

光子晶体传感器及其在环境污染物监测中的应用

黄欣怡¹, 马国钦¹, 孙锦程¹, 孟雉力¹, 赵芳媛¹, 张玉琦^{2*}, 蔡仲雨^{1*}

(1. 北京航空航天大学 仪器科学与光电工程学院, 北京 100191; 2. 延安大学 石油工程与环境工程学院, 陕西 延安 716000)

摘要: 光子晶体传感器利用光子晶体的周期性结构传递外界环境变化, 能将目标环境刺激转化为结构色、衍射峰或反射光谱信号, 在现场环境监测中具备直观、快速和无标记检测优势。该文以胶体光子晶体(CPCs)传感器为主线, 系统综述其结构设计、响应机制及其在环境污染物检测中的研究进展。首先概述一维、二维和三维CPCs的光学原理, 阐明晶格间距、有效折射率和结构有序性变化对传感信号的调控作用; 随后从光子晶体水凝胶、人工蛋白石/反蛋白石、球形胶体晶体微球及金属有机框架(MOFs)复合光子晶体等方面归纳主要结构与材料设计策略; 在此基础上, 重点评述CPCs传感器在气相、液相、工业和农业等环境污染物检测中的代表性应用。最后总结CPCs传感器在稳定性、批次一致性、抗干扰及便携读出等方面的瓶颈, 并展望了其在多变量信号采集、机器学习辅助分析及集成化设备方面的发展前景。

关键词: 光子晶体传感器; 胶体光子晶体; 结构色; 环境污染物; 现场检测

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(XXXX)XX-0001-18

Photonic Crystal Sensors and Their Applications in Environmental Pollutants Monitoring

HUANG Xin-yi¹, MA Guo-qin¹, SUN Jin-cheng¹, MENG Zhi-li¹, ZHAO Fang-yuan¹, ZHANG Yu-qi², CAI Zhong-yu¹

(1. School of Instrumentation Science and Opto-electronics Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China; 2. School of Petroleum and Environmental Engineering, Yan'an University, Yan'an 716000, China)

Abstract: Photonic crystal sensors convert external environmental changes into optical signals, such as structural colors, diffraction peaks, and reflection spectra, through their periodic structures, enabling rapid, visual, and label-free environmental monitoring. This review summarizes the structural design, sensing mechanisms, and applications of colloidal photonic crystal (CPC)-based sensors for environmental pollutant detection. The optical principles of one-, two-, and three-dimensional CPCs are introduced, highlighting the influence of lattice spacing, effective refractive index, and structural ordering on sensing responses. Various CPC architectures, including photonic crystal hydrogels, artificial opals/inverse opals, colloidal crystal particles, and MOF-based photonic crystals, are discussed, along with their applications in detecting organic solvents, VOCs, heavy metals, anions, organophosphorus pesticides, and surfactants. Finally, current challenges in stability, reproducibility, anti-interference performance, and portable detection are addressed, with future perspectives involving multi-signal analysis, machine learning-assisted sensing, and integrated devices.

Key words: photonic crystal sensors; colloidal photonic crystals; structural color; environmental pollutants; on-site detection

光子晶体(PhCs)是一类具有周期性折射率调制的光学材料, 其核心特征是能够调控光子的传播行为。周期性介电结构可在特定频率范围内形成光子带隙(PBGs), 当入射光频率落入带隙范围时, 相应频率的光在晶体中传播受到抑制, 从而产生选择性反射、衍射、透射抑制或结构色等光学现象^[1]。

收稿日期: 2026-06-26; **修回日期:** 2026-08-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(22076008); 新型传感器概念验证(PoC)项目(20300002025117019); 多场低温科技(北京)有限公司项目(20300002026117002)

* **通讯作者:** 蔡仲雨, 博士, 教授, 研究方向: 光学传感器, 化学分析, 可穿戴及便携式传感器, E-mail: caizy@buaa.edu.cn; 张玉琦, 博士, 教授, 研究方向: 光子晶体化学及生物传感器、有机荧光探针设计, E-mail: yqzhang@yau.edu.cn

光子带隙位置主要受周期结构参数、介质折射率差和结构维度影响,因而调控光子晶体的组成与排列可实现对其光学响应的精准设计。

从光学理论建立到概念提成, PhCs 经历了一系列重要突破。Rayleigh 早期推导了一维周期光子结构的反射特征^[2-3]。Alfrey 最先观察到胶体周期结构^[4]与二维 PhCs 中的衍射现象^[5-6]。1983 年, Asher 提交了关于胶体晶体阵列(胶体光子晶体)的早期专利,并发表了胶体晶体相关论文^[7]。1987 年, Yablonovitch 和 John 分别独立提出“光子晶体”概念,用以描述由不同折射率介电材料周期性排列形成的光学结构^[8-9]。此后,光子晶体逐渐被应用于光学滤波器^[10]、显示器^[11]、发光二极管(LEDs)^[12]、光催化^[13]、太阳能电池^[14]等多个领域^[15-16]。

人工光子晶体可以通过自上而下(top-down)的微纳加工法^[17]或自下而上(bottom-up)的自组合法制备^[18]。前者通常借助电子束光刻、聚焦离子束刻蚀等工艺,实现对几何结构、周期参数和缺陷模式的精确调控,具有结构精度高和可设计性强等优势,但成本较高,不利于大面积制备。相比之下,自下而上的胶体自组合法可利用胶体颗粒等微纳构筑单元形成周期结构,基于界面组装^[19-20]、协同组装^[21-23]、垂直沉积^[24-25]、旋涂^[26-27]、刮刀涂布^[28]以及喷墨打印^[29-30]等方法,可构筑多样化的胶体光子晶体(CPCs)。由于工艺简单、成本低、光学性质可调控,CPCs 已成为构建可视化环境传感器的重要平台。近年来,针对自下而上组装 PhCs 的研究已从传统的单一布拉格峰位移动进一步拓展至折射率、晶格间距、增强光谱及多维图像信息等多种无标记读出模式,并强调结构设计、信号放大与便携读取的协同优化^[31-32]。

自然界中已广泛存在 PhCs 实例,例如海鼠的刚毛、孔雀羽毛、蝴蝶鳞片、宝石欧泊以及甲虫翅膀等^[33-35]。这些颜色由生物体内部微纳尺度周期结构对光的干涉、衍射、散射或选择性反射产生,通常被称为结构色(Structural color)(图 1A~D)。受自然启发,人工 PhCs 也可根据周期性折射率调制的空间维度分为一维(1D)、二维(2D)和三维(3D)结构(图 1E)^[36]。不同维度的 PhCs 在光场调控方式、带隙特征和结构可设计性方面各具特点,为其在光学器件、显示和传感等领域的应用提供了广阔的平台。在众多自然现象中,变色龙通过调控皮肤内纳米晶体阵列的周期实现可逆变色(图 1F)^[37],这一机制为 CPCs 的设计提供了直接启示:当外界物理、化学或生物刺激改变 PhCs 的晶格间距、有效折射率或结构有序度时,其带隙、衍射峰或结构色随之发生变化,通过读取这些光谱与颜色信号,即可将目标污染物转化为可视化可定量的传感响应,从而构建出无标记、高灵敏与便携式的光子晶体传感器。

1 胶体光子晶体传感器的基本原理

CPCs 传感器通常由智能响应材料与 PhCs 集成而成。当受到外界刺激时,响应材料的体积、折射率、表面电荷或分子构象发生改变,进而调控 PhCs 的晶格间距、有效折射率或局域光学环境,最终转导为衍射峰位移、反射光谱变化、德拜环直径改变或结构色变化等信号。PhCs 对特定波长入射光的衍射行为如图 2A 所示,布拉格定律(式 1)规定了周期结构中光发生相长干涉的条件:

$m\lambda = 2n_{eff}d\cos\theta$ (1) 其中 m 为衍射级次, λ 为真空中的入射光波长, d 为晶面间距, θ 为入射角, n_{eff} 为平均有效折射率,由胶体颗粒(n_p)及填充介质(n_m)的折射率和颗粒体积分数(f_p)共同决定: $n_{eff} =$

$$\sqrt{n_p^2 f_p + n_m^2 (1 - f_p)} \quad (2)$$

结合描述光在界面折射规律的斯涅尔定律:

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (3)$$

可推导出校正介质折射后的布拉格-斯涅尔定律:

$$m\lambda = 2d \sqrt{n_{eff}^2 - \sin^2 \theta} \quad (4)$$

式(4)直观揭示了传感器的信号响应机制:外界污染物诱导的晶格间距改变(Δd ,如水凝胶溶胀/收缩,图 2B)或介质折射率调制(Δn_{eff} ,如孔道液体置换),均会驱动布拉格衍射峰发生位移。当带隙漂移落在可见光波段时,即可实现直观的肉眼比色检测。鉴于不同维度及结构类型的光子晶体在衍射条件与信号读取方式上存在差异,本节将从 1D、2D、3D 的维度递进顺序,分别阐述其基本光学

原理、公式适用条件及对应的传感响应机制。

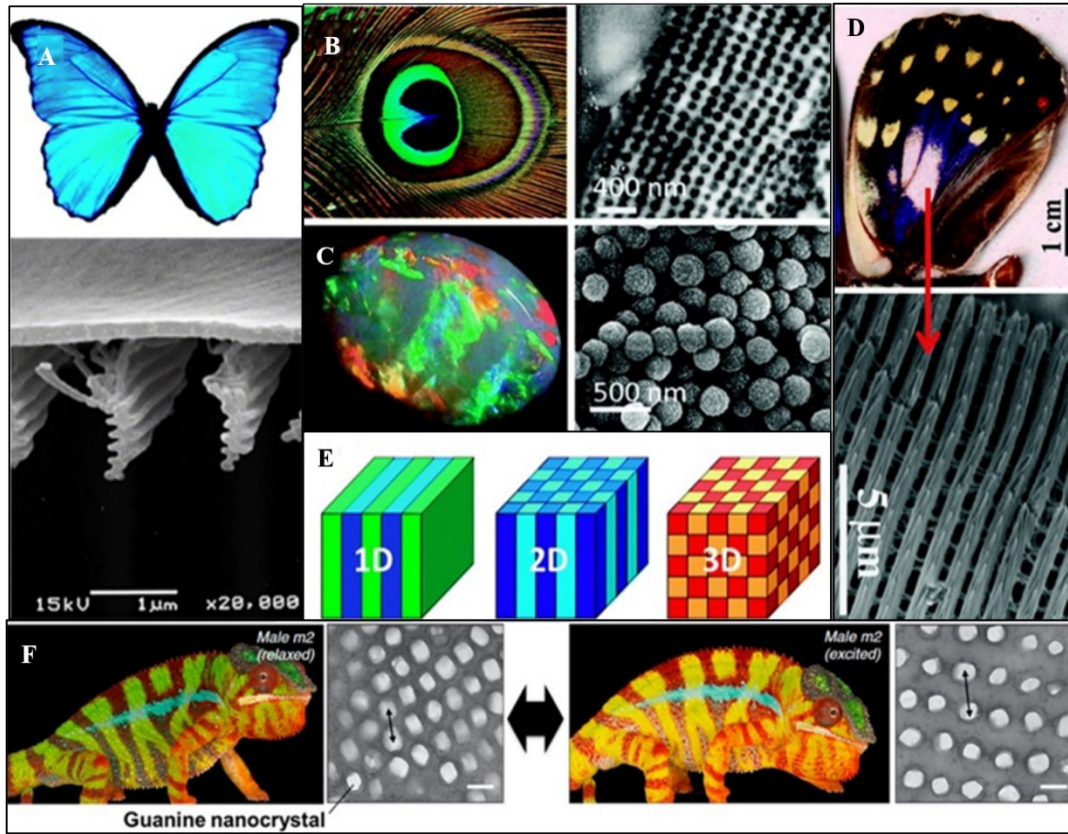


图 1 PhCs 实例图

Fig. 1 Examples of PhCs

A: the blue iridescence and scanning electron microscope (SEM) image of the 1D structure of the Morpho butterfly; B: multi-colored peacock feather and transmission electron microscope (TEM) image of transverse cross section of the 2D structure of the blue area of a wing; C: natural opal gemstone and SEM image of the SiO_2 sphere structure within; D: wing of the male Sasakia Charonda butterfly and SEM image of the 3D structure of the white iridescent area; E: schematic representation of 1D, 2D and 3D PhCs structures, with different colors representative of different dielectric constants, indicating periodicity in one, two or three directions^[36]; F: reversible color change in the skin of a male panther chameleon from relaxed (left) to excited (right) state. TEM images show the change of periodicity in a regular array of guanine nanocrystals^[37] (A: 大蓝闪蝶 1D 结构的蓝色虹彩外观及其扫描电子显微镜 (SEM) 图; B: 五彩孔雀羽毛, 以及羽片蓝色区域 2D 结构横截面的透射电子显微镜 (TEM) 图; C: 天然欧泊宝石及其内部二氧化硅球结构的 SEM 图; D: 雄性大紫蛱蝶翅膀, 以及翅面白色虹彩区域 3D 结构的 SEM 图; E: 1D、2D、3D PhCs 结构示意图, 不同颜色代表不同介电常数, 分别对应单方向、双方向、三方向周期性排布^[36]; F: 雄性豹纹变色龙皮肤由松弛状态 (左) 至兴奋状态 (右) 的可逆变色现象, 透射电镜图显示鸟嘌呤纳米晶体规整阵列的周期性结构发生改变^[37])

