科学通报 2026 年 第 71 卷 第 18 期: 4150 ~ 4164
自然科学基金项目进展专栏 进 展
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

镧系金属配位多色荧光高分子水凝胶的研究进展

姜贞伊[1,2], 陈雨欣[1], 魏书心[1,2*], 路伟[1,2*], 陈涛[1,2*]

1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 海洋关键材料全国重点实验室, 宁波 315201
2. 中国科学院大学化学科学学院, 北京 100049
* 联系人, E-mail: weishuxin@nimte.ac.cn; luwei@nimte.ac.cn; tao.chen@nimte.ac.cn

2025-11-10 收稿, 2025-12-09 修回, 2025-12-26 接受, 2026-01-08 网络版发表
国家自然科学基金(22305257, 52473116, 22322508)和浙江省自然科学基金(LQ24B040005, LR23E030001)资助

摘要 多色荧光高分子水凝胶是具有可调发光颜色的三维交联亲水性聚合物网络. 其中, 基于镧系金属配位构筑的多色荧光高分子水凝胶, 不仅可继承镧系配合物的窄发射峰、高色纯度与优异光化学稳定性等发光特性, 更可借助配位键的动态可逆性及水凝胶网络结构的可调控性来获得动态精准调控发光性能, 因而在智能材料领域展现出重要的研究价值与广阔的研究前景. 本篇综述首先根据刺激响应方式对镧系金属配位多色水凝胶进行系统性分类, 主要介绍了化学响应型、温度响应型、光热/电热响应型、光响应型和机械力响应型五种镧系金属配位多色水凝胶, 并逐一剖析其发光调控机制, 随后讨论了其在智能显示与信息防伪系统、可视化刺激响应型传感器、仿生智能驱动器等应用领域的最新研究进展, 旨在引起跨学科研究人员的更大兴趣.

关键词 镧系金属离子, 多色荧光高分子水凝胶, 刺激响应, 信息防伪, 传感器, 仿生驱动器

荧光高分子水凝胶是发光材料领域冉冉升起的新星, 作为一种高度水溶胀的准固体材料, 它有着超越固态或溶液态荧光材料的优异性能, 如类生物组织的模量和软湿特性、易于修饰和改性、生物相容性好等优点[1], 有望应用于信息防伪、传感、环境监测、生物医学和仿生驱动等领域[2]. 现有的荧光高分子水凝胶中的发光团主要包含有机荧光团、荧光蛋白、发光纳米粒子和镧系金属配合物等. 与其他发光材料不同, 镧系金属配合物通常具有发射峰窄、斯托克斯位移大、色纯度高、发光寿命长、光化学稳定等优点[1], 故受到广泛关注.

事实上, 镧系金属离子(Ln^{3+})本征具有发光性能, 但其摩尔吸光系数很小, 且在水环境中易因水分子羟基官能团的高能振动诱导激发态非辐射弛豫导致其发光强度较弱. 通过将镧系金属离子与合适配体配位, 并引入高分子三维网络结构, 可以有效制备荧光高分子水凝胶. 近年来, 发展了多种典型的发光镧系离子, 包括Eu^{3+}、Tb^{3+}、Sm^{3+}、Dy^{3+}、Yb^{3+}和Nd^{3+}等离子[3]. 其中以Eu^{3+}和Tb^{3+}离子体系最为成熟. 二者借助与有机配体间的“天线效应”, 即有机配体吸收外界激发光能量后再将能量传递给中心镧系离子从而敏化其发光的物理过程[1], 可分别发射红色与绿色荧光. 通过调节水凝胶内Eu^{3+}/Tb^{3+}离子的摩尔比, 可有效调节水凝胶的发射颜色为红绿颜色间的任一混合色, 如黄色[4,5]. 由此实现了镧系金属配位构筑的多色荧光高分子水凝胶.

近年来, 镧系金属配位的多色荧光高分子水凝胶已在众多重要研究中被广泛报道, 然而目前仍缺乏对该类材料的系统性梳理与总结. 本文根据外部刺激源的不同, 对镧系金属配位多色荧光水凝胶进行分类. 如图1所示, 重点探讨了其在化学、温度、光热/电热、光及机械力刺激下的变色行为, 并在此基础上介绍了镧系金属配位水凝胶的潜在应用领域. 最后, 我们讨论了

引用格式: 姜贞伊, 陈雨欣, 魏书心, 等. 镧系金属配位多色荧光高分子水凝胶的研究进展. 科学通报, 2026, 71: 4150–4164
Jiang Z, Chen Y, Wei S, et al. Research progress on lanthanide coordinated multicolor fluorescent polymeric hydrogels (in Chinese). Chin Sci Bull, 2026, 71: 4150–4164, doi: 10.1360/CSB-2025-5772

