第 38 卷 第 12 期
2025 年 12 月

高 分 子 通 报
POLYMER BULLETIN

Vol. 38, No. 12
December, 2025

·综述·

智能聚合物凝胶信息存储材料在防伪领域的研究进展

孙雨[1,2] 吴伽仪[1,2] 吴越[1,2] 乐晓霞[1,2*] 陈涛[1,2*]

(1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所，宁波 315201；
2. 中国科学院大学化学科学学院，北京 100049)

摘要：信息安全是维护社会稳定、保障国家安全和促进人类文明发展的重要基础，其核心需求推动了防伪材料及相关技术的创新突破。传统防伪材料依赖静态信息存储，难以应对复杂伪造技术的挑战。智能聚合物凝胶凭借对外界刺激(光、热、化学信号等)的颜色变化和形状变形响应，为动态信息存储与高等级防伪提供了新范式。本文概述了聚合物凝胶基信息存储材料在防伪领域的最新研究进展：首先简要介绍防伪材料的发展背景和智能凝胶材料的独特优势；随后重点阐述基于化学色和物理色智能凝胶的制备方法，解析其加密/解密机制；进一步探讨从单色到多色、从单维到多维的防伪模式升级发展；最后总结当前面临的稳定性、规模化等挑战，并展望其与4D打印、多功能集成等技术结合的未来发展方向。本文旨在为智能防伪材料的设计与应用提供理论指导，推动信息安全技术的创新发展。

关键词：智能聚合物凝胶；刺激响应；信息存储；防伪；动态加密

Research Progress on Smart Polymer Gel Information Storage Materials for Anti-counterfeiting

SUN Yu[1,2], WU Jia-yi[1,2], WU Yue[1,2], LE Xiao-xia[1,2*], CHEN Tao[1,2*]

(*1. Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China; 2. School of Chemical Science, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract: Information security is crucial for safeguarding human life, social stability and national security. This importance has accelerated the development of anti-counterfeiting materials and related technologies in recent years. Conventional anti-counterfeiting materials rely on static information storage, which often fails against increasingly advanced counterfeiting methods. In contrast, smart polymer gels provide a new approach through dynamic responses. These gels can change color or shape when exposed to external stimuli, such as light, heat, or chemical signals, enabling dynamic information storage and enhanced anti-counterfeiting. This review highlights the recent progress in polymer gel-based materials for anti-counterfeiting applications. It begins with a brief overview of the development of anti-counterfeiting materials and the distinctive advantages of smart gels. The article further elaborates on the preparation methods for smart gels based on chemical colorants and structural colors, along with an analysis of their encryption and decryption mechanisms. It also explores the advancement from single-color to multi-color and single-dimensional to multi-dimensional anti-counterfeiting strategies. Current challenges, such as improving stability and scalability, are also discussed. Future prospects, including integration with 4D printing and multifunctional systems, are discussed. This review aims to offer theoretical guidance for designing and applying intelligent anti-counterfeiting materials to promote innovation in the field of information security technology.

高分子水凝胶专题；2025-08-27 收稿，2025-09-26 录用，2025-11-19 网络出版
基金项目：国家自然科学基金(基金号 52473116)
* 通信联系人：乐晓霞，E-mail: lexiaoxia@nimte.ac.cn；陈涛，E-mail: tao.chen@nimte.ac.cn
doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2025.25.242

Keywords: Smart polymer gels; Stimuli-responsive; Information storage; Anti-counterfeiting; Dynamic encryption

引用：孙雨，吴伽仪，吴越，乐晓霞，陈涛. 智能聚合物凝胶信息存储材料在防伪领域的研究进展. 高分子通报，**2025**, 38(12), 1807–1825.

Citation: Sun, Y.; Wu, J. Y.; Wu, Y.; Le, X. X.; Chen, T. Research progress on smart polymer gel information storage materials for anti-counterfeiting. *Polym. Bull.* (in Chinese), **2025**, 38(12), 1807–1825.

伪造问题已成为全球性问题，对公共安全、社会稳定及国家安全构成严重威胁。从假冒药品、伪造证件到盗版商品，伪造技术的破坏性随着技术进步而持续升级。传统防伪技术(如水印[1]、激光全息图[2]和发光图案[3])由于存在信息静态化、易被仿制等缺陷，已难以满足现代安全需求。因此，亟需开发具有更高安全性的新型防伪材料及创新加密/解密方法性。

近几十年来，聚合物凝胶作为一种三维网络结构可编程的新型软材料，兼具环境响应性和柔韧性，在软体机器人、组织工程和信息存储等多个领域显示出巨大的应用潜力[4~7]。特别地，当曝露于外部刺激(如光、热、电、磁、机械力或化学品)时，某些智能凝胶表现出形状变形或颜色变化[8,9]，成为具有动态信息输出和更高安全级别的新型信息加密/解密材料。通常，防伪过程包括3个步骤：编码、加密和解密。对于基于智能凝胶的信息存储设备，外部刺激是解密的关键，而凝胶的可调光学特性则用于编码。换句话说，加载在凝胶上的信息在正常情况下是不可见或虚假的，接收者只有在加密信息曝露于特定外部刺激时才能获得所需信息。

聚合物凝胶在信息存储与防伪领域的发展经历了从被动载体到主动响应、从单功能到多维集成的演进过程。早期研究主要集中于利用凝胶的溶胀/收缩行为实现简单物理形变，后期逐渐拓展至光、pH、温度等多重响应性凝胶体系，近年来则致力于开发具有颜色可变、图案可重构，甚至逻辑可控的高级加密功能。聚合物凝胶基信息存储设备仍处于起步阶段，但科研人员对该领域产生了浓厚的兴趣。然而，尽管已有综述对凝胶信息材料的研究进展进行了总结，但针对其在信息防伪领域的应用现状，尤其是基于智能凝胶的多层次加密与解密机制的深入系统评述仍相对有限。

本综述旨在提供一个指导性概述，总结聚合物凝胶基信息存储材料的最新研究进展，重点关注具有可调光学特性的凝胶的制备方法、其加密/解密机制，以及如何利用其维度和颜色提高安全级别。如图1所示，智能凝胶的防伪功能核心在于光学特性的可控调节。根据颜色产生机制，可分为依赖化学成分的化学色(碳点、有机染料、镧系金属离子等)和依赖微纳结构的物理色(吸收/透射、折射/散射、干涉/衍射)两大类。此外，基于多色显示特性的凝胶基信息存储材料，可以通过多功能协同作用实现多层次、多维度的信息加密/解密。最后，探讨了凝胶基信息存储技术当前面临的挑战和未来发展方向。凭借凝胶网络优异的可修饰性和独特的刺激响应性能，这类材料有望推动信息安全系统的发展，并为相关领域的研究

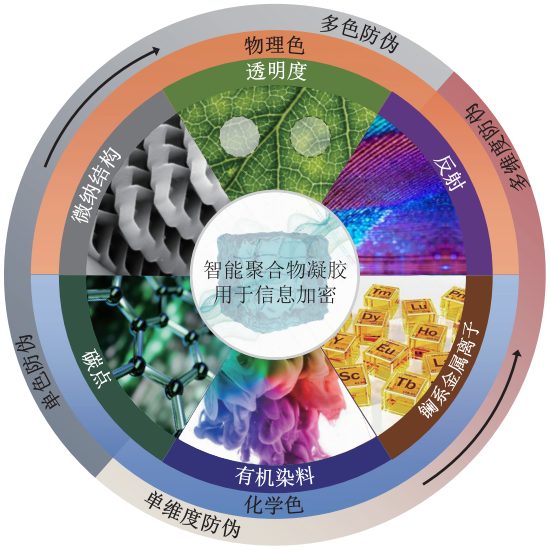


图1 可用于防伪(从单色到多色，从单维到多维)、具有可调光学特性的凝胶示意图，包括化学颜色(侧重于荧光)和物理颜色(折射/散射、反射/透射、干涉/衍射)

Figure 1 Schematic representation of gels that can be used for anti-counterfeiting (from monochrome to multi-colour, from uni-dimensional to multi-dimensional) with tunable optical properties, including chemical colours (focusing on fluorescence) and physical colours (refraction/scattering, reflection/transmission, interference/diffraction)

提供新的思路。

1　聚合物凝胶基信息存储设备的设计与构建

构建聚合物凝胶基信息存储体系的关键部分是实现可调的光学特性。根据着色机制，这类防伪材料大致可分为以下2类：依赖化学成分的化学色，以及依赖微结构的物理色。具体而言，基于化学色的凝胶基信息器件可以通过简单地引入荧光单元或刺激响应性颜料分子来构建。在本综述中，我们主要关注荧光或荧光图案，它们只能在特定条件(如特定激发波长、温度、pH)下被观察到，在防伪领域具有巨大应用潜力。

如图2(a)所示，通常通过引入发光中心(如碳点、染料、镧系元素)赋予聚合物凝胶荧光性能。其中，碳点可以直接作为交联点，或者经过修饰(如酰胺、羟基或羧基)后通过化学键合或物理相互作用接枝到聚合物链上。对于染料和镧系元素，常采用物理掺杂或化学接枝方法。另一种直接的方法是赋予染料或配体双键，使得荧光单元可以通过自由基共聚直接引入凝胶网络。在这类系统中，采用模块组装和离子印刷等适当方法对秘密信息进行编码，这些信息可以通过调整凝胶网络的溶胀/消溶胀状态或荧光单元本身来显现或消失。

另一方面，物理色通常由能够调制光(如干涉/衍射、折射/散射、反射/透射)的微米或纳米结构产生(图2b)。本综述重点介绍作为典型代表的结构色和灰度。根据周期性间距、折射率和视角，具有结构色的凝胶可以通过基于光子晶体阵列的前体溶液的原位聚合或蛋白石/反蛋白石结构的图案化构建来设计和制备。对于灰度，编码图案是通过空间控制凝胶网络的交联密度并产生不同程度的光散射来获得的。根据该领域的最新进展，我们首先总结和分析了具有不同光学特性的聚合物凝胶及其优缺点。

1.1　基于化学色的聚合物凝胶信息存储

1.1.1　基于碳点的化学色

碳点[10]是一种新型的零维碳材料，由尺寸小于10 nm的离散准球形纳米颗粒组成。碳点因其优异性能，包括高光稳定性、双光子特性、激发光依赖的光致发光和良好的生物相容性，作为一种新型光致发光纳米材料受到广泛关注。目前，碳点可分为以下3类：石墨烯量子点、碳纳米点和聚合物点。根据是否存在晶格，碳纳米点可进一步分为碳量子点和其他碳纳米点。碳点已在生物

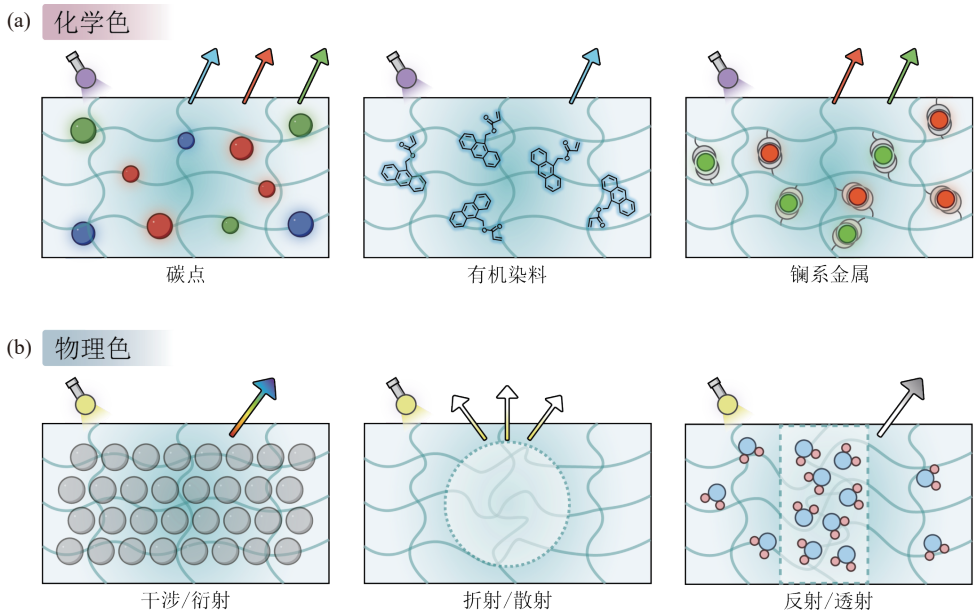


图 2　基于可调光学特性设计的防伪凝胶网络：(a)化学颜色(重点是荧光，包括碳点、有机染料和镧系金属)；(b)物理颜色(干涉/衍射、折射/散射和反射/透射)