1D CPCs 由高、低折射率材料交替沉积而成, 故又称为布拉格反射堆叠结构 (Bragg stacks), 其布拉格衍射主峰波长遵从:

$$m\lambda = 2(n_L h_L + n_H h_H) \quad (5)$$

其中 m 为衍射级次, n_L 和 n_H 分别为低折射率层和高折射率层的折射率, h_L 和 h_H 分别为对应层的几何厚度^[40]。当外界物理、化学或生物刺激诱导介质层的折射率 (Δn)、几何厚度 (Δd) 发生改变时, 结构内介质的等效光程发生微扰, 导致布拉格衍射峰发生灵敏的红移或蓝移。1D PhCs 结构简单、制备可控且光谱响应稳定, 常与高折射率无机层 (如 TiO_2) 和低折射率聚合物层 (如 PMMA) 结合, 在气体和溶剂检测中具有广泛应用。

2D CPCs 由单层胶体颗粒在平面内呈六方紧密或非紧密排列而成, 因其在 z 方向不具备周期性重叠, 光场不产生深度方向的相干累积。在 Littrow 采集构型下, 其平面的衍射方程可简化为:

$$m\lambda = \sqrt{3} d \sin \alpha \quad (6)$$

其中 m 为衍射级次, λ 为真空中的衍射光波长, d 为相邻胶体颗粒的中心间距, α 为后向衍射角。

当单色激光 (波长 λ_{laser}) 垂直照射 2D CPCs 时, 透射光会在远场投影屏上形成相干衍射德拜环 (Debye diffraction ring, 图 2C)。颗粒间距 d 与德拜环物理直径 D 存在严格的几何推导关系^[41]:

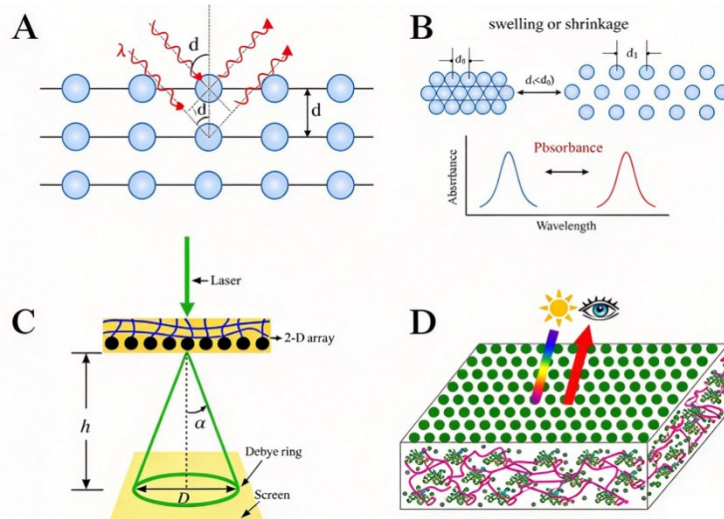


图2 PhCs 基本原理示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the basic principles of PhCs

A: scheme of light diffraction from PhCs; B: detection principle of a CPCs sensor using the swelling or shrinkage of polymer^[38]; C: debye ring diffraction from 2D CPCs sensor^[39]; D: scheme of a 2D CPCs sensor (A: PhCs 衍射示意图; B: 基于聚合物溶胀/收缩效应的 CPCs 传感器检测原理示意图^[38]; C: 2D CPCs 产生的德拜环衍射图谱^[39]; D: 3D CPCs 传感器结构示意图)

$$d = \frac{4\lambda_{\text{laser}} \sqrt{(D/2)^2 h^2}}{\sqrt{3} D} \quad \#(7)$$

式中 h 为 2D CPCs 平面至投影屏的垂直距离。该公式揭示了 2D CPCs 传感器的“光学杠杆”放大物理现象。

由于颗粒间距 d 与德拜环直径 D 呈反比，当靶向污染物（如重金属离子、农药或表面活性剂）诱导传感器发生纳米级几何形变 ($\Delta d \sim 10 \text{ nm}$) 时，该微观形变被放大为远场投影屏上毫米级 ($\Delta D \sim 2 \sim 8 \text{ mm}$) 的环状尺寸缩放。这种转导机制使检测彻底脱离了对高精度光谱仪的依赖，仅需便携激光笔与刻度尺即可实现高精度的现场定量分析。

3D CPCs（如面心立方 fcc 紧密堆积/非紧密堆积胶体阵列或反蛋白石结构）的衍射行为受布拉格-斯涅尔定律支配（图 2D）。对于面心立方结构（111）晶面，其衍射波长 λ 与微观物理量的简化关系表达为^[42]：

$$\lambda = \sqrt{\frac{8}{3}} D (n_{\text{eff}}^2 \sin^2 \theta)^{1/2} \quad \#(8)$$

其中 D 为胶体颗粒的中心距离， n_{eff} 为平均有效折射率， θ 为入射光与晶面法线的夹角。依据该公式，3D CPCs 传感器可归纳出两条易于实现的信号传导路径：体积相变机制 ($\Delta D \rightarrow \Delta \lambda$) 和孔道充填/介质置换机制 ($\Delta n_{\text{eff}} \rightarrow \Delta \lambda$)。

总体而言，1D、2D 和 3D CPCs 传感器虽然均依赖周期性结构对光传播行为的调控，但其光学响应机制、信号读取方式和应用优势各不相同（表 1）。1D CPCs 传感器具有结构可控、光谱稳定和易于层状功能化等优势；2D CPCs 传感器结构简单、响应快速，并可通过德拜环实现便携式定量读出；3D CPCs 传感器通常具有明显的结构色和较强的体相响应，适合构建水凝胶溶胀/收缩型传感器；因此，在实际传感器设计中，应根据目标分析物类型、检测环境、响应速度、灵敏度和读出方式等需求，合理选择和优化光子晶体结构，以实现高性能 CPCs 传感。

2 胶体光子晶体传感器的结构与材料设计策略

从实际环境监测需求出发，CPCs 传感器的性能取决于 3 个层面的协同设计：第一，光子结构能否提供稳定、强烈且易读取的光学信号；第二，响应基质或识别单元能否对目标污染物产生高选择性作用；第三，微纳传质通道是否有利于分析物的快速扩散、富集与可逆响应。根据结构与材料的耦合方式，当前主流的 CPCs 传感平台主要包括以下几类：

一是光子晶体水凝胶（CPCHs）：光子晶体水凝胶是应用最广泛的胶体光子晶体传感器形式之一。Asher 团队较早提出将非紧密堆积的晶态胶体阵列（CCAs）固定于响应性水凝胶网络中^[48]。当目标分析物诱导凝胶发生络合、酶促解离或电荷变化时，凝胶体积相变会驱动晶格间距改变，产生显著的衍

射峰位移或德拜环尺寸变化。该体系具有信号可视化程度高、化学修饰空间大的优势，但其力学强度及复杂基质中的响应重复性仍有待提升。

表1 1D、2D、3D CPCs 传感器特性对比
Table 1 Comparison of sensor characteristics for 1D, 2D and 3D CPCs

Dimension	Structural feature	Signal readout and detection method	Sensitivity and limit of detection (LOD)	Response speed	Application	Anti-interference capability / field robustness	Fabrication difficulty	Main limitation	Ref
1D	Bragg-reflector stacked structure	Wavelength shift of specular reflection spectrum, normal-incidence structural-color colorimetry	Moderate sensitivity, low LOD	Fast (1–5 s), short mass-transfer path in nanofilm	VOC vapor, organic solvent and ambient humidity monitoring	Moderate; vulnerable to temperature, humidity and sensitive-layer cross-response	Moderate; requires control of layer thickness and interfacial uniformity	Viewing-angle/layer-thickness dependence; selectivity strongly dependent on functional layers	[43]
2D	Monolayer colloidal planar hexagonal lattice, 2D hydrogel	Laser Debye–ring size measurement	Ultra-high sensitivity, low LOD	Ultra-fast (<1–3 s), instantaneous response at interfacial sites	Point-of-care testing (POCT), heavy-metal/anion test pens, rapid pesticide residue detection	Good; differential/geometric readout mitigates intensity fluctuation, yet susceptible to mechanical disturbance and background light	Low-to-moderate; facile self-assembly, geometric calibration required for device integration	Susceptible to array defects and mounting geometry; limited surface recognition capacity	[44–45]
3D	Face-centered cubic colloidal array, inverse opal, colloidal microspheres	Naked-eye structural-color or colorimetry	High sensitivity, high LOD	Relatively slow; bulk hydrogel: several minutes; porous inverse opal/microspheres: several seconds	Integrated heavy-metal detection–adsorption remediation in water, VOC array identification, high-throughput screening	High material-structure tailorability; cross-response may persist in complex matrices	Moderate-to-high; self-assembly defects, cracks and template removal impair batch-to-batch consistency	Potentially slow bulk diffusion; prominent angle dependence, cracks and batch variation	[46–47]

二是人工蛋白石和反蛋白石：紧密堆积的人工蛋白石具有高度有序性和明亮结构色；而去除胶体模板后形成的反蛋白石则具备连通的三维大孔与高比表面积，极大地促进了气体、溶剂及离子的快速传质。通过在孔壁修饰受体分子、酶、金属纳米颗粒或金属有机框架（MOFs），可将分子吸附或催化反应转化为光子禁带位置与反射强度的改变，在挥发性有机化合物（VOCs）、湿度及重金属离子检测中优势突出。

三是球形胶体晶体微球（SCCBs）：Velev 等较早通过气–液界面组装制备了三维球形对称的 SCCBs [49]。得益于各向同性的球形几何特征，SCCBs 克服了传统平面光子晶体强烈的观察角度依赖性。Yang 团队和 Gu 团队进一步发展了多种 SCCBs 制备方法，并将其作为光子晶体条形码平台，应用于疾病诊断、化学/生物传感、细胞培养和药物筛选等多个领域 [50–51]。其核心价值在于便于光学条形码编码与微流控集成，可通过颜色、峰位与空间编码实现多样品的并行高通量检测。

四是图案化与阵列化 CPCs 传感器：Song 团队和 Gu 团队分别利用喷墨打印技术独立开发了多种图案化胶体光子晶体，并将其用于传感应用 [52–53]，由此出现了大量基于此类的应用设计。这种空间分辨结构不仅增强了比色直观性，也为多组分污染物的阵列化识别提供了新平台。

总体而言，结构设计决定了传感器的光学信号强度、读取方式与器件形态，而材料功能化决定了选择性、响应速度与环境适应性，二者的深度融合是构建高性能 CPCs 传感器的关键 [54]。近年的代表性综述进一步表明，“自下而上”自组装光子晶体的研究重点正由单纯获得有序结构，转向构筑单元、识别界面、传质通道与信号读出的协同设计 [31–32, 55]。除传统聚合物和无机胶体外，MOFs、碳点及其复

合构筑单元也为光子结构引入吸附富集、荧光与多模态功能提供了新的材料路径。值得注意的是, ZIF-8/碳点复合光子晶体虽主要用于双模光学信息加密, 但其将光子带隙与稳定荧光集成于同一胶体结构的设计, 为后续构建结构色-荧光双模传感平台提供了可迁移的材料设计思路^[56]。因此, 高性能 CPCs 的发展不应仅追求单一灵敏度指标, 而应兼顾结构可重复性、选择性识别、抗干扰与可集成读出。

3 对环境污染响应的胶体光子晶体传感器

3.1 对气相污染物响应的胶体光子晶体

气相污染物是指以气态形式存在于环境空气中的污染物, 主要包括挥发性有机物 (VOCs)、无机气体 (如氨气、硫化物和氮氧化物) 以及部分温室气体等。其中, VOCs 因具有挥发性强、种类多、来源广以及潜在健康危害显著等特点, 成为气相污染监测领域关注的重点。VOCs 广泛来源于工业生产、交通排放以及室内挥发性材料释放, 其中苯、甲苯、乙苯和二甲苯 (BTEX) 等长期暴露可能引发神经系统损伤、造血功能异常以及肝肾功能障碍等健康问题^[57]。因此, 开发具有高灵敏度、高选择性、快速响应以及便携检测能力的气相污染物传感技术具有重要意义。

