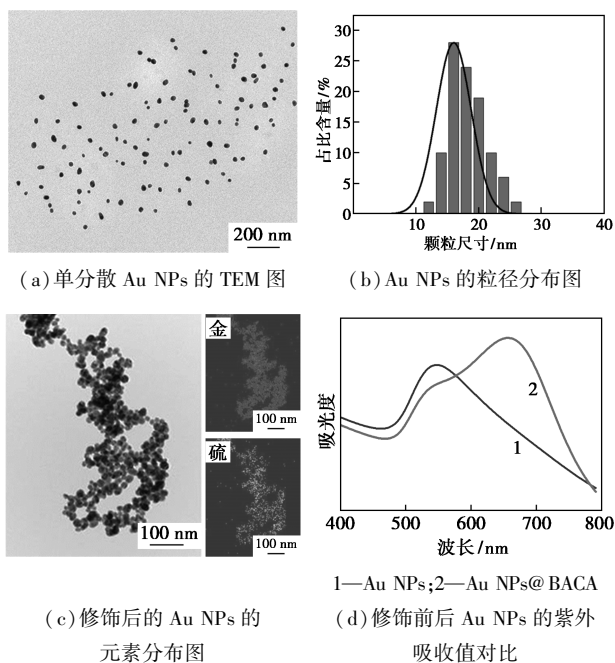


图 1 Au NPs@BACA 纳米复合物的结构和形貌表征

### 3.3 Au NPs/PAA 水凝胶的制备及表征

利用 Au NPs@BACA 作为多功能交联剂合成纳米复合水凝胶。不同单体质量分数的 Au NPs/PAA 水凝胶的原料配比如表 1 所示,制备得到的样品的 SEM 图如图 2 所示。合成的凝胶颜色均匀,随着单体质量分数的增加,在重力作用下,流动性变差。当单体质量分数为 12% 时,凝胶发生明显流动变形,由于内部交联点太少导致凝胶太稀无法通过牵引拉伸成纤维;当单体质量分数超过 16% 时,凝胶无明显变形,由于内部交联点太多导致太硬也无法通过牵引拉伸成纤维。因此,取单体质量分数为 16% 的凝胶作为目标样品获得纤维。从图 2(b)~图 2(d) 中可以看出,聚合物水凝胶内部为蜂窝状孔洞结构,水凝胶内部网络致密、结构均匀。对比不同单体质量分数的凝胶的微孔直径发现,随着单体质量分数的增加,单位面积孔数越多,孔径越小。水凝胶中微孔的形成是由于分子间交联和水之间的相分离,PAA 链交联和缠结形成微孔结构。单体质量的增加使得 PAA 链增多,内部交联点越多,相分离减少,因此网络结构中微孔数量变少。

表 1 不同配比 Au NPs/PAA 水凝胶的设计

Au NPs/PAA 水凝胶	$w(\text{AA})/\%$	$V(\text{Au NPs})/\text{mL}$	$m(\text{BACA})/\text{mg}$
12% Au NPs/PAA	12	2	2
16% Au NPs/PAA	16	2	2
20% Au NPs/PAA	20	2	2
24% Au NPs/PAA	24	2	2

Au NPs/PAA 水凝胶	$m(\text{KPS})/\text{mg}$	$V(\text{H}_2\text{O})/\text{mL}$	$V(\text{TEMED})/\mu\text{L}$
12% Au NPs/PAA	20	2.4	20
16% Au NPs/PAA	20	2.2	20
20% Au NPs/PAA	20	2.0	20
24% Au NPs/PAA	20	1.8	20

