

• 综述 •

捻曲纤维的新进展

王美林^{1,2}, 崔展鹏¹, 刘时勇¹, 周湘^{1*}, 刘遵峰^{2*}

(1. 中国药科大学理学院, 南京 211198; 2. 南开大学化学学院, 天津 300071)

摘要:自然界中存在多种捻曲结构, 研究发现该捻曲结构有助于改善物质的性能, 进而实现丰富的生物学功能。研究人员通过模仿天然捻曲结构对高分子纤维进行加捻, 开发了适用于多种应用场景的捻曲纤维。纤维在加捻的过程中会产生捻矩, 内部结构呈现螺旋取向, 同时分子链排列也会更加紧密。这种内部结构的变化使纤维在机械性能、热效应和电力学等方面增加了一些特性。因此, 基于这些特性可以将捻曲纤维应用于多个领域的发展中。本文介绍了捻曲纤维的制备原理, 综述了捻曲纤维在人工肌肉、制冷和发电等应用中的最新进展, 并对捻曲纤维的发展前景进行了展望。

关键词:加捻; 捻曲纤维; 扭热制冷; 人工肌肉

New Progress in Twisted Fibers

WANG Mei-lin^{1,2}, CUI Zhan-peng¹, LIU Shi-yong¹, ZHOU Xiang^{1*}, LIU Zun-feng^{2*}

(1. School of Science, China Pharmaceutical University, Nanjing 211198, China;

2. College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Twisted structures exist widely in natural living bodies and inanimate substances, and through a large number of studies, it has been found that it is widely present precisely because such twisted structures help to improve the properties of materials, which in turn can achieve rich biological functions. By mimicking the natural twist structures, researchers have developed a number of twisted fibers for a variety of applications. During the twisting process, the fiber will twist and deform to generate a twisting moment, and the internal structure of the fiber is tightly hugged and becomes tighter while being helical-oriented. As a result of torsion, the internal structural of the fiber changes adding some very unique and outstanding properties in terms of mechanical properties, thermal effects and electrical properties. Therefore, twisted fibers have attracted extensive attention from researchers, and have been applied in multiple fields. This review paper mainly introduces the preparation mechanism of twisted fibers. The latest research progress of twisted fibers in the fields of artificial muscle, refrigeration and power generation is reviewed, and the further research development and application prospect of twisted fibers are prospected.

Keywords: Twisting; Twisted fibers; Torsional refrigeration; Artificial muscles

在自然界中, 捻曲结构广泛地存在于各种分子、纳米与微米级物质以及宏观物体中。研究发现这种结构有助于实现物质的特殊功能, 并提升其性能^[1,2]。由此, 受捻曲结构的启发, 人们对高

分子纤维进行加捻, 制备了具有从微观到宏观结构的各种尺度的捻曲或卷绕结构的手性纤维材料^[3]。通过对捻曲纤维的性能和功能进行深入的研究, 拓展了捻曲纤维在各个领域中的应用。

收稿: 2022-11-22; 修回: 2023-01-15

基金项目: 科技部国际合作项目(2019YFE0119600), 国家自然科学基金杰出青年项目(52225306), 国家自然科学基金(51973093, 51773094)资助项目

* 通讯联系人: 周湘, E-mail: zhouxiang@cpu.edu.cn; 刘遵峰, E-mail: liuzunfeng@nankai.edu.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.09.001

在加捻过程中,纤维或纱线会产生扭矩,内部结构发生螺旋取向,同时纱线中的纤维间相互摩擦缠结使得内部结构变得更加紧密。因此,捻曲纤维产生了一些特殊的性能,包括机械性能、热效应和电力学特性^[4~7]。在适当的加捻密度下,捻曲纤维变得密实,力学性能增强。此外,还可以通过进一步的卷绕定型获得高弹性的弹簧结构。基于捻曲纤维的人工肌肉以其优异的驱动性能及广阔的应用前景引起了学者们的广泛兴趣^[8~10]。该人工肌肉在外部刺激下,纤维体积发生膨胀,导致内部产生扭转应力,从而实现扭转和伸缩驱动^[5]。此外,捻曲纤维也被研究者应用于制冷领域中,发展了扭热制冷技术。捻曲纤维解捻时可以改变纤维内部聚合物链的取向或晶体结构,使纤维内部发生相变,引起熵或焓的变化达到降温效果,这是一种柔性制冷新策略^[6]。卷绕定型的捻曲纤维呈类似弹簧的螺旋结构。将其浸入电解质溶液时,高弹性的卷绕纤维在拉伸或扭转过程中表面电荷密度会发生变化,从而实现自身发电。这称作“Twistron”纱线^[7],是一种不需要外加电源的纤

维电容器和发电机。

随着高分子纤维技术的发展,如何更好地提升纤维力学性能及开发新的特性和应用一直备受人们的关注。本文主要论述加捻对纤维性能的影响以及捻曲纤维产生的新特性和应用,并展望了捻曲纤维的发展前景。

近年来,随着人工智能领域的不断发展,柔性驱动器开始兴起^[11~15]。人们研发了越来越多的高分子纤维,深入地研究了纤维的性能,并且通过各种手段开发纤维在多个领域的应用^[16~21]。受捻曲结构的启发,通过加捻技术将高分子纤维制备成捻曲纤维,纤维内部由于捻度的插入发生螺旋取向,同时分子链排列更加紧密。通过对纱线加捻,产生了一些特殊的性能,被应用于人工肌肉、制冷和发电等多种应用领域中(图 1)。

对不同类型的高分子纤维进行加捻,如水凝胶纤维、碳纳米管纤维、竹纤维、蚕丝、棉线、弹性体纤维等高分子纤维制备的捻曲纤维,产生了一些新特性。因此,可以通过深入地研究这些捻曲纤维所产生的特性来开发其新的应用。



图 1 纤维加捻的方法及应用^[6~8] (2019, 2017, 2012 The American Association for the Advancement of Science 版权许可)

Figure 1 Fiber twisting methods and the applications of the twisted fiber (Reprinted with permission from Refs. [6~8]; Copyright 2019, 2017, 2012 The American Association for the Advancement of Science)

1 捻曲纤维的制备原理

1.1 加捻对纤维结构的影响

在旧石器时代晚期,人们就通过对多股短纤维或纱线进行加捻,以增加纤维之间的摩擦促进成束,提高纱线或绳索的机械强度^[22]。加捻使纤维产生捻矩,改变纱线中纤维的取向和内部结构,从而影响纱线的机械性能。纱线的机械强度通常随着捻度的增加而增加并达到峰值,然后随着捻度的进一步增加而降低^[23]。在这个过程中存在两个竞争因素。一是纱线中纤维之间的摩擦和缠结。随着捻度的增加,纱线内部纤维的密实度和摩擦力增加,导致纱线的机械强度增加。同时,随纤维直径减小到纳米级,纱线中纤维的耦合摩擦力特性也发生改变。另一方面,随着捻度的增加,纱线中的纤维变得越来越倾斜于纱线轴线,降低了它们对沿纱线长度方向纤维强度的贡献。

这种强度-捻度的关系^[4]可以近似描述为:

$$\frac{\sigma_y}{\sigma_f} = \cos^2 \alpha [1 - (k \cos \alpha)] \quad (1)$$

其中 $k = (dQ/\mu)^{1/2}/3L$, σ_y 和 σ_f 分别为纱线强度和纱线内部的单纤维强度, α 为纱线表面的纤维偏转角, d 为纤维直径, Q 是纤维迁移长度(即纤维从纱线表面移动到内部深处并再次返回的距离), μ 是摩擦系数, L 是纤维长度。该公式描述了部分纤维特性的贡献。 $[1 - (k \cos \alpha)]$ 项描述了通过将拉伸载荷转移到纱线表面而产生的横向力,这将内部纤维锁定在一起作为一个连贯的结构。纱线内部纤维的直径越小,长度和摩擦力越大,则 k 值越小。小的 k 值和高的内部纤维强度有助于形成更高机械强度的纱线。对 Kevlar 和 Spectra 纱线进行加捻,纱线长度 150 mm,加捻产生的偏转角为 7° 时,可以得到最大的拉伸强度;继续增大加捻密度时,可以得到更高的断裂应变^[24]。这可能是因为加捻增强了纤维间的耦合,使纤维在拉伸过程中发生内聚效应以克服相对滑移^[25]。上述用于预测纱线机械强度的方程式仅考虑了理想条件下内部纤维的部分特性,实际还需考虑到纱线中纤维特性的复杂性,对纱线强度的精确预测仍需进一步研究。

1.2 加捻对纤维力学性能的影响

1.2.1 加捻水凝胶纤维

蜘蛛丝是一种具有高强度和高韧性的天然聚

合物纤维^[26],其中达尔文树皮蛛(*C. darwini*)的大壶状腺体生成的牵引丝表现出 1.65 GPa 的拉伸强度,构成蛛网螺旋核心轮廓的小壶腹腺丝最大能达到 617% 的断裂应变,葡萄状腺丝最高表现出 376 MJ·m⁻³ 的韧性,可以用来包裹猎物。蜘蛛丝由互锁的捻曲纳米原纤维组成(图 2a),具有周期性片段形态的互锁原纤维,仅当横截面中的所有片段都断裂时才会发生纤维断裂(图 2b),这对蛛丝纤维的高机械性能有重要的贡献^[27]。由于蜘蛛丝出色的性能,模拟蜘蛛丝结构制备人造蜘蛛丝纤维成为了一个研究热点。俞书宏课题组通过湿法纺丝结合加捻制备了基于细菌纤维素纳米纤维的分级纳米复合纤维(图 2c)^[28]。加捻的长丝在干燥时通过表面粘附缠结在一起,产生了致密的粗纤维,使孔隙减少,提高了机械性能,得到 535 MPa 的拉伸强度、12% 的断裂应变和 44.8 MJ·m⁻³ 的韧性。在 200 turns·cm⁻¹ 的捻度下,对羟基磷灰石和聚乙烯醇合成的模拟蜘蛛丝刚性结晶和柔性无定形结构的水凝胶纤维进行加捻^[29],可以获得具有 949 MPa 的机械强度、412 MJ·m⁻³ 的韧性和 80.6% 断裂应变的人造蛛丝。蜘蛛丝含有由较软的弹性核和较硬的塑性壳组成的核壳结构,水分含量对人造蜘蛛丝的制备起关键作用。我们课题组报道了由丙烯酸水凝胶纤维制成的人造蜘蛛丝。水凝胶纤维在干燥过程中水分蒸发形成核壳结构,并且通过离子掺杂和加捻捻曲来增强这种结构从而进一步提升了机械强度^[30]。同时,引入掺杂、多级结构调控的策略调节配体单元之间的协同效应,使局部环境产生变化调节性能^[31]。加捻后,离子掺杂纤维的拉伸强度为 895 MPa,断裂应变为 44.3%,韧性为 370 MJ·m⁻³,阻尼能力为 95%。如此高的能量耗散能力使纤维在动能缓冲和减震方面具有潜在的应用价值。此外,我们还在类蛋白结构的聚丙烯酸纳米凝胶溶液中,引入单壁碳纳米管/聚多巴胺复合物成核种子,并对纤维进行预拉伸和加捻,进一步调整聚合物链的排列和组装,使纤维具有高达 1.27 GPa 的断裂强度和 383 MJ·m⁻³ 的韧性,已接近蜘蛛最佳的牵引丝强度^[32]。

1.2.2 捻曲碳纳米管纱线

碳纳米管(carbon nanotube, CNT)纤维的有限长度^[33]和 CNT 纤维间较弱的相互作用是限制 CNT 纱线机械强度的主要因素^[34]。可以从垂直