CPCs 传感器利用周期性介电结构产生的光子禁带效应, 将气体分子的吸附、扩散或引起的结构变化转化为反射峰位移、结构色变化或光学强度变化。其中, 3D CPCs 传感器因具有周期性三维排列结构和较大的比表面积, 被广泛用于 VOCs 检测^[58-60]。反蛋白石 (IO) 结构具有连续传质通道并易于表面功能化, Zhang 等利用该结构构建了多种有机蒸气响应体系^[59-61], 并通过引入聚合物识别层提高对特定 VOCs 的选择性。例如, 将 SiO₂ 反蛋白石浸润聚 (2-羟乙基甲基丙烯酸酯-共-甲基丙烯酸酯) [P (HEMA-co-MA)] 后, 可利用功能聚合物与目标蒸气之间溶解度参数的匹配实现醇类选择性响应^[60]。这说明 3D CPCs 的性能并非仅由光子结构决定, 识别层化学与孔道传质同样决定检测上限。Liu 等^[43]制备了基于吡啶 N-氧化物官能化碳点修饰中空介孔 SiO₂ 球的光子晶体传感器 (HMSS@CDs-PCs)。中空-介孔分级结构促进气体富集与扩散, 碳点既作为氯仿纳米识别位点, 又发挥“分子胶”作用以减少自组装膜裂纹 (图 3A、B)。该传感器对氯仿的灵敏度达到 0.79 nm/ppm, 检测限为 3.22 ppm, 正/负响应时间分别约 7.5 s 和 9 s, 并可在 20%~85% RH、25~55 °C 范围内保持较稳定的响应。该工作表明, “分级孔道传质+特异纳米受体+缺陷抑制”的协同设计, 比单纯提高孔隙率更有利于兼顾灵敏度、选择性与现场鲁棒性。

除了传统聚合物, 近年来研究者进一步引入具有分子筛分和特异吸附能力的新型功能材料 MOFs。Hupp 等^[62]将 HKUST-1 晶体沉积于 SiO₂ CPCs 表面, 构建了 MOFs-SiO₂ 胶体晶体薄膜 (MOFs-SCC) 传感器。当暴露于水、乙醇和二硫化碳 (CS₂) 蒸气中时, 该传感器的光子禁带均发生红移, 对应检测限分别为 2.6、0.3 和 0.5 mg/L。随后, Li 等进一步利用 HKUST-1 和 ZIF-8 构建了 MOFs 基 IO CPCs 传感器^[63-64], 可在 30 s 内对低至 10 mg/L 的乙醇蒸气产生选择性响应。可见相比传统聚合物体系, MOF-CPCs 拥有更低检测限和更高响应速度。然而, 3D 结构中较长的扩散路径仍可能限制响应速度, 同时对于复杂 VOCs 混合体系仍存在选择性不足的问题。

相比 3D 多孔结构, 1D CPCs 具有结构简单、光学调控能力强以及反射峰变化明显等特点, 更适合快速可视化检测。Kou 等^[65]利用旋涂法交替组装聚 (苯乙烯-丙烯酸) [P (St-AAc)] 与 TiO₂ 纳米粒子, 构建了多层 1D CPCs 结构用于芳香烃蒸气检测。该传感器对苯、甲苯、二甲苯以及均三甲苯均表现出快速响应, 1.5 s 内即可产生超过 500 nm 的反射峰红移, 检测限分别达到 14.7 mg/L 和 99.2 mg/L。该体系响应速度快、信号变化明显, 但其选择性仍高度依赖敏感聚合物层的化学设计。另一方面, 近年来的聚合物核/壳胶体提供了另一种缩短材料-分析物耦合路径的方案。Iakobson 等^[66]通过 PSt@P (MMA-BA) 和 P (St-MMA) @P (MMA-BA) 核/壳颗粒自组装获得 3D 有序薄膜, 发现含柔性 PBA-rich 壳层的结构可对低浓度乙醇蒸气 (<10 vol%) 产生明显溶剂致变色, 而刚性 PSt 对照体系响应很弱。这说明在不额外引入独立敏感层的情况下, 通过构筑单元内部的硬核-软壳分工也可直接赋予 CPC 化学响应性。MOFs 材料同样适配 1D CPCs 传感器, 并比 3D 结构具备更强响应能力。Lotsch 等^[67]通过交替旋涂微孔 ZIF-8 与介孔 TiO₂, 构建了 1D ZIF-8 CPCs 化学选择性传感体系。相比 3D HKUST-1 体系,

ZIF-8 1D CPCs 对乙醇吸附产生约 100 nm 波长移动, 显示出更强的光学响应^[63]。综合来看, 1D 或薄膜型结构的 CPCs 传感器的主要优势在于快速传质和易读出, 而其性能上限仍取决于敏感层或构筑单元与目标分子的相互作用强度。

相比 1D 和 3D 结构, 2D CPCs 表现出超高灵敏度优势。Cai 等^[68]设计了一种 2D CPCs

微腔传感器, 通过引入点缺陷和环形腔结构优化光场限制能力, 实现了气体分子的高灵敏检测。该结构对甲烷等多种烃类气体均表现出较高响应能力, 灵敏度达到 932.43 nm/RIU, 品质因子达到 2421, 检测限达到 10^{-5} RIU 量级。采用类似的机理, 通过仿真设计证实该 2D CPCs 传感器也普遍适用于多类目标的便捷、灵敏检测^[69]。2D CPCs 具有更高的光学品质因子和更小尺寸, 更适用于片上集成。然而, 该类器件通常依赖复杂微纳加工技术, 在大规模低成本应用方面仍存在挑战。

尽管单一 CPCs 结构能够实现高灵敏、快速检测, 但面对结构相似 VOCs 时, 其选择性仍受到限制。因此, 多通道阵列化传感与机器学习结合成为近年来的重要发展方向。Zhan 等^[70]构建了基于表面组装金属有机框架 (SURMOFs) 的 IO 结构的阵列化光子晶体传感平台, 利用不同 MOFs 材料 (HKUST-1、Cu (BDC)、Cu (BPDC) 和 Cu_2 (BDC)₂ (dabco)), 图 3C、D) 之间孔径、极性以及吸附能力的差异, 实现不同醇类蒸气的多维响应。进一步结合 **k-近邻算法** (k-NN) 和支持向量机算法 (SVM), 该阵列能够实现甲醇、乙醇、丙醇和丁醇的精准分类, 识别准确率超过 95% (图 3E)。该工作表明, 多通道材料阵列与智能算法结合是提升复杂 VOCs 识别能力的有效路径。

总之, 如表 2 所示, 不同维度 CPCs 传感器在 VOCs 检测中各有侧重: 3D 结构易功能化、1D 结构响应快速、2D 结构灵敏度极高, 但均受限于选择性瓶颈; 而多通道阵列结合 k-NN、SVM 等机器学习算法, 可实现复杂 VOCs 的精准分类识别, 是提升检测性能的有效路径。

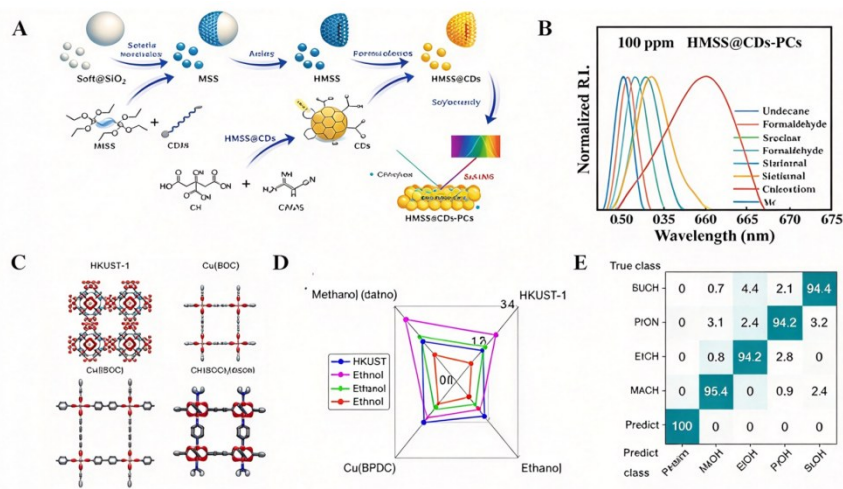


图 3 气相污染物响应胶体光子晶体传感器实例

Fig. 3 Examples of gas-phase pollutant-responsive CPCs sensor

A: schematic of the preparation procedure for the hollow mesoporous PC sensing film (HMSS@CDs-PCs); B: reflection spectrum of HMSS@CDs-PCs sensor under different kinds of 100 mg/L VOC atmospheres^[43]; C: sketches of the SURMOFs structures: HKUST-1, Cu (BDC) SURMOF-2, Cu (BPDC) SURMOF-2 and Cu_2 (BDC)₂ (dabco), see labels; D: radar plot of the wavelength shift of the SURMOF-inverse-opal-sensor-array in the analyte vapors with a concentration of 100 mg/L; E: the classification confusion matrix for the pure alcohol vapors at a concentration of 100 mg/L and the pristine sample^[70] (A: 中空介孔光子晶体传感薄膜 (HMSS@CDs-PCs) 制备流程示意图; B: HMSS@CDs-PCs 传感器在 100 mg/L 不同挥发性有机气体氛围下的反射光谱^[43]; C: 多层自组装金属有机框架 (SURMOFs) 结构示意图, 依次为 HKUST-1、Cu (BDC) SURMOF-2、Cu (BPDC) SURMOF-2 与 Cu_2 (BDC)₂ (dabco), 对应图中标注; D: SURMOF 反蛋白石传感阵列在 100 mg/L 待测物蒸气环境下的波长偏移雷达图; E: 100 mg/L 纯醇类蒸气与空白样品的分类混淆矩阵^[70])

3.2 对液相污染物响应的胶体光子晶体

液相污染物是指以溶解态、悬浮态或乳化态等形式存在于水体及其他液体介质中的有毒有害物质, 其中, 无机离子 (如重金属阳离子、有害阴离子)^[71] 与有机溶剂^[72] 是两类极具代表性的液相污染物。溶剂的检测机制主要依赖特异性溶胀、配位交联/解交联、物理充填与界面置换等。

基于特异性溶胀机制的 CPCs 传感器是液相检测中最基础且应用最广的转导路径。其核心原理在

于：目标分析物通过改变聚合物/水凝胶基质的混合自由能、聚合物-溶剂相互作用参数，或在凝胶内部诱导产生 Donnan 电位与渗透压，驱动凝胶发生体积膨胀或收缩，进而精准调控光子晶体的晶格间距。其中，1D 结构传质路径极短，能在液体渗透压或溶胀状态改变时产生秒级极速响应。Wang 等利用交联微乳 P (MMA-AAc-EGDMA) 与 TiO_2 纳米颗粒交替旋涂制备了 1D CPCs 传感器 (图 4A)。有机溶剂进入 P (MMA-AAc-EGDMA) 层引发聚合物链段溶胀并改变折射率反差，传感器在 2 s 内即可对乙醇、乙酸乙酯、氯仿和四氯化碳等纯有机溶剂及溶剂水溶液产生显著的反射峰位移与颜色改变 (图 4B、C) [73]。2D CPCs 平铺于溶胀性凝胶表面，能将基质微观的构象与体积变化高效转导为宏观结构色或德拜环尺寸改变。在离子特异性识别中，2D 结构适合引入生物/化学受体，这大幅提升了体积相变的选择性。例如，Ye 等 [74] 将 Hg^{2+} 和 Pb^{2+} 适配体共价偶联至 2D CPCs 水凝胶中，目标重金属离子与适配体特异性结合诱导适配体构象发生卷曲，驱动水凝胶网络收缩与布拉格衍射峰蓝移，对 Hg^{2+} ($1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-4}$ mol/L) 和 Pb^{2+} ($1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-3}$ mol/L) 表现出极高的选择性与可再生活性。他们在球形 CPCs 表面修饰 ssDNA 探针，利用离子结合诱导的体相收缩，实现了对 Hg^{2+} (检测限低至 10^{-9} mol/L) 和 Ag^{+} 的高选择性响应 [74]。3D CPCs 与柔性复合体系具备较大的体相溶胀空间，适合宽范围比色与多功能集成 [75]。Asher 团队较早将冠醚分子 (4-丙烯酰氨基苯并-18-冠-6) 引入 3D 聚合晶态胶体阵列 (PCCAs) 水凝胶中 [76-78]。冠醚与 Pb^{2+} 的主客体络合在凝胶内部诱导形成 Donnan 电位，驱动凝胶体积溶胀与红移 (检测范围 $1 \times 10^{-7} \sim 0.01$ mol/L [76])。为克服高离子强度下的电荷屏蔽效应，他们进一步提出了基于瞬态衍射位移的检测策略，使 3D PCCA 成功应用于血清及高盐环境 (0.1 mol/L NaCl) 中 Pb^{2+} 的实时监测 [78]。在有机溶剂检测中，Chen 等 [79] 将 3D CPCs 嵌入羧基化 PVA 物理交联水凝胶中，乙醇诱导凝胶脱水收缩驱动衍射峰由 673 nm 蓝移至 466 nm。Shen 等 [80] 基于 GO/PS 共组装模板制备了 PNIPAM 3D CPCs，利用 PNIPAM 链段对乙醇分子的优先吸附引发凝胶溶胀，在 40wt%~100wt% 乙醇范围内实现了灵敏且可逆的全光谱结构色转变 (图 4D、E)。Feng 等进一步引入多壁碳纳米管 (MWCNTs) 强化双网络水凝胶的力学与导电性能，在水/乙醇置换中实现了反射峰在 475~701 nm 之间的高稳定循环漂移 (图 4F、G) [81]。