Figure 2　Anti-counterfeit gel network designed based on tunable optical properties: (a) chemical colours (focus on fluorescence, including carbon dots, organic dyes and lanthanide metals); (b) physical colours (interference/diffraction, refraction/scattering and reflection/transmission)

成像、光学器件和防伪材料中展示了许多有前景的应用。例如，Yan等[11]首先通过水热法制备了一系列基于葡萄糖的离子液体前体。由于离子液体具有可调的两亲性，亲水性和疏水性碳量子点可以通过原位聚合掺入水凝胶和有机凝胶系统(图3a)。离子液体修饰的碳量子点可以通过聚丙烯酰胺(PAM)中的氨基与碳量子点(CQDs)表面的N和O原子之间的氢键牢固地固定在凝胶网络中。基于夹层结构，隐藏在中间层的编码信息在拉伸并曝露于紫外光后可被解密。Chen等也合成了一种带有可旋转疏水基团的乙烯基功能化碳点(VCDs)，并与丙烯酰胺(AM)和丙烯酸(AAc)共聚(图3b)。该系统中的碳点作为交联剂，赋予所制备的乙二醇凝胶蓝色荧光，该荧光在与水进行溶剂交换后因形成聚集诱导发光(AIE)聚集体而变为玫瑰红色(图3c)。利用其水触发的荧光变化行为，可以使用水作为“墨水”在凝胶上打印各种荧光图案。然而，由于水–乙二醇交换，加密信息不稳定，导致打印图案清晰度下降甚至消失。

除了通过非共价键简单地将碳点锚定在凝胶网络中，碳点还可以作为凝胶化中心并有助于形成交联凝胶。Qu等[12]展示的一个典型例子是通过碳点的羟基与正硅酸乙酯之间的反应制备碳点@二氧化硅复合凝胶。所得干凝胶不仅负载了高比例的碳点(19.2 wt%)，且无需考虑聚集引起的淬灭效应，还具有超过40%的高光致发光量子产率。由于制备方法的特殊性，尚鲜见进行与信息防伪相关的相关工作。

1.1.2 基于有机染料的化学色

有机染料[14~17]具有平面、刚性的芳香环和共轭结构，根据其化学结构差异可分为几种类型，包括硼二吡咯亚甲基(BODIPY)、罗丹明衍生物、香豆素和荧光素。有机染料可以通过物理掺杂或化学键合引入凝胶系统。

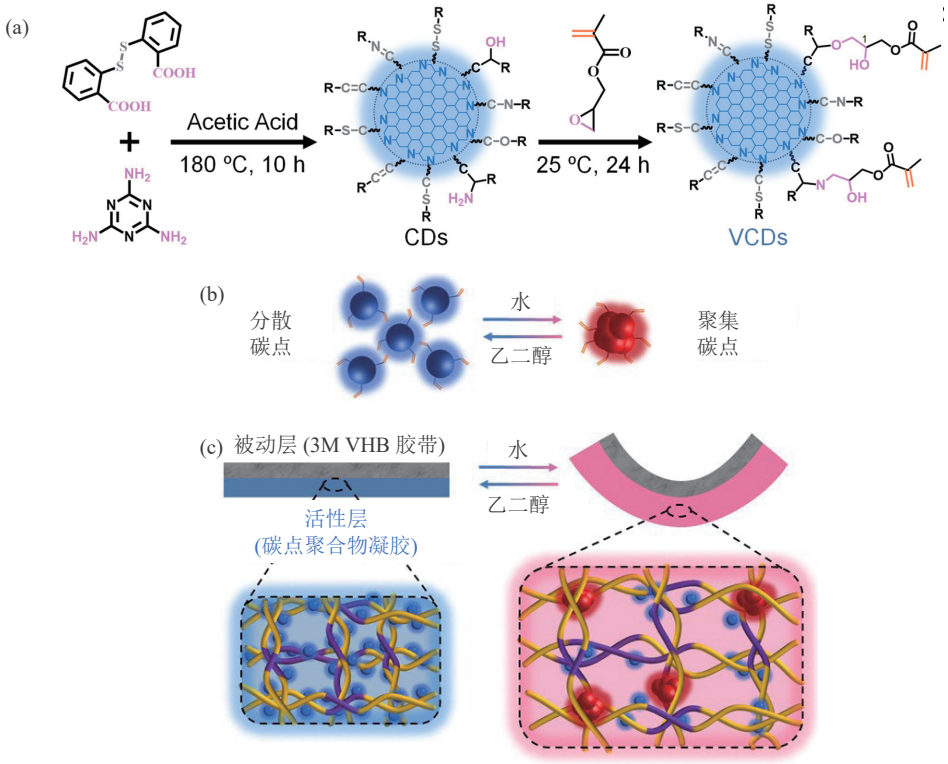


图3 基于碳点的化学色凝胶构建。(a)溶剂响应性碳点VCDs的制备过程；(b) VCDs可逆双开关模式荧光示意图：碳点随着聚集程度的变化实现蓝色和红色的转变；(c)双层乙二醇VCDs聚合物凝胶/3 M VHB致动器在水中的协同形状和荧光颜色变化示意图及通过溶剂置换实现收缩和溶胀的相关机制[13] (2021 John Wiley and Sons 版权许可)

Figure 3 Carbon dot-based chemochromic gel construction. (a) Preparation process of solvent-responsive carbon dots VCDs; (b) Schematic of reversible two-switching mode fluorescence of VCDs: carbon dots change with the degree of aggregation to achieve blue and red transitions blue dispersed fluorescence and red AIE; (c) Schematic of the synergistic shape and fluorescence colour change of bilayer glycol VCDs polymer gel/3 M VHB actuator in water and the associated mechanism of shrinkage and swelling through solvent displacement (Reprinted with permission from Ref. [13]; Copyright 2021 John Wiley and Sons)

Yu等[18]通过简单地将香豆素衍生物(Pho-CA)与AM在水中混合，并在没有交联剂和引发剂的情况下曝露于紫外光，制备了一种新型水凝胶。所得水凝胶表现出多功能特性，包括可拉伸性、自愈行为和水控黏附性。在紫外照射下的凝胶化过程伴随着蓝色荧光发射，可用于信息加密和解密。然而，由于有机染料普遍存在不可避免的光漂白问题，加密内容的耐久性和稳定性可能面临挑战。

Sessler等[19]首先制备了一组由PAM网络、束缚的四阳离子大环阴离子受体和侧链烷基磺酸酯亚基组成的构建模块(图4)。将包括香豆素、BODIPY和罗丹明B在内的有机染料掺入水凝胶骨架中，分别产生蓝色、绿色和红色荧光。通过界面大环/阴离子相互作用，可以构建包含编码信息的三维(3D)彩色代码阵列，然后可以通过智能手机应用程序读取。最近，他们进一步设计了一种多荧光超分子水凝胶，并采用“码中码”(codes in codes)方法来提高存储容量。通过在聚乙烯醇(PVA)溶液中引入3种AIE发光体(AIE-R、AIE-Y、AIE-B)，通过形成分子间氢键可以制备发出红、黄、蓝光的水凝胶。然后将包含一维(1D)条形码和二维(2D)代码的水凝胶组装成具有三维(3D)信息的水凝胶，从而实现大量信息存储。

1.1.3　基于镧系元素的化学色

镧系离子及其相应的配合物表现出独特的光学性质，如大斯托克斯位移、高量子效率、窄发射带和光化学稳定性。因此，它们在有机光电子、发光涂层和荧光防伪应用中具有诱人的潜力。然而，由于禁阻的*f-f*跃迁，镧系离子在紫外区域的吸收系数总是很小，导致发光效率低。克服这一缺点的实用方法是通过“天线效应”将有机配体整合到镧系离子中，前者吸收紫外光能并将其传递给后者，引起荧光发射。镧系元素的另一个优点是它们对应于不同离子(如Eu^{3+}、Tb^{3+}、Sm^{3+}、Dy^{3+})具有多种颜色，其化合物在紫外激发下分别呈现红、绿、紫和黄光发射[20](图5a)。因此，将镧系元素与凝胶结合是一种有前景的防伪策略。

由于动态镧系配位，镧系基凝胶通常表现出刺激响应性，包括可调荧光、自愈性能和形状记忆行为。例如，我们课题组通过将*N*-异丙基丙烯酰胺与荧光配体6-丙烯酰胺吡啶甲酸钾(K6APA)共聚制备了水凝胶[21](图5b)。用Eu^{3+}或Tb^{3+}处理后，所得水凝胶显示出红色或绿色发射，其颜色变化响应酸碱度或金属离子的变化。Yan等[22]采用简便策略，成功制备了由三聚氰胺(MA)、间苯二甲酸(IPA)和海藻酸钠组成的双发射Eu^{3+}功能化氢键有机框架水凝胶薄膜。在该系统中，Eu^{3+}离子不仅充当水凝胶的交联剂，还选择性地与氟甲喹(FQ)螯合，产生红色荧光。此外，在D-A双组分MA-IPA和氧氟沙星(OF)之间可以发生荧光共振能量转移(FRET)过程，依次淬灭蓝色发射但增强绿色发射。考虑到水凝胶对OF和FQ独特的荧光响应，作者通过排列不同类型的阵列制备了一系列防伪平台。Wang等[23]也报道了一种多响应发光水凝胶，通过简单的加热—冷却过程混合邻苯二酚修饰的羧甲基壳聚糖、苯硼酸修饰的明胶、3,5-二硝基水杨酸(DNSA)和Eu^{3+}离子制得。所得水凝胶在特定触发因素(如温度、酸/碱、盐和氧化还原刺激)下表现出颜色、荧光和相变。因此，它在传感器、医药、自愈材料和防伪方面具有潜在应用。

1.1.4　基于多个发射源的化学色

目前，单一的荧光颜色已难以满足高级信息安全的需求，这一局限性推动了多色荧光水凝胶材料的快速发展。例如，Zhao等[24]通过丙烯酰胺、镧系配合物和光致变色二芳基乙烯单元的共聚，构建了一系列具有光控开关的发光水凝胶。在紫外照射下，二芳基乙烯环的闭环形式可以与镧系配合物进行FRET，导致水凝胶发光淬灭。一旦曝露于可见光，二芳基乙烯环转变为开环形式，水凝胶的发光恢复，允许读取机密信息。

Miserez课题组[25]提出了一种双层力致变色水凝胶，其中碳点(CDs)和非发光吸收剂(BHEA)掺入顶层，与三联吡啶配位的镧系离子位于底层。当施加外部应变时，顶层的厚度减小，这增加了透光率并增强了底层的发射。这种力致变色特性可以通过改变顶层的组成(CDs或BHEA的浓度)轻松调节。采用这种依赖于应变的变色特性可以构建拉伸和按压加密装置。类似地，他们还开发了一种简便的方法来制备白光发射水凝胶[26]，该水凝胶由掺有镧系离子(Eu^{3+}和Tb^{3+})、“天线”染料(三联吡啶)和CDs的PAM/聚丙烯酸(PAAc)水凝胶网络组成。镧系离子通过与PAAc的羧基配位而稳定，而甲基丙烯酸酯-CDs则共价键合在凝胶网络中。通过调整镧系离子与碳点之间的化学计量比，所得白光发射表现出对多种刺激(包括热、