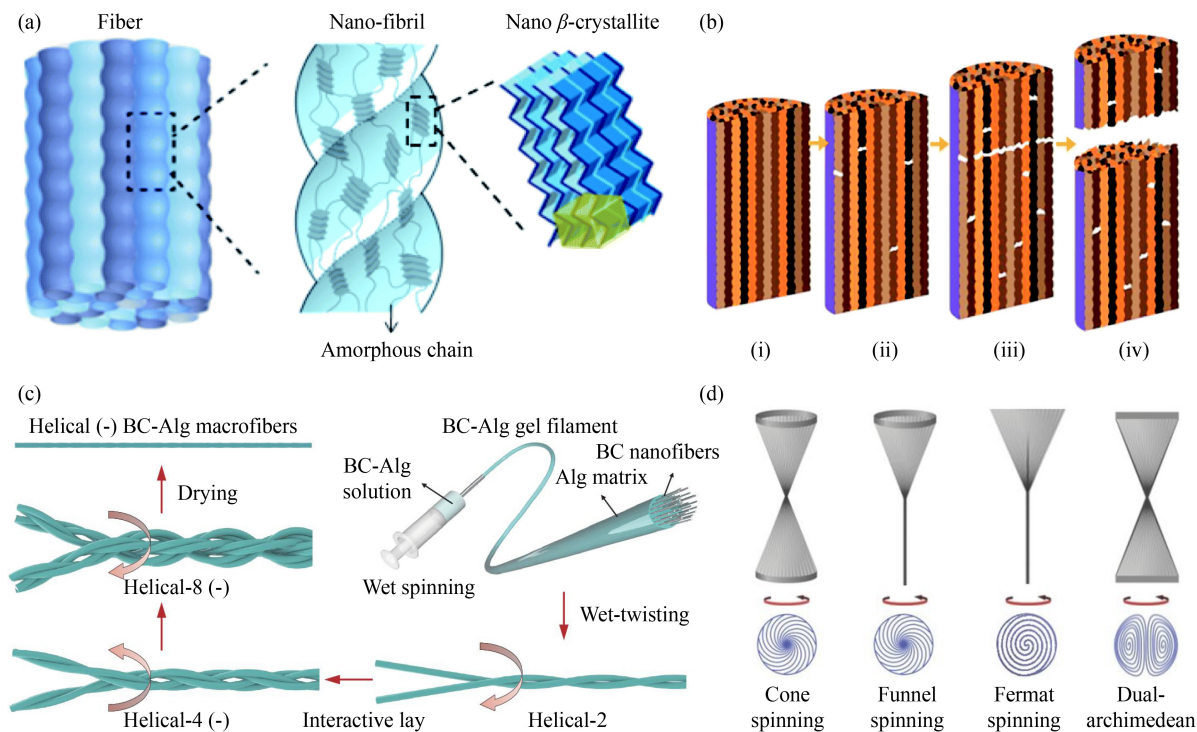


图 2 (a) 蜘蛛丝是由大量的纳米纤维加捻捻合形成;(b) 蜘蛛丝只有当同一横截面所有部分都断裂时才会断裂^[27] (2014 The Royal Society of Chemistry 版权许可);(c) 加捻细菌纤维素纤维的制备过程^[28] (2019 Oxford University Press 版权许可);(d) 上面是丝束纺丝、漏斗纺丝、费马纺丝和双阿基米德纺丝示意图,下面是它们的横截面示意图^[7] (2017 The American Association for the Advancement of Science 版权许可)

Figure 2 (a) Spider silk is composed of numerous interlocking twisted nano-fibrils; (b) Spider silk breaks only when all segments in cross section are broken (Reprinted with permission from Ref. [27]; Copyright 2014 The Royal Society of Chemistry); (c) The manufacturing process of the bioinspired hierarchical helical BC-Alg macrofibers (Reprinted with permission from Ref. [28]; Copyright 2019 Oxford University Press); (d) Cone, funnel, Fermat and dual-Archimedean spinning (top) and the resulting yarn cross sections (bottom) (Reprinted with permission from Ref. [7]; Copyright 2017 The American Association for the Advancement of Science)

排列的 CNT 阵列中直接拉丝,并加捻纺出 CNT 纱线。该加捻的过程类似于制备草绳或棉绳等古老的加捻技术。在加捻的过程中可以使 CNT 取向并增强它们之间的范德华相互作用从而提高应力传递能力。传统的“双阿基米德”结构的纱线,其纤维内部的扭矩沿径向形成张力梯度。锥形纺纱能保持纱线中的均匀张力,这种应力均匀性是通过围绕 CNT 排列方向滚动 CNT 薄膜制成圆柱体,然后围绕其中心轴扭转产生两个锥体,而得到的致密纱线。与之类似,丝束纺纱、漏斗纺纱和费马纺纱等方法也减少了加捻过程中的不均匀张力(图 2d),得到高性能的纱线^[7]。

在加捻时,CNT 纱线的质量密度和加捻密度分布对纱线的扭转特性有着显著的影响^[35]。纱线横截面的形态学研究表明,捻度小于 $5 \text{ turns} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的低捻 CNT 纱线从纱线中心到纱线表面具有相当

均匀的碳纳米管堆积,这种低捻度使纱线强度略有增加^[36]。捻度密度为 $15 \text{ turns} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的纱线具有中心比表面密度更高的皮芯结构,CNT 在皮层的倾斜取向导致纱线强度降低^[37]。随着加捻密度的增加,CNT 纱线强度增加到最大值然后降低。用聚乙烯醇渗透或乙醇吸收/蒸发有助于使纱线中的 CNT 密集排列^[38],在 1300 s^{-1} 的负载速率下,其机械强度分别为 1.10 和 1.17 GPa 。此外,由于单壁碳纳米管(single-walled carbon nanotubes, SWNT)比多壁碳纳米管具有更好的结晶度和相关属性^[39],由长且高度成束的 SWNT 组成的纤维,在过度加捻时形成长程有序螺旋卷绕环^[40],同时通过压缩去除内部的孔隙减小纤维的横截面积,能使拉伸强度进一步增加。 $9 \mu\text{m}$ 厚的加捻压缩 SWNT 纤维能产生高达 3.7 GPa 的极限强度^[41]。

1. 2. 3 其他的捻曲纤维

去除木质素的竹纤维束,具有更高的柔韧性,更符合纺织纤维的性能要求。但由于木质素是竹子的结皮材料,去除木质素会降低其机械强度。加捻的竹纤维纱线结构致密,机械强度明显增强,可达 395.45 MPa,未加捻的竹纤维强度为 180.28 MPa。因此,加捻可以有效提高竹纤维纱线的强度,改善原有竹纤维纱线脆易断的缺陷,在纺织行业具有应用意义^[42]。

此外,对废棉纤维纱线进行加捻,可得到高性能复合材料。在 550 turns·m⁻¹ 的加捻密度下得到具有 286 MPa 的高拉伸强度的合股纱复合材料,实现了对废棉纤维和纱线的高价值利用^[43]。

2 用于人工肌肉的捻曲纤维

人工肌肉是一种在外部刺激(例如光^[44]、温度、湿度、有机蒸汽^[45]等)下,可以实现伸缩和扭转运动的柔性致动器(图 3a)^[8,46]。捻曲纤维由于其螺旋结构,可将受刺激时引起的体积膨胀转化为扭转或轴向伸缩来实现人工肌肉的致动功能^[47]。

2.1 外加固定装置的人工肌肉

加捻的 CNT 纱线会产生扭转应力,通过外加固定装置将 CNT 人工肌肉两端固定以避免捻度损失。该加捻的纱线可同时进行扭转和伸缩驱动(图 3b)^[5]。当作为人工肌肉在外部刺激下发生体积膨胀时,螺旋拓扑结构能够将纱线的体积膨胀

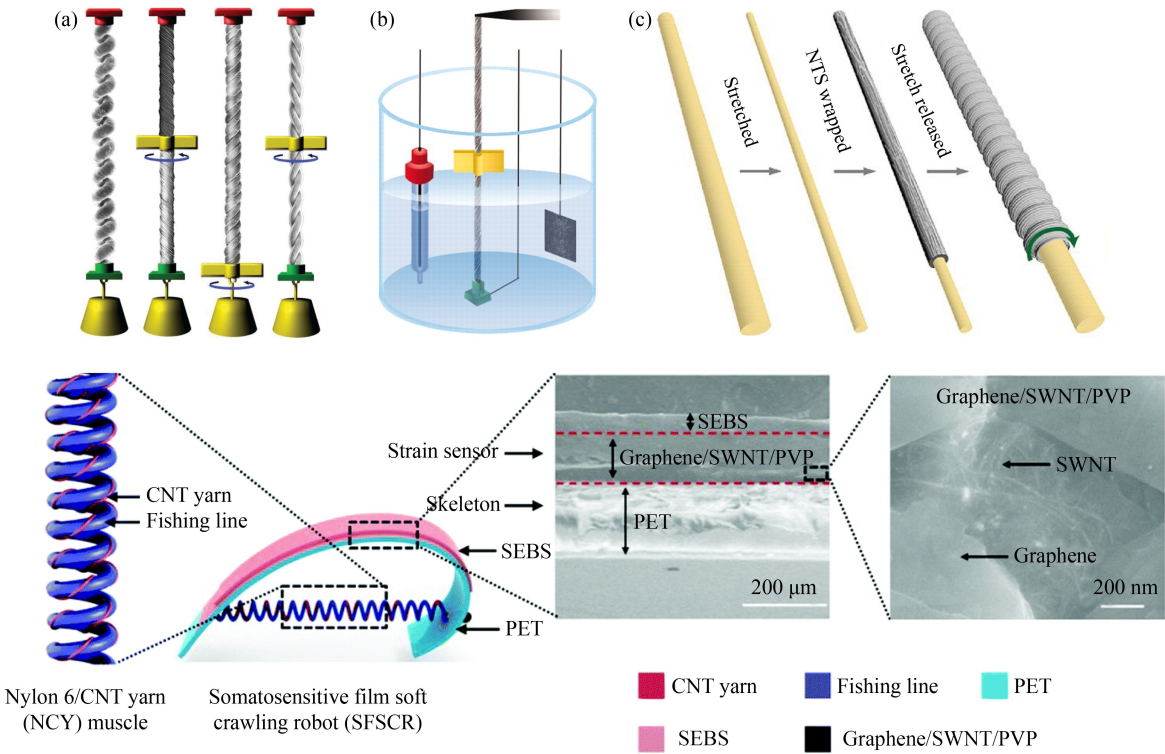


图 3 (a) 伸缩和扭转型人工肌肉装置^[8](2012 The American Association for the Advancement of Science 版权许可); (b)可同时进行扭转和伸缩驱动的两端栓系型电化学人工肌肉装置^[5](2011 The American Association for the Advancement of Science 版权许可);(c) 核壳型导电弹性纤维的制备步骤^[50](2015 The American Association for the Advancement of Science 版权许可);(d) 集应变传感功能的人工肌肉软体爬行机器人示意图及其横截面电镜扫描图^[52](2021 The Royal Society of Chemistry 版权许可)

Figure 3 (a) Artificial muscle configurations for tensile and torsional actuation(Reprinted with permission from Ref. [8]; Copyright 2012 The American Association for the Advancement of Science); (b) A two-end-tethered electrochemical cell configuration for simultaneously measuring torsional and tensile actuation (Reprinted with permission from Ref. [5]; Copyright 2011 The American Association for the Advancement of Science); (c) Steps in the fabrication of sheath-core fiber (Reprinted with permission from Ref. [50]; Copyright 2015 The American Association for the Advancement of Science); (d) Schematic illustration of the somato-sensitive film soft crawling robot and its cross-sectional SEM image (Reprinted with permission from Ref. [52]; Copyright 2021 The Royal Society of Chemistry)

转化为拉伸方向上的收缩和扭转运动。例如,对于两端固定的旋转型人工肌肉纱线,纱线下半部分的体积膨胀可以使其解捻,捻度转移到上半部分的纱线中实现中间节点的旋转驱动^[48,49]。将 CNT 薄膜沿纤维轴向包裹在预拉伸的橡胶纤维芯上,可以制成应变高达 1320% 的高弹性皮芯导电纤维(图 3c)^[50]。由有机硅弹性体浸渗的 CNT 包覆聚合物芯制备的快速热驱动鞘管肌肉,在温度升高时发生热膨胀,纱线解捻,导致肌肉收缩,平均功率密度为 $12 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$,是人类骨骼肌的 42 倍^[51]。通过将 CNT 包裹的捻曲尼龙纤维连接到涂有柔性应变传感器的弓形薄膜进行反馈控制,制备了薄膜爬行机器人(图 3d)^[52]。在卷绕的聚合物纤维人工肌肉上涂上一层 SWNT 刚性层则可增加肌肉刚度并增强驱动力。加捻的人工肌肉纤维对爬行机器人有两个作用:一是收缩带动弓的弯曲,二是弓在承载负载时保持稳定。此外,对表面带有褶皱的 CNT 层的弹性体纤维加捻,使褶皱紧密接触,也能得到具有应变传感功能的人工肌肉^[53]。

2.2 自支撑人工肌肉纤维

为了拓展人工肌肉的应用领域,除了对捻曲纤维进行外加固定装置外,还需要发展自支撑的纤维型人工肌肉^[54]。例如,天然纱线^[55](包括棉、竹纤维和蚕丝)具有显著的吸湿性和舒适性,将其应用于自支撑人工肌肉,有望用来制备安全舒适且有前景的智能纺织品。