© 2026《中国科学》杂志社

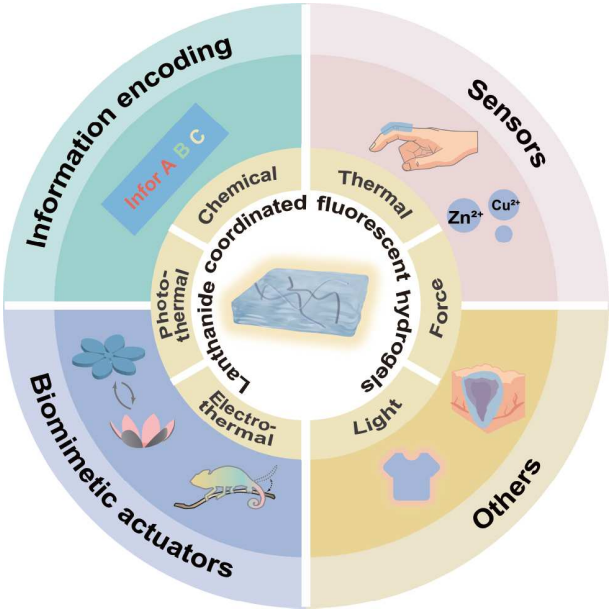

图 1 (网络版彩色)镧系金属配位多色荧光高分子水凝胶的刺激响应方式及应用概览

Figure 1 (Color online) Overview of stimuli-responsive modes and applications of lanthanide coordinated multicolor fluorescent polymeric hydrogels

这类新型发光材料现如今所面临的挑战和未来前景.

1 镧系金属配位水凝胶刺激响应方式

基于镧系金属离子/配体配位键的动态可逆特性和水凝胶三维网络结构的可设计性, 镧系金属配位水凝胶可在外界刺激下发生对应的荧光强度或荧光颜色改变, 实现可控的刺激响应行为. 在这里, 我们根据刺激响应方式将镧系金属配位多色水凝胶分为化学响应型、温度响应型、光热/电热响应型、光响应型和机械力响应型五种, 并进行分类介绍.

1.1 化学响应型

化学刺激是镧系金属配位水凝胶用来实现多色发光最常用的方法. 水凝胶网络中的有机配体受到加入的酸、碱及其他离子影响, 无法维持与镧系离子原有的配位相互作用, 从而导致水凝胶荧光强度或颜色的改变.

酸碱作为最常用的化学刺激, 可显著调节镧系金属配位水凝胶的荧光发射能力. 这主要依赖于水凝胶基体内有机配体所携带的酸/碱性基团(例如羧基和胺基)在酸碱作用下发生质子化和去质子化, 抑或是Eu^{3+}/Tb^{3+}离子在碱水中的沉淀反应. 例如, He课题组[6]通过开环反应将配体亚氨基二乙酸(IDA)接枝至聚(*N*,*N*-二甲基丙烯酰胺-*co*-甲基丙烯酸缩水甘油酯)(P(DMA-*co*-GMA))基质中, 并在Eu^{3+}离子交联作用下形成水凝胶. 当向该水凝胶体系中加入1 mol/L HCl溶液时, IDA配体的羧基和叔胺基团发生质子化, 导致其与Eu^{3+}之间的配位作用被破坏, 进而抑制了天线效应所需的能量传递途径, 使水凝胶的红色荧光发生猝灭; 进一步加入1 mol/L NaOH溶液则可使配体去质子化, 从而恢复水凝胶的红色荧光(图2(a)). 李志强、李焕荣课题组[7]设计了一种由壳聚糖-聚丙烯酰胺(CS-PAM)半互穿网络水凝胶和聚*N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)水凝胶组成的双层智能发光水凝胶驱动器. 他们通过原位共聚将2,6-吡啶二甲酸(DPA)配体分别引入双层水凝胶骨架中, 并各自配位Eu^{3+}离子和Tb^{3+}离子, 得到双层荧光高分子水凝胶. 与IDA配体类似, 该水凝胶驱动器中含有羧酸和吡啶氮的DPA配体也可在0.2 mol/L HCl溶液处理后发生质子化从而猝灭水凝胶的发光, 在0.2 mol/L NaOH溶液处理后恢复发光. 此外, 本课题组[8,9]将6-丙烯酰胺基吡啶甲酸钾单体(K6APA)与丙烯酰胺(AM)或其衍生物单体、甲双叉丙烯酰胺经自由基聚合制备得到单网络高分子水凝胶, 在$Eu(NO_3)_3$/$Tb(NO_3)_3$溶液中浸泡后可成功用于荧光仿生水凝胶驱动器. 该智能驱动器具有“NaOH刺激荧光猝灭、HCl刺激荧光恢复”的响应效果. 这主要源于水凝胶体系中Eu^{3+}/Tb^{3+}-K6APA络合物受碱诱导分解, 形成$Eu(OH)_3$/$Tb(OH)_3$, 无法再进行能量转移, 从而使得水凝胶荧光猝灭, 而H^+会与水凝胶网络中的$Eu(OH)_3$/$Tb(OH)_3$发生反应, 使其重新回到三价离子状态, 实现再次配位, 从而恢复水凝胶的荧光发射(图2(b)).