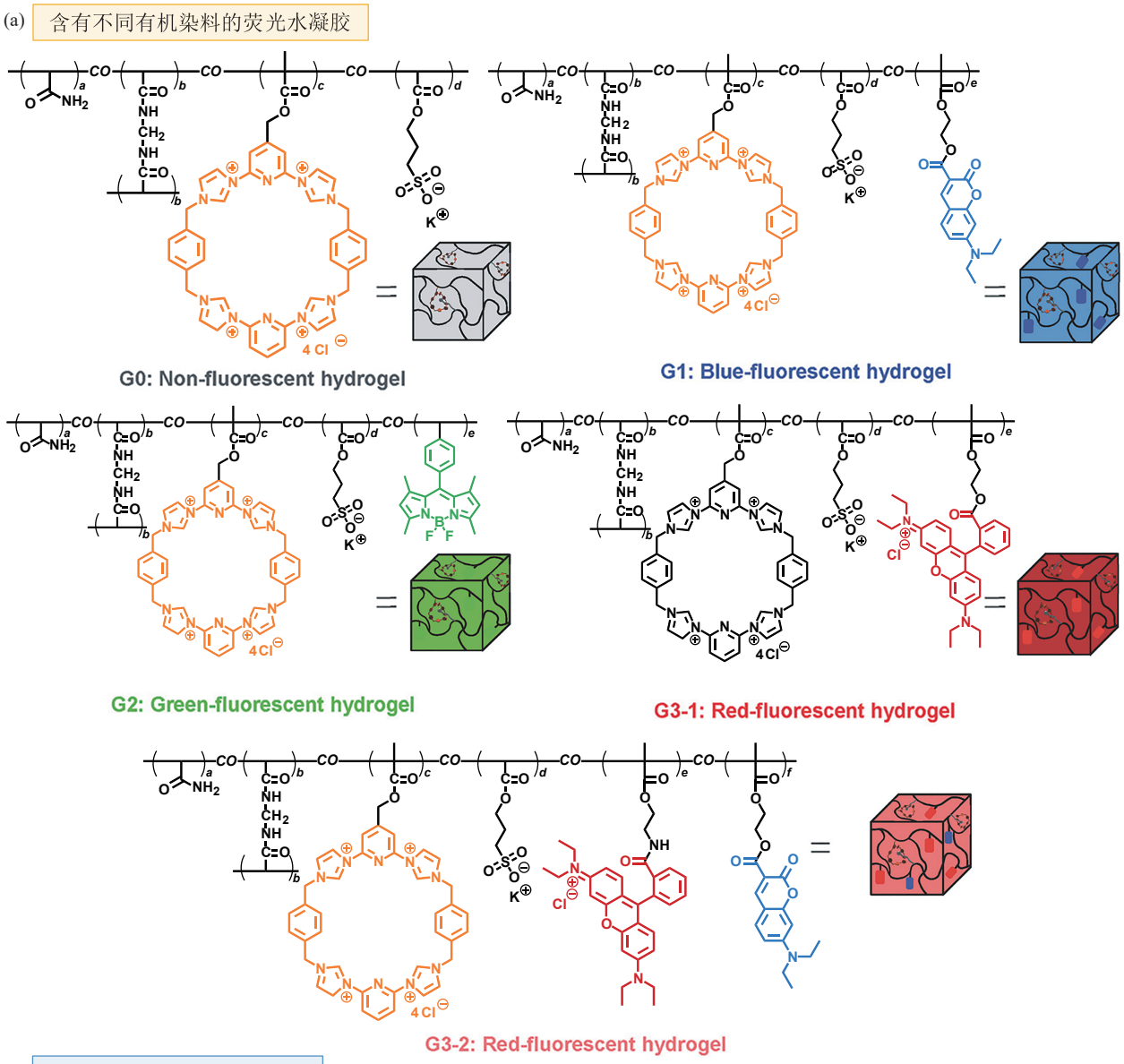


图 4 基于有机染料的化学色凝胶构建。(a)无荧光水凝胶G0、蓝色荧光水凝胶G1、绿色荧光水凝胶G2、无反应红色荧光水凝胶G3-1和氨反应红色荧光水凝胶G3-2的化学结构和示意图;(b)通过物理切割和黏贴以及和化学刺激(氨气)的方法转换编码信息[19] (2018 John Wiley and Sons 版权许可)

Figure 4 Organic dye-based chemochromic gel construction. (a) Chemical structures and schematic diagrams of non-fluorescent hydrogel G0, blue fluorescent hydrogel G1, green fluorescent hydrogel G2, non-responsive red fluorescent hydrogel G3-1, and ammonia-responsive red fluorescent hydrogel G3-2; (b) Conversion of coded information by physical cutting and pasting and and chemical stimulation (ammonia) (Reprinted with permission from Ref. [19]; Copyright 2018 John Wiley and Sons)

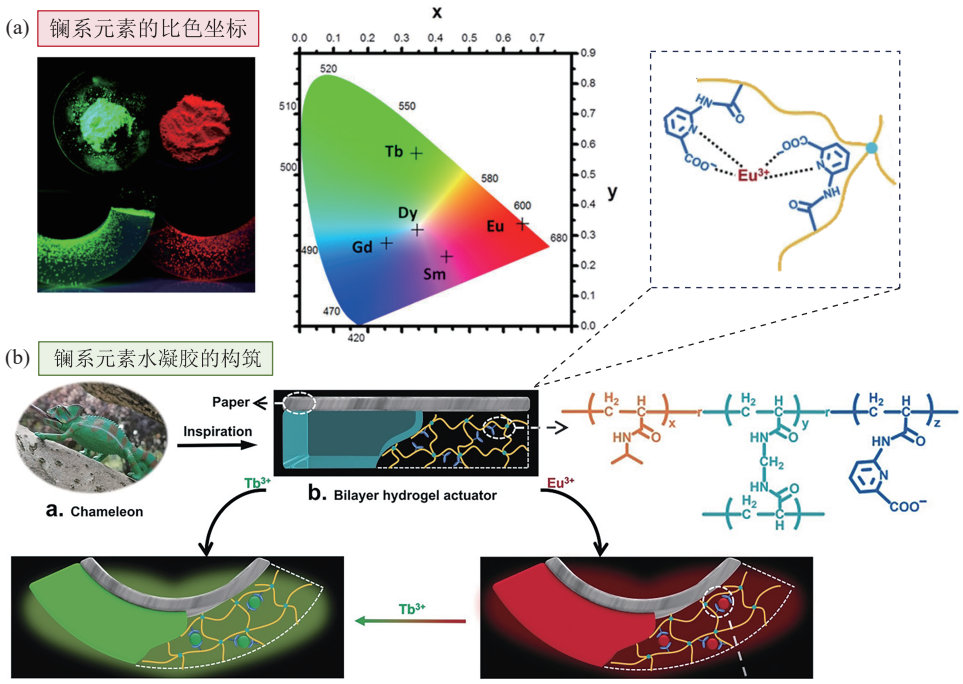


图 5　基于镧系元素的化学色凝胶构建。(a)各种镧系元素(Ln = Sm-Dy) 在 312 nm 波长下的比色坐标[20] (2016 American Chemical Society 版权许可)；(b)生物启发协同荧光–颜色切换镧系金属水凝胶致动器示意图[21] (2019 John Wiley and Sons 版权许可)

Figure 5　Lanthanide-based chemochromic gel construction. (a) Colorimetric coordinates of various lanthanides (Ln = Sm-Dy) at 312 nm (Reprinted with permission from Ref. [20]; Copyright 2016 American Chemical Society); (b) Schematic of bio-inspired synergistic fluorescence-colour-switching lanthanide metal hydrogel actuator (Reprinted with permission from Ref. [21]; Copyright 2019 John Wiley and Sons)

pH 和金属离子) 的光学响应。由于不同发射源的协同作用，这类基于凝胶的防伪材料在荧光颜色方面展现出更宽的可调范围，在信息加密/解密过程中表现出更具吸引力的性能。

1.1.5　其他化学色

除了上述改变光学性质的方法外，特定分子化学结构或状态的变化伴随着颜色转变也可用于信息存储。由于螺吡喃具有光诱导开环部花菁(MC，紫色)和闭环螺吡喃(SP 无色) 形式，它们已被广泛应用于信息存储领域。例如，Li 等[27] 报道了一种通过胶束共聚制备的离子交联光致变色水凝胶。在该系统中，疏水性丙烯酸甲酯和螺吡喃修饰的丙烯酸酯衍生物形成由亲水性聚丙烯酸钠链连接的胶束，这些胶束进一步被钙离子交联。曝露于紫外光下发生 SP-MC 转化，这使得记录可编程信息成为可能。由于其优异的抗光疲劳性和颜色转换高可逆性，水凝胶在可重复光学显示中具有应用潜力。

Zhang 等[28] 采用了不同的方法，涉及在银纳米粒子存在下聚合 *N*,*N*'- 双丙烯酰胱胺(BACA)、AM 和对苯乙烯磺酸钠(NASS) 来合成光致变色水凝胶。在该水凝胶系统中可以实现 AgNPs 与 BACA 二硫键之间的光门控配位转换，可逆地将颜色在红棕色和灰白色之间改变。借助高精度掩模，在曝露于紫外光后可以将所需信息写入水凝胶，并在黑暗中擦除。与需要紫外照射的荧光图案相比，在可见光下发生颜色转变的图案具有易于操作的优点。

1.2　基于物理色的聚合物凝胶信息存储

1.2.1　基于干涉/衍射的物理色

与基于光吸收的有机染料不同，结构色源于周期性微/纳米结构阻挡特定波长的光传播，从而显示相应的颜色[29]。当这些结构色材料与智能凝胶结合时，由于折射率或晶格常数的变化，所获得的杂化材料在外部刺激下表现出可调的光学特性。利用这一特性，响应性结构色凝胶在显示材料、防伪标签、传感器和成像方面显示出良好的潜力。

目前，已报道的构建结构色的水凝胶的方法可根据其周期性维度分为两大类：一维层状凝胶和三维蛋白石凝胶。Gong 等[30] 报道的层状光子

凝胶的典型例子是通过将疏水/刚性的聚(十二烷基衣康酸甘油酯) (PDGI)平行双层组装并堆叠到亲水/柔软的PAM网络基质中来制备坚固的光子水凝胶。为了赋予光子凝胶多响应性，他们进一步将PAAc的二级网络引入上述PDGI/PAM凝胶中，获得具有PAM-PAAc互穿软层的凝胶。在软层中，PAAc和PAM网络之间的氢键在高温下减弱，并且PAAc的羧基在高pH下发生解离。因此，除了机械应力/应变外，增加pH或温度也会引起软层的溶胀，伴随着光子带隙的红移。

至于3D蛋白石凝胶，Hong等[31]通过将亲水性PAM链与单分散聚(丙烯酸丁酯)球体直接交联，合成了可拉伸的光子水凝胶，这些球体首先在丙烯酸-2-乙基己酯单体中溶胀。完全物理的网络赋予水凝胶高弹性、可直接印刷的可加工性和优异的光学质量，在较小的压缩应力(千帕级)下表现出460 nm的宽光子位移。由于简单的按压即可验证编码信息的真实性，这类材料有望实现工业化。为了将结构色水凝胶应用于信息存储与防伪领域，需要开发简便、可规模化制备的光子图案化策略。目前，微成型技术(如压印法和软光刻法)是该领域最常用的加工方法。He等[32]设计了一种基于水凝胶涂层微柱阵列的水响应“水密码”，用于动态解密隐藏的光子图案。具体来说，被动的微柱阵列由环氧树脂制成，其折射率与干燥的水凝胶涂层近似，使得图案在加密过程中是光学透明的。当被水触发时，脱水的水凝胶溶胀，导致弯曲的柱子变得直立，其衍射颜色也会随着观察角度的变化而改变。因此，任何由微柱阵列组成的图案或图形都可以通过脱水—水合循环进行可逆的加密/解密。

Chen等[33]报道了一种基于3D光子晶体结构色的刷状聚合物光子凝胶(BPPG)。其核心在于利用ZnS@SiO_2纳米颗粒组装的有序光子晶体骨架提供高折射率对比度，并与丙烯酸酯–聚乙二醇(PEG)刷状凝胶网络协同(图6a)：乙醇先轻微拉伸疏水骨架，微量水再触发亲水PEG侧链伸展(体积增8倍，构象变化经傅里叶变换红外光谱(FTIR)与分子动力学证实)，实现受限空间内的垂直方向快速溶胀。凭借亚微米厚度，BPPG在乙醇富集区(体积分数95%~100%乙醇)对体积分数0%~1%痕量水的灵敏度达25 nm/%，反射波长红移>30 nm (肉眼可见黄绿色→红色)，响应时间仅112 ms，LOD体积分数为0.18%、LOQ体积分数为0.55%，可实时可视化监测燃料乙醇储运中的水含量(微流控芯片、3D打印储罐原型)，为高附加值乙醇纯度现场快速检测提供了革新方案。进一步地，他们还通过调控互穿网络凝胶(IPN)在预组装ZnS@SiO_2纳米球模板中的定向生长(图6b)，构建了水平方向密堆积、垂直方向晶格常数独立可调的各向异性光子晶体(anisotropic CPC)[34]。该结构突破了传统CPC的三维同步变形限制，实现了高灵敏度(>10 nm/%应变)、宽响应范围(>250 nm)及稳定反射率(>50%)的机械变色性能。综上所述，结构色凝胶通过外部刺激下折射率或晶格常数的变化实现颜色可调，在显示、防伪、传感和成像等领域具有广泛的应用前景(图7a)。