2.2.1 捻曲、自平衡的自支撑人工肌肉

在捻曲纤维的中间进行对折并让两个部分在一定载荷下释放外力,两股纤维可以自行捻合在一起。纤维合股可以充当彼此的扭力平衡弹簧,从而阻止进一步的捻度释放,制备具有自平衡结构的人工肌肉纤维^[56]。在外部刺激下,单根纤维的体积膨胀使其解捻,从而使合股的人工肌肉纤维实现驱动,并且在去除外部刺激后可实现可逆旋转。这种自平衡结构的纱线可以被用于对湿度敏感的旋转驱动的智能纺织品^[57]。此外,这种自合股的自支撑人工肌肉还有其他优势,例如大驱动行程^[58]和高能量转换效率^[59]。通过静电纺丝在离子液体包裹的 CNT 纱线表面包覆一层聚偏氟乙烯-共六氟丙烯纳米纤维,然后对得到的复合纤维进行加捻、对折和释放,得到扭矩平衡的自合股纱线人工肌肉。该方案解决了电化学人工肌肉

纤维在空气中稳定运行的问题,且可提供 10.8 MPa 的驱动应力(约为骨骼肌的 31 倍)(图 4a)^[60]。

2.2.2 聚合物浸渗的自支撑人工肌肉

加捻合股的自平衡人工肌肉纤维,将其缠绕在一根轴上形成螺旋型线圈,然后构筑物理或化学交联网络,如采用溶剂浸渗、发生氧化还原反应、加热、或者通过其他作用以固定其形状,可制备自支撑的伸缩型人工肌肉(图 4b)^[61,62]。 β -环糊精修饰的被囊类动物纤维素纳米晶水凝胶纤维在捻曲成型后,将其浸入 FeCl_3 水溶液中,通过 $\text{Fe}^{3+}/-\text{COO}^-$ 相互作用,可以固定弹簧状结构,获得卷绕型水凝胶人工肌肉,其表现出高驱动速率、大驱动应变和溶剂响应的形状记忆特性(图 4c)^[63]。此外,对水响应的自平衡合股竹纤维人工肌肉在浸水后干燥,可以固定其形状,形成伸缩型的自支撑人工肌肉。浸水时,纤维内结晶度降低,可释放这部分具有内部应力的单元。干燥后,晶体再生可固定纤维形状。湿度改变时,通过纤维内部应力的释放和恢复,可以实现捻曲竹纤维人工肌肉的伸长和收缩(图 4d)^[64]。

2.2.3 热定型的自支撑人工肌肉

将卷绕的捻曲纤维进行热定型也可以制备自支撑的人工肌肉^[65]。在棉纤维表面涂覆水凝胶薄膜形成的皮芯状复合纤维,通过卷绕、热定型可以制备超收缩人工肌肉。它有与天然蜘蛛丝相似的超收缩行为。当环境湿度由 60% 增加到 90% 时,内部取向的聚合物链会发生紊乱,同手性复合纱线人工肌肉表现出 90% 的收缩,而异手性人工肌肉表现出 450% 的膨胀,最大功密度达到 $6.1 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ (图 5a)^[66]。由 CNT 包裹的聚对亚苯基苯并二噁唑复合纱线捻曲、热处理制备的具有高温耐受性的人工肌肉,可以在高达 300°C 的环境温度下具有高达 18.9% 的可逆收缩冲程并能输出 $1.3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的能量密度^[67]。对捻曲的 CNT 层包覆驱动高分子层进行热定型,可以制备鞘驱动的人工肌肉(sheath-run artificial muscle, SRAM),与均匀浸渗客体分子的 CNT 复合人工肌肉相比,它可将最大做功能力提高 2.15 倍(图 5b)^[68]。这是因为纱线的偏转角从纤维表面到纤维中心逐渐减小到 0,因此 SRAM 表面驱动层的平均偏转角大于客体分子填充的 CNT 复合人工肌肉的平均偏转角。此外,通过热处理定型可以制备中空高分子纤维人工肌肉,当采用热流体加热时,可实现快速的旋

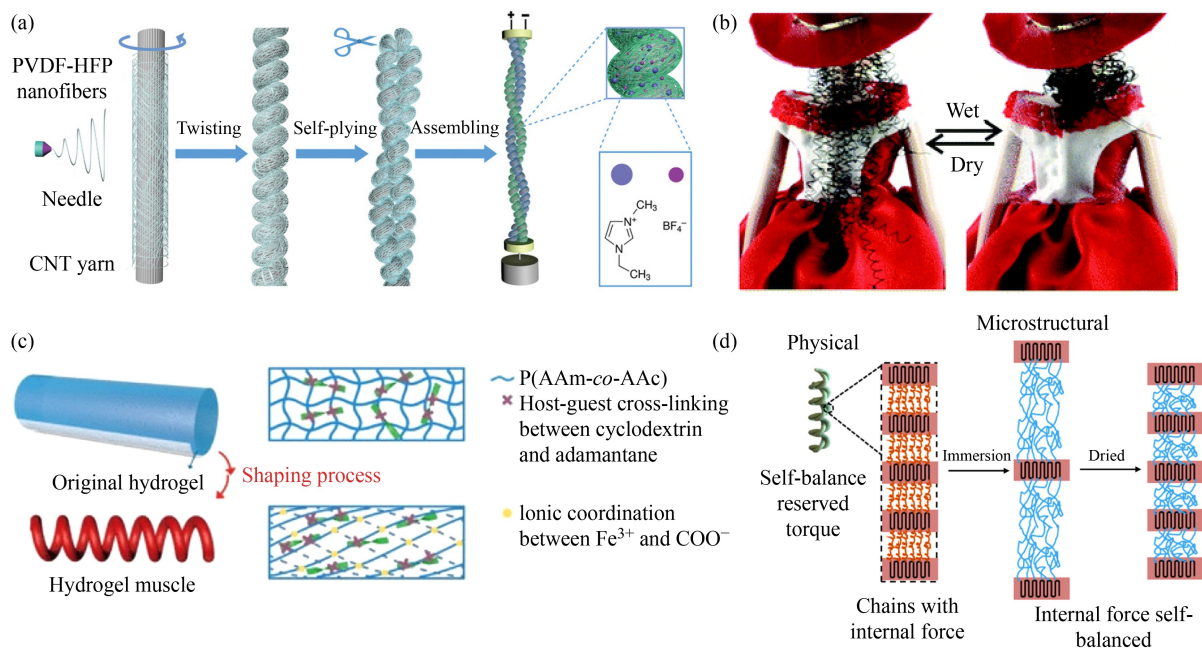


图 4 (a) 固态电化学 CNT 纱线人工肌肉制备示意图^[60] (2021 Wiley-VCH GmbH 版权许可); (b) 基于捻曲纤维的智能发型^[61] (2021 The Royal Society of Chemistry 版权许可); (c) 人工肌肉的制备和网络结构示意图^[63] (2021 American Chemical Society 版权许可); (d) 竹纤维卷曲人工肌肉的形状和驱动机制^[64] (2020 Editorial office of Chinese Physics B 版权许可)

Figure 4 (a) Schematic illustration of the solid-state electrochemical yarn muscle (Reprinted with permission from Ref. [60]; Copyright 2021 Wiley-VCH GmbH); (b) Photographs of a doll with a smart hair style (Reprinted with permission from Ref. [61]; Copyright 2021 The Royal Society of Chemistry); (c) Schematic illustration of the fabrication process and network structure of artificial muscle (Reprinted with permission from Ref. [63]; Copyright 2021 American Chemical Society); (d) The shape and driving mechanism of the mandrel coiled with bamboo fibers (Reprinted with permission from Ref. [64]; Copyright 2020 Editorial Office of Chinese Physics B)

转与伸缩驱动(图 5c)^[69]。由热定型的捻曲蚕丝编织而成的智能纺织品,它可以响应环境中的湿度变化(图 5d)^[70]。暴露于高湿度下或接触汗水时会发生收缩,环境变干时恢复到初始长度。这种智能纺织品能实现水分和热管理功能,从而提升人们穿着的舒适度。对尼龙、聚乙烯等高分子纤维捻曲后热处理,可以制备多模态人工肌肉纤维。通过调控热处理温度与驱动温度,可以实现完全可逆、部分可逆、完全不可逆的人工肌肉纤维。与已经报道的各类人工肌肉相比,该热力学-扭转耦合方法实现的多模态人工肌肉的特点为:从室温到纤维软化点的宽温度范围内,可以实现可逆性的连续调控。其原理是不同的热处理温度下,对应弛豫温度的高分子链段释放其内应力,从而作为物理交联网络对捻曲纤维形成了内部固定。当驱动温度远低于此温度时,人工肌肉纤维表现为高度可逆;当驱动温度高于此温度时,人工肌肉纤维表现为不可逆;当驱动温度与此温度接

近时,表现为部分可逆。

2.2.4 其他类型的自支撑人工肌肉

通过光聚合固定的液晶弹性体捻曲纤维,可以在不需外界固定的情况下实现可逆的响应。当热触发破坏介晶取向时,其旋转变形可达 $243.6 (^{\circ})/\text{mm}$,比扭矩可达 $10.1 \text{ N}\cdot\text{m}\cdot\text{kg}^{-1}$ (图 6a)^[71]。由聚乙烯和环烷烃弹性共聚物组成的双晶片纤维通过热拉伸得到人工肌肉纤维;然后在冷拉过程中,弹性体被拉长,再释放预拉伸则结构中的应力形成卷须状弹簧;最终得到光热驱动的“黄瓜须”结构人工肌肉,可提起超过自身 650 倍的重量,能承受超 1000% 的应变,并在 105 次的长期弹性变形循环下得到稳定的性能(图 6b)^[72]。此外,由聚氯乙烯管冷拉、捻曲和卷绕制成伸缩型人工肌肉,因与意大利面相似而被称为 Cavatappi 人工肌肉。当在管内施加液压或气动压力时,会使螺旋结构解捻,表现为螺距收缩。其收缩超过 50%,并表现出接近 45% 的机械收缩效率。该 Cavatappi 人工

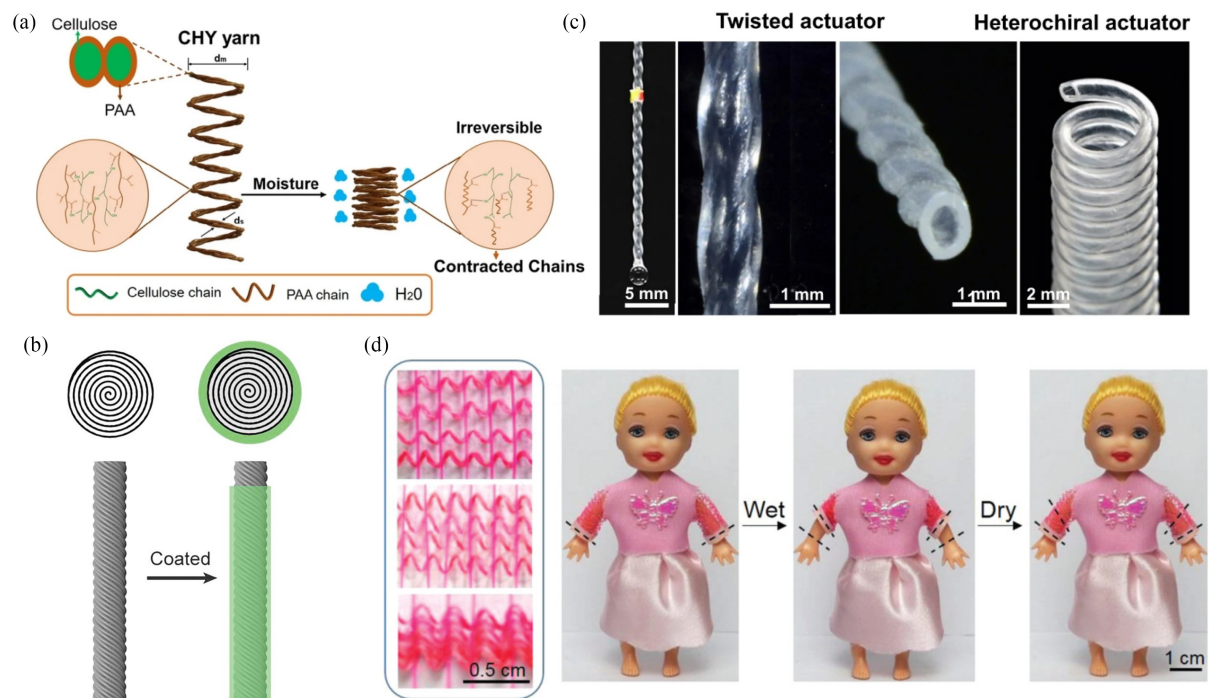


图 5 (a) 不可逆驱动的卷绕水凝胶棉纱人工肌肉示意图^[66] (2022 Donghua University, Shanghai, China 版权许可); (b) 鞘驱动的捻曲碳纳米管纱线人工肌肉的纵切面和横截面示意图^[68] (2019 The American Association for the Advancement of Science 版权许可); (c) 捻曲和卷绕型中空纤维人工肌肉^[69] (2022 Sitong Li *et al.* 版权许可); (d) 基于蚕丝的人工肌肉的智能服装^[70] (2019 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 版权许可)