表 2 典型 VOCs 传感器特性对比

Table 2 Comparison of typical VOCs sensor characteristics

Analyte	Structure / Material system	Response mechanism	Detection range	Limit of detection (LOD)	Response time	Ref
Alcohol vapors	3D P (HEMA-co-MA) IO	Polymer adsorption	0-157 mg/L	15.7 mg/L	21 min	[60]
Chloroform	3D HMSS@CDs-PCs	Carbon-dot-receptor adsorption	0-500 mg/L	3.22 mg/L	7.5 s	[43]
Carbon disulfide vapor	3D MOF HKUST-1@CPCs	MOF adsorption	0-10 g/L	0.5 mg/L	Second-scale	[62]
Mixed-alcohol vapors	3D SURMOFs IO	Pore-size/polarity difference of SURMOFs	0-400 mg/L	10.7 mg/L	1 h	[70]
Aromatic hydro-carbon vapors	1D P (St-AAc) / TiO_2	Polymer adsorption	0-80 g/L	5 mg/L	1.5 s	[65]
Methane	2D CPCs microcavity	Photoelectric conversion	—	10^{-5} RIU level	Chip-scale instantaneous response	[68]
Ethanol vapor	3D PSt@P (MMA-BA) core/shell film	Photonic bandgap shift induced by soft-shell swelling	Obvious response occurs at <10 vol%	—	Rapid visual response	[66]

近年的核/壳软光子膜进一步表明，PS@P (MMA-BA) 构筑单元兼具力致变色和溶剂致变色特征；极性溶剂引起软壳溶胀和晶格间距增大，且材料在机械循环或溶剂挥发后可恢复初始结构色，体现出柔性构筑单元对可逆性的贡献。与传统聚合物溶胀不同，Zhang 等 [82] 报道的 Fmoc-G 生物有机超分子光子晶体可通过溶剂极性诱导自组装微球尺寸和分子排列重构产生溶剂致变色，响应时间可处于秒至分钟尺度，为按溶剂极性进行可视化区分提供了新的分子组装机理。此外，Song 等 [83] 针对环氧树脂反蛋白石膜研究了乙醇、丙酮和 DMSO 引起的溶胀/脱溶胀及颜色恢复，发现 DMSO 有利于多次循环后的颜色恢复，10 次循环后光谱趋于稳定。这些工作共同说明，液相溶剂传感的关键评价指标应从单次峰位变化扩展到可逆性、循环恢复、材料疲劳和批次一致性，而不仅是瞬时灵敏度。另一方面，数字化

颜色分析可降低对光谱仪的依赖；例如 HSB 色彩空间可用于建立结构色参数与刺激量之间的定量关系^[84]。Lee 和 Kim 构建的 CPC-IPN 水凝胶还实现了对水中乙醇和 Ba^{2+} 的双目标比色响应，显示多网络材料设计可在同一平台兼顾有机与无机污染物检测^[85]。

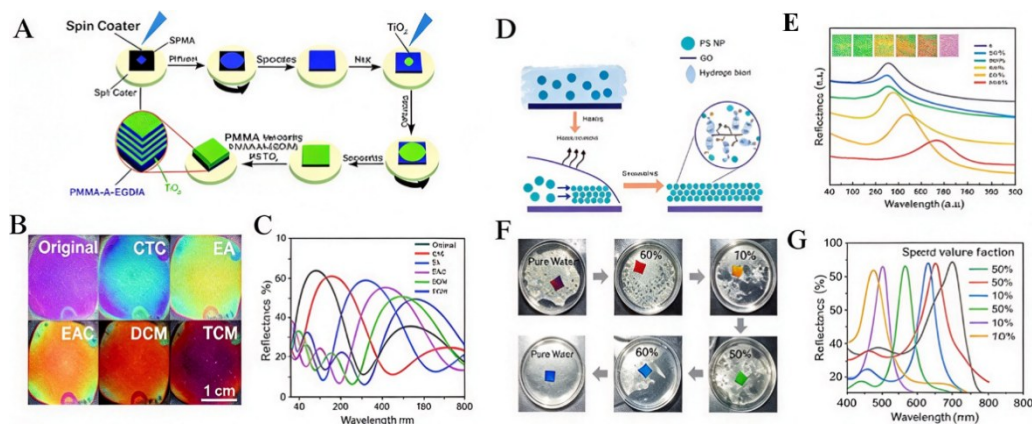


图4 液相污染物响应的胶体光子晶体传感器实例

Fig. 4 Examples of liquid-phase pollutant-responsive CPCs sensor

A: scheme of protocol to fabricate P (MMA-AAc-EGDMA) / TiO_2 1D CPCs with structural colors via the layer-by-layer spin-coating process; B: photographs of the 1D CPCs sensor in different solvents; C: reflectance spectra of the sensor in various solvents^[73]; D: scheme of a template co-assembled with PS microspheres and graphene oxide (GO); E: the structural color change and red shift of the reflectance peak in the ethanol response diagram^[80]; F: response of ethanol in hydrogels with enhanced mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs); G: Reflection peaks corresponding to different concentrations of ethanol^[81] (A: 旋涂法制备具有结构色的 P (MMA-AAc-EGDMA) / TiO_2 1D CPCs 流程示意图; B: 1D CPCs 传感器置于不同溶剂中的实物照片; C: 该传感器在多种溶剂中的反射光谱^[73]; D: 聚苯乙烯微球与氧化石墨烯 (GO) 共组装模板制备示意图; E: 乙醇响应过程中结构色变化及反射峰红移曲线^[80]; F: 掺杂多壁碳纳米管 (MWCNTs) 提升力学性能的水凝胶对乙醇的响应性能; G: 不同乙醇浓度对应的反射光谱峰^[81])

动态配位交联与解交联机制是另一种常用方法。该机制利用目标分析物（特定离子或配体分子）与 CPCs 中的配位基团发生动态配位结合（增加交联密度致凝胶收缩）或竞争性解交联（沉淀剥离配位点致凝胶溶胀），实现对目标物的高选择性、低背景“关-开（Off-On）”或显著比色响应。动态配位键的可逆性与高选择性为解决复杂液相介质中的抗干扰难题提供了核心化学策略。1D CPCs 容易受到强配位解交联过程中的溶蚀影响，因此研究较少。2D CPCs 阵列则极具界面敏感性，与配位竞争解交联机制结合，能够实现完全脱离大型仪器的高灵敏便携式现场检测（POCT），是该类方法的最主要载体。Xin 等^[45] 构建了 Hg^{2+} 介导交联的功能化聚（丙烯酸酰胺-烯丙基硫脲）2D CPCs 传感器，用于特异性阴离子（ I^- ）的高效检测。初始状态下，水凝胶链上的 N、O、S 原子与 Hg^{2+} 发生选择性配位交联，增加网络密度使凝胶收缩，传感器处于“关（Off）”状态；当引入目标阴离子 I^- 时，由于 I^- 能与 Hg^{2+} 强效结合生成极稳定的 HgI_2 沉淀，强行剥离水凝胶链上的 Hg^{2+} ，将导致交联密度降低、水凝胶网络发生溶胀、微球间距增大，转换为“开（On）”状态（图 5A）。该传感器在 0.000 4~0.2 mol/L 范围内表现出优异的线性响应（检测限 0.000 4 mol/L），仅需使用便携式激光笔与直尺测量远场德拜环直径变化即可实现复杂水样中 I^- 的即时定量分析。而 3D 水凝胶骨架具有丰富的配位结合位点与较大的体相形变能力，适合构建高吸附容量与高力学强度的配位响应传感材料。受头足类动物皮肤超结构启发，Qiu 等^[47] 制备了巯基功能化的各向异性 3D CPCs 水凝胶（PDGI/PAAm-SH）。该体系依据软硬酸碱（HSAB）原理实现了对高毒性重金属阳离子 Hg^{2+} 的高选择性识别： Hg^{2+} 与水凝胶中的巯基等配位基团发生强配位螯合作用，形成高密度的动态配位交联点，诱导凝胶网络发生剧烈收缩，进而导致反射峰显著蓝移并伴随肉眼可辨的结构色变化。该传感器对 Hg^{2+} 的检测限低至 10^{-11} mol/L，吸附容量高达 129.06 mmol/kg，同时兼具优异的力学性能、抗干扰能力与循环使用性，成功实现了实际矿区水样中 Hg^{2+} 的现场检测与吸附去除，展现出检测与治理一体化的应用潜力。

与依赖水凝胶体积膨胀/收缩的传感路径不同，基于物理充填与界面置换的机制无需发生显著的几何形变，而是通过目标分析物直接充填多孔 CPCs 的空隙，或者在多孔通道中发生快速离子对交换，改变体系的平均有效折射率（ n_{eff} ）或局部分质光学环境，从而实现光子带隙漂移与结构色响应。该机制具有响应速度极快（通常为秒级或亚秒级）、材料机械稳定性高以及耐干裂等固有优势。3D IO 大孔结

构和球形胶体晶体微球 (SCCBs) 具备 3D 连通的孔道网格与极高的比表面积, 是界面置换的主流方案。Cui 等利用聚离子液体 (PILs) 构建了 IO 型 SCCBs 传感器 (图 5B), 实现了对多种无机阴离子的无标记区分检测^[86]。由于 PILs 网络内部可发生极快速的阴离子对交换, 当引入不同的反离子 (如 ClO_4^- 、 NO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 TiF_2^- 以及 Br^-) 时, 反离子的置换迅速改变微球的内部状态并诱导光子带隙蓝移。基于此, 他们构建了交叉反应型传感阵列, 实现了对各类阴离子及其与有机溶剂混合体系的高灵敏比色辨识 (图 5C)。Liu 等^[87] 为了提升该类传感器的机械性能, 将紫外固化聚氨酯 (PPU) 注入 PS-co-PNIPAM CPCs 孔隙中, 制备了高强度的 PPU@PS-co-PNIPAM CPCs 薄膜 (拉伸强度达 0.1~0.43 MPa, 图 5D)。随着溶液中无机阴离子 (如 SCN^-) 渗入孔隙, 布拉格衍射峰发生灵敏蓝移, 结构色由粉红转变为绿色 (检测限低至 5×10^{-6} mol/L, 图 5E、F), 显著提升了离子传感器在复杂环境中的机械服役稳定性。

总之, 如表 3 所示, 不同维度 CPCs 传感器在液相检测中各有侧重: 1D 结构秒级极速响应, 2D 结构界面敏感适配便携式 POCT, 3D 结构体相溶胀空间大适合宽范围比色与高容量吸附; 而物理充填与界面置换机制无需显著形变, 响应快且机械稳定性高。综合来看, 液相传感的评价指标已从单次峰值变化扩展到可逆性、循环恢复与批次一致性, 数字化颜色分析与多网络材料设计进一步降低了检测门槛, 为复杂液相污染物的现场快速检测提供了有效路径。