1.2.2 基于折射/散射的物理色

另一种物理色源于电磁波与特定微/纳米结构之间的相互作用(折射/散射) (图7b)。这类基于折射/散射的物理色最典型的特征是能够形成时空灰度图像，其成像机制是由凝胶网络空间交联密度的差异产生的，而这种差异会导致局部可见光散射呈现不均匀分布。在制备技术方面，除了传统的物理掩模辅助图案化方法，数字光处理(DLP)技术因其优异的通用性和高分辨率，已成为实现定制化图案制备的成熟方案。Zhou等[35]利用灰度曝光数字光处理方法制造了表面或内部具有可编程图案的3D水凝胶。一旦打印的水凝胶浸入水中，不可见的图案就会出现，这归因于梯度交联密度引起的微相分离和可调网格尺寸。此外，加载的图案在水凝胶的水合/脱水过程中可逆地出现或消失。

电化学方法也可以诱导交联密度的变化，并将复杂信息存储在水凝胶中。早期，Shi等[36]制备了一种穿插有阳离子壳聚糖(CS)链的琼脂糖基水凝胶。可以使用电极笔通过电解反应增厚水凝胶的局部区域，其中CS链自组装成结晶域。所赋予的结构和信息可以被擦除，并且可以借助大分子的可逆缔合—解离转变写入新信息。最近，他们创建了一种掺杂有环氧氯丙烷的CS水凝胶[37]，用于2D和3D结构信息存储。通过采用电写入，产生的氢氧根离子可以打开环氧氯丙烷的环，导致CS链的共价交联。结果，不可见的结构信息可以通过3种不同的光学访问方法进行解密：有色分子的不同吸收、透射率和溶解度。

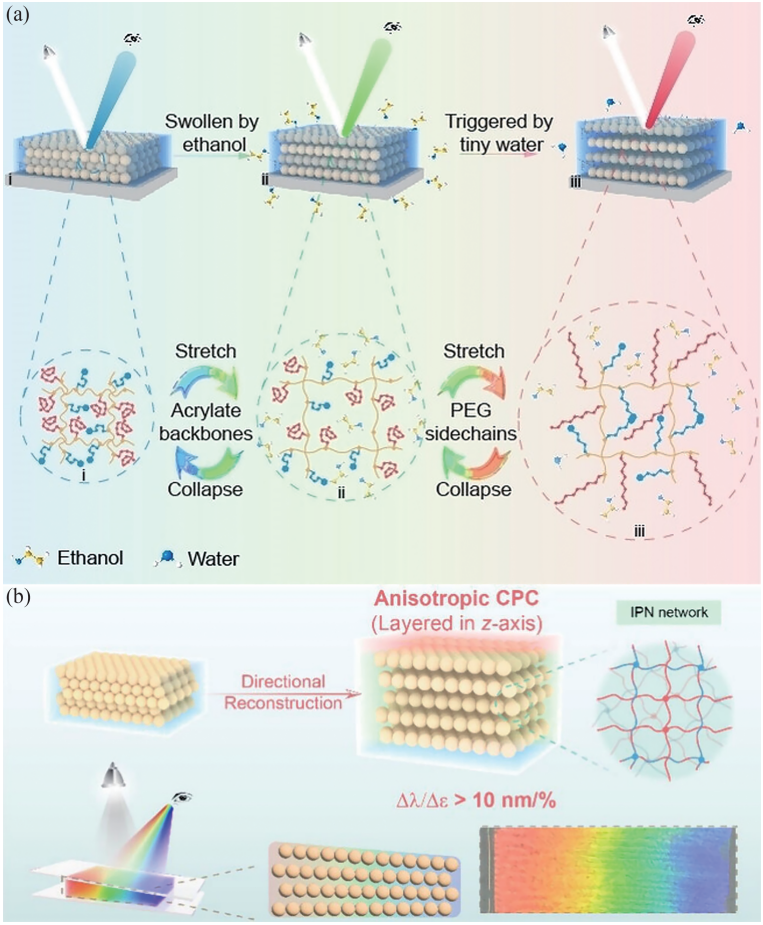


图 6　基于 3D 光子晶体结构色的凝胶构建策略。(a)光子晶体水凝胶的溶剂响应过程[33] (2024 John Wiley and Sons 版权许可)；(b)各向异性光子晶体的构筑与响应过程[34] (2025 American Chemical Society 版权许可)

Figure 6　Gel construction strategy based on 3D photonic crystal structure colouring. (a) Solvent response process of photonic crystal hydrogel (Reprinted with permission from Ref. [33]; Copyright 2024 John Wiley and Sons); (b) Construction and response process of anisotropic photonic crystals (Reprinted with permission from Ref. [34]; Copyright 2025 American Chemical Society)

1.2.3　基于反射/透射的物理色

透明—不透明转变作为另一种典型的物理颜色变化，其本质是源于材料对光的反射、穿透行为的调控(图 7c)。这种显著的光学性质变化使该类凝胶在信息存储领域展现出独特优势。从机理角度分析，凝胶浊度或透光率的变化主要是由微相分离过程或疏水缔合形成异质相造成的。受大脑记忆—遗忘行为的启发，Gong 课题组[38]合成了一种由甲基氯季铵化的*N*,*N*-二甲基氨基乙基丙烯酸酯和对苯乙烯磺酸钠制成的聚两性电解质(PA)水凝胶，其在骤冷下表现出明显的浊度变化。利用不对称的水吸收—释放动力学，PA 水凝胶可以在热学习过程中借助镂空图案记忆 2D 特征信息。有趣的是，记忆—遗忘过程取决于学习时间和温度，可用于顺序信息遗忘。

Liu 等[39]设计并制造了一种由亲水性丙烯酸(AAc)和疏水性丙烯酸-2-甲氧基乙酯在二甲基亚砜(DMSO)和水的混合溶剂中组成的离子有机水凝胶。当用水处理时，发生溶剂置换，疏水链段在有机水凝胶内部分离并聚集，导致水凝胶发生从透明到浑浊的转变。通过水写过程可以获得一系列打印图案。此外，通过将有机水凝胶浸入 DMSO 溶液中可以进行写—擦循环。由于溶剂与凝胶网络之间的相互作用在信息编码中起着至关重要的作用，溶剂的不稳定性等缺点也会对信息加密/解密过程产生一定影响。

2　防伪应用

2.1　从单色防伪到多色防伪

颜色变化是智能凝胶用于防伪的一个显著特征。作为 1D 信息，颜色的丰富性可以在一定程度上提高信息容量。本节将系统讨论 3 类基于水凝

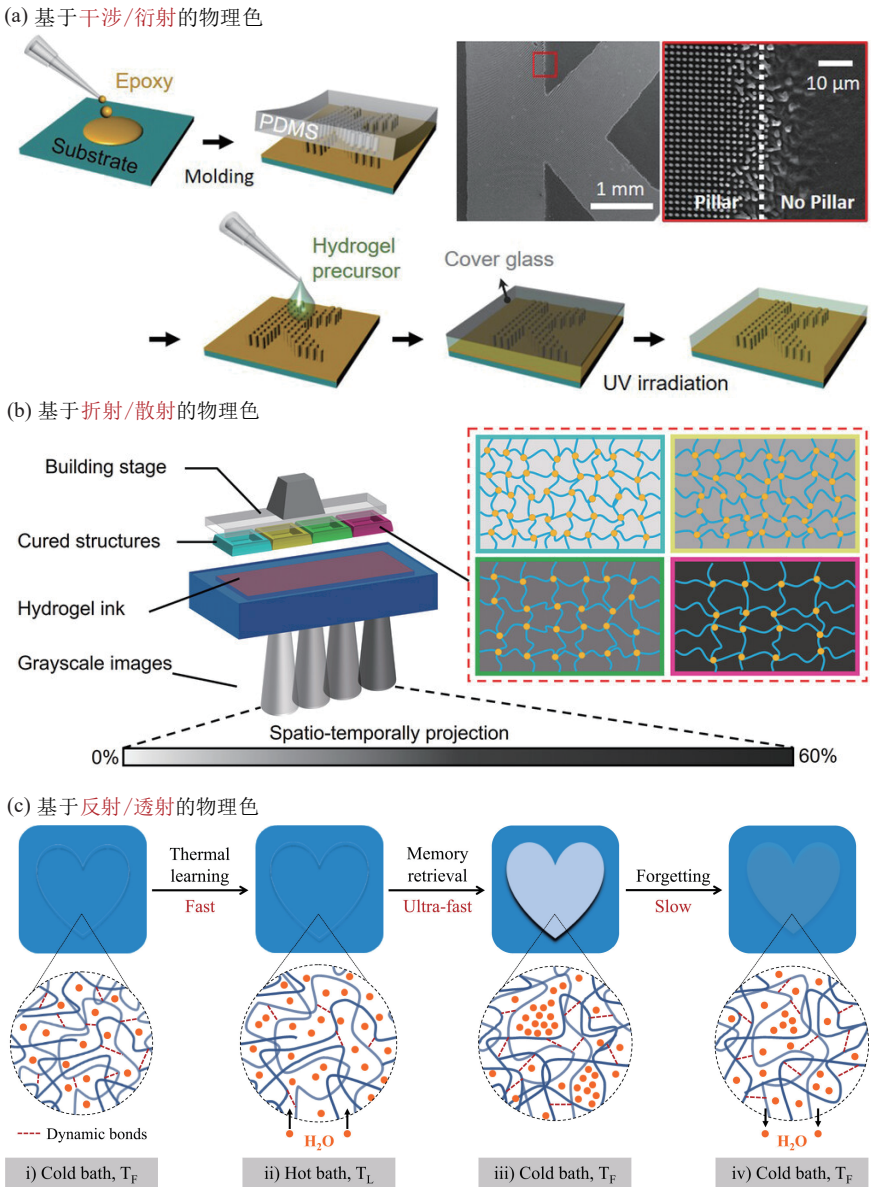


图 7 基于物理色的聚合物凝胶构建策略。(a)设计和制造具有动态结构颜色的水凝胶密码表面[32] (2019 John Wiley and Sons 版权许可)；(b)具有时空灰度图案的水凝胶数字编码印刷[35] (2019 American Chemical Society 版权许可)；(c)基于热刺激的具有记忆—遗忘行为的 PA 水凝胶[38] (2020 National Academy of Sciences 版权许可)

Figure 7 Physical colour-based polymer gel construction strategy. (a) Design and fabrication of hydrogel cryptographic surfaces with dynamic structural colours (Reprinted with permission from Ref. [32]; Copyright 2019 John Wiley and Sons); (b) Hydrogel digital code printing with spatio-temporal grey scale patterns (Reprinted with permission from Ref. [35]; Copyright 2019 American Chemical Society); (c) Thermal stimulation-based PA hydrogels with memory-memory behaviour (Reprinted with permission from Ref. [38]; Copyright 2020 National Academy of Sciences)

胶的信息存储材料：单色发光型、多色可调型以及白光发射型。

2.1.1 单色防伪

最初的基于聚合物凝胶的信息存储是单色的，主要依赖于响应外部刺激的透明度变化或荧光开关特性。由于 Pho-CA 前体溶液在紫外照射后可以形成水凝胶并发出蓝色荧光，Yu 等[18]构建了一个由 Pho-CA 水凝胶组成的具有特定点的晶格来编码荧光字母“SCU”。同时，建立了一种新的加密/解密方法，使用 Pho-CA 溶液作为“墨水”，紫外光作为解密的钥匙。