Figure 5 (a) Schematic illustration of irreversible helical cotton-hydrogel yarn (Reprinted with permission from Ref. [66]; Copyright 2022 Donghua University, Shanghai, China); (b) Schematic lateral and cross-sectional illustrations of a twisted CNT yarn and a SRAM (Reprinted with permission from Ref. [68]; Copyright 2019 The American Association for the Advancement of Science); (c) Images of the twisted and coiled hollow-fibre actuators (Reprinted with permission from Ref. [69]; Copyright 2022 Sitong Li *et al.*); (d) Sequential photos of smart clothing sleeves based on silk artificial muscle (Reprinted with permission from Ref. [70]; Copyright 2019 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim)

肌肉的最大功密度和功率密度分别达到 $0.38 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $1.42 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$ (图 6c)^[73]。

3 用于扭热制冷的捻曲纤维

蒸汽压缩制冷机的最大卡诺效率约为 60%^[74], 经常使用会释放大 量气体, 导致全球变暖。扭热制冷技术与传统的蒸汽压缩制冷技术相比, 具有更高的效率、更低的成本、更方便和小型化, 且适用于橡胶纤维、镍钛合金丝、聚四氟乙烯、聚乙烯、尼龙等多种材料^[6]。纤维材料, 如橡胶弹性体和半结晶纤维, 加捻时可以在聚合物链或晶体结构中产生可逆的结构变化。当捻应力被释放时, 其内部又会恢复到原来的微观结构, 从而发生相变。对橡胶弹性体纤维加捻, 会使聚合物链从 无规卷曲状态拉长取向提高, 从而导致弹性体熵 减产生热量, 被弹性体吸收升温; 在后续释放捻度

时, 熵增, 弹性体吸收自身热量发生冷却, 这称作 扭热效应。

3.1 捻曲天然橡胶纤维用于扭热制冷

天然橡胶(natural rubber, NR)纤维是一种典型 的扭热材料(图 7a)^[6], 其扭热效应的降温效果 远超常用的弹热效应, 并且加捻的程度越高解捻 时降温越明显(图 7b)^[6]。当具有 100% 预应变的 超螺旋 NR 纤维释放应变时, 其表面最大降温可 达到 $-15.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 超过从预应变 600% 的 NR 纤维 释放拉伸应变时的降温幅度 ($-12.2 \text{ }^{\circ}\text{C}$)。同时释 放捻曲和 100% 拉伸时可产生 $-16.4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的降温 (图 7c)^[6]。与基于拉伸的弹热制冷相比^[75], 该基 于捻曲的制冷器件在体积上缩小为拉伸器件的 20%, 且具有更高的制冷效率。扭热制冷技术的 卡诺效率可以达到 65%, 远高于基于弹性热效应 技术的效率 (31%), 也高于常用的基于压缩制冷

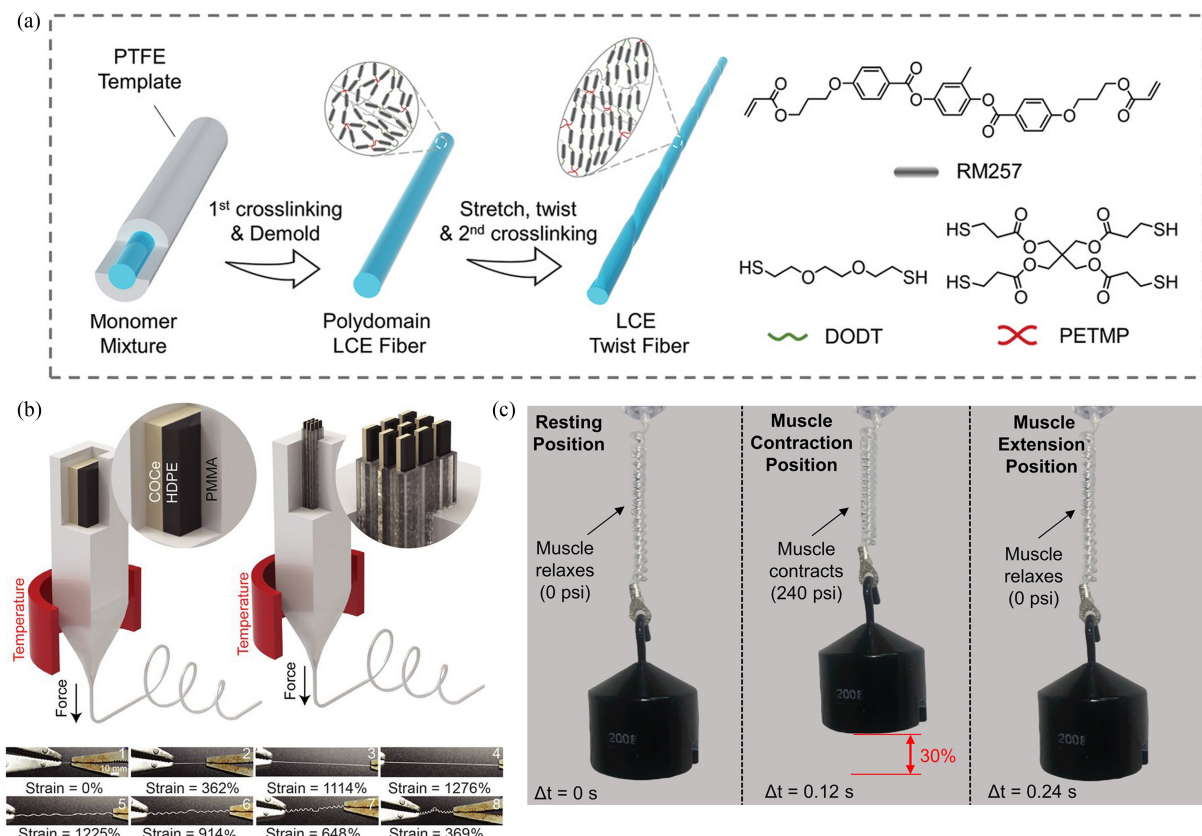


图 6 (a) 基于两步交联策略制备的捻曲液晶弹性体纤维人工肌肉及其化学结构的示意图^[71] (2022 Wiley-VCH GmbH 版权许可); (b) 通过两步热拉制备的双晶片纤维和通过冷拉制备的类“黄瓜须”卷绕型人工肌肉^[72] (2019 The American Association for the Advancement of Science 版权许可); (c) 人工肌肉在 0.2 kg 加载下的循环响应^[73] (2021 The American Association for the Advancement of Science 版权许可)

Figure 6 (a) Schematic illustration of the fabrication of liquid crystal elastomer twist fiber based on a two-step crosslinking strategy and chemical structure (Reprinted with permission from Ref. [71]; Copyright 2022 Wiley-VCH GmbH); (b) Bimorph fibers produced *via* two-step thermal drawing, and cold drawing process for obtaining a spring actuator (Reprinted with permission from Ref. [72]; Copyright 2019 The American Association for the Advancement of Science); (c) Actuation strain cycle response for a 0.2-kg tensile load (Reprinted with permission from Ref. [73]; Copyright 2021 The American Association for the Advancement of Science)

技术的效率(约为 60%)^[6]。

3.2 捻曲聚乙烯纤维用于扭热制冷

对高分子量聚乙烯纤维加捻至纤维卷绕形成螺旋。当拉伸至 22.7% 的应变,进而释放时,其表面的最大降温和平均降温分别为 -5.1 和 -3.2 °C。而无捻度的聚乙烯纱线拉伸/收缩时的温度变化低于 0.1 °C^[6]。对于聚(偏二氟乙烯-三氟乙烯-氯三氟乙烯)三元共聚物,非弹性聚合物的最大热冷温度为 -2.5 °C^[76]。

3.3 捻曲镍钛合金丝用于扭热制冷

当前最佳的弹性热材料之一是镍钛合金丝^[77,78]。对镍钛合金丝加捻、再解捻,可以实现可逆的高的温度变化。采用三根镍钛合金丝制作的

扭热制冷冰箱模型(图 7d),通过对其进行加捻/解捻可实现制冷。加捻后的镍钛合金丝内部为奥氏体结构,释放捻度后,发生可逆相变,转变为马氏体,同时吸收自身热量可实现降温,利用流水将制冷量带出,可使水温下降 7.7 °C^[6]。

3.4 捻曲聚偏二氟乙烯用于扭热制冷

聚偏二氟乙烯(polyvinylidene difluoride, PVDF)是一种典型的具有热效应的聚合物,由于其多晶型特性而表现出不同的热效应(图 8a)^[79~81]。PVDF 的弹性热制冷温度为 -1.8 °C,加捻的 PVDF 纤维进行拉伸释放捻度,能达到 -3.0 °C 的冷却(图 8b)^[81]。在 PVDF 纤维加捻和解捻过程中,内部晶体结构从正交晶相到单斜

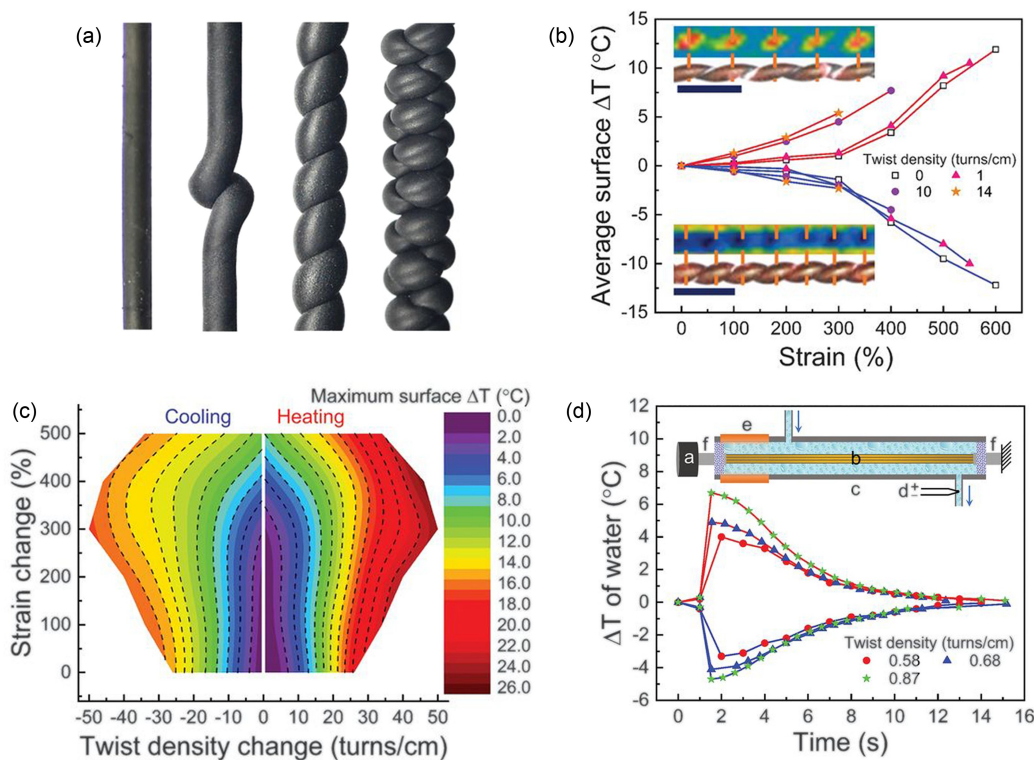


图 7 (a) 捻曲、部分卷绕、完全卷绕和超螺旋结构的橡胶弹性体纤维照片; (b) 不同拉伸状态下的平均表面降温, 插图为卷绕橡胶纤维的热成像图和光学图像, 图中标尺为 0.5 mm; (c) 橡胶弹性体纤维随捻度变化的最大表面降温; (d) 使用插图设备所获得的出口水温变化随时间的变化曲线^[6] (2019 The American Association for the Advancement of Science 版权许可)

Figure 7 (a) Photographs of twisted, partially coiled, fully coiled, and fully supercoiled NR fibers; (b) Surface-average temperature changes versus strain. Insets show thermal and optical photographs for a coiled NR fiber. Scale bars: 0.5 mm; (c) Maximum surface temperature changes of a NR fiber; (d) The time dependence of outlet water temperature change by using the device in the inset (Reprinted with the permission from Ref. [6]; Copyright 2019 The American Association for the Advancement of Science)