稀土离子自身的共混或替换也是调控水凝胶变色的有效手段, 例如, 本课题组[10]基于离子扩散法将琼脂/P(K6APA-*co*-AM)水凝胶先后浸泡在Eu^{3+}和Tb^{3+}离子的水溶液中, 通过调控稀土离子的扩散时间或速度, 成功调节了Eu^{3+}、Tb^{3+}离子与K6APA间配位的比例, 进而实现了水凝胶空间荧光颜色的可控变化. 类似地, 离子半径较小的过渡金属离子例如Fe^{3+}、Cu^{2+}和Zn^{2+}等也可能与配位的稀土离子产生竞争, 从而建立新的配位关系改变水凝胶荧光颜色[11,12]. 与之相反的是, 当重原子盐如Pb^{2+}加入水凝胶体系时, 会产生重原子效应, 促进配体从单重态到三重态的系间窜越, 提高能量向镧系离子的转移效率, 从而促进镧系离子的发光[13](图2(c)). 此外, 在部分水凝胶体系中, 非重原子盐也会

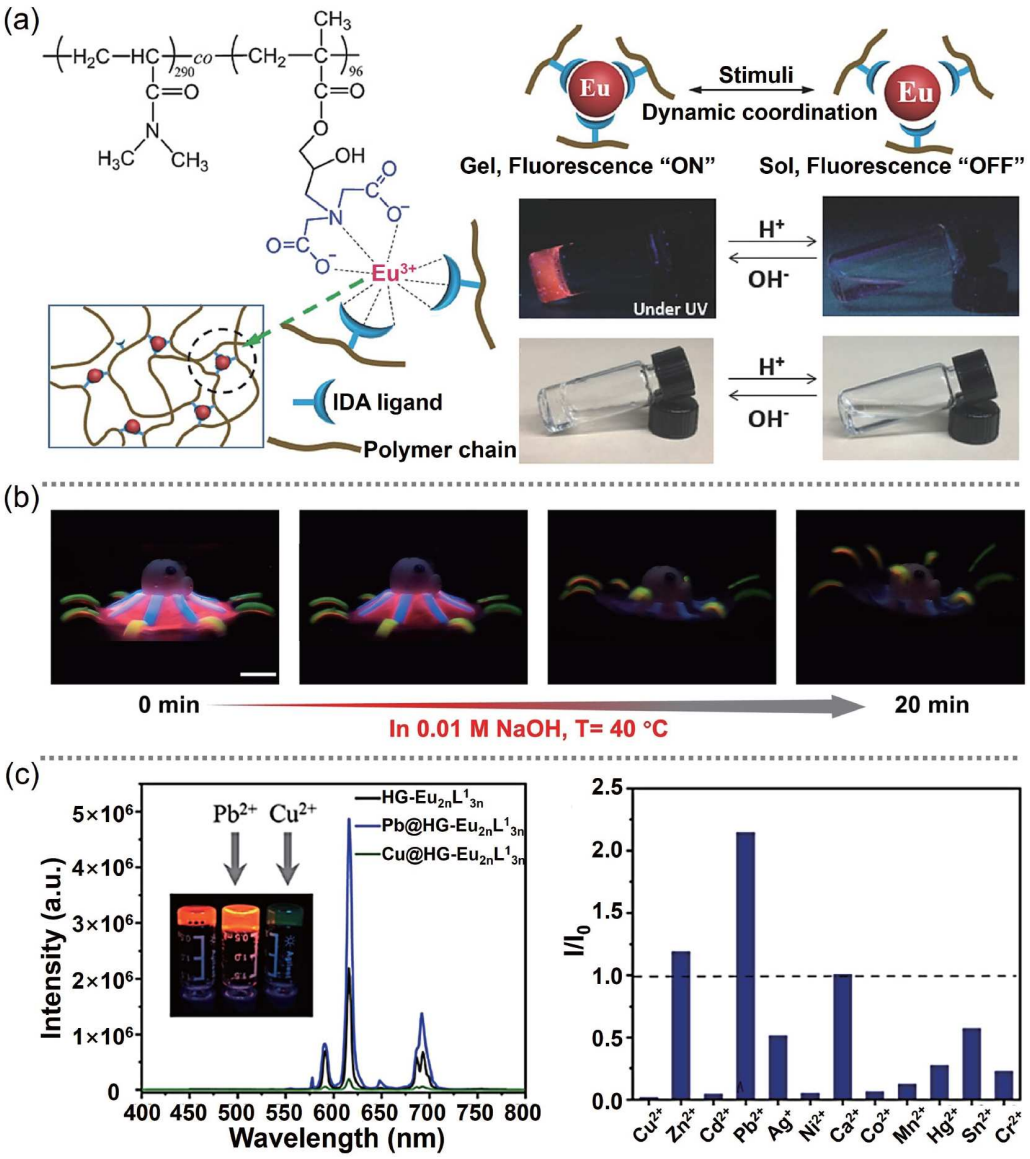

图 2 (网络版彩色)通过酸碱、离子调控镧系金属配位水凝胶发光颜色. (a) Eu-P(DMA-*co*-GMA)水凝胶加酸荧光猝灭, 加碱荧光恢复的机理及实物照片[6]. Copyright © 2018 Wiley-VCH. (b) Eu^{3+}离子配位水凝胶在NaOH水溶液中荧光逐渐猝灭的过程[8]. Copyright © 2023 Wiley-VCH. (c) Pb^{2+}离子促进Eu^{3+}离子配位水凝胶的发光[13]. Copyright © 2021 American Chemical Society

Figure 2 (Color online) Regulation of luminescence color in lanthanide coordinated hydrogels via acid, base, and ion stimuli. (a) Mechanism and photographic images demonstrating the acid-triggered fluorescence quenching and subsequent base-induced recovery in Eu-P(DMA-*co*-GMA) hydrogel[6]. Copyright © 2018 Wiley-VCH. (b) Process of gradual fluorescence quenching of Eu^{3+}-coordinated