Chen 等[40]也报道了一种具有萘酰亚胺基荧光团(DEAN)的荧光水凝胶，其荧光可以被 OH^- 在空间和时间上淬灭。如图 8 所示，采用离子转

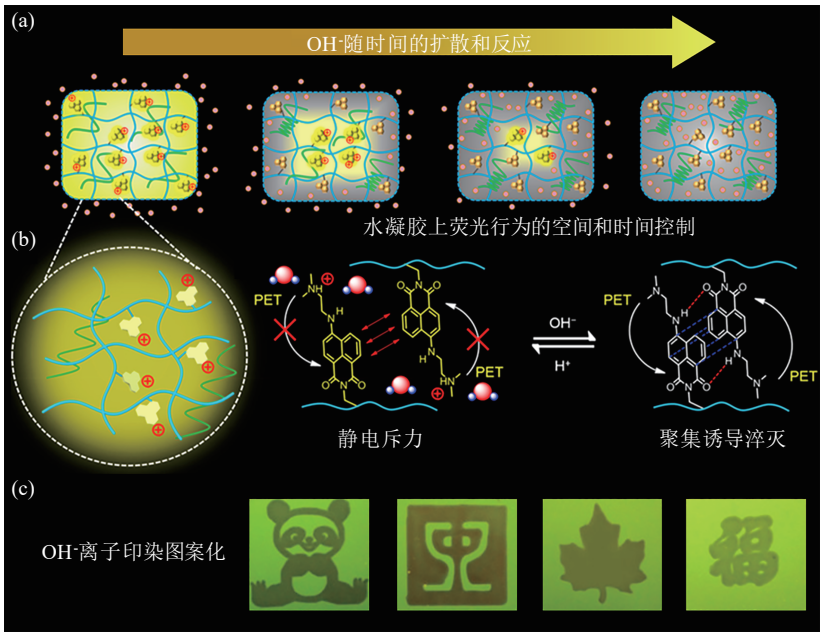


图 8　具有萘酰亚胺基荧光团 (DEAN) 的荧光水凝胶。(a)荧光发射行为的空间/时间控制；(b)水凝胶荧光发射的机理；(c)离子印染图案化过程[40] (2019 American Chemical Society 版权许可)

Figure 8　Fluorescent hydrogels with a naphthylimide-based fluorophore (DEAN). (a) Spatial/temporal control of fluorescence emission behaviour; (b) Mechanism of fluorescence emission from hydrogels; (c) Ion imprinting patterning process (Reprinted with permission from Ref. [40]; Copyright 2019 American Chemical Society)

移印刷方法局部控制荧光并产生所需的图案，如徽标、熊猫、枫叶和汉字“福”。所有图案在可见光下不可见，但在365 nm紫外光下立即显现。尽管加密/解密过程运行良好，但离子易扩散的问题在该研究中一直困扰着我们。

荧光的可逆开关转换也可以通过发光配合物的形成或解体来实现。Hou及其同事[41]报道了使用Tb^{3+}-羧甲基纤维素(CMC)复合水凝胶进行指纹信息的加密和解密。他们利用溶菌酶适配体，特异性捕获残留在指纹脊上的溶菌酶，以此来实现成像信息的记录。此外，使用CLO^-/SCN^-触发器，可以通过分别淬灭或恢复发光来有效加密或解密信息。作为实际应用，他们还将汉字“东”加载到纸上，该技术展示了在高安全性信息防伪方面的巨大应用潜力。

有时，隐藏的信息在特定条件下无法解密。例如，Yan等[11]报道了一种用于存储机密信息的三明治型多层凝胶。当曝露于紫外照射时，含有CQDs的外层凝胶吸收紫外光并发出蓝色荧光，但抑制了紫外光穿透并掩盖了黄色荧光信息。当施加外力时，由于外层厚度减小，透光率增加，导致内部信息被揭示。因此，在该系统中信息解密需要2个条件，这有利于保护机密信息。

2.1.2　多色防伪

近年来，多色聚合物水凝胶因其显著提升的信息存储容量和增强的安全性能，已成为新型信息存储与防伪材料的理想选择。从制备方法来看，目前主要通过在凝胶基质中引入传统发色团来实现多色功能化。Sessler 课题组[42]将发出各种颜色的水凝胶块组装成多色荧光凝胶阵列(称为3D凝胶代码)用于信息存储。在紫外照射下，可以使用智能手机读取编码信息。最近，Wang等[43]制造了一种非传统的多色荧光水凝胶，能够激发依赖性发射和金属离子响应性。该水凝胶显示出强烈的本征荧光，因此他们研究了所制备的PAM/聚衣康酸水凝胶在信息加密中的应用。此外，还使用某些金属离子(Co^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+})作为墨水，开发了一种多离子喷墨印刷技术，在水凝胶表面打印所需的图案。在自然光条件下不可见的图案，会在短波长光(如紫外光、紫光或蓝光)激发下显现。通过采用不同波长的激发光源，可观察到不同的信息特征，从而实现多维信息解密。

近期，Chen等[44]通过自由基共聚制备了带负电荷的荧光微凝胶(MG)。该微凝胶通过静电作用结合阳离子染料FITC (绿)和RhB (红)，构建了MG-FITC、MG-RhB及MG-1F1R (双染料)多色体

系(图9a)。在干燥状态下,基于FRET能量转移与染料聚集效应(ACQ),体系呈现蓝、绿、橙红等多色荧光;遇水溶胀后,微凝胶体积扩大导致FRET阻断且染料解聚集,引发荧光颜色动态切换(如绿到蓝、橙到红)。利用喷墨印刷技术,可将多色微凝胶作为墨水印制加密图案,通过UV激发显色(第一重防伪)与水触发变色验证(第二重防伪)实现信息真伪鉴别。此外,结合二进制编码逻辑(如“GHB”到“RhB”信息转换)与商业墨水混合印刷,进一步提升了防伪复杂度。

对于基于结构色的信息存储,多色特性通常可以通过调整折射率以及晶格常数来实现。例如,通过合成不同尺寸(约160、174和225 nm)的单分散PS颗粒,Wu等[45]获得了一系列具有不同结构色的CS水凝胶。使用水作为墨水,用中国毛笔书写字母“SIAT”,当水蒸发时字迹消失。这种显现和隐藏的过程为按需图案打印提供了一种新策略。在这项研究中,凝胶片充当书写板,没有涉及信息加密/解密过程。

Zhao等[46]通过整合普通的角度依赖性胶体晶体阵列薄膜和具有反结构的角度无关PNIPAM/GO水凝胶,开发了一种防伪标签。

当从上方观察时,鸽子图案被隐藏,因为2种材料具有相同的结构颜色。当改变视角时,出现一只绿色的鸽子,在近红外(NIR)光照射后凝胶的结构色可以进一步迁移到蓝色。这种新型材料有望为构建防伪标签开辟新途径。

除了物理因素诱导的结构色变化,化学物质也会影响光子水凝胶。Gong等[47]报道的层状水凝胶表现出三元刺激响应行为,包括应力/应变、pH和温度响应。基于单一光子凝胶,借助刻有图案的硅胶间隔物,可以获得具有不同类型反射光的不同图案(笑脸和交叉条纹)。虽然加密图案简单,但这类凝胶可以启发传感器和显示器领域的研究人员。

结合不同机制产生的颜色,实现更大的信息存储容量也是目前防伪领域的一个重要发展方向。结合磷光色和荧光色实现多色水凝胶的设计是其中一个重要手段。Chen等通过动态镧系配位技术实现了室温磷光的精准调控(图9b),为多级信息加密提供了创新方案[48]。首先将三联吡啶苯硼酸(TPYBOH)共价嵌入聚乙烯醇(PVA)基质,开发出具有0.629 s超长寿命的蓝色磷光;通过引入Eu^{3+}/Tb^{3+}等镧系离子,利用配体–金属光敏化能量转移(PSET)机制动态调控磷光强度与寿命,同时实现荧光颜色从蓝到红/绿的精准切换。创新性地构建了“长波长荧光结合短波长磷光”的反常光学输出系统,突破传统发光材料的波长限制。基于此,开发出三级加密应用:利用Ln^{3+}-TPY配位的可逆性实现EDTA可擦写图案;设计荧光/磷光显示相反信息的误导型加密;结合磷光寿命梯度控制构建时空分辨加密;创建荧光、磷光及时序信号分层解码的多层点阵加密系统。该策略在Sm^{3+}/Dy^{3+}等镧系体系及聚丙烯腈(PAN)基质中均获验证,为多色光控材料设计提供了“聚合物限域+动态金属配位”的新范式,显著提升了信息加密的安全维度。

此外,结合化学色(荧光)与物理色(结构色)的双模式水凝胶设计在防伪加密领域具有显著优势:2种色彩模式互不干扰,可独立调控并协同加密,大幅提升信息存储维度和解密复杂度。Chen等还通过剪切流诱导两亲性单体DGI自组装形成刚性层状结构[49],在受限域内聚合丙烯酰胺(AAm)、*N*,*N*-二甲基丙烯酰胺(DMA)及荧光单体6APA,制备了一种新型双模式水凝胶(图9c)。所得水凝胶兼具独立可调的结构色与荧光色,展现多色防伪能力。进一步,他们还通过DGI自组装构建刚性层状结构,结合PAAm/PAAc双网络嵌入CDs,制备了动态双模式水凝胶[50]。该材料表现可逆多色转换:Al^{3+}与羧基配位使层间距收缩,实现结构色红、黄、绿连续变色;同时诱导CDs聚集致荧光峰440 nm(蓝)红移至640 nm(红),实现荧光色从蓝到粉红的转变。EDTA可逆复位双色,支持区域选择性编程及图案双模式同步改写。他们团队还通过将光二聚化蒽单元(9-ANA)与聚乙二醇苯基醚丙烯酸酯(PEGPEA)在预组装的二氧化硅胶体晶体中共聚,合成了可时空编程的光响应凝胶(图9d)[51]。通过区域化调控紫外光照时间,该凝胶能差异化调控荧光强度和力学模量/交联密度。这种差异化的力学性能赋予其独特的多通道响应能力:在拉伸刺激下,不同交联区域因有效应变不同而呈现分离的结构色信息;在溶剂(DMSO/水)刺激下,高交联区域能保持胶体有序性从而恢复结构色,而低交联区域则因结构无序而失去结构色。利用光掩膜进行空间编码,单一样品可独立或协同地在3个正交通道(紫外光、拉伸、溶剂)

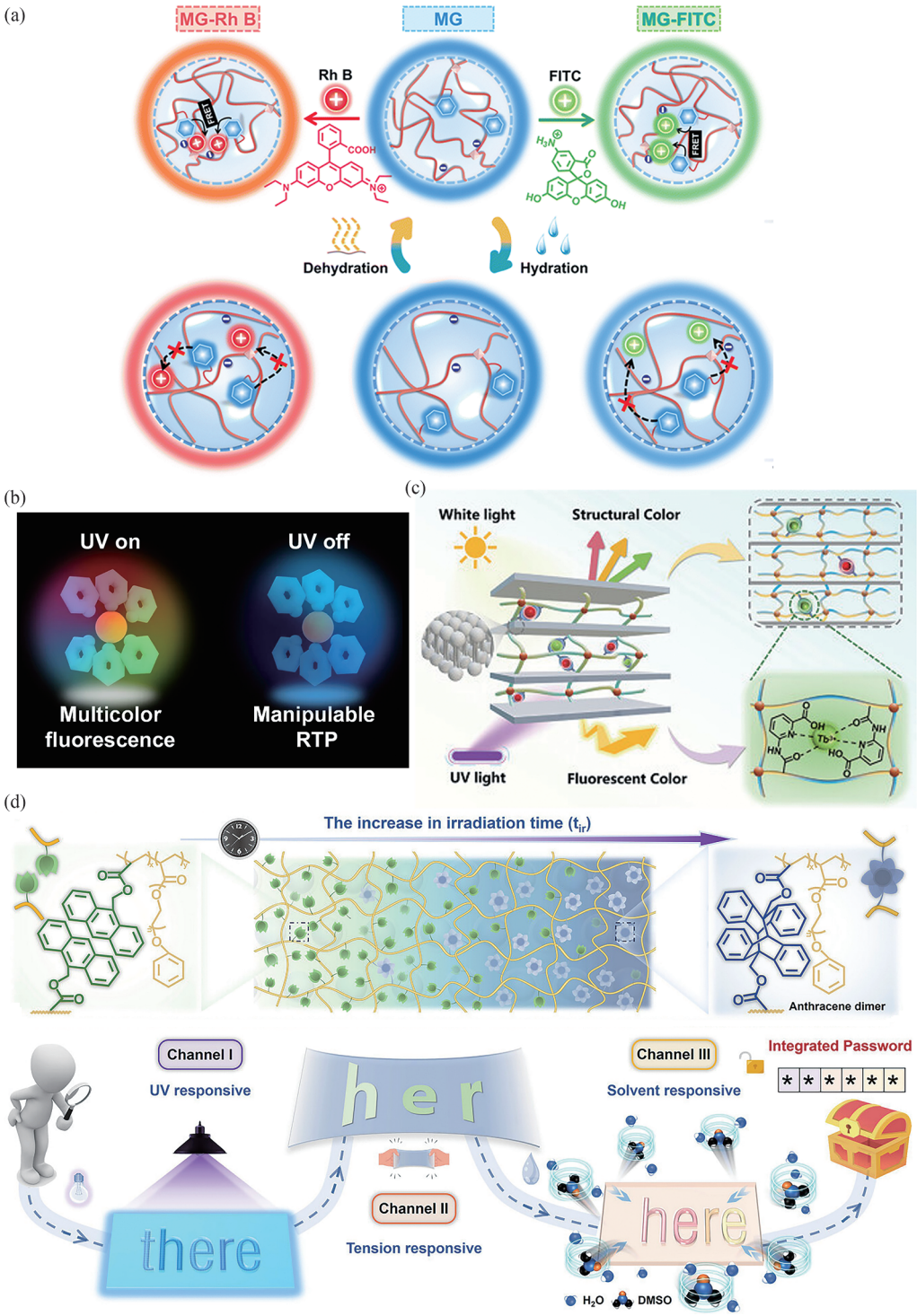


图 9　多色信息加密模式防伪平台的构筑。(a)多色荧光微凝胶油墨[44] (2024 The Royal Society of Chemistry 版权许可)；(b)磷光荧光双光学模式[48] (2024 Springer Nature 版权许可)；(c)可独立调控的结构色和荧光色双光学模式水凝胶[49] (2024 John Wiley and Sons 版权许可)；(d)同时调控结构色和荧光色的信息加密平台[51] (2025 John Wiley and Sons 版权许可)