晶相发生可逆相转变, 异手性螺旋的 PVDF 纤维在拉伸过程中发生冷却, 而同手性螺旋的 PVDF 纤维释放预拉伸时表现出冷却(图 8c)^[81]。在其表面上涂覆温敏的铬染料构建了一种智能热致变色纤维, 不同的温度下材料会呈现不同的颜色, 这种变色是可逆的, 因此可用于远程可视化的应变传感器(图 8d)和智能纺织品^[81]。

4 用于电化学能量收集的捻曲纤维

CNT^[82] 具有非常高的电导率, 但 CNT 纱线以及包含绝缘聚合物的连续复合纤维通常具有较低电导率。通过加捻引入的管间机械耦合在很大程度上保持了 CNT 之间的连接^[83], 从而可避免电导率的大幅下降。捻曲 CNT 纱线会增加其密度, 减少纱线内部可接触环境电解质的面积, 降低内部电阻。同时捻曲也能够使纱线呈类似弹簧的

螺旋结构, 提高纱线的弹性。因此, 扭曲的 CNT 纱线可用于制备将机械能转换成电能的新型电化学能量收集装置(图 9a)^[7], 称为 Twistrion。当捻纱浸泡在电解质溶液中或者涂覆离子导电材料时, 对纱线拉伸或扭转, 使纱线的电容发生变化, 引起电势变化从而产生电能(图 9b)^[7]。其本质上是一种不需要外加电源的电容器, 可用作发电机。卷绕的 Twistrion 纱线以每秒 30 次的频率拉伸时可产生 $250 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的峰值电功率(图 9c)^[7]。Twistrion 发电机应用前景广阔, 可以用于监测呼吸, 也可用于收集海洋中波浪的能量(图 9d)^[7]。碳纳米管 Twistrion 发电机可以进行慢速和快速拉伸产生电能, 其产生的开路电压变化与加速度成线性比例, 所以可以用作加速度传感器。这项技术可用于汽车电子系统在碰撞过程中检测加速度并激活安全气囊^[7]。

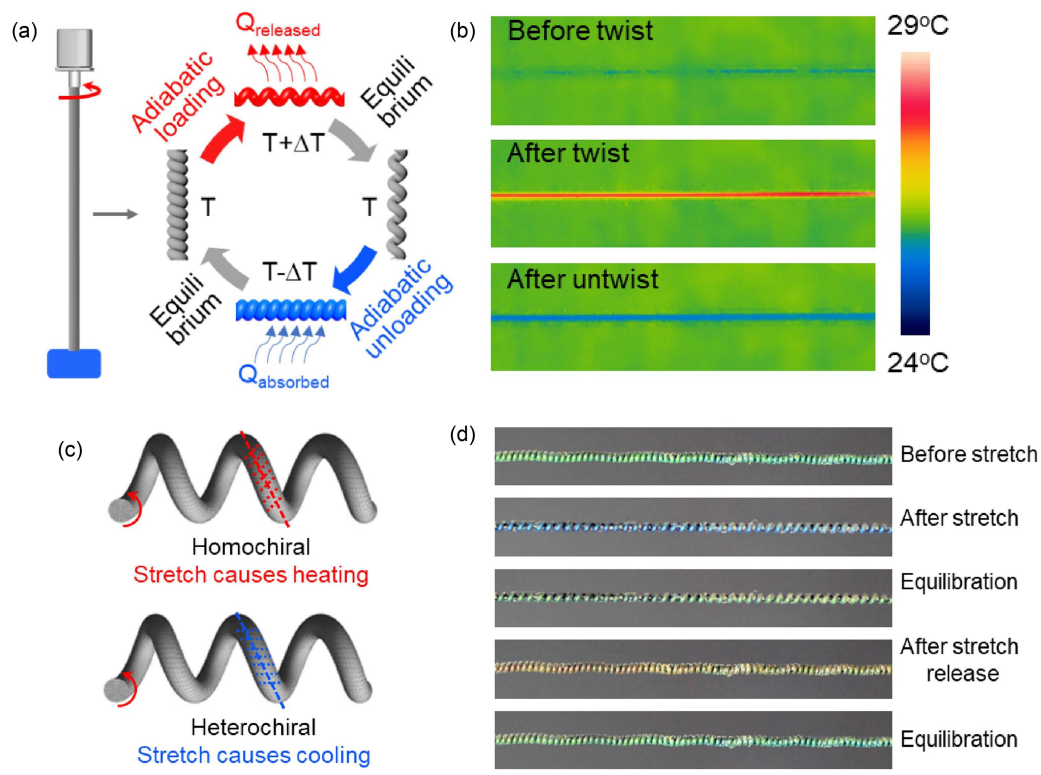


图 8 (a) 通过加捻获得的自卷绕聚偏二氟乙烯纤维拉伸时升温,释放预拉伸降温;(b) 聚偏二氟乙烯纤维加捻前、加捻后以及释放捻度后的热成像图;(c) 同手性和异手性螺旋示意图;(d) 涂覆液晶染料的聚偏二氟乙烯纤维在不同拉伸状态下的光学照片^[81] (2020 Elsevier B. V. 版权许可)

Figure 8 (a) Self-coiled PVDF fibers prepared by isobaric twisting, drawing the wound fibers to induce heating and releasing the draw-induced cooling as a cycle; (b) The thermal images of PVDF fiber before twisting, twisting and after twisting release; (c) Schematic illustration of homochiral and heterochiral coils; (d) Optical photographs of self-coiled PVDF fibers coated with liquid crystal dyes under different stretching conditions (Reprinted with permission from Ref. [81]; Copyright 2020 Elsevier B. V.)

Twistron 纱线具有高电荷存储能力,若同时保持其机械性能或可变形性,则有可能成为可穿戴设备的电源。为了降低电化学阻抗以达到最大输出功率,将 Twistron 发电机的两个电极进行编织,形成一根纱线。采用同手性 CNT 纱线作为第一电极,异手性纱线作为第二电极。两个电极拉伸时电压变化方向相反,有助于能量收集。为了使纱线的电解质环境水分保持稳定,这些纱线都包覆在中空硅橡胶纤维中(图 10a)^[84]。用电化学氧化处理的卷绕 CNT 纱线制备的可拉伸超级电容器,显示出高电容和良好的弹性,可以编织成面罩作为可穿戴超级电容器。卷绕 CNT 纱线通过氧化获得羟基和环氧基团,使其与极性水分子之间形成更强的相互作用和电荷转移,这既增强了纤维的浸润性,又提高了电荷存储能力(图 10b)^[85]。受 DNA 结构的启发,对由弹性芯组成

的纤维电极进行捻曲形成超螺旋,制备了高密度超螺旋电容。该超螺旋结构的电容具有 800% 超高的可拉伸性和 $0.029 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-1}$ 高电容量,非常适合于可穿戴应用(图 10c)^[86]。在 CNT 纱线内复合 MnO_2 纳米颗粒形成螺旋卷绕的 CNT 复合纱线,并与电解质紧密接触,形成分层纱线通道,从而获得高效的电子和离子传导通道。该复合纱线中的 MnO_2 纳米颗粒保留了高表面积,并且可以被外部电解质接触,即使负载 90 wt% 的 MnO_2 的复合纱线仍保持高柔韧型,可拉伸、可打结和可编织(图 10d)^[87]。Twistron 发电机在加捻过程中施加高负重载荷,同时使用电热脉冲来提高张力,使其在 30 Hz 下的电能收集性能是其他现有技术机械能量装置的 12 倍以上^[88]。

此外,对于胃痉挛的治疗,当前普遍需要植入电池供电的胃刺激器对胃进行体内电脉冲以恢复

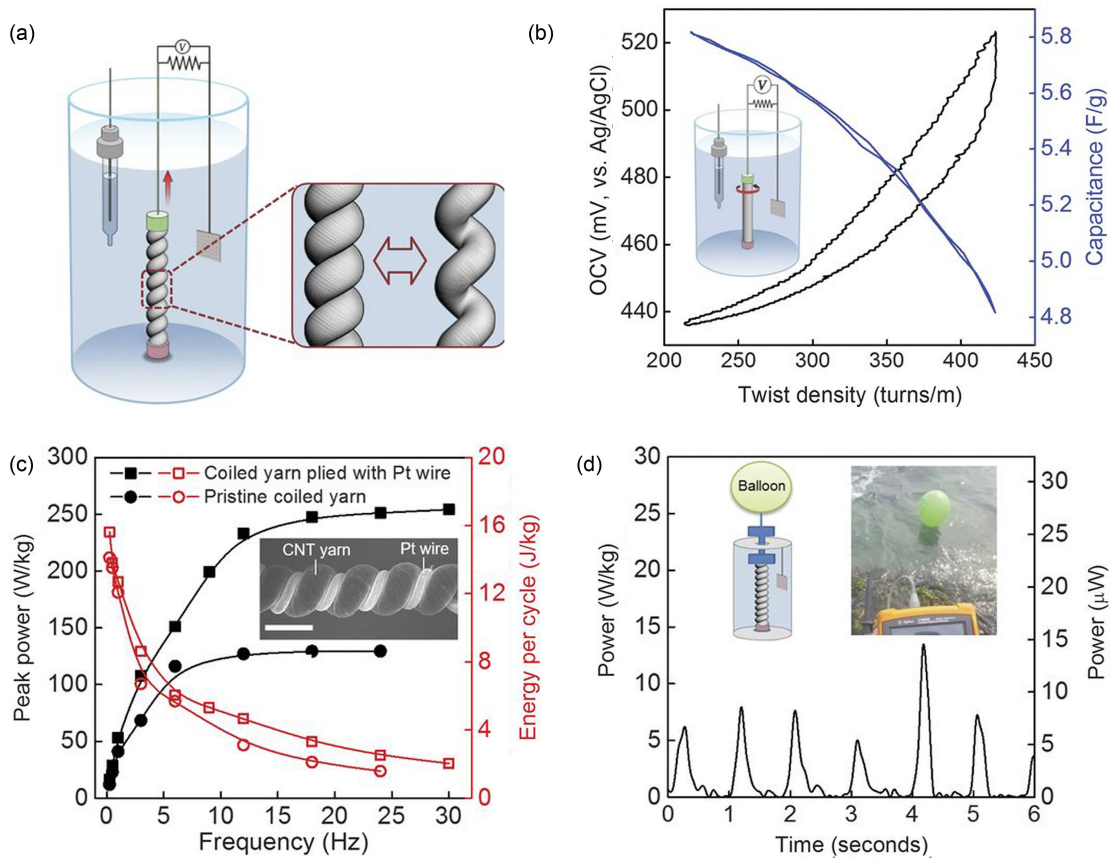


图 9 (a) 在电化学槽中栓系的卷曲电能收集器示意图; (b) 电能收集器电容和电压随捻度变化的关系图; (c) 电能收集器峰值功率和能量与频率的关系, 插图为收集器的扫描电镜图, 标尺为 100 μm ; (d) 一种卷曲型海浪收集器^[7] (2017 The American Association for the Advancement of Science 版权许可)

Figure 9 (a) Illustration of a torsionally tethered coiled harvester in an electrochemical bath; (b) Dependence of capacitance and voltage on isometric twist and untwist; (c) Frequency dependence of peak power and energy per cycle. Insertion of SEM image of this harvester. Scale bar: 100 μm ; (d) A twistron ocean-wave harvester (Reprinted with permission from Ref. [7]; Copyright 2017 The American Association for the Advancement of Science)

胃变形^[89]。而采用 Twistron 传感器, 由于胃在摄入、混合和排空食物期间的尺寸变化, 能引起拉伸和收缩, 并将这些尺寸变化转换为电信号, 从而实现传感, 其产生的峰值开路电压与胃体积变化近似成线性关系, 并且能实现自供电(图 10e)^[90]。

Twistron 发电机在生物流体环境下性能急剧下降^[91], CNT 纱线在没有外部电压的情况下与铁蛋白复合制备的铁蛋白/CNT 纱线能增强 Twistron 发电机的能量收集性能(图 10f)^[92]。铁蛋白/CNT 纱线与 CNT 裸纱相比, 其电容变化和化学势差增加, 从而提高了能量收集性能。与 CNT 裸纱相比, 铁蛋白/CNT 纱线产生的峰值开路电压是 CNT 裸纱的 2.8 倍, 峰值功率是其 1.5 倍。该方案提高了 Twistron 能量收集技术在生物体环