hydrogel in NaOH aqueous solution[8]. Copyright © 2023 Wiley-VCH. (c) Pb^{2+} ions enhance the luminescence of Eu^{3+}-coordinated hydrogel[13]. Copyright © 2021 American Chemical Society

与配体形成弱相互作用, 通过增强配体的系间窜越效率改变水凝胶的荧光颜色. 例如, 仰大勇课题组[14]将Ag^{+}离子引入基于脱氧鸟苷和共掺杂镧系金属的超分子水凝胶, Ag^{+}离子的存在使得脱氧鸟苷配体到Tb^{3+}离子的能量转移更加高效, 从而减少了从Tb^{3+}离子到Eu^{3+}离子的能量转移, 实现了水凝胶的荧光颜色从红到绿的转变, 此时可通过加入L-半胱氨酸来恢复水凝胶的红色荧光.

除了金属离子, 也可通过掺入新的有机配体, 利用其与水凝胶中的Eu^{3+}/Tb^{3+}离子形成新配位, 从而引起或改变镧系金属配位水凝胶发光. 例如, 闫冰课题组[15]将Eu^{3+}离子和基于三聚氰胺/间苯二甲酸的氢键有

机框架引入海藻酸钠(SA)水凝胶网络结构中，实现了荧光颜色的双中心调控. 起初, Eu^{3+}离子与SA去质子化羧基发生强配位作用, 从而增强水凝胶的力学强度. 将制备得到的水凝胶浸入氟甲喹(FQ)溶液后, Eu^{3+}离子会与FQ这一新的配体产生强烈的螯合作用并发生向Eu^{3+}离子的能量转移，从而实现水凝胶荧光颜色从蓝到红的转变.

1.2 温度响应型

因升温能够增加镧系离子的随机热扩散，增强非辐射衰变途径，同时影响水凝胶中配体与镧系离子间的配位稳定性，故镧系金属配位水凝胶本身可呈现温度响应性荧光变化. 例如, 仰大勇课题组[16]以天然核苷为配体, 制备了Eu^{3+}/Tb^{3+}离子配位的超分子水凝胶. 该凝胶的荧光强度表现出显著的温度依赖性，可通过20/80 ℃温度切换实现可逆的荧光开/关. 研究表明, Tb^{3+}离子在相对较高温度下的随机热扩散速率高于Eu^{3+}离子, 据此，Sarute Ummartyotin课题组[17]仅通过升温促使Eu^{3+}、Tb^{3+}离子共配位的聚(*N*-异丙基丙烯酰胺-*co*-甲基丙烯酸缩水甘油酯-亚氨基二乙酸)/聚乙烯醇/聚丙烯酸(P(NIPAm-*co*-GMA-IDA)/PVA/PAA)水凝胶颜色由黄色逐渐变为红色(图3(a)). 左晓玲课题组[18]也利用升温