Figure 9　Construction of multi-colour information encryption mode anti-counterfeiting platform. (a) Multi-colour fluorescent microgel ink (Reprinted with permission from Ref. [44]; Copyright 2024 The Royal Society of Chemistry); (b) Phosphorescent fluorescent dual optical modes (Reprinted with permission from Ref. [48]; Copyright 2024 Springer Nature); (c) Independently modulatable structural and fluorescent colour dual optical mode hydrogels (Reprinted with permission from Ref. [49]; Copyright 2024 John Wiley and Sons); (d) Information encryption platform for simultaneous tuning of structural and fluorescent colours (Reprinted with permission from Ref. [51]; Copyright 2025 John Wiley and Sons)

下输出不同信息(如“there”“her”“here”),并通过碎片信息整合实现高级密码解密。由于解密需同时满足多通道验证条件,显著提升了信息存储容量和防伪安全性,这类材料为下一代高端防伪和信息加密技术提供了新思路。

2.1.3 白光发射防伪

白光发射(WLE)凝胶因其对外部刺激的敏感性和明显的变色性而受到越来越多的关注,可用于构建智能显示器和信息存储设备。制备WLE凝胶的常见策略涉及使用具有三基色(红、黄、蓝)或2种互补色的2个或多个荧光发色团来覆盖整个可见光谱。例如,Nandi及其同事[52]通过组装含三聚氰胺的荧光染料(如核黄素R(绿色)、6,7-二甲氧基-2,4[1H,3H]-喹唑啉二酮Q(蓝色)和罗丹明B RhB(红色))制造了各种光捕获超分子水凝胶。MQ水凝胶显示蓝色荧光,而基于FRET,掺杂R的MQ凝胶显示绿色荧光。此外,通过改变RhB和R的摩尔比观察到白光发射。类似地,Miserez等[26]将镧系离子和CDs都掺入PAM/PAAc的水凝胶网络中。通过调整Eu^{3+}离子(红光)、Tb^{3+}离子(绿光)和CDs(蓝光)的化学计量比,通过荧光能量转移获得了纯白光发射。

此外,白光发射也可以通过单一发色团实现,其荧光取决于其状态。Zheng等[53]报道了一种通过疏水性发色团单体4′-(*N*-乙烯基苄基-4-吡啶基)-2,2′:6′,2″-三联吡啶高氯酸盐(VPTP)与亲水性AM的一锅法共聚制备的WLE水凝胶。由于发色团的单体形式(蓝光)和二聚体形式(绿光)共存,所制备的透明水凝胶在紫外照射下显示出强白光。有趣的是,发色团的单体—二聚体转变响应热或紫外光刺激而发生,伴随着荧光从蓝色到白色再到黄色的变化。此外,与发色团三联吡啶基团螯合的Cu^{2+}会淬灭水凝胶的荧光。通过使用乙二胺四乙酸二钠盐去除Cu^{2+}离子可以逆转这一机制。因此,采用光刻或湿法冲压,这种具有可调荧光的WLE水凝胶是提高安全级别的信息存储的理想材料。

Li课题组报道了一种新型振动诱导发射分子——*N*,*N*′-二取代-二氢吩嗪衍生物(DPAC-Ty),该分子被成功嵌入热响应性Pluronic F127水凝胶中[54]。

由于DPAC-Ty分子在振动受限和自由振动状态下分别显示蓝色和橙色荧光,所得水凝胶的荧光颜色可以通过改变温度来调节,其中包括白光。他们还向Pluronic F127水凝胶中引入了一种质子化敏感荧光团4,4-{([1E,1E]-[2-(3-氨基丙氧基)嘧啶-4,6-二基]双(乙烯-2,1-二基)}-双(*N*,*N*-二乙基苯胺)。F127的疏水性通过改变温度来调节,导致荧光团的质子化状态(蓝光)和去质子化状态(黄光)的比例发生变化。由于荧光颜色的变化,水凝胶可以在特定温度下实现白光发射。

2.2 基于多维融合的防伪策略

由于单阶段/单维加密体系易通过化学结构解析等技术手段被破解,单一防伪元素已难以满足当代信息安全需求。为此,研究人员正致力于开发具有多色发射或多功能集成的智能荧光水凝胶,以实现更可靠的多级/多维信息安全防护体系。Chen等[55]制备了一种由AAc、AM和芘修饰的甲基丙烯酸-2-羟乙酯组成的荧光水凝胶。使用离子印染技术,将Fe^{3+}引入制备好的水凝胶中,部分淬灭芘荧光并通过AAc-Fe^{3+}螯合赋予凝胶各向异性结构。结果,基于荧光淬灭的文本信息和基于驱动的姿态信息可以编码在含有Fe^{3+}离子的特制滤纸上,当施加紫外照射和水刺激时导致分级解密。他们还利用随时间变化的荧光变化,选择了一种含脲酶的荧光水凝胶作为信息存储材料,它可以自我擦除解密信息,以避免二次信息泄露[56]。该水凝胶首先在脲酶存在下通过AAm和荧光单体DEAN的聚合制备。由于DEAN和金属离子(如Zn^{2+}、Al^{3+})之间的配位,可以通过离子印刷方法将信息加载到荧光水凝胶上。当曝露于尿素溶液时,由于DEAN的去质子化和金属配位的破坏(归因于脲酶-尿素催化反应产生的NH_3),荧光强度降低。由于荧光以不同的速率减弱,这种类型的水凝胶可以实现具有自擦除行为的双信息加密。

最近,Chen等[57]报道了一种具有互穿异质网络的荧光有机水凝胶(图10a),由聚(*N*,*N*-二甲基丙烯酰胺)亲水网络和聚甲基丙烯酸十八酯疏水网络组成。前者包含绿黄色荧光单体DEAN,后者包含具有光致变色性能的螺吡喃(SP)部分。在紫外照射下,SP单元转变为MC,导致DEAN和MC之间发生FRET。结果,有机水凝胶表现出从绿色到黄色最终到红色的连续颜色变化。此外,H^+离子也可以将螺吡喃环打开,形成质子化的部花菁(MCH^+),中断FRET过程。通过整合处于2种

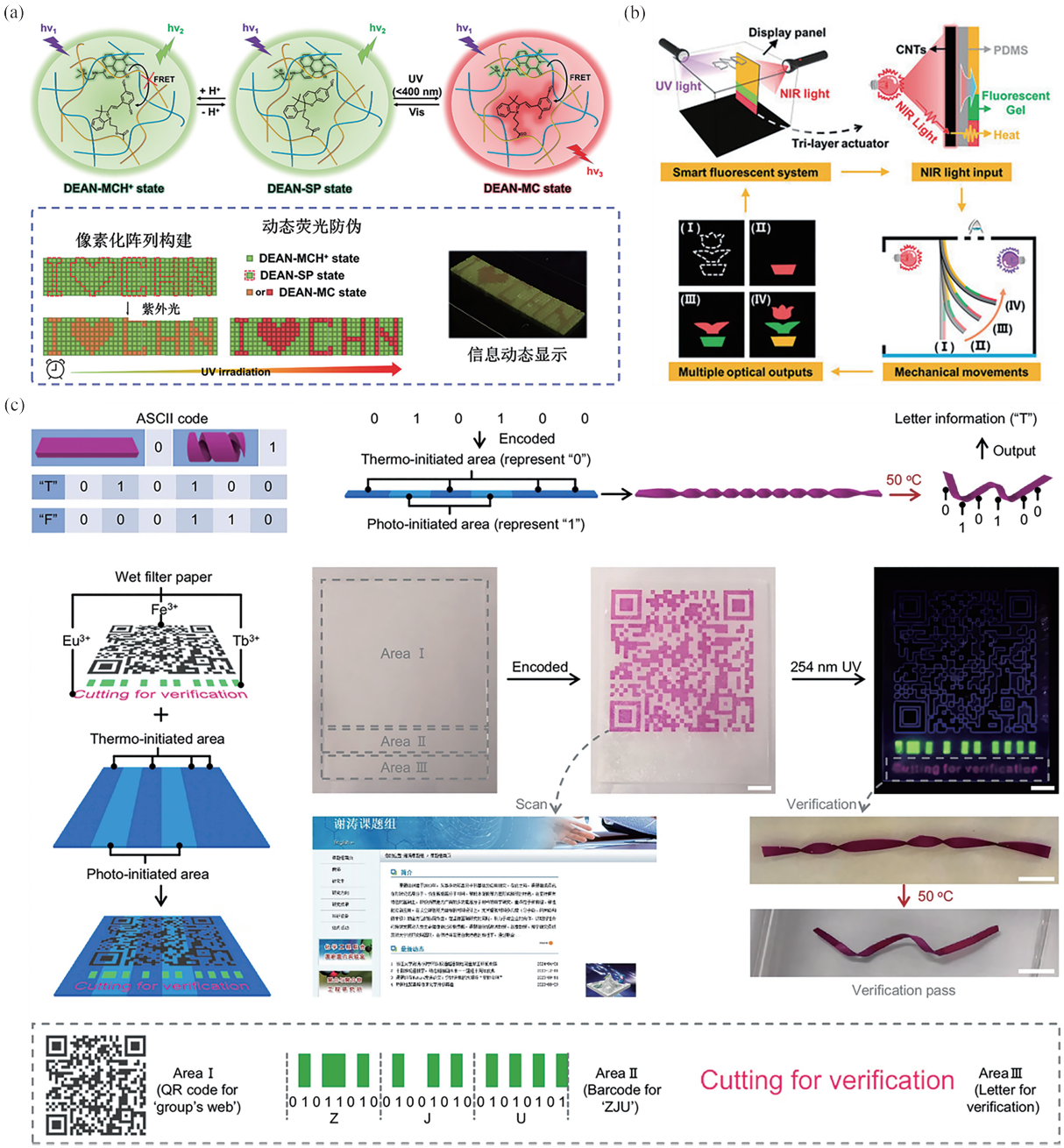


图 10　多阶段或多维数据安全保护设计策略。(a)具有互穿异质网络的荧光有机水凝胶及其动态荧光防伪过程[57] (2021 John Wiley and Sons 版权许可)；(b) NIR响应的荧光驱动器[58] (2022 John Wiley and Sons 版权许可)；(c)双通道 4D 加密系统[61] (2025 Springer Nature 版权许可)

Figure 10　Multi-stage or multi-dimensional data security protection design strategy. (a) Fluorescent organic hydrogel with interpenetrating heterogeneous network and its dynamic fluorescent security process (Reprinted with permission from Ref. [57]; Copyright 2021 John Wiley and Sons); (b) NIR-responsive fluorescent actuator (Reprinted with permission from Ref. [58]; Copyright 2022 John Wiley and Sons); (c) Dual-channel 4D encryption system (Reprinted with permission from Ref. [61]; Copyright 2025 Springer Nature)