境中的适用性和应用潜力。

5 结论与展望

本综述总结了捻曲纤维的性能和应用的最新进展, 包括加捻对纤维结构及力学性能的影响、捻曲纤维用作扭转和伸缩驱动的人工肌肉、捻曲纤维利用扭热制冷技术制冷、捻曲纱线用于电化学能量收集等。加捻后, 纤维间形成互锁结构, 导致摩擦力和密度增加, 这会使纱线强度增加。而纱线中的纤维取向与纤维轴向具有一定的倾斜角, 这反而会降低纱线的强度。因此, 在加捻过程中, 纤维强度随捻度的增加先增强后减小。纤维在加捻过程中会产生螺旋结构, 外加固定装置固定的人工肌肉在外界刺激引起的体积变化下, 可实现扭转驱动。而自支撑的人工肌肉可以适用于更多

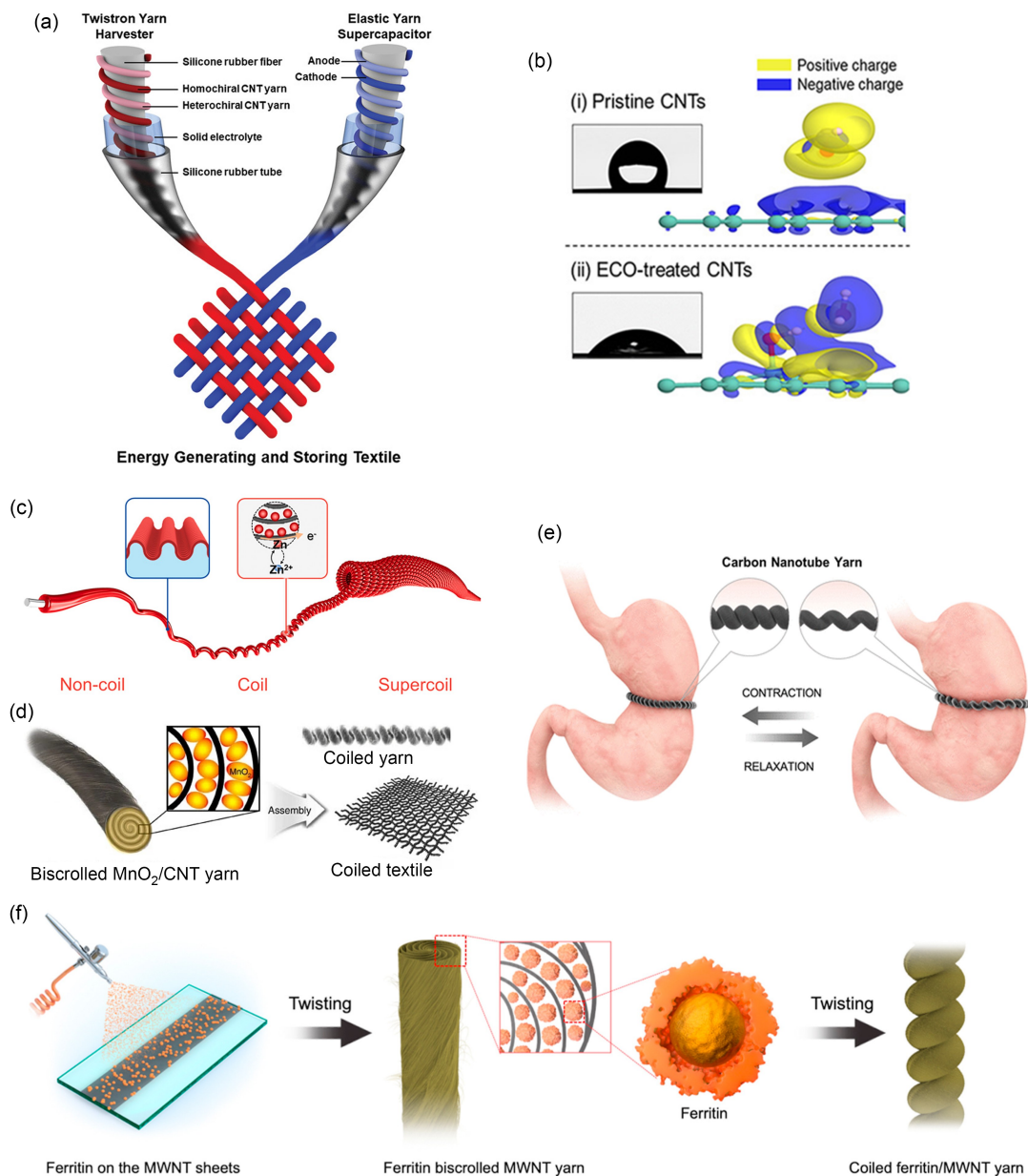


图 10 (a) 用于智能纺织品的 CNT 纱线 Twistron 电化学能量收集和储存的原理图^[84] (2020 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 版权许可); (b) 电荷转移反应的示意图, 插图显示接触角的不同^[85] (2022 American Chemical Society 版权许可); (c) 超螺旋结构电容示意图^[86] (2021 Elsevier Ltd. 版权许可); (d) MnO₂/CNT 复合螺旋纱线超级电容器的制备示意图^[87] (2016 Changsoon Choi *et al.* 版权许可); (e) 胃动态自供电传感器示意图^[90] (2019 American Chemical Society 版权许可); (f) 铁蛋白/CNT 电极的制作方法^[92] (2020 Elsevier B. V. 版权许可)

Figure 10 (a) The scheme and principle of CNT yarn for the generation and storage of energy in smart textiles (Reprinted with permission from Ref. [84]; Copyright 2020 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim); (b) Visualized charge transfer reaction. Insets: Contact angle measurements (Reprinted with permission from Ref. [85]; Copyright 2022 American Chemical Society); (c) Schematic illustration of the structural evolution of the supercoil battery (Reprinted with permission from Ref. [86]; Copyright 2021 Elsevier Ltd.); (d) The fabrication of a biscrolled MnO₂/CNT yarn-based coiled and woven supercapacitor (Reprinted with permission from Ref. [87]; Copyright 2016 Changsoon Choi *et al.*); (e) Schematic illustration of the gastric dynamic self-supply sensor (Reprinted with permission from Ref. [90]; Copyright 2019 American Chemical Society); (f) The fabrication process of ferritin/CNT harvester electrodes (Reprinted with permission from Ref. [92]; Copyright 2020 Elsevier B. V.)

的应用场景。天然纤维制作的自支撑人工肌肉可以对湿度响应,在智能纺织品领域有很好的应用前景。在加捻和解捻过程中,聚合物弹性体纤维或半结晶纤维中的聚合物链的排列或晶体结构会发生相变,伴随熵的变化引起加热或冷却。扭热制冷技术的制冷效率高于现有的弹热制冷以及空气压缩制冷,其器件体积更小,且适用于多种普通材料。基于这种方法制成扭热冰箱使绿色制冷变得前景可期。捻曲 CNT 纱线无需施加外部电压就能将机械能转换为电能,用作 Twistron 收集电化学能量的发电机。对于 Twistron 发电机,增加捻度变化过程中纱线的电容变化以及降低内部电阻有利于收集电化能量。

综上,加捻是一种简单而实用的方法。对纤维加捻可使纤维产生新的特性并基于此开发多种新应用。通过结构表征和理论分析加深了人们对于纤维捻曲与纤维性质之间关系的理解。力学、热学和电学特性的捻曲纤维有广阔的前景,但也将随着进一步的发展迎来新的挑战。因此,目前仍需通过不断的探索与不懈的努力,进一步深入地研究捻曲纤维的性能,开发新的应用,以期在医疗器械、软体机器人以及人工智能等领域有更大的应用潜力。

参考文献:

- [1] Zhou, X.; Fang, S. L.; Leng, X. Q.; Liu, Z. F.; Baughman, R. H. The power of fiber twist. *Acc. Chem. Res.*, **2021**, 54(11), 2624-2636.
- [2] Leijnse, N.; Barooji, Y. F.; Arastoo, M. R.; Sønder, S. L.; Verhagen, B.; Wullkopf, L.; Erler, J. T.; Semsey, S.; Nylandsted, J.; Oddershede, L. B.; Doostmohammadi, A.; Bendix, P. M. Filopodia rotate and coil by actively generating twist in their actin shaft. *Nat. Commun.*, **2022**, 13(1), 1636.
- [3] Zhang, L.; Wang, X. F.; Wang, T. Y.; Liu, M. H. Tuning soft nanostructures in self-assembled supramolecular gels: from morphology control to morphology-dependent functions. *Small*, **2015**, 11(9-10), 1025-1038.
- [4] Zhang, M.; Atkinson, K. R.; Baughman, R. H. Multifunctional carbon nanotube yarns by downsizing an ancient technology. *Science*, **2004**, 306(5700), 1358-1361.
- [5] Foroughi, J.; Spinks, G. M.; Wallace, G. G.; Oh, J.; Kozlov, M. E.; Fang, S. L.; Mirfakh-rai, T.; Madden, J. D. W.; Shin, M. K.; Kim, S. J.; Baughman, R. H. Torsional carbon nanotube artificial muscles. *Science*, **2011**, 334(6055), 494-497.
- [6] Wang, R.; Fang, S. L.; Xiao, Y. C.; Gao, E. L.; Jiang, N.; Li, Y. W.; Mou, L. L.; Shen, Y. N.; Zhao, W. B.; Li, S. T.; Fonseca, A. F.; Galvão, D. S.; Chen, M. M.; He, W. Q.; Yu, K. Q.; Lu, H. B.; Wang, X. M.; Qian, D.; Aliev, A. E.; Li, N.; Haines, C. S.; Liu, Z. S.; Mu, J. K.; Wang, Z.; Yin, S. G.; Lima, M. D.; An, B. G.; Zhou, X.; Liu, Z. F.; Baughman, R. H. Torsional refrigeration by twisted, coiled, and supercoiled fibers. *Science*, **2019**, 366(6462), 216-221.
- [7] Kim, S. H.; Haines, C. S.; Li, N.; Kim, K. J.; Mun, T. J.; Choi, C.; Di, J. T.; Oh, Y. J.; Oviedo, J. P.; Bykova, J.; Fang, S. L.; Jiang, N.; Liu, Z. F.; Wang, R.; Kumar, P.; Qiao, R.; Priya, S.; Cho, K.; Kim, M.; Lucas, M. S.; Drummy, L. F.; Maruyama, B.; Lee, D. Y.; Lepró, X.; Gao, E. L.; Albarq, D.; Ovalle-Robles, R.; Kim, S. J.; Baughman, R. H. Harvesting electrical energy from carbon nanotube yarn twist. *Science*, **2017**, 357(6353), 773-778.
- [8] Lima, M. D.; Li, N.; Jung de Andrade, M.; Fang, S. L.; Oh, J.; Spinks, G. M.; Kozlov, M. E.; Haines, C. S.; Suh, D.; Foroughi, J.; Kim, S. J.; Chen, Y. S.; Ware, T.; Shin, M. K.; Machado, L. D.; Fonseca, A. F.; Madden, J. D. W.; Voit, W. E.; Galvão, D. S.; Baughman, R. H. Electrically, chemically, and photonically powered torsional and tensile actuation of hybrid carbon nanotube yarn muscles. *Science*, **2012**, 338(6109), 928-932.
- [9] Kotak, P.; Wilken, J. M.; Anderson, K. M.; Lamuta, C. Carbon fiber-based twisted and coiled artificial muscles (TCAMs) for powered ankle-foot orthoses. *J. Biomech. Eng.*, **2022**, 144(1), 014501.
- [10] Wang, S. J.; Xiao, Y.; Xu, Z. P. Energy-conversion efficiency and power output of twisted-filament artificial muscles. *Extreme Mech. Lett.*, **2022**, 50, 101531.
- [11] 张广昊, 黄佳怡, 冷雪琪, 白杰, 刘遵峰. 纤维型人工肌肉的研究进展. *高分子学报*, **2022**, 53(2), 119-132.
- [12] Mirvakili, S. M.; Hunter, I. W. Artificial mus-