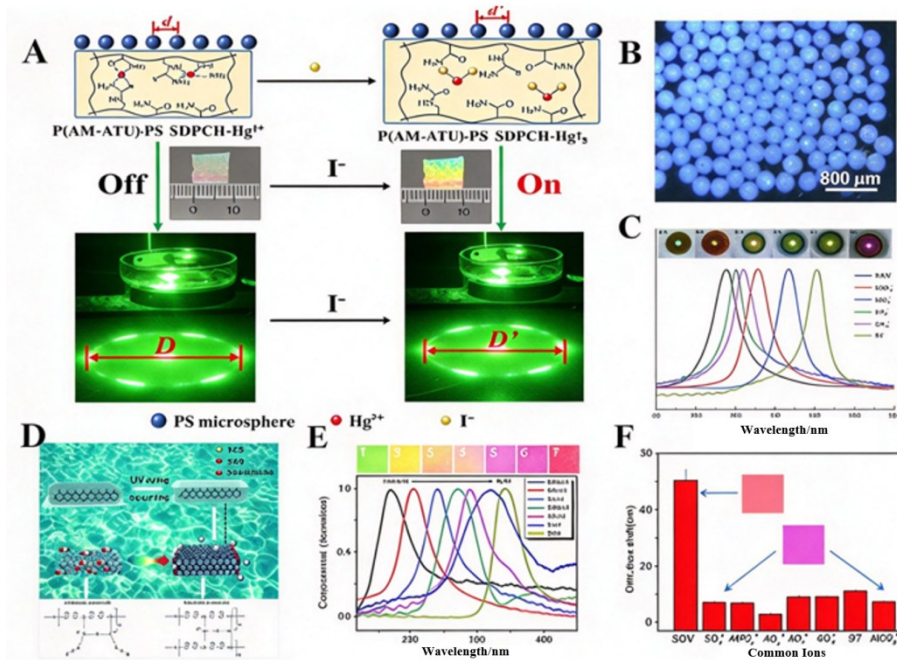


图 5 离子污染物响应的胶体光子晶体传感器实例

Fig. 5 Examples of ion pollutant-responsive CPCs sensor

A: schematic illustration of the detection mechanism of the 2D CPCs- Hg^{2+} to I^- and the photographs of the corresponding Debye diffraction ring and sample^[45]; B: optical image of the prepared PILs-based SCCBs; C: optical response of the prepared PILs-based SCCBs upon exposure to aqueous solution of six different counterions. inset: optical images of the PIL-IOMS after the exposure of different counterions^[86]; D, E: the diffraction wavelengths of PPU@PS-co-PNIPAM films in SCN^- solutions, with the concentrations as indicated from 0 $\mu\text{mol/L}$ to 500 mmol/L (1-7: the concentrations of SCN^- were 500 mmol/L, 50 mmol/L, 5 mmol/L, 500 $\mu\text{mol/L}$, 50 $\mu\text{mol/L}$, 5 $\mu\text{mol/L}$, and 0 mol/L, respectively); F: the specificity of the PPU@PS-co-PNIPAM hydrogel response to SCN^- (the concentration of each ion was 8.7 $\mu\text{mol/L}$)^[87] (A: 2D CPCs 检测碘离子的汞离子介导识别机理示意图, 以及对应的德拜衍射环与样品实物照片^[45]; B: 制备所得离子液体基 SCCBs 薄膜实物光学照片; C: 该离子液体基 SCCBs 薄膜在六种不同反离子水溶液中的光学响应图, 插图为不同反离子浸泡后离子液体基 IO CPCs 的光学照片^[87]; D, E: PPU@PS-co-PNIPAM 薄膜在不同浓度硫氰酸根溶液中的衍射波长变化曲线, 浓度梯度范围 0 $\mu\text{mol/L}$ ~500 mmol/L (1~7 对应硫氰酸根浓度依次为 500 mmol/L、50 mmol/L、5 mmol/L、500 $\mu\text{mol/L}$ 、50 $\mu\text{mol/L}$ 、5 $\mu\text{mol/L}$ 、0 mol/L); F: PPU@PS-co-PNIPAM 水凝胶对硫氰酸根的特异性识别性能 (各干扰离子浓度均为 8.7 $\mu\text{mol/L}$)^[87])

3.3 对生活及工农业污染物响应的胶体光子晶体

生活污水、工业废水及农业面源污染是造成环境恶化的重要原因。其中, 以对硫磷、敌百虫、多菌灵等为代表的有机磷农药 (OPs), 具有强神经毒性与难降解性, 严重威胁食品安全与公共卫生^[89]; 而表面活性剂 (如阴离子型 SDS、阳离子型 CTAB 等) 及各类工业化学品作为洗涤、化工与纺织工业的

核心添加剂，随废水大量排放极易破坏水体生态平衡^[90]。针对此类分子结构多样、作用机制复杂的工农业液相污染物，胶体光子晶体（CPCs）传感器主要通过酶/生物特异性识别、聚合物/蛋白质体积转变以及多孔结构界面浸润等机制将化学响应转导为光学信号。

表 3 典型液相污染物 CPCs 传感器性能对比
Table 3 Comparison of representative CPCs sensors for liquid-phase pollutants

Analyte	Structure/ material system	Response mechanism	Detection range	Limit of detection (LOD)	Response time	Real-sample performance/ Stability	Ref.
Pb ²⁺	3D PCCA-AAB18 C6	Crown-ether complexation-Donnan swelling	1×10 ⁻⁷ ~1×10 ⁻² mol/L	-	Equilibrium /transient strategy	Applicable to high-ionic-strength media	[76-78]
Hg ²⁺ /Pb ²⁺	Aptamer-functionalized CPCs hydrogel	Aptamer-conformational-change driven shrinkage	Hg ²⁺ : 10 ⁻⁸ ~10 ⁻⁴ mol/L; Pb ²⁺ : 10 ⁻⁹ ~10 ⁻³ mol/L	-	Minute-scale	Regenerable; high selectivity	[74]
I ⁻	2D Hg ²⁺ -coordination cross-linked hydrogel	Competitive decrosslinking / precipitate stripping	4×10 ⁻⁴ ~0.2 mol/L	4×10 ⁻⁴ mol/L	Instant portable readout	Complex water samples; laser-ruler readout	[45]
Hg ²⁺	3D PDGI/PAAm-SH	Gel shrinkage induced by thiol coordination	-	1×10 ⁻¹¹ mol/L	-	Mining-site water samples; integrated adsorption-detection	[47]
Cu ²⁺ /pH/Temperature	cross-linked CD-PCH	Multi-mode: structural color, fluorescence and fringe spacing	Multi-parameter	Cu ²⁺ : 1×10 ⁻⁵ mol/L	Faster than conventional PCH	Toward multi-parameter monitoring of wastewater	[88]

针对有机磷等具有高毒性或特定生物活性的靶标，利用乙酰胆碱酯酶（AChE）、有机磷水解酶（OPH）、丁酰胆碱酯酶（BuChE）或核酸适配体等生物识别单元，能够实现极低检测限与高选择性的转导。目前主要应用 2D 和 3D CPCs 结构进行检测。其中，2D 单层 CPCs 阵列极高的界面暴露度，使其成为构建极低检测限生物传感与便携德拜环读出平台的理想选择。Meng 等^[91] 将 2D CPCs 嵌入 P（AAm-AAc）水凝胶并修饰 AChE，基于敌百虫对 AChE 的特异性作用诱导凝胶收缩，使结构色在 10⁻¹⁴~10⁻⁴ mol/L 范围内由黄色渐变为蓝色，检测限低至 7.7×10⁻¹⁵ mol/L（图 6A、B）。Zhao 等^[92] 进一步开发了戊二醛一步交联的 AChE/BSA 2D 光子晶体水凝胶与有机水凝胶传感器，有机磷与 AChE 作用驱动颗粒间距改变，产生显著的德拜环信号，对敌百虫和神经毒剂模拟物（DMPP）的检测限分别达 2.23×10⁻⁹ mol/L 和 7×10⁻¹¹ mol/L（图 6C），且有机水凝胶可拓展至非水溶性污染物及严苛环境中的应用。基于酶的传感器存在失活的固有缺陷，研究人员转而寻求适配体方案。Ma 等^[93] 利用多菌灵特异性 DNA 适配体功能化 2D CPCs，多菌灵结合诱导适配体构象卷曲，驱动水凝胶收缩与德拜环直径改变（图 6D），检测限低至 2.8×10⁻⁹ mol/L，成功实现了苹果表皮和土壤实际样品中农残的无酶精准速测。3D CPCs 结构提供了更大的酶/适配体固载空间，同样可实现低检测限识别。Asher 团队较早将 AChE 固载于 3D 光子晶体水凝胶中，对硫磷抑制 AChE 产生的带电物种诱导 Donnan 电位导致凝胶溶胀，检测限达 4.26 fmol/L^[94]。为实现可逆检测，Asher 等改用有机磷水解酶（OPH）制备 PHEMA 光子晶体水凝胶（图 6E）^[94]，OPH 催化甲基对氧磷水解产生 pH 梯度引发凝胶收缩（检测限 2×10⁻⁷ mol/L），克服了 AChE 不可逆失活的缺点。后续 Yan 等利用 BuChE 功能化 3D PAAm CPCs，对神经毒剂沙林产生的反应物引发反射峰蓝移，检测限低至 10⁻¹⁵ mol/L^[95]。

针对沙林、梭曼、VX 等毒性强且结构相近的有机磷战剂，Meng 等^[96] 制备了甲基膦酸（MPA）模板化的 P（HEMA-NIPA）3D IO 水凝胶，通过印迹空穴与靶标分子的特异性结合改变折射率与溶胀状态，实现了对多种神经毒剂的区分检测（检测限 10⁻⁶~10⁻⁵ mol/L 级）。该研究表明，分子印迹策略为光子晶体传感器实现对结构相近 OP 分子的区分别提供了有效手段。

近年来，分子印迹光子晶体在农药、兽药及新兴有机污染物检测中的应用明显增加。Li 等^[97] 针对杀菌剂腈菌唑构建分子印迹光子晶体水凝胶，可在烟草样品中实现选择性识别，并体现了分子印迹聚合物（MIP）在稳定性和人工受体设计方面的优势；He 等^[98] 进一步将反蛋白石分子印迹光子晶体用于磺胺二甲嘧啶检测，在 10⁻⁴~10 mg/L 范围内实现了定量分析，LOD 为 1.16 μg/L，检测过程可在 3 min 内完成。对于新兴污染物，Sree Sanker 等^[99] 将反蛋白石 MIP 水凝胶与智能手机图像及深度学习回归结

合,用于水中双酚A的检测,LOD达0.69 fmol/L、响应时间约4 min,并表现出可重复使用和一个半月尺度的性能保持。进一步地,Zhang等^[100]将碳点嵌入分子印迹光子晶体,构建磺胺二甲氧嘧啶的荧光/结构色双模传感器:荧光猝灭与衍射峰红移可相互校验,荧光和比色模式的LOD分别为0.08和2.75 pmol/L,并成功用于鱼样品分析。与单一结构色读出相比,这类双模体系可通过独立信号交叉验证降低复杂基质中的假阳性风险。总体上,MIP-CPCs正由传统“人工受体+单峰位移”发展为“高选择性识别+多模读出+移动端定量”,其识别对象也由经典农药逐步拓展至抗生素、内分泌干扰物等新兴污染物。