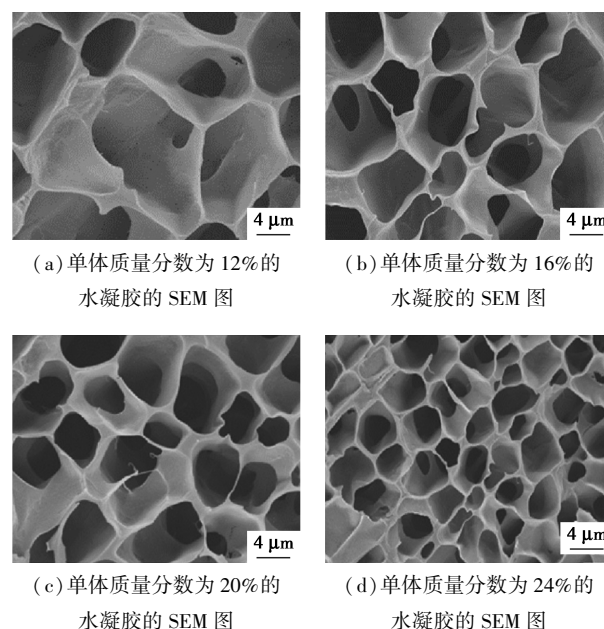


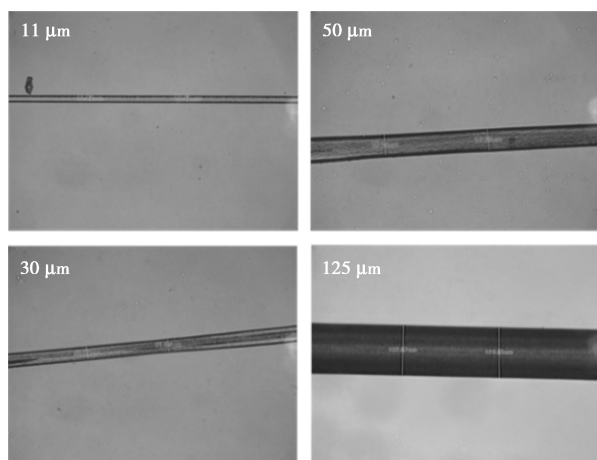
图 2 不同单体质量分数的 Au NPs/PAA 水凝胶的 SEM 图

### 3.4 高强度、自修复、弹性导电水凝胶纤维的制备和表征

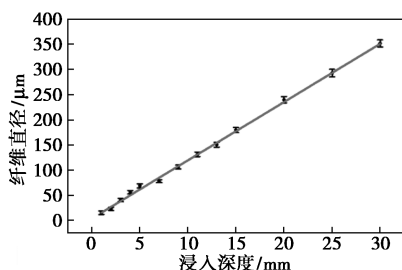
将制备的 Au NPs/PAA 水凝胶通过玻璃棒拉伸获得纤维,表面涂覆银纳米线,形成导电水凝胶纤维,即可得到高强度、自修复、弹性导电水凝胶纤维。玻璃棒表面硅氧键与聚合物分子链上的羧基形成的氢键作用力,可以从块状水凝胶中牵引拉伸出水凝胶纤维。在近红外光下,利用 Ag-S 动态配位作用将 AgNWs 固定在纤维表面,这样可以避免纤维在拉伸过程出现导电层断裂。