- cles; mechanisms, applications, and challenges. *Adv. Mater.*, **2018**, 30(6), 1704407.
- [13] Jang, Y.; Kim, S. M.; Spinks, G. M.; Kim, S. J. Carbon nanotube yarn for fiber-shaped electrical sensors, actuators, and energy storage for smart systems. *Adv. Mater.*, **2020**, 32(5), 1902670.
- [14] Weng, M. C.; Ding, M.; Zhou, P. D.; Ye, Y. J.; Luo, Z. L.; Ye, X. Y.; Guo, Q. H.; Chen, L. Z. Multi-functional and integrated actuators made with bio-inspired cobweb carbon nanotube-polymer composites. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 452, 139146.
- [15] Yuan, J. K.; Poulin, P. Fibers do the twist. *Science*, **2014**, 343(6173), 845-846.
- [16] Li, J. J.; Wang, M. L.; Cui, Z. P.; Liu, S. Y.; Feng, D. Y.; Mei, G. K.; Zhang, R.; An, B. G.; Qian, D.; Zhou, X.; Liu, Z. F. Dual-responsive jumping actuators by light and humidity. *J. Mater. Chem. A*, **2022**, 10(47), 25337-25346.
- [17] Hua, J. C.; Liu, C.; Fei, B.; Liu, Z. F. Self-healable and super-tough double-network hydrogel fibers from dynamic acylhydrazone bonding and supramolecular interactions. *Gels*, **2022**, 8(2), 101.
- [18] Kim, W. J.; Cho, S.; Hong, J.; Hong, J. P. Geometrically versatile triboelectric yarn-based harvesters via carbon nanotubes-elastomer composites. *Compos. Sci. Technol.*, **2022**, 219, 109247.
- [19] Kong, B.; Liu, R.; Guo, J. H.; Lu, L.; Zhou, Q.; Zhao, Y. J. Tailoring micro/nano-fibers for biomedical applications. *Bioact. Mater.*, **2023**, 19, 328-347.
- [20] Marion, J. S.; Gupta, N.; Cheung, H.; Monir, K.; Anikeeva, P.; Fink, Y. Thermally drawn highly conductive fibers with controlled elasticity. *Adv. Mater.*, **2022**, 34(19), e2201081.
- [21] Zhu, Z. D.; Di, J. T.; Liu, X. Y.; Qin, J. Q.; Cheng, P. Coiled polymer fibers for artificial muscle and more applications. *Matter*, **2022**, 5(4), 1092-1103.
- [22] Schwartz, P. Structure and mechanics of textile fibre assemblies. Second edition. Duxford; Woodhead publishing, **2019**, 19-22.
- [23] Hearle, J. W.; Grosberg, P.; Backer, S. Structural mechanics of fibers, yarns, and fabrics. New York; Wiley-Interscience, **1969**, 481-484.
- [24] Rao, Y. Q.; Farris, R. J. A modeling and experimental study of the influence of twist on the mechanical properties of high-performance fiber yarns. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2000**, 77(9), 1938-1949.
- [25] Aziz, S.; Naficy, S.; Foroughi, J.; Brown, H. R.; Spinks, G. M. Twist-coil coupling fibres for high stroke tensile artificial muscles. *Sens. Actuat. A Phys.*, **2018**, 283, 98-106.
- [26] Li, J. T.; Li, S. T.; Huang, J. Y.; Khan, A. Q.; An, B. G.; Zhou, X.; Liu, Z. F.; Zhu, M. F. Spider silk-inspired artificial fibers. *Adv. Sci.*, **2022**, 9(5), e2103965.
- [27] Xu, G. Q.; Gong, L.; Yang, Z.; Liu, X. Y. What makes spider silk fibers so strong? From molecular-crystallite network to hierarchical network structures. *Soft Matter*, **2014**, 10(13), 2116-2123.
- [28] Gao, H. L.; Zhao, R.; Cui, C.; Zhu, Y. B.; Chen, S. M.; Pan, Z.; Meng, Y. F.; Wen, S. M.; Liu, C.; Wu, H. G.; Yu, S. H. Bioinspired hierarchical helical nanocomposite macrofibers based on bacterial cellulose nanofibers. *Natl. Sci. Rev.*, **2020**, 7(1), 73-83.
- [29] Yu, Y. D.; He, Y.; Mu, Z.; Zhao, Y. Q.; Kong, K. R.; Liu, Z. M.; Tang, R. K. Biomimetic mineralized organic-inorganic hybrid macrofiber with spider silk-like supertoughness. *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, 30(6), 1908556.
- [30] Dou, Y. Y.; Wang, Z. P.; He, W. Q.; Jia, T. J.; Liu, Z. J.; Sun, P. C.; Wen, K.; Gao, E. L.; Zhou, X.; Hu, X. Y.; Li, J. J.; Fang, S. L.; Qian, D.; Liu, Z. F. Artificial spider silk from ion-doped and twisted core-sheath hydrogel fibres. *Nat. Commun.*, **2019**, 10(1), 5293.
- [31] Gao, S.; Wang, L.; Zhao, C. N.; Wang, A. S.; Lang, X. Y.; Liu, Z. F.; Wang, W. C. A review of the synergistic effect of multi-coordination crystal fields on electrocatalysts. *Mater. Chem. Front.*, **2021**, 5(18), 6718-6734.
- [32] He, W. Q.; Qian, D.; Wang, Y.; Zhang, G. H.; Cheng, Y.; Hu, X. Y.; Wen, K.; Wang, M. L.; Liu, Z. F.; Zhou, X.; Zhu, M. F. A protein-like nanogel for spinning hierarchically structured artificial spider silk. *Adv. Mater.*, **2022**, 34(27), e2201843.
- [33] Wu, J.; Huang, Q. W.; Ma, Y. F.; Huang, Y.; Liu, Z. F.; Yang, X. Y.; Chen, Y. S.; Chen, D. P. Distortion of carbon nanotube array and its influence on carbon nanotube growth and termination. *Colloids Surf. A Physicochem.*

- Eng. Aspects*, **2008**, 313-314, 13-17.
- [34] Beese, A. M.; Wei, X. D.; Sarkar, S.; Ramachandramoorthy, R.; Roenbeck, M. R.; Moravsky, A.; Ford, M.; Yavari, F.; Keane, D. T.; Loutfy, R. O.; Nguyen, S. T.; Espinosa, H. D. Key factors limiting carbon nanotube yarn strength: exploring processing-structure-property relationships. *ACS Nano*, **2014**, 8 (11), 11454-11466.
- [35] Wei, H. Q.; Ting, H. Z. J.; Gong, Y. J.; Lü, C. F.; Glukhova, O. E.; Zhan, H. F. Torsional properties of bundles with randomly packed carbon nanotubes. *Nanomaterials*, **2022**, 12(5), 760.
- [36] Sears, K.; Skourtis, C.; Atkinson, K.; Finn, N.; Humphries, W. Focused ion beam milling of carbon nanotube yarns to study the relationship between structure and strength. *Carbon*, **2010**, 48 (15), 4450-4456.
- [37] Beyerlein, I. J.; Porwal, P. K.; Zhu, Y. T.; Hu, K.; Xu, X. F. Scale and twist effects on the strength of nanostructured yarns and reinforced composites. *Nanotechnology*, **2009**, 20 (48), 485702.
- [38] Wang, P. F.; Yang, J. L.; Sun, G. Z.; Zhang, X.; Zhang, H.; Zheng, Y. X.; Xu, S. L. Twist induced plasticity and failure mechanism of helical carbon nanotube fibers under different strain rates. *Int. J. Plast.*, **2018**, 110, 74-94.
- [39] Luo, C. Z.; Li, F. Y.; Li, D. L.; Fu, Q.; Pan, C. X. Bioinspired single-walled carbon nanotubes as a spider silk structure for ultrahigh mechanical property. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8 (45), 31256-31263.
- [40] Shang, Y. Y.; Li, Y. B.; He, X. D.; Du, S. Y.; Zhang, L. H.; Shi, E. Z.; Wu, S. T.; Li, Z.; Li, P. X.; Wei, J. Q.; Wang, K. L.; Zhu, H. W.; Wu, D. H.; Cao, A. Y. Highly twisted double-helix carbon nanotube yarns. *ACS Nano*, **2013**, 7(2), 1446-1453.
- [41] Shang, Y. Y.; Wang, Y.; Li, S. H.; Hua, C. F.; Zou, M. C.; Cao, A. Y. High-strength carbon nanotube fibers by twist-induced self-strengthening. *Carbon*, **2017**, 119, 47-55.
- [42] Wu, Y.; Zheng, Y. W.; Yang, F.; Yang, L. C. Preparation process and characterization of mechanical properties of twisted bamboo spun fiber bundles. *J. Mater. Res. Technol.*, **2021**, 14, 2131-2139.
- [43] Yu, X. C.; Fan, W.; Azwar, E.; Ge, S. B.; Xia, C. L.; Sun, Y. L.; Gao, X. Z.; Yang, X.; Wang, S. J.; Lam, S. S. Twisting in improving processing of waste-derived yarn into high-performance reinforced composite. *J. Clean. Prod.*, **2021**, 317, 128446.
- [44] Huang, H.; Chen, B. Y.; Wu, J.; Wang, Y.; Shen, Z. F.; Li, L. F.; Wang, Y.; Wang, Y. G.; Li, X. Strong and multi-responsive composite coiled yarn based on electrospun polyamide-6 nanofiber and carbon nanotube. *Mater. Today Commun.*, **2022**, 30, 103052.
- [45] Yu, K. Q.; Ji, X. Z.; Yuan, T. Y.; Cheng, Y.; Li, J. J.; Hu, X. Y.; Liu, Z. F.; Zhou, X.; Fang, L. Robust jumping actuator with a shrimp-shell architecture. *Adv. Mater.*, **2021**, 33 (44), e2104558.
- [46] Zou, M.; Li, S. T.; Hu, X. Y.; Leng, X. Q.; Wang, R.; Zhou, X.; Liu, Z. F. Progresses in tensile, torsional, and multifunctional soft actuators. *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, 31 (39), 2007437.
- [47] Leng, X. Q.; Hu, X. Y.; Zhao, W. B.; An, B. G.; Zhou, X.; Liu, Z. F. Recent advances in twisted-fiber artificial muscles. *Adv. Intell. Syst.*, **2021**, 3(5), 2000185.
- [48] Aziz, S.; Spinks, G. M. Torsional artificial muscles. *Mater. Horiz.*, **2020**, 7(3), 667-693.
- [49] Chun, K. Y.; Hyeong Kim, S.; Kyoong Shin, M.; Hoon Kwon, C.; Park, J.; Tae Kim, Y.; Spinks, G. M.; Lima, M. D.; Haines, C. S.; Baughman, R. H.; Jeong Kim, S. Hybrid carbon nanotube yarn artificial muscle inspired by spider dragline silk. *Nat. Commun.*, **2014**, 5, 3322.
- [50] Liu, Z. F.; Fang, S.; Moura, F.; Ding, J.; Jiang, N.; Di, J.; Zhang, M.; Lepró, X.; Galvão, D.; Haines, C.; Yuan, N.; Yin, S. G.; Lee, D. W.; Wang, R.; Wang, H. Y.; Lv, W.; Dong, C.; Zhang, R.; Chen, M.; Yin, Q.; Chong, Y. T.; Zhang, R.; Wang, X.; Lima, M.; Ovalle-Robles, R.; Qian, D.; Lu, H.; Baughman, R. Hierarchically buckled sheath-core fibers for superelastic electronics, sensors, and muscles. *Science*, **2015**, 349, 400-404.
- [51] Hu, X. H.; Jia, J. J.; Wang, Y. M.; Tang, X. T.; Fang, S. L.; Wang, Y. L.; Baughman, R. H.; Ding, J. N. Fast large-stroke sheath-driven electrothermal artificial muscles with high power