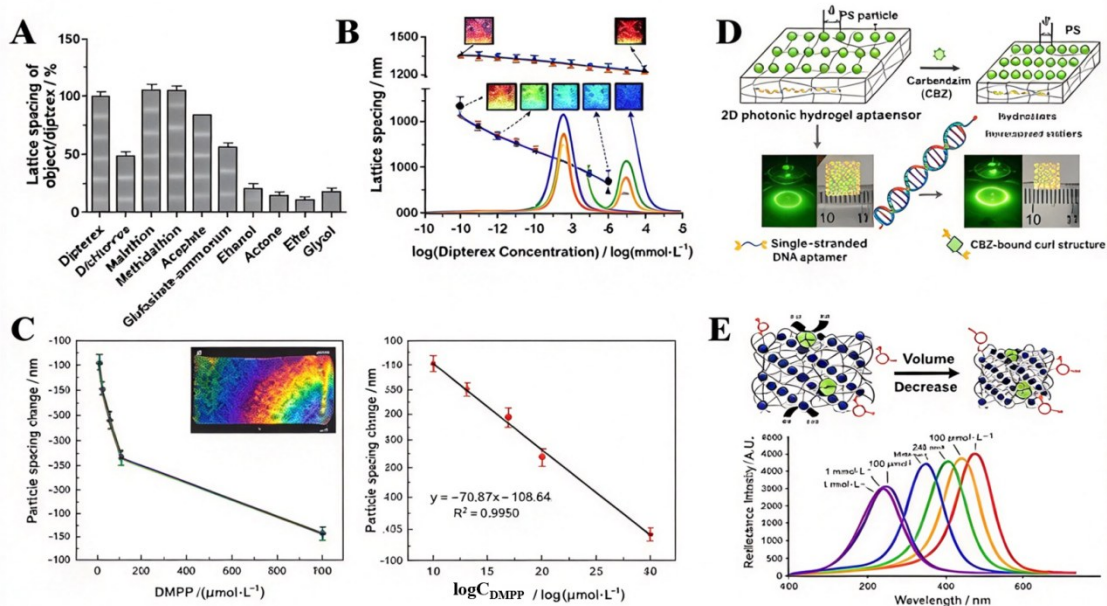


图6 工农业污染物响应的胶体光子晶体传感器实例

Fig. 6 Examples of industrial and agricultural pollutant-responsive CPCs sensor

A: the selectivity of AChE-functionalized 2D CPCs to organophosphates and common organic compounds with the concentration of 10^{-4} mol/L; B: AChE-functionalized 2D CPCs and unfunctionalized 2D CPCs for Dipterex detection. The photographs were taken with the camera along the normal while having the light source below at an angle of 45° to the normal of the 2D CPCs sensor^[91]; C: the response to the DMPP/log DMPP for 2D CPCs AChE/BSA-0.02 organohydrogels. Error bars represent the mean $\pm$ standard deviation ($n=3$)^[92]; D: schematic illustration of a 2D CPCs aptasensor for the detection of CBZ^[93]; E: scheme of the working protocol of the organophosphorus hydrolase-modified PCCA sensor for reversible methyl paraoxon detection, and representative diffraction spectra of the PCCA at several methyl paraoxon concentrations^[94] (A: 乙酰胆碱酯酶功能化2D CPCs对有机磷农药及常见有机化合物的选择性测试,待测物浓度均为 10^{-4} mol/L; B: 乙酰胆碱酯酶修饰与未修饰2D CPCs检测敌百虫对比实物图;拍摄方式:光源置于样品下方,与2D CPCs传感器法线呈 45° 角,相机沿法线方向拍摄^[91]; C: 2D CPCs乙酰胆碱酯酶/牛血清蛋白有机水凝胶对甲基磷酸二甲酯的响应曲线及该传感器对甲基磷酸二甲酯响应的对数拟合曲线;误差棒代表平均值 $\pm$ 标准偏差(平行测试 $n=3$)^[92]; D: 用于多菌灵(CBZ)检测的2D CPCs水凝胶适配体传感器机理示意图^[93]; E: 有机磷水解酶修饰胶体光子晶体阵列传感器可逆检测甲基对氧磷的工作流程示意图,以及该胶体光子晶体阵列在不同甲基对氧磷浓度下的典型衍射光谱^[94])

生活废水中的表面活性剂与化学品主要通过和聚合物链段或蛋白质单体发生疏水/静电作用,改变水凝胶的交联密度、电荷分布或渗透压,引发体积相变(VPT)。其中,2D CPCs界面上的体积相变能够将微观电荷变化放大为宏观比色信号。Zhang等将2D胶体阵列聚合于PNIPAM水凝胶网络(图7A),通过阴离子表面活性剂(SDS、SDBS)与阳离子表面活性剂(CTAB)与PNIPAM结合引入带电基团,诱导Donnan电位与渗透压升高使凝胶溶胀,颗粒间距增大引发布拉格衍射峰显著红移与结构色变化(图7B)^[101]。Cai等开发了全蛋白BSA 2D水凝胶传感器,带电表面活性剂(SDS和DTAB)通过与BSA单体结合改变蛋白电荷分布并引发VPT,实现了对阴/阳离子表面活性剂的差异化识别(图7C、D)^[39]。Zhao等^[102]将辣根过氧化物酶(HRP)与BSA共同交联构筑2D复合水凝胶,HRP特异性分解化学品 H_2O_2 引发蛋白构象改变与凝胶交联密度降低,通过德拜环尺寸减小实现无标记监测。为延长保存寿命,Liu等^[103]进一步开发了丙烯酰化蛋白-聚合物杂化水凝胶(AAm/HRP),具有极高的保存稳定性(至少14周)与低检测限(3.75×10^{-6} mol/L),且更换识别蛋白(如改用BSA检测 $CaCl_2$)即可灵活拓展至多样化生活工业靶标。对于3D大孔结构,Yang等^[104]通过刮刀涂布法制备了具有曲面大孔与疏水梯度分

布的3D胶体光子晶体(图7E)。当暴露于工业表面活性剂(SDS或CTAB)溶液时,表面活性剂降低液体表面张力并渗入大孔结构,在不同疏水区域引起局部折射率变化与衍射颜色响应(图7F)。这种依赖孔道浸润效应的3D光子晶体无需等待水凝胶溶胀平衡,响应极其直接迅速,为工业废水中化学品的快速现场排查提供了简单可行的技术方案。

总体而言,用于生活及工农业污染物响应的CPCs已形成酶识别、适配体识别、分子印迹、蛋白/聚合物体积相变及多孔界面浸润等多条技术路线,其核心性能与适用场景如表4所示。酶功能化2D/3D水凝胶通常可获得很低的检测限,但酶失活和不可逆抑制会限制储存和重复使用;适配体和MIP则通过可设计的分子识别提高复杂基质适应性,其中MIP尤其适合需要长期保存和可再生使用的现场检测^[105]在生活及工业化学品/表面活性剂监测方面,水凝胶VPT路线可提供明显结构色或德拜环变化,而大孔/反蛋白石界面浸润可绕开体相溶胀平衡,获得更快响应。近年的双模、智能手机和机器学习读出进一步表明,未来评价传感平台时应同时考虑LOD、响应时间、真实样品回收率、循环稳定性以及读出标准化,而不能以单一灵敏度指标判断优劣。

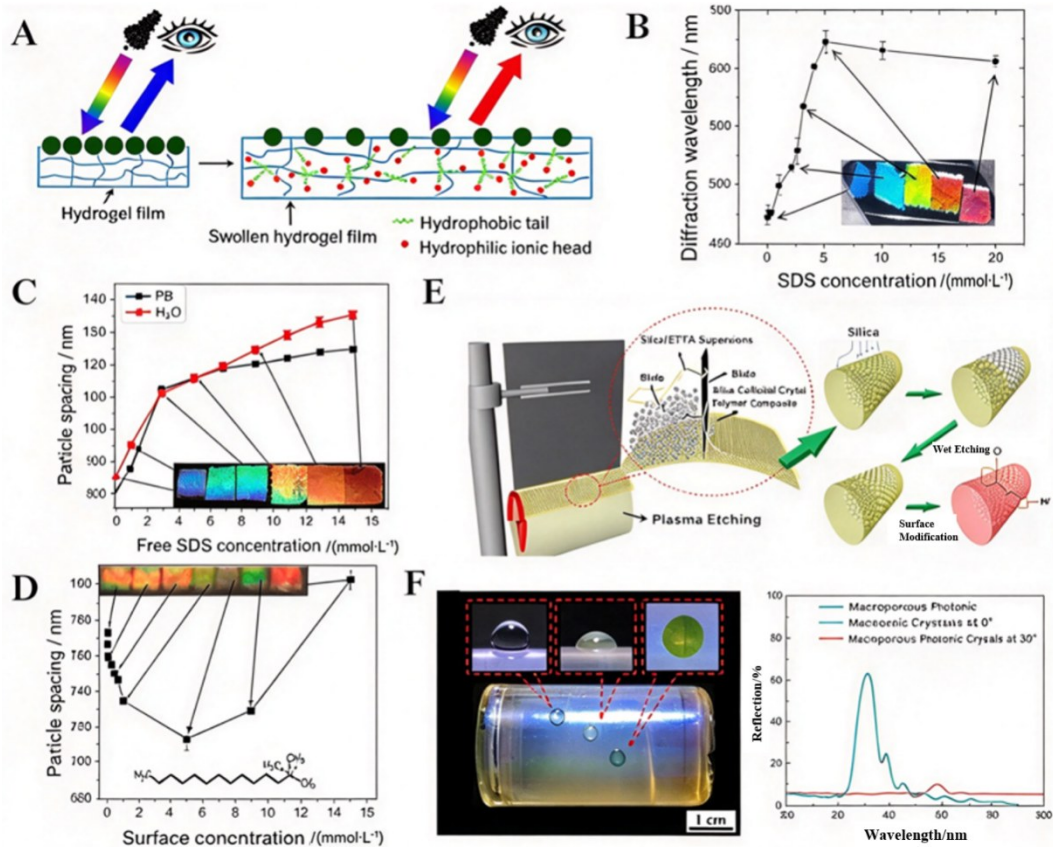


图7 生活污染物响应的胶体光子晶体传感器实例

Fig. 7 Examples of household pollutant-responsive CPCs sensor

A: schematic illustration of 2D PhC sensor formed by polymerization of a PNIPAAm hydrogel network onto a 2D array of 490 nm PS particles on a liquid Hg surface; B: diffraction wavelength versus SDS concentration. the inset shows photographs taken close to the Littrow configuration at an angle of 28° between the source and camera to the 2-D array normal^[101]; C: free SDS concentration dependence of particle spacing of 2D CCA-BSA hydrogel in pure water at pH 5.83, and in 50 mmol/L PB at pH 8.0; D: free DTAB concentration dependence of particle spacing of 2D CCA-BSA hydrogel in 50 mmol/L PB (pH 8.0)^[39]; E: schematic illustration of the experimental procedures for preparing curved macroporous photonic crystals with different hydrophobicities; F: photograph of aqueous SDS solution (0.2 wt %) drops on fluorosilane-modified curved macroporous photonic crystals and normal incidence specular reflection spectra obtained from fluorosilane-modified curved macroporous photonic crystals and the sample that has been infiltrated with an aqueous SDS solution (0.2 wt %)^[104] (A: 在液态汞表面 490 nm 聚苯乙烯颗粒二维阵列上聚合聚 N-异丙基丙烯酰胺水凝胶网络构筑 2D CPCs 传感器的制备示意图; B: 衍射波长随十二烷基硫酸钠浓度变化曲线, 插图为光源与相机相对 2D CPCs 法线呈 28° 利特罗角拍摄的实物照片^[101]; C: pH 5.83 纯水体系、pH 8.0 浓度 50 mmol/L 磷酸盐缓冲液体系中, 2D CPCs 阵列-牛血清白蛋白水凝胶颗粒间距随游离十二烷基硫酸钠浓度的变化规律; D: 50 mmol/L 磷酸盐缓冲液 (pH 8.0) 中, 2D CPCs 阵列-牛血清白蛋白水凝胶颗粒间距随游离十二烷基三甲基溴化铵浓度的变化规律^[39]; E: 不同疏水性弯曲大孔 PhCs 的实验制备流程示意图; F: 0.2 wt% 十二烷基硫酸钠水溶液液滴置于氟硅烷改性弯曲大孔 PhCs 表面的实物照片, 以及氟硅烷改性弯曲大孔 PhCs、浸润 0.2 wt% 十二烷基硫酸钠水溶液后样品的正入射镜面反射光谱^[104])

表4 典型生活及工农业污染物传感器特性对比

Table 4 Comparison of sensor characteristics for typical domestic, industrial and agricultural-related pollutants

Pollutant categories	Analyte	Structure / material system	Response mechanism	Detection range/ limit of detection (LOD)	Response time	Ref.
Pesticide toxicants	Trichlorfon	2D CPCs@AChE	Enzymatic catalysis	Range: $1.0 \times 10^{-14} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ mol/L LOD: 7.7×10^{-15} mol/L	< 5 min	[91]
	Trichlorfon/ DMPP	2D CPCs@AChE/BSA	Enzymatic catalysis	LOD: 2.23×10^{-9} mol/L (Trichlorfon) 7.0×10^{-11} mol/L (DMPP)	~ 3 min	[92]
	CBZ	2D CPCs@ssDNA	Aptamer recognition	LOD: 2.8×10^{-9} mol/L	< 3 min	[93]
	Methyl paraoxon	3D PCCAs@OPH	Enzymatic catalysis	LOD: 2.0×10^{-7} mol/L	2–5 min	[94]
	MPA	3D IO P (HEMA–NIPA)	MIP	Range: $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-5}$ mol/L	~ 5 min	[96]
	SDS/SDBS/ CTAB	2D CPCs@PNIPAM	Hydrophobic /electrostatic interaction (VPT)	Range: $0 \sim 2.0 \times 10^{-2}$ mol/L	10–30 s	[101]
Surfactants	SDS/DTAB	2D CPCs@BSA	Protein–charge alteration (VPT)	Range: $0 \sim 2.0 \times 10^{-2}$ mol/L (SDS) Range: $0 \sim 1.5 \times 10^{-2}$ mol/L (DTAB)	~ 1 min	[39]
	SDS/CTAB	3D hydrophobic–gradient curved macroporous CPCs	Pore infiltration	LOD: 0.2wt%	< 3 s	[102] [103]
Industrial chemicals	H ₂ O ₂ /CaCl ₂	2D CPCs@HRP/BSA	Enzymatic catalysis	LOD: 3.75×10^{-6} mol/L	1–3 min	[104]
Pesticides	MYC	3D molecularly imprinted photonic crystal hydrogel	MIP	–	18 min	[97]
Emerging con- taminants	BPA	IO MIP CPCs + smartphone	MIP + deep–learning–based image quantification	LOD: 6.9×10^{-16} mol/L	4 min	[99]
Veterinary drugs /antibiot- ics	SMZ	IO MIP CPCs + smartphone	MIP + structural color	Range: $10^{-4} \sim 10$ mg/L; LOD: 1.16 μ g/L	<3 min	[98]
	SMZ	PCMIP@CDs dual–mode membrane	MIP + fluorescence quench- ing /diffraction red–shift	LOD: 8×10^{-14} mol/L (fluorescence); 2.75×10^{-12} mol/L (colorimetric)	Fast	[100]