不同状态的荧光有机水凝胶，可以创建各种信息，包括数字、字母和二维码。在紫外光刺激下，隐藏的信息通过荧光颜色的顺序变化被揭示出来。

他们还开发了一种新的光机械调制荧光系统，由一个用于显示的中空窗口和一个NIR响应的荧光驱动器组成，该驱动器通过集成荧光乙二醇凝胶薄膜、聚二甲基硅氧烷(PDMS)薄膜和碳纳米管薄膜制备而成[58]。由于两侧热膨胀性能的

差异，直的驱动器在曝露于NIR照射时可以弯曲(图10b)。在该系统中，通过调整显示面板以及依赖于时间和光功率的驱动行为来实现按需解密。借助镂空的数字“8”图案，通过将NIR功率从0.2 W调整到0.8 W，可以在面板上显示绿色的数字如“1”“3”“8”。此外，通过赋予荧光凝胶不同的颜色，可以实现复杂和动态的图案，如花朵以及用于防伪的条形码标签。单输入多输出系统的特性是通用的，有望用于设计和制造荧光显示平台。

赋予荧光水凝胶以形状记忆行为是构建高级防伪平台的另一个好选择。Chen等报道的一个典型例子是一种与苝四甲酸接枝明胶(PTC)互穿的PVA基水凝胶[59]。以Fe^{3+}作为“墨水”，图案化荧光淬灭赋予所制备的水凝胶编码信息的能力。由于在硼砂和PVA链之间形成动态硼酸酯键，该水凝胶还表现出优异的自愈行为和形状记忆性能。通过整合可调荧光特性和可制造的折纸结构，水凝胶上的保护信息可以在顺序形状恢复和紫外照射后被读取。

最近，Chen等[60]还通过两步互穿聚合法制备了具有亲水–疏水双网络的荧光有机水凝胶。该材料以含蓝色荧光单体(PyMA)的聚(*N*,*N*-二甲基丙烯酰胺-丙烯酸) (P(DMA-AAc))为亲水网络，聚甲基丙烯酸硬脂酯(PSMA)为疏水网络。一方面，PSMA的低温结晶特性赋予水凝胶形状记忆功能，可通过温度变化(0 ℃固定形变/60 ℃恢复)实现三维结构转换；另一方面，Fe^{3+}与亲水网络羧基配位引发分子内电荷转移(ICT)效应，淬灭PyMA的蓝色荧光，而H^+可逆转此过程恢复荧光。通过整合可逆荧光切换与形变隐藏能力，信息可经离子印刷写入、三维折叠加密，最终通过形变恢复和紫外光照分步解密，从而在干燥环境中实现高级别防伪加密。Xie等[61]制备的P(NIPAM-*co*-Tpy)水凝胶通过改变热/光引发参数，把热脱溶胀应力和取向弹性应力耦合为可编程且方向隐藏(THI正向/PHI反向)的4D形变(图10c)，实现了水凝胶多模式3D结构编程。同时利用Tpy-镧系离子荧光图案(光学通道)与形变后的几何序列(几何通道)构成正交双通道加密：荧光信息需UV解密，几何序列(螺旋=1、平面=0)可以独立存储为ASCII码，且Fe^{3+}淬灭与一次性形变防止试错，综合展示了高容量、高安全性的信息保护系统。

3 结论与展望

本综述系统地讨论了聚合物凝胶在防伪领域的最新研究进展与应用前景，重点探讨了通过化学色与物理色调控实现的信息加密策略。对于化学色，我们详细分析了基于荧光发色团(如CDs、有机染料和镧系元素)的功能凝胶，这类材料因其显色性强、光学性质可调等优势而备受关注。另一方面，物理色则归因于光与水凝胶基底中的纳米/微结构之间的相互作用(干涉/衍射、折射/散射、反射/透射)。具体表现为结构色、灰度和透明-不透明转变等可观测的光学现象。在信息存储技术层面，永久性信息可通过光刻或光聚合等技术实现稳定存储；而动态信息则可通过离子印刷或色块组装等技术实现可重复写入与擦除。使用某种刺激作为钥匙，秘密信息可以被加密和解密。本节我们将讨论聚合物凝胶基信息存储系统当前面临的挑战，并对其未来发展方向进行展望。

与其他防伪材料相比，智能凝胶基防伪系统具有非凡的刺激响应性，从而产生动态信息输出和增强的防伪性能。然而，当前的凝胶系统尚未得到充分探索，存在相当多的问题，限制了它们在工业规模和日常生活中的应用。首先，环境稳定性是主要瓶颈之一。湿度与温度的变化易引起凝胶溶胀或收缩，甚至导致结构变形和光学性能衰减，严重影响信息的可靠性与使用寿命。其次，响应速度仍需提升，特别是在依赖于扩散过程的系统中，解密过程可能需数秒至数分钟，难以满足实时防伪验证的需求。此外，多数凝胶材料的循环寿命有限，经过多次加密/解密操作或长期环境曝露后可能出现疲劳、降解或功能失效。水凝胶在水和空气存在下固有的溶胀和收缩特性可能导致隐藏信息的消失。最近开发的具有抗溶胀或抗水合能力的凝胶可能是解决这些问题的良好选择。此外，还应关注提高信息存储容量和分辨率。最有效和可预测的方法之一是结合现有技术，包括喷墨打印、4D打印和各种其他打印技术。在这些系统中，凝胶既可以充当“纸”，也可以充当“墨水”。值得注意的是，凝胶需要首先制成薄膜或与其他可打印基板集成以充当“纸”，而需要制造纳米或微米凝胶以获得“墨水”。最后，防伪领域存在一个永恒的追求：用最简单的方法实现最高的安全级别。协同不同的光学特性和其他功能(如

形状记忆、形状变形和自愈)，可以赋予凝胶基防伪系统在加密/解密过程中更复杂和多样化的形式，从而提高信息安全级别。考虑到最直接的解密方法，简便的刺激(如光、湿度和温度)是最常用的，也是先进防伪的未来发展趋势。然而，同时实现最简单的防伪模式和最高的安全级别仍然是一个重大挑战。

值得注意的是，当前凝胶基防伪系统目前的研究多集中于呈现新颖的“加密—解密”概念原型，尚缺乏统一、量化的性能评价标准。为进一步推动其从原理展示向实际应用转化，未来的研究有必要引入信息论、编码理论等跨学科方法，建立包括信息容量、分辨率、响应时间、循环稳定性等关键指标在内的系统性评估体系。通过标准化、可比较的性能参数，不同技术路径之间可实现客观评估与优化，从而加速材料与器件的实用化进程。我们期待更多研究者关注智能聚合物凝胶在防伪领域的潜力，并通过跨学科合作与性能导向的研究，共同促进该技术向高性能、高可靠性和工程化方向蓬勃发展。

参考文献

1 Hu, H. B.; Zhong, H.; Chen, C. L.; Chen, Q. W. Magnetically responsive photonic watermarks on banknotes. *J. Mater. Chem. C*, **2014**, 2(19), 3695–3702.

2 Ruffato, G.; Rossi, R.; Massari, M.; Mafakheri, E.; Capaldo, P.; Romanato, F. Design, fabrication and characterization of computer generated holograms for anti-counterfeiting applications using OAM beams as light decoders. *Sci. Rep*., **2017**, 7, 18011.

3 She, P. F.; Ma, Y.; Qin, Y. Y.; Xie, M. J.; Li, F. Y.; Liu, S. J.; Huang, W.; Zhao, Q. Dynamic luminescence manipulation for rewritable and multi-level security printing. *Matter*, **2019**, 1(6), 1644–1655.

4 Liu, M. J.; Ishida, Y.; Ebina, Y.; Sasaki, T.; Hikima, T.; Takata, M.; Aida, T. An anisotropic hydrogel with electrostatic repulsion between cofacially aligned nanosheets. *Nature*, **2015**, 517(7532), 68–72.

5 Hao, X. P.; Xu, Z.; Li, C. Y.; Hong, W.; Zheng, Q.; Wu, Z. L. Kirigami-design-enabled hydrogel multimorphs with application as a multistate switch. *Adv. Mater*., **2020**, 32(22), 2000781.

6 Jian, Y. K.; Handschuh-Wang, S.; Zhang, J. W.; Lu, W.; Zhou, X. C.; Chen, T. Biomimetic anti-freezing polymeric hydrogels: keeping soft-wet materials active in cold environments. *Mater. Horiz*., **2021**, 8(2), 351–369.

7 Jiang, Z.; Diggle, B.; Shackleford, I. C. G.; Connal, L. A.. Tough, self-healing hydrogels capable of ultrafast shape changing. *Adv. Mater*., **2019**, 31(48), 1904956.

8 Lu, W.; Si, M. Q.; Liu, H.; Qiu, H. Y.; Wei, S. X.; Wu, B. Y.; Wang, R. J.; Yin, G. Q.; Zhang, J. W.; Theato, P.; Wei, Y.; Chen, T. A panther chameleon skin-inspired core@shell supramolecular hydrogel with spatially organized multi-luminogens enables programmable color change. *Cell Rep. Phys. Sci*., **2021**, 2(5), 100417.

9 Lin, G. Q.; Si, M. Q.; Wang, L. G.; Wei, S. X.; Lu, W.; Liu, H.; Zhang, Y.; Li, D. Y.; Chen, T. Dual-channel flexible strain sensors based on mechanofluorescent and conductive hydrogel laminates. *Adv. Opt. Mater*., **2022**, 10(5), 2102306.

10 Baker, S.; Baker, G. Luminescent carbon nanodots: Emergent nanolights. *Angew. Chem. Int. Ed*., **2010**, 49(38), 6726–6744.

11 Wu, Y. Q.; Ren, Y. Y.; Guo, J. N.; Liu, Z. Y.; Liu, L. L.; Yan, F. Imidazolium-type ionic liquid-based carbon quantum dot doped gels for information encryption. *Nanoscale*, **2020**, 12(40), 20965–20972.

12 Zhou, D.; Li, D.; Jing, P. T.; Zhai, Y. C.; Shen, D. Z.; Qu, S. N.; Rogach, A. L. Conquering aggregation-induced solid-state luminescence quenching of carbon dots through a carbon dots-triggered silica gelation process. *Chem. Mater*., **2017**, 29(4), 1779–1787.

13 Wu, S. S.; Shi, H. H.; Lu, W.; Wei, S. X.; Shang, H.; Liu, H.; Si, M. Q.; Le, X. X.; Yin, G. Q.; Theato, P.; Chen, T. Aggregation-induced emissive carbon dots gels for octopus-inspired shape/color synergistically adjustable actuators. *Angew. Chem. Int. Ed*., **2021**, 60(40), 21890–21898.

14 Lu, H.; Mack, J.; Yang, Y. C.; Shen, Z. Structural modification strategies for the rational design of red/NIR region BODIPYs. *Chem. Soc. Rev*., **2014**, 43(13), 4778–4823.

15 Kim, H. N.; Lee, M. H.; Kim, H. J.; Kim, J. S.; Yoon, J. A new trend in rhodamine-based chemosensors: application of spirolactam ring-opening to sensing ions. *Chem. Soc. Rev*., **2008**, 37(8), 1465–1472.

16 Cao, D. X.; Liu, Z. Q.; Verwilst, P.; Koo, S.; Jangjili, P.; Kim, J. S.; Lin, W. Y. Coumarin-based small-molecule fluorescent chemosensors. *Chem. Rev*., **2019**, 119(18), 10403–10519.

17 Keerthana, S.; Sam, B.; George, L.; Sudhakar, Y. N.; Varghese, A. Fluorescein based fluorescence sensors for the selective sensing of various analytes. *J. Fluoresc*., **2021**, 31(5), 1251–1276.

18 Wang, N.; Yu, K. K.; Li, K.; Li, M. J.; Wei, X.; Yu, X. Q. Plant-inspired multifunctional fluorescent hydrogel: a highly stretchable and recoverable self-healing platform

with water-controlled adhesiveness for highly effective antibacterial application and data encryption-decryption. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(52), 57686–57694.

19 Ji, X. F.; Wu, R. T.; Long, L. L.; Ke, X. S.; Guo, C. X.; Ghang, Y. J.; Lynch, V. M.; Huang, F. H.; Sessler, J. L. Encoding, reading, and transforming information using multifluorescent supramolecular polymeric hydrogels. *Adv. Mater*., **2018**, 30(11), 1705480.