- densities. *Adv. Funct. Mater.*, **2022**, 32(30), 2200591.
- [52] Liu, Z. S.; Zhang, R.; Xiao, Y. C.; Li, J. T.; Chang, W.; Qian, D.; Liu, Z. F. Somatosensitive film soft crawling robots driven by artificial muscle for load carrying and multi-terrain locomotion. *Mater. Horiz.*, **2021**, 8(6), 1783-1794.
- [53] Wang, R.; Shen, Y. N.; Qian, D.; Sun, J. K.; Zhou, X.; Wang, W. C.; Liu, Z. F. Tensile and torsional elastomer fiber artificial muscle by entropic elasticity with thermo-piezoresistive sensing of strain and rotation by a single electric signal. *Mater. Horiz.*, **2020**, 7(12), 3305-3315.
- [54] Wang, Y.; Wang, Z.; Lu, Z. Y.; Jung de Andrade, M.; Fang, S. L.; Zhang, Z. Q.; Wu, J. P.; Baughman, R. H. Humidity- and water-responsive torsional and contractile lotus fiber yarn artificial muscles. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(5), 6642-6649.
- [55] Wang, J. C.; Zhou, H.; Liu, Z. K.; Peng, X. Q.; Zhou, H. M. Statistical modelling of tensile properties of natural fiber yarns considering probability distributions of fiber crimping and effective yarn elastic modulus. *Compos. Sci. Technol.*, **2022**, 218, 109142.
- [56] You, C. W.; Qin, W. J.; Yan, Z.; Ren, Z. X.; Huang, J. Y.; Li, J.; Chang, W.; He, W. Q.; Wen, K.; Yin, S. G.; Zhou, X.; Liu, Z. F. Highly improved water tolerance of hydrogel fibers with a carbon nanotube sheath for rotational, contractile and elongational actuation. *J. Mater. Chem. A*, **2021**, 9(16), 10240-10250.
- [57] Li, Y. Y.; Leng, X. Q.; Sun, J. K.; Zhou, X.; Wu, W.; Chen, H.; Liu, Z. F. Moisture-sensitive torsional cotton artificial muscle and textile. *Chin. Phys. B*, **2020**, 29(4), 048103.
- [58] Spinks, G. M.; Martino, N. D.; Naficy, S.; Shepherd, D. J.; Foroughi, J. Dual high-stroke and high-work capacity artificial muscles inspired by DNA supercoiling. *Sci. Robot.*, **2021**, 6(53), eabf4788.
- [59] Lee, J. A.; Li, N.; Haines, C. S.; Kim, K. J.; Lepró, X.; Ovalle-Robles, R.; Kim, S. J.; Baughman, R. H. Electrochemically powered, energy-conserving carbon nanotube artificial muscles. *Adv. Mater.*, **2017**, 29(31), 1700870.
- [60] Ren, M.; Qiao, J.; Wang, Y. L.; Wu, K. J.; Dong, L. Z.; Shen, X. F.; Zhang, H. C.; Yang, W.; Wu, Y. L.; Yong, Z. Z.; Chen, W.; Zhang, Y. Y.; Di, J. T.; Li, Q. W. Strong and robust electrochemical artificial muscles by ionic-liquid-in-nanofiber-sheathed carbon nanotube yarns. *Small*, **2021**, 17(5), 2006181.
- [61] Leng, X. Q.; Zhou, X.; Liu, J. Y.; Xiao, Y. C.; Sun, J. K.; Li, Y. W.; Liu, Z. F. Tuning the reversibility of hair artificial muscles by disulfide cross-linking for sensors, switches, and soft robotics. *Mater. Horiz.*, **2021**, 8(5), 1538-1546.
- [62] Ren, M.; Xu, P. P.; Zhou, Y. R.; Wang, Y. L.; Dong, L. Z.; Zhou, T.; Chang, J. K.; He, J. F.; Wei, X. L.; Wu, Y. L.; Wang, X. N.; Chen, W.; Di, J. T.; Li, Q. W. Stepwise artificial yarn muscles with energy-free catch states driven by aluminum-ion insertion. *ACS Nano*, **2022**, 16(10), 15850-15861.
- [63] Cui, Y. D.; Li, D.; Gong, C.; Chang, C. Y. Bioinspired shape memory hydrogel artificial muscles driven by solvents. *ACS Nano*, **2021**, 15(8), 13712-13720.
- [64] Hu, X. Y.; Leng, X. Q.; Jia, T. J.; Liu, Z. F. Twisted and coiled bamboo artificial muscles for moisture responsive torsional and tensile actuation. *Chin. Phys. B*, **2020**, 29(11), 118103.
- [65] Hwang, I.; Mun, S.; Shin, H.; Yun, S. A NIR-light-driven twisted and coiled polymer actuator with a PEDOT-tos/nylon-6 composite for durable and remotely controllable artificial muscle. *Polymers*, **2022**, 14(3), 432.
- [66] Khan, A. Q.; Yu, K. Q.; Li, J. T.; Leng, X. Q.; Wang, M. L.; Zhang, X. S.; An, B. G.; Fei, B.; Wei, W.; Zhuang, H. C.; Shafiq, M.; Bao, L. L.; Liu, Z. F.; Zhou, X. Spider silk supercontraction-inspired cotton-hydrogel self-adapting textiles. *Adv. Fiber Mater.*, **2022**, 4(6), 1572-1583.
- [67] He, J. F.; Ren, M.; Dong, L. Z.; Wang, Y. L.; Wei, X. L.; Cui, B.; Wu, Y. L.; Zhao, Y. R.; Di, J. T.; Li, Q. W. High-temperature-tolerant artificial muscles using poly(*p*-phenylene benzobisoxazole) composite yarns. *Adv. Fiber Mater.*, **2022**, 4(5), 1256-1266.
- [68] Mu, J. K.; de Andrade, M. J.; Fang, S. L.; Wang, X. M.; Gao, E. L.; Li, N.; Kim, S. H.; Wang, H. Z.; Hou, C. Y.; Zhang, Q. H.; Zhu, M. F.; Qian, D.; Lu, H. B.; Kongahage, D.; Talebian, S.; Foroughi, J.; Spinks, G.;

- Kim, H. ; Ware, T. H. ; Sim, H. J. ; Lee, D. Y. ; Jang, Y. ; Kim, S. J. ; Baughman, R. H. Sheath-run artificial muscles. *Science*, **2019**, 365 (6449), 150-155.
- [69] Li, S. T. ; Zhang, R. ; Zhang, G. H. ; Shuai, L. ; Chang, W. ; Hu, X. Y. ; Zou, M. ; Zhou, X. ; An, B. G. ; Qian, D. ; Liu, Z. F. Microfluidic manipulation by spiral hollow-fibre actuators. *Nat. Commun.*, **2022**, 13(1), 1331.
- [70] Jia, T. J. ; Wang, Y. ; Dou, Y. Y. ; Li, Y. W. ; Jung de Andrade, M. ; Wang, R. ; Fang, S. L. ; Li, J. J. ; Yu, Z. ; Qiao, R. ; Liu, Z. J. ; Cheng, Y. ; Su, Y. W. ; Minary-Jolandan, M. ; Baughman, R. H. ; Qian, D. ; Liu, Z. F. Moisture sensitive smart yarns and textiles from self-balanced silk fiber muscles. *Adv. Funct. Mater.*, **2019**, 29 (18), 1808241.
- [71] Wang, Y. P. ; Sun, J. H. ; Liao, W. ; Yang, Z. Q. Liquid crystal elastomer twist fibers toward rotating microengines. *Adv. Mater.*, **2022**, 34(9), e2107840.
- [72] Kanik, M. ; Orguc, S. ; Varnavides, G. ; Kim, J. ; Benavides, T. ; Gonzalez, D. ; Akintilo, T. ; Tasan, C. C. ; Chandrakasan, A. P. ; Fink, Y. ; Anikeeva, P. Strain-programmable fiber-based artificial muscle. *Science*, **2019**, 365 (6449), 145-150.
- [73] Higuera-Ruiz, D. R. ; Shafer, M. W. ; Feigenbaum, H. P. Cavatappi artificial muscles from drawing, twisting, and coiling polymer tubes. *Sci. Robot.*, **2021**, 6(53), eabd5383.
- [74] Chauhan, A. ; Patel, S. ; Vaish, R. ; Bowen, C. R. A review and analysis of the elastocaloric effect for solidstate refrigeration devices: challenges and opportunities. *MRS Energy Sustain.*, **2015**, 2 (1), 16.
- [75] Xie, Z. J. ; Sebald, G. ; Guyomar, D. Temperature dependence of the elastocaloric effect in natural rubber. *Phys. Lett. A*, **2017**, 381(25-26), 2112-2116.
- [76] Yoshida, Y. ; Yuse, K. R. ; Guyomar, D. ; Capas, J. F. ; Sebald, G. Elastocaloric effect in poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorotrifluoroethylene) terpolymer. *Appl. Phys. Lett.*, **2016**, 108(24), 242904.
- [77] Tušek, J. ; Engelbrecht, K. ; Mikkelsen, L. P. ; Pryds, N. Elastocaloric effect of Ni-Ti wire for application in a cooling device. *J. Appl. Phys.*, **2015**, 117(12), 124901.
- [78] Cui, J. ; Wu, Y. M. ; Muehlbauer, J. ; Hwang, Y. ; Radermacher, R. ; Fackler, S. ; Wuttig, M. ; Takeuchi, I. Demonstration of high efficiency elastocaloric cooling with large ΔT using NiTi wires. *Appl. Phys. Lett.*, **2012**, 101(7), 073904.
- [79] Patel, S. ; Chauhan, A. ; Vaish, R. ; Thomas, P. Elastocaloric and barocaloric effects in polyvinylidene di-fluoride-based polymers. *Appl. Phys. Lett.*, **2016**, 108(7), 072903.
- [80] Bai, G. ; Liu, D. S. ; Gao, C. F. Phenomenological analysis of elastocaloric effect in ferroelectric poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymers. *J. Appl. Phys.*, **2019**, 126(16), 164105.
- [81] Wang, R. ; Zhou, X. ; Wang, W. C. ; Liu, Z. F. Twist-based cooling of polyvinylidene difluoride for mechanothermochromic fibers. *Chem. Eng. J.*, **2021**, 417, 128060.
- [82] Li, Y. L. ; Kinloch, I. A. ; Windle, A. H. Direct spinning of carbon nanotube fibers from chemical vapor deposition synthesis. *Science*, **2004**, 304 (5668), 276-278.
- [83] Hu, X. P. ; Zheng, Y. X. ; Sun, G. Z. ; Zhang, X. H. ; Tian, J. ; Wang, P. F. ; Xu, S. L. ; Zhou, F. H. Revealing the mechanical strengthening mechanisms in twisting CNT ribbon with the effect of interface and boundary conditions. *Compos. Sci. Technol.*, **2021**, 201, 108515.
- [84] Mun, T. J. ; Kim, S. H. ; Park, J. W. ; Moon, J. H. ; Jang, Y. ; Huynh, C. ; Baughman, R. H. ; Kim, S. J. Wearable energy generating and storing textile based on carbon nanotube yarns. *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, 30(23), 2000411.
- [85] Son, W. ; Chun, S. ; Lee, J. M. ; Jeon, G. ; Sim, H. J. ; Kim, H. W. ; Cho, S. B. ; Lee, D. Y. ; Park, J. ; Jeon, J. ; Suh, D. ; Choi, C. Twist-stabilized, coiled carbon nanotube yarns with enhanced capacitance. *ACS Nano*, **2022**, 16(2), 2661-2671.
- [86] Lee, J. M. ; Chun, S. ; Son, W. ; Suh, D. ; Kim, S. H. ; Kim, H. ; Lee, D. Y. ; Kim, Y. ; Kim, Y. K. ; Lim, S. K. ; Choi, C. DNA-inspired, highly packed supercoil battery for ultra-high stretchability and capacity. *Nano Energy*, **2021**, 85, 106034.
- [87] Choi, C. ; Kim, K. M. ; Kim, K. J. ; Lepró, X. ; Spinks, G. M. ; Baughman, R. H. ; Kim, S. J. Improvement of system capacitance via weavable superelastic bicroiled yarn supercapacitors. *Nat.*

- Commun.*, **2016**, 7, 13811.
- [88] Wang, Z.; Mun, T. J.; Machado, F. M.; Moon, J. H.; Fang, S. L.; Aliev, A. E.; Zhang, M. M.; Cai, W. T.; Mu, J. K.; Hyeon, J. S.; Park, J. W.; Conlin, P.; Cho, K.; Gao, E. L.; Wan, G.; Huynh, C.; Zakhidov, A. A.; Kim, S. J.; Baughman, R. H. More powerful twistron carbon nanotube yarn mechanical energy harvesters. *Adv. Mater.*, **2022**, 34 (27), e2201826.
- [89] Lonys, L.; Vanhoestenbergh, A.; Huberty, V.; Hiernaux, M.; Cauche, N.; Julémont, N.; Debelle, A.; Huberland, F.; Acuña, V.; Godfraind, C.; Devière, J.; Delchambre, A.; Mathys, P.; Deleuze, S.; Nonclercq, A. *In vivo* validation of a less invasive gastrostimulator. *Artif. Organs*, **2017**, 41(11), E213-E221.
- [90] Jang, Y.; Kim, S. M.; Kim, K. J.; Sim, H. J.; Kim, B. J.; Park, J. W.; Baughman, R. H.; Ruhparwar, A.; Kim, S. J. Self-powered coiled carbon-nanotube yarn sensor for gastric electronics. *ACS Sens.*, **2019**, 4(11), 2893-2899.
- [91] Yun, T. G.; Bae, J.; Rothschild, A.; Kim, I. D. Transpiration driven electrokinetic power generator. *ACS Nano*, **2019**, 13(11), 12703-12709.
- [92] Kim, H.; Park, J. W.; Hyeon, J. S.; Sim, H. J.; Jang, Y.; Shim, Y.; Huynh, C.; Baughman, R. H.; Kim, S. J. Electrical energy harvesting from ferritin bisrolled carbon nanotube yarn. *Biosens. Bioelectron.*, **2020**, 164, 112318.