4 总结与展望

本文围绕胶体光子晶体传感器在环境污染物检测中的应用，系统总结了其光学原理、结构设计和典型应用。过去二十年中，胶体光子晶体传感器已由早期的三维水凝胶体系逐步拓展至一维层状结构、二维德拜环读出平台、反蛋白石多孔结构、球形胶体晶体微球、MOFs 复合光子晶体。这些结构创新不仅丰富了光子晶体传感器的构型，也推动其由单一可视化响应向多通道、多变量和便携化检测方向发展。

从材料体系看，聚合物和水凝胶仍是胶体光子晶体传感器中应用最广泛的响应基体，可通过溶胀/收缩、折射率变化、交联密度调控或分子识别事件，将目标物响应转化为衍射峰位移或结构色变化。无机多孔材料和反蛋白石结构在力学稳定性、热稳定性和孔道传质方面具有优势，但通常需要进一步引入功能层以提升选择性。近年来，MOFs、二维材料、金属纳米颗粒、碳点和仿生识别材料等被引入胶体光子晶体体系，为传感器提供了吸附富集、催化增强、界面调控和信号放大等功能^[31–32, 55]。其中，Tan 等^[106]建立了结构色响应灵敏度与材料相互作用参数之间的定量关系，使响应材料选择由经验筛选向可预测设计迈进；Sun 等^[107]则提出从时间动力学和空间图案中挖掘化学信息，以弥补单一最大反射峰丢失信息的问题。这些进展说明，当前CPCs传感的核心竞争已从“能否产生颜色变化”转向“能否在复杂环境中稳定、选择性且可量化地提取多维信息”。与此同时，交叉反应型阵列、多变量信号读取和机器学习分析正在成为提升复杂样品识别能力的重要策略。

尽管胶体光子晶体传感器已取得显著进展，但其面向真实环境样品应用仍存在若干关键瓶颈。第一，水凝胶溶胀漂移与微结构退化的固有缺陷限制了长期稳定性与批次一致性。在复杂水样、土壤提取液或湿度剧烈波动的真实环境中，水凝胶网络易受环境离子强度、pH 值及高分子降解影响，发生非特异性塌陷或过度溶胀，导致初始晶格间距 (d) 发生不可逆漂移；同时，胶体自组装过程中的微观晶界缺陷和厚度不均匀性，极易使不同批次传感器的初始反射峰位产生数纳米至数十纳米的偏差，显著降低了检测的定量重复性。现阶段的研究也多仅限于实验室短周期测试，而无后续追踪与长期稳定性

测试。第二，单一光学转导通道难以应对复杂多组分共存基质中的非特异性干扰。对于结构极其相近的同分异构体 VOCs、共存多金属离子等，传统传感器仅依赖单一衍射峰位移 ($\Delta\lambda$) 或德拜环直径改变 (ΔD) 作为输出信号。由于不同分析物可能引起相近的折射率变化 (Δn_{eff}) 或基质体积相变，导致不同目标物产生严重的信号重叠。现有研究中，即使设计结构支持了多组分检测，传感器的灵敏度、响应速度等性能也会大幅受影响。第三，角度依赖性与现场环境光干扰制约了便携标准化读出。尽管已开发出基于智能手机和激光德拜环的便携读取手段，但多数平面光子晶体仍固有地受布拉格-斯涅尔定律的角度依赖性约束。在非严格控制的光照与观察视角下，肉眼比色与图像 RGB 取样极易引入人为读出误差^[108]；同时，目前研究仅在实验室标准背景下进行，缺乏针对不同环境背景的扣除算法，使得现场即时检测 (POCT) 的定量精度难以达到实验室光谱仪的水平。

因此，未来的胶体光子晶体环境传感器研究需摆脱单一材料优化与常规设备集成的思路，深度融合数字化、柔性穿戴、多模态化等前沿技术，构建下一代智能环境感知平台：第一，面对传感器长期稳定性存在的问题，引入柔性电子与智能面料技术，开发出具备高机械韧性与抗疲劳性能的柔性光子晶体贴片^[109]，赋予器件在严苛环境中的强鲁棒性。此外，还应通过低缺陷组装、内标/参考通道和温度-机械扰动补偿降低现场漂移。值得借鉴的是，非胶体型的光子通过差分共振实现了温度和机械振动补偿，并在工业环境中验证了折射率/生物膜监测能力^[110]；虽然其结构体系不同，但“参考通道抵消共模噪声”的原则可迁移至 CPCs 的双区域或双峰读出设计。第二，面对复杂环境基质中的交叉响应与光谱重叠，将光子晶体传感阵列与人工智能 (AI) 及机器学习 (ML) 算法深度结合，是实现高精度定量辨识的核心突破口^[111]。利用 CNN、ANN 等算法全方位提取全光谱轮廓、德拜环形变参数及响应动力学等信息^[112]，可在无需分离的前提下实现同分异构体的高精度分类，此外，融合智能手机摄像头、低成本 CMOS 图像传感器与嵌入式 AI 分析模块^[113]，可进一步开发智能移动检测平台，同时响应 POCT 的需求。第三，应发展真正具有相互校验能力的多模态检测。结构色/荧光双模材料设计已可通过 ZIF-8/碳点复合光子晶体实现稳定的双通道光学输出^[56]，而分子印迹-碳点光子晶体已在磺胺类检测中证明荧光与衍射信号的交叉验证价值^[100]，未来还可进一步与电阻/电容、SERS 等信号耦合，以降低单一光学通道受环境光和非特异响应影响的风险^[114]。第四，应面向真实水环境和连续在线监测，将 CPCs 与微流控采样、样品富集、自动更新和多参数响应单元集成。Ren 等^[88]报道的双交联多模光子晶体水凝胶可同时输出结构色、荧光和条纹间距信息，并用于温度、pH 和 Cu^{2+} 等废水参数监测，体现了由单靶标向多参数环境感知发展的趋势。最终，只有把材料寿命、批次一致性、矩阵抗干扰、校准可追溯性和连续运行能力纳入同一评价框架，CPCs 才可能从实验室概念验证进一步走向可部署的现场分析平台。

总之，胶体光子晶体传感器凭借结构色可视化、光谱响应灵敏、材料设计灵活和易于功能化等优势，已成为环境分析现场检测领域的重要研究方向。未来，通过进一步融合响应性材料设计、光子结构工程、微纳制造技术、便携式读出和智能信号分析方法，胶体光子晶体传感器有望在水体污染物监测、工业 VOCs 预警、农药残留筛查、重金属离子检测和复杂环境样品快速分析中发挥更重要作用。

参考文献：

- [1] Joannopoulos J D, Johnson S G, Winn J N, Meade R D. *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light*. 2nd ed. Princeton: Princeton University Press, 2008: 304.
- [2] Rayleigh L. *Proceedings of the Royal Society of London Series B*, 1917, 93: 565-577.
- [3] LondRayleigh L. *Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, 1917, 34 (200): 94-98.
- [4] Alfrey T, Bradford E B, Vanderhoff J W, Oster G. *J. Opt. Soc. Am.*, 1954, 44 (8): 603.
- [5] Krieger I M, Dougherty T J. *Trans. Soc. Rheol.*, 1959, 3 (1): 137-152.
- [6] P A H, Irvin M K. *J. Phys. Chem. Lett.*, 1969, 73 (7): 2386-2389.
- [7] Asher S A. U. S. Patent, 4632517. 1986.
- [8] Yablonovitch E. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, 58 (20): 2059-2062.
- [9] John S. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, 58 (23): 2486-2489.
- [10] Maigyte L, Staliunas K. *Appl. Phys. Rev.*, 2015, 2 (1): 011102.
- [11] Arsenault A C, Puzzo D P, Manners I, Ozin G A. *Nat. Photonics*, 2007, 1 (8): 468-472.
- [12] Tian Y, Chen M, Zhang J. *Small Methods*, 2018, 2: 1800104.

- [13] Cai Z Y, Teng J H, Xiong Z G, Li Y Q, Li Q, Lu X M, Zhao X S. *Langmuir*, **2011**, 27 (8): 5157–5164.
- [14] Ge J P, Yin Y D. *Angew. Chim. Int. Ed.*, **2011**, 50 (7): 1492–1522.
- [15] Heo Y, Kang H, Lee J S, Oh Y K, Kim S H. *Small*, **2016**, 12 (28): 3819–3826.
- [16] Mayer M, Schnepf M J, König T A F, Fery A. *Adv. Opt. Mater.*, **2019**, 7: 1800564.
- [17] López C. *Adv. Mater.*, **2003**, 15 (20): 1679–1704.
- [18] von Freymann G, Kitaev V, Lotsch B V, Ozin G A. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42 (7): 2528–2554.
- [19] Griesbeck B, Egen M, Zentel R. *Chem. Mater.*, **2002**, 14 (10): 4023–4025.
- [20] Zhang J T, Wang L L, Lamont D N, Velankar S S, Asher S A. *Angew. Chim. Int. Ed.*, **2012**, 51 (25): 6117–6120.
- [21] Wang L K, Zhao X S. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111 (24): 8538–8542.
- [22] Cai Z Y, Liu Y J, Leong E S P, Teng J H, Lu X M. *J. Mater. Chem. A*, **2012**, 22 (47): 24668.
- [23] Cai Z Y, Liu Y J, Teng J H, Lu X M. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**, 4 (10): 5562–5569.
- [24] Cai Z Y, Teng J H, Wan Y, Zhao X S. *J. Colloid Interface Sci.*, **2012**, 380 (1): 42–50.
- [25] Jiang P, Bertone J F, Hwang K S, Colvin V L. *Chem. Mater.*, **1999**, 11 (8): 2132–2140.
- [26] Jiang P, McFarland M J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126 (42): 13778–13786.
- [27] Wang D, Möhwald H. *Adv. Mater.*, **2004**, 16 (3): 244–247.
- [28] Yang H T, Jiang P. *Langmuir*, **2010**, 26 (16): 13173–13182.
- [29] Kuang M X, Wang J X, Bao B, Li F Y, Wang L B, Jiang L, Song Y L. *Adv. Opt. Mater.*, **2014**, 2 (1): 34–38.
- [30] Wu S L, Liu B Q, Su X, Zhang S F. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2017**, 8 (13): 2835–2841.
- [31] Wang J, Pinkse P W H, Segerink L I, Eijkel J C T. *ACS Nano*, **2021**, 15 (6): 9299–9327.
- [32] Qin M, Li J S, Song Y L. *Anal. Chem.*, **2022**, 94 (27): 9497–9507.
- [33] Sun J Y, Bhushan B, Tong J. *RSC Adv.*, **2013**, 3 (35): 14862.
- [34] Lu T, Peng W H, Zhu S M, Zhang D. *Nanotechnology*, **2016**, 27 (12): 122001.
- [35] Stuart-Fox D, Whiting M J, Moussalli A. *Biol. J. Linn. Soc.*, **2006**, 88 (3): 437–446.
- [36] Armstrong E, O’Dwyer C. *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3 (24): 6109–6143.
- [37] Teyssier J, Saenko S V, van der Marel D, Milinkovitch M C. *Nat. Commun.*, **2015**, 6: 6368.
- [38] Endo T, Yanagida Y, Hatsuzawa T. *Sens. Actuators B*, **2007**, 125 (2): 589–595.
- [39] Cai Z Y, Zhang J T, Xue F, Hong Z M, Punhaole D, Asher S A. *Anal. Chem.*, **2014**, 86 (10): 4840–4847.
- [40] Alfrey T Jr, Gurnee E F, Schrenk W J. *Polym. Eng. Sci.*, **1969**, 9 (6): 400–404.
- [41] Cai Z Y, Zhang J T, Xue F, Hong Z, Punhaole D, Asher S A. *Anal. Chem.*, **2014**, 86 (10): 4840–4847.
- [42] Cai Z Y, Teng J, Xiong Z, Li Y, Li Q, Lu X, Zhao X S. *Langmuir*, **2011**, 27 (8): 5157–5164.
- [43] Liu J C, Liu J, Li Z P, Zhao L P, Wang T S, Yan X, Liu F M, Li X M, Li Q, Sun P, Lu G Y, Zhao D Y. *Nano-Micro Lett.*, **2025**, 17: 96.
- [44] Gao S Y, Xue Y H, Liu Y Y, Jing J, Meng Z H, Geng J M, Zhang X L. *J. Hazard. Mater.*, **2026**, 511: 142176.
- [45] Xin J W, Muhammad I, Wang Y F, Meng Z H, Zhang Y Q. *Microchem. J.*, **2025**, 214: 113996.
- [46] Lemago H H, Szilágyi I M. *Appl. Surf. Sci. Adv.*, **2025**, 28: 100805.
- [47] Qiu Y, Yang J X, Zhou J, Wu Z Y. *J. Colloid Interface Sci.*, **2025**, 694: 137689.
- [48] Holtz J H, Asher S A. *Nature*, **1997**, 389 (6653): 829–832.
- [49] Velev O D, Lenhoff A M, Kaler E W A. *Science*, **2000**, 287 (5461): 2240–2243.
- [50] Zhao Y J, Shang L R, Cheng Y, Gu Z Z. *Acc. Chem. Res.*, **2014**, 47 (12): 3632–3642.
- [51] Yi G R, Moon J H, Yang S M. *Chem. Mater.*, **2001**, 13 (8): 2613–2618.
- [52] Wang L B, Wang J X, Huang Y, Liu M J, Kuang M X, Li Y F, Jiang L, Song Y L. *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22 (40): 21405.
- [53] Bai L, Xie Z Y, Suzhou U I, Wang W, Yuan C W, Zhao Y J, Mu Z D, Zhong Q F, Gu Z Z, Suzhou U I. *ACS Nano*, **2014**, 8 (11): 11094–11100.
- [54] Cai Z Y, Li Z W, Ravaine S, He M X, Song Y L, Yin Y D, Zheng H B, Teng J H, Zhang A. *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, 50 (10): 5898–5951.
- [55] Yang Y, Yu L C, Jiang X W, Li Y J, He X W, Chen L X, Zhang Y K. *Chem. Commun.*, **2024**, 60 (69): 9177–9193.
- [56] Gao L X, Ji Y L, Bi W L, Tang A, Tian Y. *ACS Appl. Nano Mater.*, **2023**, 6 (16): 15054–15062.
- [57] Mirzaei A, Kim J H, Kim H W, Kim S S. *J. Mater. Chem. C*, **2018**, 6 (16): 4342–4370. 291: 67–73.
- [58] Zhang Y Q, Sun Y M, Liu J Q, Guo P, Cai Z Y, Wang J J. *Sens. Actuators B*, **2019**, 291: 67–73.
- [59] Zhang Y Q, Qiu J H, Gao M M, Li P, Gao L J, Heng L P, Tang B Z, Jiang L. *J. Mater. Chem. C*, **2014**, 2 (42): 8865–8872.
- [60] Liu J Q, Zhang Y Q, Zhou R, Gao L J. *J. Mater. Chem. C*, **2017**, 5 (24): 6071–6078.
- [61] Zhang Y Q, Qiu J H, Hu R R, Li P, Gao L J, Heng L P, Tang B Z, Jiang L. *Phys. Chem. Chem. Phys.*,