水凝胶纤维的直径可以通过改变玻璃棒浸入凝胶深度实现,如图 3 所示。从图 3 中可以看出,纤维

直径可以从 10  $\mu\text{m}$  调整到 240  $\mu\text{m}$ , 这与玻璃棒浸入凝胶的深度成线性关系。



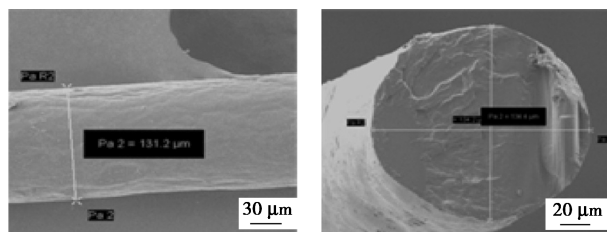
(a) 不同直径水凝胶纤维的显微镜图



(b) 玻璃棒浸入凝胶深度与水凝胶纤维直径之间的关系

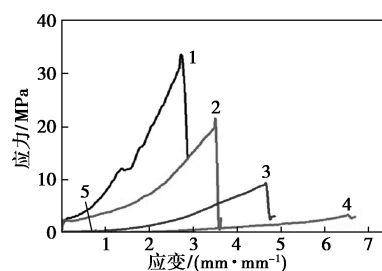
图 3 水凝胶纤维直径的调控

水凝胶纤维的 SEM 图和放置不同时间纤维的应力-应变曲线及光热曲线如图 4 所示。由图 4 (a)、图 4(b) 中可以看出, 水凝胶纤维呈实心圆柱状。由于纤维在形成的过程中, 不断伴随着氢键的断裂和重组, 这使得纤维显现出优异的机械性能。从图 4(c) 可知, 将 5 种不同质量分数梯度的 Au NPs@BACA 交联剂添加到水凝胶中, 测试对应含量纤维的机械性能, 发现随着交联剂质量分数的增加, 水凝胶纤维的机械性能也随之增加。其中, Au NPs@BACA 质量分数为 0.25% 时, 断裂应变可达到 465%, 断裂应力可达到 10 MPa。图 4(d) 为在这个比例条件下纤维放置不同时间的应力-应变曲线, 可以看出随着放置时间的增加, 纤维的机械强度也增加。这是因为纤维内部形成芯-鞘结构, “鞘”的

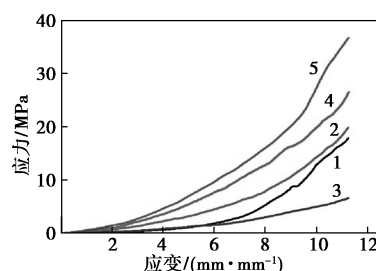


(a) 水凝胶纤维表面的 SEM 图

(b) 水凝胶截面的 SEM 图



1—0.4%; 2—0.3%; 3—0.25%; 4—0.2%; 5—0.1%  
(c) 添加不同质量分数交联剂下纤维的应力-应变曲线



1—60 s; 2—250 s; 3—1200 s; 4—2400 s; 5—7200 s  
(d) 放置不同时间的纤维的应力-应变曲线

图 4 水凝胶纤维的 SEM 图、添加不同质量分数交联剂及放置不同时间纤维的应力-应变曲线

杨氏模量大于“芯”的杨氏模量, 随着放置时间的延长, “鞘”层厚度增加, 因此纤维的机械强度也随着增加。

### 3.5 高强度、自修复、弹性导电水凝胶纤维的自愈合诱导焊接性能

纤维内部可逆 Au-S 配位键的动态作用赋予了纤维独特的光热刺激响应愈合性能。由于含硫 BACA 分子对 Au NPs 进行了表面修饰, 这样的快速高温有效地触发了水凝胶纤维表面 Au-S 的动态开关, 从而导致 Au-S 键的表面重建和水凝胶纤维的焊接。水凝胶纤维自愈合诱导焊接成螺旋示意图如图 5 所示。由图 5(a) 中可以看出, 将纤维接触到一起, 在近红外光照射下, Au NPs 的光热性能使得纤维结点处迅速升温, 利用 Au-S 键热不稳定性带动断裂处 PAA 链重新缠结, 达到焊接的效果。图 5(b) 是通过 NIR 激光将纤维集成成螺旋结构示意图, 首先将纤维进行扭曲成螺旋结构, 接着借助 NIR 激光对 2 根纤维之间接触界面进行 Au-S 重建, 焊接成稳定的螺旋结构。从图 5(c) 中可以看出, 将 2 根纤维先扭曲随后焊接成螺旋, 放置 48 h 后, 经近红外焊接依旧保持稳定的螺旋结构, 而未经近红外焊接则出现了解螺旋的现象。从图 5(d) 中可以看出, 继续增加纤维根数, 对多根纤维进行螺旋焊接, 依然可以成功焊接并保持螺旋结构。