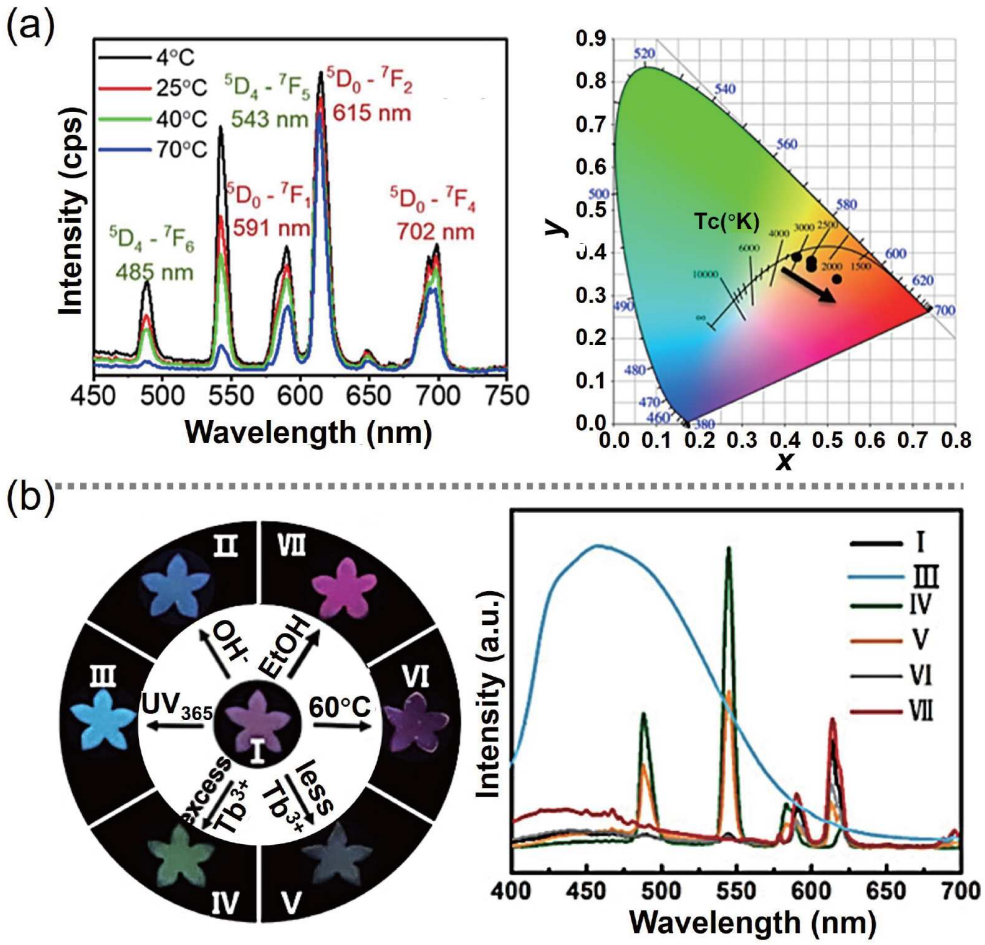

图 3 (网络版彩色)通过温度调控镧系金属配位水凝胶发光颜色. (a) Eu^{3+}、Tb^{3+}离子共配位P(NIPAm-*co*-GMA-IDA)/PVA/PAA水凝胶在不同温度下的荧光光谱图和CIE谱图. 光谱变化反映了Ln^{3+}-配体配位结构的温度依赖性重构[17]. Copyright © 2023 American Chemical Society. (b) 包含温敏性聚合物链的Eu-PPN/P6N水凝胶在温度刺激下的荧光变色照片及对应的荧光光谱[20]. Copyright © 2021 Wiley-VCH

Figure 3 (Color online) Regulation of luminescence colors in lanthanide coordinated hydrogels via temperature control. (a) Fluorescence spectra and CIE diagram of Eu^{3+}/Tb^{3+} co-coordinated P(NIPAm-*co*-GMA-IDA)/PVA/PAA hydrogel at different temperatures, reflecting the temperature-dependent reconstruction of the Ln^{3+}-ligand coordination structures[17]. Copyright © 2023 American Chemical Society. (b) Photographs showing the color change of Eu-PPN/P6N hydrogel containing thermosensitive polymer chains in response to environmental temperature, and its corresponding fluorescence spectra[20]. Copyright © 2021 Wiley-VCH

诱导能量从铽-三联吡啶(Tpy)中心发色团到Eu^{3+}-Tpy中心发色团转移，实现了所制备的P(AA-*co*-NIPAM)基水凝胶荧光颜色从绿色到黄色的改变.

另外, 温度变化也可能改变配体的存在状态, 从而影响体系内能量传递路径，最终使镧系金属配位水凝胶的荧光颜色发生变化. 李焕荣课题组[19]制备了一种含水杨酸(Sal)和Tb^{3+}离子的PAM水凝胶(Tb-Sal@-PAM). 当温度从4℃升高至70℃时, Sal配体在水中溶解度增加, 水凝胶由不透明转变至透明状态, 此时Sal的激发态分子内质子转移发光受到抑制，其吸收的能量通过天线效应高效传递给Tb^{3+}, 显著增强了Tb^{3+}的特征荧光发射. 因此，随着温度升高，水凝胶的荧光颜色实现了从Sal主导的蓝色向Tb^{3+}主导的绿色转变.