- 2015**, 17 (15): 9651–9658.
- [62] Lu G, Farha O K, Kreno L E, Schoenecker P M, Walton K S, Van Duyne R P, Hupp J T. *Adv. Mater.*, **2011**, 23 (38): 4449–4452.
- [63] Wu Y N, Li F T, Zhu W, Cui J C, Tao C A, Lin C X, Hannam P M, Li G T. *Angew. Chim. Int. Ed.*, **2011**, 50 (52): 12518–12522.
- [64] Yin P Q, Yao T, Wu Y E, Zheng L R, Lin Y, Liu W, Ju H X, Zhu J F, Hong X, Deng Z X, Zhou G, Wei S Q, Li Y D. *Angew. Chim. Int. Ed.*, **2016**, 55 (36): 10800–10805.
- [65] Kou D H, Zhang Y C, Zhang S F, Wu S L, Ma W. *Chem. Eng. J.*, **2019**, 375: 121987.
- [66] Iakobson O, Ivan' kova E, Shevchenko N. *Langmuir*, **2023**, 39 (28): 9952–9962.
- [67] Hinterholzinger F M, Ranft A, Feckl J M, Rühle B, Bein T, Lotsch B V. *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22 (20): 10356.
- [68] Song Y, Quan J J, Li L Y, Sun J C, Huang X Y, Meng Z L, Zhang J, Cai Z Y, Wan Y. *Photonics*, **2025**, 12 (9): 875.
- [69] Quan J J, Song Y, Li H Y, Zhao F Y, Zhou L, Cai Z Y, Wan Y. *J. Anal. Test.*, **2025**, 9 (1): 50–60.
- [70] Zhan K, Qin P, Jiang Y Z, Chen Y L, Heinke L. *Sens. Actuators B Chem.*, **2023**, 393: 134271.
- [71] Vardhan K H, Kumar P S, Panda R C. *J. Mol. Liq.*, **2019**, 290: 111197.
- [72] Sampath D, Narasimhan V. *ACS Omega*, **2024**, 9 (8): 9625–9632.
- [73] Wang L, Zhang S F, Lutkenhaus J L, Chu L, Tang B T, Li S, Ma W. *J. Mater. Chem. C*, **2017**, 5 (32): 8266–8272.
- [74] Yan Z Y, Tian C Q, Qu X C, Shen W Y, Ye B F. *Colloids Surf. B*, **2017**, 154: 142–149.
- [75] Pusey P N, van Megen W. *Nature*, **1986**, 320 (6060): 340–342.
- [76] Holtz J H, Holtz J S W, Munro C H, Asher S A. *Anal. Chem.*, **1998**, 70 (4): 780–791.
- [77] Asher S A, Peteu S F, Reese C E, Lin M, Finegold D. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2002**, 373 (7): 632–638.
- [78] Reese C E, Asher S A. *Anal. Chem.*, **2003**, 75 (15): 3915–3918.
- [79] Chen C, Zhu Y H, Bao H, Shen J H, Jiang H L, Peng L M, Yang X L, Li C Z, Chen G R. *Chem. Commun.*, **2011**, 47 (19): 5530–5532.
- [89] Shen H F, Lin Q, Tang H C, Tian Y Q, Zhang X Y. *Langmuir*, **2022**, 38 (12): 3785–3794.
- [81] Feng G N, Li K X, Li G M, Zhang Z B, Xiang J H, Chen T, Jiao F, Zhao H L. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2025**, 7 (7): 4270–4278.
- [82] Zhang J H, Zhang Y, Wang Y C, Rencus–Lazar S, Mei D Q, Gazit E, Tao K. *Nano Res.*, **2023**, 16 (10): 12092–12097.
- [83] Song J T, Bian F, Li X H, Li Z Q, He S R, Jia L M, Xu Z P. *Langmuir*, **2022**, 38 (48): 14588–14595.
- [84] Zhang W X, Qiu L L, Shea K J, Fan J, Liu Y Y, Zheng W X, Xue M, Liu W F, Xu Z B, Xiu–tian–feng E, Dong X, Qiao Y, Meng Z H. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14 (30): 35010–35019.
- [85] Lee M J, Kim M H. *Spectrochim. Acta A*, **2024**, 323: 124931.
- [86] Cui J C, Zhu W, Gao N, Li J, Yang H W, Jiang Y, Seidel P, Ravoo B J, Li G T. *Angew. Chim. Int. Ed.*, **2014**, 53 (15): 3844–3848.
- [87] Liu W Z, Li L, Liu S N, Liu B, Wu Z Y, Deng J R. *J. Mater. Chem. C*, **2019**, 7 (29): 8946–8953.
- [88] Ren J, Li J, Li J C, Liu H L, Luo Y. *Mater. Today Chem.*, **2025**, 50: 103126.
- [89] Eddleston M, Street J M, Self I, Thompson A, King T, Williams N, Naredo G, Dissanayake K, Yu L M, Worek F, John H, Smith S, Thiermann H, Harris J B, Clutton R E. *Toxicology*, **2012**, 294 (2/3): 94–103.
- [90] Rout P R, Zhang T C, Bhunia P, Surampalli R Y. *Sci. Total Environ.*, **2021**, 753: 141990.
- [91] Qi F L, Lan Y H, Meng Z H, Yan C X, Li S G, Xue M, Wang Y F, Qiu L L, He X, Liu X Y. *RSC Adv.*, **2018**, 8 (51): 29385–29391.
- [92] Zhao F Y, Liu X Y, Li X M, Cai Z Y, Zhang Y Q. *Biosens. Bioelectron.*, **2025**, 267: 116845.
- [93] Ma P P, Zhang H Y, Cui M Y, Zhang Y Q, Cai Z Y. *Microchem. J.*, **2025**, 219: 115970.
- [94] Walker J P, Kimble K W, Asher S A. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2007**, 389 (7/8): 2115–2124.
- [95] Yan C, Qi F, Li, S, Xu J, Liu C, Meng Z, Qiu L, Xue M, Lu W, Yan Z. *Talanta*, **2016**, 159: 412–417.
- [96] Liu F, Huang S Y, Xue F, Wang Y F, Meng Z H, Xue M. *Biosens. Bioelectron.*, **2012**, 32 (1): 273–277.
- [97] Li Z Y, Jing L P, Gu L L, Tong Z H, Du K, Zhang H. *Polymer*, **2021**, 228: 123921.
- [98] He J, Wu M, Wang X, Xu R, Zhang S, Zhao X. *Polymers*, **2025**, 17 (2): 160.
- [99] Sree Sanker S S, Thomas S, Jacob D P, Suniya V S, Nalini S, Madhusoodanan K N. *Analyst*, **2025**, 150 (16): 3730–3739.
- [100] Zhang S S, Shao K M, Hong C Y, Chen S Y, Lin Z Z, Huang Z Y, Mureti G. *J. Food Compos. Anal.*, **2023**, 122: 105477.
- [101] Zhang J T, Smith N, Asher S A. *Anal. Chem.*, **2012**, 84 (15): 6416–6420.
- [102] Zhao F Y, Ma G Q, Zhang Y Q, Jiang M F, Mohan M, Zhang Q S, Cai Z Y. *J. Colloid Interface Sci.*, **2026**,

- 706: 139747.
- [103] Liu R X, Cai Z Y, Zhang Q S, Yuan H, Zhang G L, Yang D A. *Sens. Actuators B Chem.*, **2022**, 354: 131236.
- [104] Chiu C F, Tsai H P, Chen Y C, He Y X, Lin K A, Yang H T. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9 (31): 26333–26340.
- [105] Fan J, Qiu L L, Qiao Y, Xue M, Dong X, Meng Z H. *Front. Chem.*, **2021**, 9: 665119.
- [106] Tan Q W, Li D, Li L Y, Wang Z L, Wang X L, Wang Y Z, Song F. *Nano Lett.*, **2023**, 23 (21): 9841–9850.
- [107] Sun H L, Zhong H T, Chen X P, Gan Y M, Wang W G, Zhou C, Lin C X. *Talanta*, **2024**, 267: 125154.
- [108] Sanker S S S, Thomas S, Jacob D P, Suniya V S, Nalini S, Madhusoodanan K N. *Microchem. J.*, **2024**, 206: 111435.
- [109] Xie K, Yan Y Y, Li C J, Zhang Q, Zhang X. *ACS Appl. Nano Mater.*, **2026**, 9 (27): 12775–12783.
- [110] Li K Z, Suliali N J, Sahoo P K, Silver C D, Davrandi M, Wright K, Reardon C, Johnson S D, Krauss T F. *ACS Sens.*, **2024**, 9 (4): 1857–1865.
- [111] Ye R R, Yang R, Hu L N, Li Z, Luo Z P, Chen X Y. *Crystals*, **2026**, 16 (4): 232.
- [112] Roshani S, Yahya S I, Karami P, Chaudhary M A, Assaad M, Parandin F, Hazzazi F, Hussin F A, Roshani S. *Opt. Mater. Express*, **2025**, 15 (7): 1710.
- [113] Ke A J, Chen H B, Li C H, Shen H F, Zhang X Y. *Colloids Surf. B*, **2026**, 266: 115838.
- [114] Xu J L, Xie Y D, Hu S T, Li Y Y, Cui Y Q, Liu M, Xu L, Sun J, Dong B. *Biosens. Bioelectron.*, **2026**, 308: 118790.

(责任编辑: 盛文彦)