20 Guillou, O.; Daiguebonne, C.; Calvez, G.; Bernot, K. A long journey in lanthanide chemistry: from fundamental crystallogenesis studies to commercial anticounterfeiting taggants. *Acc. Chem. Res*., **2016**, 49(5), 844–856.

21 Wei, S. X.; Lu, W.; Le, X. X.; Ma, C. X.; Lin, H.; Wu, B. Y.; Zhang, J. W.; Theato, P.; Chen, T. Bioinspired synergistic fluorescence-color-switchable polymeric hydrogel actuators. *Angew. Chem. Int. Ed*., **2019**, 58(45), 16243–16251.

22 Xu, X.; Wang, J. M.; Yan, B. Facile fabrication of luminescent Eu(III) functionalized HOF hydrogel film with multifunctionailities: quinolones fluorescent sensor and anticounterfeiting platform. *Adv. Funct. Mater*., **2021**, 31(37), 2103321.

23 Zhou, Q.; Dong, X. L.; Xiong, Y. X.; Zhang, B. B.; Lu, S.; Wang, Q.; Liao, Y. G.; Yang, Y. J.; Wang, H. Multi-responsive lanthanide-based hydrogel with encryption, naked eye sensing, shape memory, self-healing, and antibacterial activity. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(25), 28539–28549.

24 Li, Z. Q.; Chen, H. Z.; Li, B.; Xie, Y. M.; Gong, X. L.; Liu, X.; Li, H. R.; Zhao, Y. L. Photoresponsive luminescent polymeric hydrogels for reversible information encryption and decryption. *Adv. Sci*., **2019**, 6(21), 1901529.

25 Zhu, Q. D.; Van Vliet, K.; Holten-Andersen, N.; Miserez, A. A double-layer mechanochromic hydrogel with multidirectional force sensing and encryption capability. *Adv. Funct. Mater*., **2019**, 29(14), 1808191.

26 Zhu, Q. D.; Zhang, L. H.; van Vliet, K.; Miserez, A.; Holten-Andersen, N. White light-emitting multistimuli-responsive hydrogels with lanthanides and carbon dots. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10(12), 10409–10418.

27 Long, S. J.; Ye, Z. H.; Jin, Y. Q.; Huang, J. C.; Huang, Y. W.; Liao, Y. G.; Li, X. F. High-performance photochromic hydrogels for rewritable information record. *Macromol. Rapid Commun*., **2021**, 42(7), 2000701.

28 Wang, F. S.; Cui, A. Y.; Hu, Z. G.; Zhang, L. D. Photogated coordination switching of silver nanoparticles for reversible coloration/discoloration of hydrogel. *Adv. Opt. Mater*., **2021**, 9(24), 2101505.

29 Chen, G. J.; Hong, W. Mechanochromism of structural-colored materials. *Adv. Opt. Mater*., **2020**, 8(19), 2000984.

30 Haque, M. A.; Kamita, G.; Kurokawa, T.; Tsujii, K.; Gong, J. P. Unidirectional alignment of lamellar bilayer in hydrogel: one-dimensional swelling, anisotropic modulus, and stress/strain tunable structural color. *Adv. Mater*., **2010**, 22(45), 5110–5114.

31 Chen, J. Y.; Xu, L. R.; Yang, M. J.; Chen, X. C.; Chen, X. D.; Hong, W. Highly stretchable photonic crystal hydrogels for a sensitive mechanochromic sensor and direct ink writing. *Chem. Mater*., **2019**, 31(21), 8918–8926.

32 Choi, J.; Hua, M. T.; Lee, S. Y.; Jo, W.; Lo, C. Y.; Kim, S. H.; Kim, H. T.; He, X. M. Hydrocipher: bioinspired dynamic structural color-based cryptographic surface. *Adv. Opt. Mater*., **2020**, 8(1), 1901259.

33 Wu, Y.; Shen, Y.; Han, J. Y.; Théato, P.; Le, X. X.; Chen, T. Brush-like polymeric gels enabled photonic crystals toward ultrasensitive cosolvent chromism. *Angew. Chem. Int. Ed*., **2024**, 63(49), e202414136.

34 Wu, Y.; Sun, Y. M.; Le, X. X.; Shen, Y.; Jiang, S.; Théato, P.; Wu, S. L.; Chen, T. Regulating interpenetrating network gels to create anisotropic photonic crystals toward ultrasensitive mechanochromism. *Nano Lett*., **2025**, 25(25), 10178–10186.

35 Jiang, P.; Yan, C. Y.; Ji, Z. Y.; Guo, Y. X.; Zhang, X. Q.; Jia, X.; Wang, X. L.; Zhou, F. Drawing high-definition and reversible hydrogel paintings with grayscale exposure. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(45), 42586–42593.

36 Wu, S.; Yan, K.; Zhao, Y. N.; Tsai, C. C.; Shen, J.; Bentley, W. E.; Chen, Y.; Deng, H. B.; Du, Y. M.; Payne, G. F.; Shi, X. W. Electrical writing onto a dynamically responsive polysaccharide medium: Patterning structure and function into a reconfigurable medium. *Adv. Funct. Mater*., **2018**, 28(40), 1803139.

37 Yang, C.; Shi, X. W.; Qi, L. H.; Zhu, X. Y.; Tong, J.; Deng, H. B.; Du, Y. M. Electrical writing induced covalent cross-linking on hydrogel for multidimensional structural information storage. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(30), 36538–36547.

38 Yu, C. T.; Guo, H. L.; Cui, K. P.; Li, X. Y.; Ye, Y. N.; Kurokawa, T.; Gong, J. P. Hydrogels as dynamic memory with forgetting ability. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A*., **2020**, 117(32), 18962–18968.

39 Liu, J.; Chen, Z.; Chen, Y. J.; Rehman, H. U.; Guo, Y. T.; Li, H.; Liu, H. Z. Ionic conductive organohydrogels with dynamic pattern behavior and multi-environmental stability. *Adv. Funct. Mater*., **2021**, 31(24), 2101464.

40 Li, P.; Zhang, D.; Zhang, Y. C.; Lu, W.; Zhang, J. W.; Wang, W. Q.; He, Q. S.; Théato, P.; Chen, T. Aggregation-caused quenching-type naphthalimide

fluorophores grafted and ionized in a 3D polymeric hydrogel network for highly fluorescent and locally tunable emission. *ACS Macro Lett*., **2019**, 8(8), 937–942.

41 Hai, J.; Li, T. R.; Su, J. X.; Liu, W. S.; Ju, Y. M.; Wang, B. D.; Hou, Y. L. Reversible response of luminescent terbium(III)-nanocellulose hydrogels to anions for latent fingerprint detection and encryption. *Angew. Chem. Int. Ed*., **2018**, 57(23), 6786–6790.

42 Ji, X. F.; Chen, W.; Long, L. L.; Huang, F. H.; Sessler, J. L.. Double layer 3D codes: fluorescent supramolecular polymeric gels allowing direct recognition of the chloride anion using a smart phone. *Chem. Sci*., **2018**, 9(40), 7746–7752.

43 Deng, J. W.; Wu, H. R.; Xie, W. D.; Jia, H. Y.; Xia, Z. G.; Wang, H. L. Metal cation-responsive and excitation-dependent nontraditional multicolor fluorescent hydrogels for multidimensional information encryption. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(33), 39967–39975.

44 Shang, H.; Le, X. X.; Sun, Y.; Wu, S. S.; Wang, Y.; Théato, P.; Chen, T. Water-sensitive fluorescent microgel inks to produce verifiable information for highly secured anti-counterfeiting. *Mater. Horiz*., **2024**, 11(12), 2856–2864.

45 Du, X. M.; Li, T. Y.; Li, L. J.; Zhang, Z. C.; Wu, T. Z. Water as a colorful ink: transparent, rewritable photonic coatings based on colloidal crystals embedded in chitosan hydrogel. *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3(15), 3542–3546.

46 Zhang, Z. H.; Chen, Z. Y.; Sun, L. Y.; Zhang, X. X.; Zhao, Y. J. Bio-inspired angle-independent structural color films with anisotropic colloidal crystal array domains. *Nano Res*., **2019**, 12(7), 1579–1584.

47 Yue, Y. F.; Haque, M. A.; Kurokawa, T.; Nakajima, T.; Gong, J. P. Lamellar hydrogels with high toughness and ternary tunable photonic stop-band. *Adv. Mater*., **2013**, 25(22), 3106–3110.

48 Li, L. Q.; Zhou, J. Y.; Han, J. Y.; Liu, D. P.; Qi, M.; Xu, J. F.; Yin, G. Q.; Chen, T. Finely manipulating room temperature phosphorescence by dynamic lanthanide coordination toward multi-level information security. *Nat. Commun*., **2024**, 15(1), 3846.

49 Sun, Y.; Le, X. X.; Shang, H.; Shen, Y.; Wu, Y.; Liu, Q. Q.; Théato, P.; Chen, T. Dual-mode hydrogels with structural and fluorescent colors toward multistage secure information encryption. *Adv. Mater*., **2024**, 36(28), 2401589.

50 Shang, H.; Sun, Y.; Le, X. X.; Shen, Y.; Chen, T. Dynamic metal-ligand coordination enables a hydrogel with rewritable dual-mode pattern display. *Mater. Horiz*., **2024**, 11(21), 5244–5250.

51 Shen, Y.; Shang, H.; Le, X. X.; Wu, Y.; Sun, Y.; Théato, P.; Chen, T. Spatiotemporal regulation enabling photodimerizable gel networks toward multi-channel information encryption. *Adv. Funct. Mater*., **2025**, e13532.

52 Bairi, P.; Roy, B.; Chakraborty, P.; Nandi, A. K.. Co-assembled white-light-emitting hydrogel of melamine. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, 5(12), 5478–5485.

53 Zhu, C. N.; Bai, T. W.; Wang, H.; Bai, W.; Ling, J.; Sun, J. Z.; Huang, F. H.; Wu, Z. L.; Zheng, Q. Single chromophore-based white-light-emitting hydrogel with tunable fluorescence and patternability. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10(45), 39343–39352.

54 Liu, S. Q.; Wang, J.; Tang, F.; Wang, N.; Li, L.; Yao, C.; Li, L. D. Aqueous systems with tunable fluorescence including white-light emission for anti-counterfeiting fluorescent inks and hydrogels. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(49), 55269–55277.

55 Le, X. X.; Lu, W.; He, J.; Serpe, M. J.; Zhang, J. W.; Chen, T. Ionoprinting controlled information storage of fluorescent hydrogel for hierarchical and multi-dimensional decryption. *Sci. China Mater*., **2019**, 62(6), 831–839.

56 Le, X. X.; Shang, H.; Yan, H. Z.; Zhang, J. W.; Lu, W.; Liu, M. J.; Wang, L. P.; Lu, G. M.; Xue, Q. J.; Chen, T. A urease-containing fluorescent hydrogel for transient information storage. *Angew. Chem. Int. Ed*., **2021**, 60(7), 3640–3646.

57 Le, X. X.; Shang, H.; Wu, S. S.; Zhang, J. W.; Liu, M. J.; Zheng, Y. F.; Chen, T. Heterogeneous fluorescent organohydrogel enables dynamic anti-counterfeiting. *Adv. Funct. Mater*., **2021**, 31(52), 2108365.

58 Shi, H. H.; Wu, S. S.; Si, M. Q.; Wei, S. X.; Lin, G. Q.; Liu, H.; Xie, W. P.; Lu, W.; Chen, T. Cephalopod-inspired design of photomechanically modulated display systems for on-demand fluorescent patterning. *Adv. Mater*., **2022**, 34(4), 2107452.

59 Zhang, Y. C.; Le, X. X.; Jian, Y. K.; Lu, W.; Zhang, J. W.; Chen, T. 3D fluorescent hydrogel origami for multistage data security protection. *Adv. Funct. Mater*., **2019**, 29(46), 1905514.

60 Sun, Y.; Shang, H.; Le, X. X.; Chen, T. An organohydrogel with tunable fluorescence and shape-memory property for advanced anti-counterfeiting. *RSC Appl. Polym*., **2024**, 2(3), 426–433.

61 Wen, X.; Zhang, K. H.; Wu, B. Y.; Chen, G. C.; Zheng, N.; Wu, J. J.; Yang, X. X.; Xie, T.; Zhao, Q. Multi-mode geometrically gated encryption with 4D morphing hydrogel. *Nat. Commun*., **2025**, 16(1), 2830.