此外，镧系金属配位聚合物水凝胶的荧光温度响应性也可通过在水凝胶中额外引入共聚其他发色团的温敏性聚合物链与之复配呈现. 例如, 本课题组[20]将聚集诱导发光(AIE)型4-苯氧基-*N*-烯丙基-1,8-萘二甲酰亚胺蓝色荧光团共聚的聚(*N*-异丙基丙烯酰胺-*co*-甲基丙烯酸羟乙酯)(PNIPAM-PHEMA)高分子网络，Eu^{3+}-K6APA红色荧光团共聚的聚*N*-丙烯酰基甘氨酰胺(PNAGA)高分子网络, 分别引入同一水凝胶体系中, 得到具有半互穿网络的荧光聚合物水凝胶(Eu-PPN/P6N). 如图3(b)所示，随着环境温度的升高，PNIPAM聚合物链收缩，诱导该链上接枝的取代萘酰亚胺型蓝色荧光团更大块地聚集，导致蓝色发射的大幅增强，而Eu^{3+}-K6APA配合物的配位强度基本不变，使得红色荧光没有明显变化，故水凝胶的叠加色由红色荧光逐渐变为紫色荧光.

1.3 电热响应型和光热响应型

电热响应作为一种无刺激物残留的新方法近年来备受关注, 可以有效地将热刺激转为可控的电刺激. 该方法利用了导体通电时电流做功将电能转化成焦耳热的现象，可仅通过调节电压大小、通电时间以及电相等, 精确调控所产生的焦耳热, 从而实现温敏性镧系金属配位水凝胶光学性能的调控. 本课题组[21]利用PNIPAM基热响应荧光水凝胶、荧光漆和负载堆叠石墨烯自组装薄膜的导电纸构建了一种具有不对称结构的电热响应多色荧光水凝胶系统. 如图4(a)所示，其初始发射颜色同时取决于荧光漆和含有Eu/Tb-K6APA配合物的PNIPAM基水凝胶层. 在合适的电压(如10、11、16 V)下，产生的焦耳热能诱导PNIPAM基水凝胶发生亲疏水相转变，阻挡入射光到达荧光漆并减少荧光漆的发射光，同时分子链的疏水聚集削弱了Eu/Tb-K6APA配合物的水合作用，该镧系金属配合物的荧光发射强度增强, 实现系统叠加颜色的改变.

类似地，光热响应可简单概括为“光触发-热量产生-荧光输出”的过程. 其中，近红外光因具有低能量但高穿透力的优点而大受欢迎. 本课题组[22]受变色龙皮肤细胞多层排列的启发，提出了一种具有垂直多层结构的可重写水凝胶显示系统. 如图4(b)所示，该系统包含作为光热控制单元的聚二甲基硅氧烷封装的碳纳米管薄膜和作为显示单元的嵌入式荧光高分子水凝胶层. 在水凝胶显示层中热响应性PNIPAM基内芯荧光水凝胶被限制在非响应性外壳水凝胶中，用于更好地实现稳定、可逆和多色的信息载入. 在近红外光激发下, 碳纳米管薄膜会在局部发生光热转换并将产生的热量转移至内核PNIPAM基水凝胶层, 定点诱导共聚K6APA配体的温敏性PNIPAM基水凝胶形成氢键动态交联网络并产生亲疏水相转变，从而减弱Eu^{3+}-K6APA配位的溶剂化效应，使辐照区域的红色荧光增强. 此外，具有嵌入式内外壳层结构的荧光水凝胶设计，有利于通过调控外壳水凝胶的厚度和荧光单体浓度来实现多色荧光颜色的变化范围.

1.4 光响应型

光照射作为一种无创、操作便利、非侵入式的外部刺激源，也可用于调控镧系金属配位水凝胶的多色发光. 当水凝胶聚合物链上镧系金属配位发光团与另一荧光团距离较近且发射光谱与吸收光谱发生重叠时，在紫外光/自然光的转换下，便能通过可逆的荧光共振能量转移(FRET)实现水凝胶荧光颜色及强度的改变. 李焕荣课题组[23]将光致异构化的二芳基乙烯和Ln^{3+}-DPA络合物引入PAM基水凝胶体系. 如图5(a)所示，在300 nm紫外光照射下, 二芳基乙烯处于闭环状态, 此时其吸收光谱与镧系金属配合物的发射光谱完美重叠, 发生FRET，猝灭Ln^{3+}离子发光. 反之，在可见光(>450 nm)照射下，二芳基乙烯开环，其吸收光谱与镧系发光中心的发射光谱没有重叠，水凝胶整体表现出Ln^{3+}离子的特征发射. 类似地，刘育课题组[24]通过将DPA修饰的柱[5]芳烃与Eu^{3+}/Tb^{3+}离子配位，进一步与双阳离子二芳基乙烯衍生物通过主客体作用自组装, 构建了一种全色发光的超分子水凝胶. 该水凝胶的可逆光致变色行为，同样归因于其所含二芳基乙烯分子