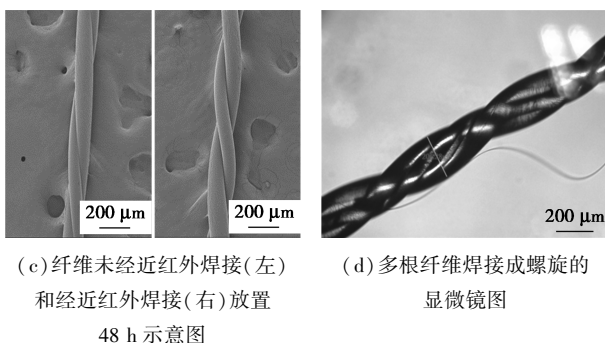
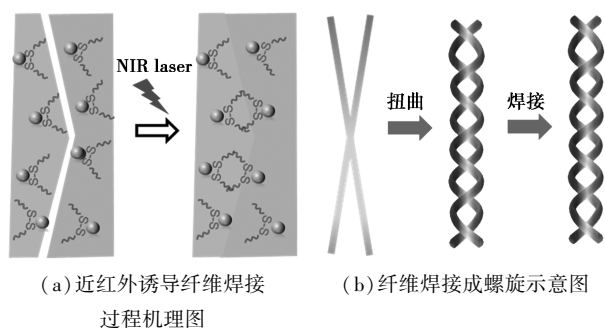
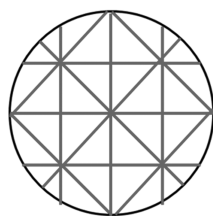
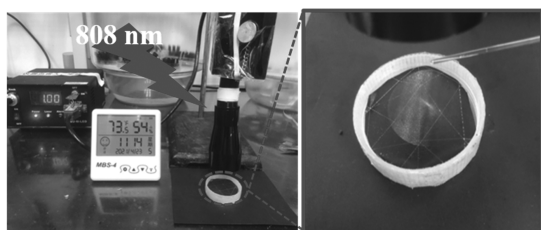


图5 水凝胶纤维自愈合诱导焊接成螺旋示意图及实物图

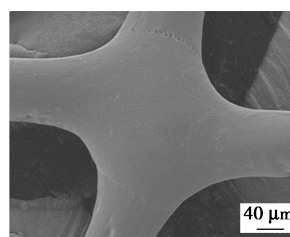
为了进一步探索水凝胶纤维焊接的性能,设计并制备了二维网状结构,如图6(a)所示。从图6(a)中可以看出,多根水凝胶纤维通过在交叉点处合并成节点而形成集成的水凝胶纤维网。节点的合并主要是由水凝胶纤维中动态 Au-S 键引起的。纤维焊接成网过程的光学照片如图6(b)所示。从图6(b)中可以看出,将多根水凝胶纤维焊接成纤维网,用玻璃棒可以整体挑起,说明已成功制备纤维网。再进一步对纤维网的结点进行探究,从图6(c)中可以看出,纤维结点焊接成功。焊接后的纤维网兼具水凝胶纤维的机械性能,从图6(d)中可以看



(a) 纤维焊接成网示意图



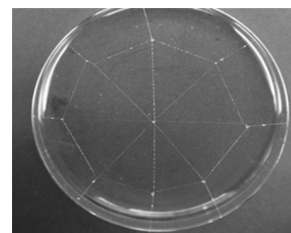
(b) 纤维焊接成网过程的光学照片



(c) 对网的结点冻干后的SEM图



(d) 网承重光学照片



(e) 焊接成“蜘蛛网”光学照片

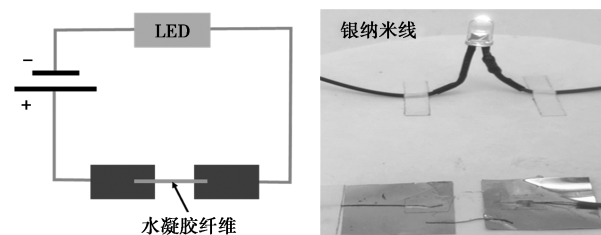
图6 水凝胶纤维自愈合诱导焊接成网示意图

出,在承重9 g时依然保持网的完整。通过这种方式,在近红外光的焊接下,纤维可以集成形成各种网状结构,形成如图6(e)所示的“蜘蛛网”结构。

### 3.6 高强度、自修复、弹性导电水凝胶纤维的电化学性能

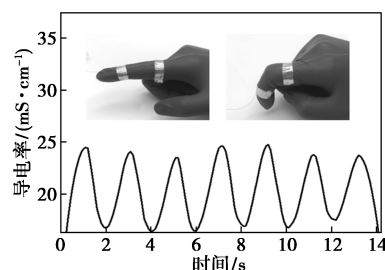
将纤维表面涂覆银纳米线,在近红外光下,利用 Ag-S 配位作用将 AgNWs 固定在纤维表面,形成高强度、自修复、弹性导电水凝胶纤维并且不会在拉伸过程中出现导电层断裂。

水凝胶纤维的电化学性能测试结果如图7所示。从图7(a)、图7(b)中可以看出,涂覆银纳米线时水凝胶纤维作为导体连接到带有小灯泡的电路中,可以在5 V的施加电压下成功点亮。

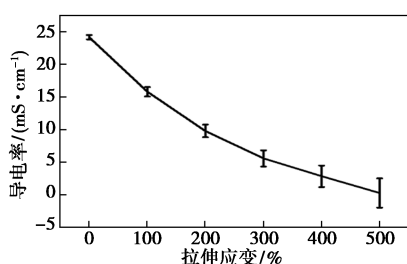


(a) 纤维导电示意图

(b) 纤维导电光学照片



(c) 纤维对手指弯曲运动的监测



(d) 纤维在不同拉伸应变下导电性的变化

图 7 水凝胶纤维的电化学性能

由于纤维表面与银纳米线之间可逆 Ag-S 动态配位键的作用力,使纤维在发生应变时表面的银纳米线导电层不会脱落断层,这为纤维作为应变传感器提供了可能。从图 7(c)中可以看出,将纤维样品佩戴在手指上,通过手指弯曲运动带来明显的导电率变化,进行 7 次手指弯曲运动得到与运动频率一致的电信号曲线,说明水凝胶纤维在用作应变传感器时表现出良好的重复性和稳定性。随后观察不同拉伸应变下导电率的变化,从图 7(d)中可以看出,随着拉伸倍数的增加,导电性逐渐变差,当拉伸应变为 500% 时,导电率为 0.28 mS/cm,这是由于较大的拉伸应变使得纤维表面的 Ag NWs 间距增加,线与线间连接点减少,因此导电性下降。

#### 4 结论

利用优异光热性能的纳米复合物 Au NPs@BACA 并通过 Au-S 配位作用成功构筑 Au NPs/PAA 纳米复合水凝胶,并在玻璃棒的牵引拉伸下获得纤维,表面涂覆银纳米线,成功制备了高强度、自修复、弹性导电水凝胶纤维。该纤维具有均匀、致密的聚合物网络,其拉伸应变和拉伸强度可以达到 1200% 和 20 MPa。鉴于 Au-S 配位作用的热不稳定性和 Au NPs 优异的光热性能,该纤维在近红外光下可以利用自愈合诱导焊接完成对纤维的集成。而纤维表面与银纳米线之间可逆 Ag-S 动态配位键的作用力,使纤维在发生应变时表面的银纳米线导电层不会脱落断层。因此,制备的水凝胶纤维在设计 and 构造上具有出色焊接能力和稳定的导电性能,会在柔性、可拉伸的电子设备中得到应用。

#### 参考文献

[1] Kunitski M, Eicke N, Huber P, *et al.* Double-slit photoelectron interference in strong-field ionization of the neon dimer[J]. *Nat Commun*, 2019, 10(1): 1-7.  
 [2] Lee Y, Song W J, Jung Y, *et al.* Ionic spiderwebs[J]. *Sci Robot*, 2020, 5(44): eazz5405.