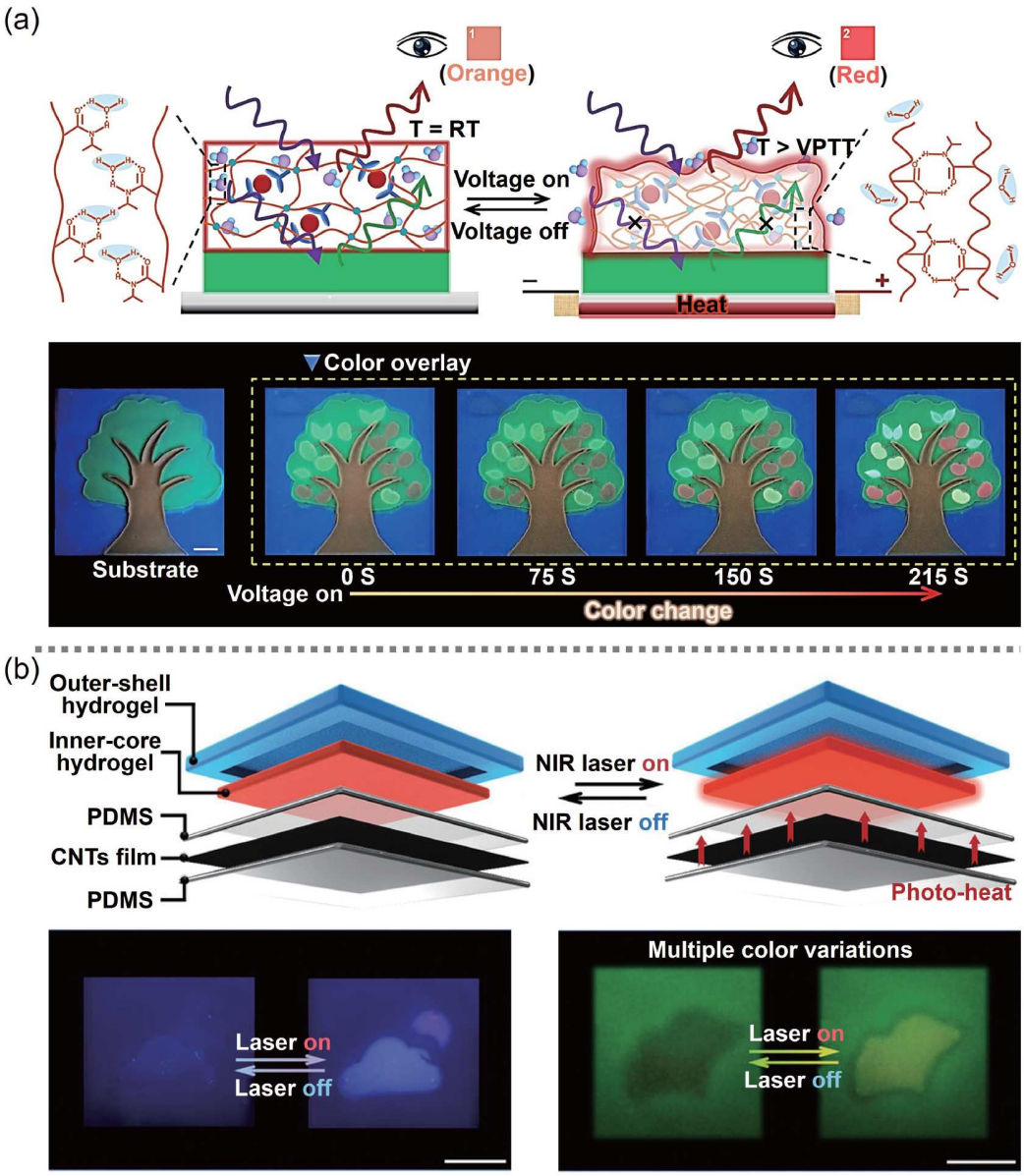

图 4 (网络版彩色)通过电热/光热效应调控镧系金属配位水凝胶发光颜色. (a) 基于电热效应的不对称多层荧光水凝胶系统示意图及实物图[21]. Copyright © 2021 American Chemical Society. (b) 基于光热效应的仿生垂直多层水凝胶显示系统示意图及实物图[22]. Copyright © 2023 Wiley-VCH

Figure 4 (Color online) Regulation of luminescence colors in lanthanide coordinated hydrogels via electrothermal effect and photothermal effect. (a) Schematic illustrations and corresponding photographs of an asymmetric multilayer fluorescence hydrogel system based on the electrothermal effect[21]. Copyright © 2021 American Chemical Society. (b) Schematic illustrations and corresponding photographs of a biomimetic vertical multilayer hydrogel display system based on the photothermal effect[22]. Copyright © 2023 Wiley-VCH

在紫外/可见光交替照射下发生的闭环/开环异构化, 以及其在闭环态与镧系离子之间的FRET过程.