[3] Gomez J, Barnett M A, Natu V, *et al.* Microstructural proliferation in human cortex is coupled with the development of face processing [J]. *Sci Robot*, 2017, 355(6320): 68-71.  
 [4] Andersson M, Jia Q, Abella A, *et al.* Biomimetic spinning of artificial spider silk from a chimeric minispidroin [J]. *NatChemBiol*, 2017, 13(3): 262-264.  
 [5] Bradner S A, McGill M, Golding A, *et al.* Silk hydrogel microfibers for biomimetic fibrous material design [J]. *Macromol Mater Eng*, 2019, 304(7): 1900045.  
 [6] Miki R, Yamaki T, Uchida M, *et al.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects Hydrogen peroxide-responsive micellar transition from spherical to worm-like in cetyltrimethylammonium bromide/3-fluorophenylboronic acid/fructose system [J]. *Colloid Surface A*, 2022, 648: 129418.  
 [7] Pan S, Zhang F, Cai P, *et al.* Mechanically interlocked hydrogel-elastomer hybrids for on-skin electronics [J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 30(29): 1909540.  
 [8] Inoue A, Yuk H, Lu B, *et al.* Strong adhesion of wet conducting polymers on diverse substrates [J]. *Sci Adv*, 2020, 6(12): eaay5394.  
 [9] Yan Y, Xu S, Liu H, *et al.* A multi-functional reversible hydrogel adhesive [J]. *Colloid Surface A*, 2020, 593: 124622.  
 [10] Pei X, Zhang H, Zhou Y, *et al.* Stretchable, self-healing and tissue-adhesive zwitterionic hydrogels as strain sensors for wireless monitoring of organ motions [J]. *Mater Horiz*, 2020, 7(7): 1872-1882.  
 [11] Zhang Q, Liu X, Duan L, *et al.* Ultra-stretchable wearable strain sensors based on skin-inspired adhesive, tough and conductive hydrogels [J]. *Chem Eng J*, 2019, 365: 10-19.  
 [12] Chen G, Huang J, Gu J, *et al.* Highly tough supramolecular double network hydrogel electrolytes for an artificial flexible and low-temperature tolerant sensor [J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(14): 6776-6784.  
 [13] Morelle X P, Illeperuma W R, Tian K, *et al.* Highly stretchable and tough hydrogels below water freezing temperature [J]. *Adv Mater Interfaces*, 2018, 30(35): 1801541.  
 [14] Mo F, Liang G, Huang Z, *et al.* An overview of fiber-shaped batteries with a focus on multifunctionality, scalability, and technical difficulties [J]. *Adv Mater Interfaces*, 2020, 32(5): 1902151.  
 [15] Ye C, Ren J, Wang Y, *et al.* Design and fabrication of silk templated electronic yarns and applications in multifunctional textiles [J]. *Matter*, 2019, 1(5): 1411-1425.  
 [16] Yao B, Wang H, Zhou Q, *et al.* Ultrahigh-conductivity polymer hydrogels with arbitrary structures [J]. *Adv Mater Interfaces*, 2017, 29(28): 1700974.  
 [17] Martin C R. Template synthesis of electronically conductive polymer nanostructures [J]. *Acc Chem Res*, 1995, 28(2): 61-68.  
 [18] Dou Y, Wang Z P, He W, *et al.* Artificial spider silk from ion-doped and twisted core-sheath hydrogel fibres [J]. *Nat Commun*, 2019, 10(5293): 1-10.  
 [19] McCoy D E, Feo T, Harvey T A, *et al.* Structural absorption by barbule microstructures of super black bird of paradise feathers [J]. *Nat Commun*, 2018, 9(1): 1-8. ■