除能量转移策略外, 还可通过在水凝胶体系中引入与镧系金属配合物吸收/发射光谱均不重叠的光响应单元如偶氮苯, 借助光响应单元对水凝胶网络结构或相态的影响, 实现镧系金属配位水凝胶的荧光调控. 例如, 李焕荣课题组[25]合成了一种光致相变的镧系杂化荧光水凝胶. 该水凝胶将DPA官能化的α-环糊精(α-CD)与胍基修饰的偶氮苯进行主客体组装, 进一步与Eu^{3+}/Tb^{3+}离子配位, 并借助静电相互作用与带负电的

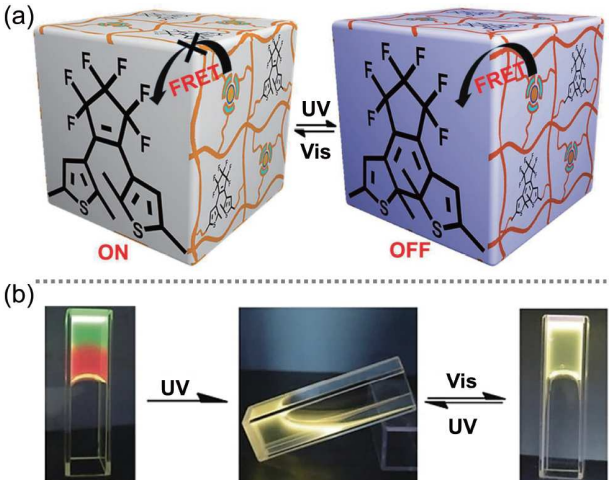

图 5 (网络版彩色)通过紫外光/可见光切换调控镧系金属配位水凝胶发光颜色. (a) 基于Ln^{3+}-DPA/二芳基乙烯FRET机制诱导PAM基水凝胶荧光颜色转变的示意图[23]. (b) 含偶氮苯的超分子水凝胶在光刺激下相态及整体荧光颜色变化的过程[25]. Copyright © 2018 Wiley-VCH

Figure 5 (Color online) Regulation of luminescence colors in lanthanide coordinated hydrogels under alternating UV and visible light irradiation. (a) Schematic illustration of the fluorescence color transition in PAM-based hydrogel induced by the Ln^{3+}-DPA/diarylethene FRET mechanism[23]. (b) Process of phase transition and overall fluorescence color change in azobenzene-containing supramolecular hydrogels upon light irradiation[25]. Copyright © 2018 Wiley-VCH

Laponite纳米片交联, 形成三维网络结构. 在紫外光(365 nm)照射下, 偶氮苯发生E→Z构型转变, 导致其从α-CD空腔中解离, 交联点破坏, 凝胶转变为溶胶; 而在可见光(450 nm)照射下, 偶氮苯E构型恢复, 主客体作用重建, 实现溶胶到凝胶的可逆转变. 基于此, 他们将分别含有Eu^{3+}和Tb^{3+}离子的红色和绿色荧光超分子水凝胶堆叠在一起, 在365 nm紫外光照射下, 两层凝胶之间的界面逐渐消失, 混合形成黄色荧光溶胶; 随后, 改用可见光照射, 体系重新恢复为凝胶状态. 通过这一过程, 该水凝胶体系成功实现了从红色/绿色到黄色的荧光颜色转变(图5(b)). 类似地, 刘育课题组[26]也利用偶氮苯的可逆顺反异构化制备了一种光致变色的超分子水凝胶. 他们合成了一种偶氮苯与DPA共价连接的分子, 其两端可分别通过DPA与Eu^{3+}离子的配位作用、偶氮苯与α-CD的主客体作用, 实现精准的超分子组装. 在可见光下, 因E构型偶氮苯被α-CD包结, 分子构象被限制, 有效抑制了非辐射能量损失, 进而高效敏化Eu^{3+}离子的特征红色发光; 在365 nm紫外光照射下, 异构化为Z构型的偶氮苯从α-CD空腔中脱离, 分子运动恢复, 导致Eu^{3+}离子荧光猝灭.

1.5 机械力响应型

近年来, 机械力被证实为调控镧系金属配位水凝胶发光性能的重要外源因素之一. 当镧系离子与配体间的配位键结合强度较弱时, 外加机械应力足以诱导该金属-配体配位键发生断裂, 从而表现为水凝胶荧光强度减弱或改变[6,27]. 例如, 本课题组[28]制备了一种基于动态Eu^{3+}-TPy配位与超声响应荧光团4′-(对甲苯基)-6,6″-双{4-[1,2,2-三(4-甲氧基苯基)乙烯基]苯基}-2,2′:6′,2″-三联吡啶(URF)的超分子水凝胶. 在超声作用下, 不稳定的Eu^{3+}-TPy配位键发生解离, 释放出的Eu^{3+}离子被URF捕获, 形成更稳定的Eu^{3+}-URF配合物. 这一机械力诱导的化学结构改变导致能量转移路径改变, 使得水凝胶荧光颜色从黄色荧光变为橙色荧光.

此外, 力响应荧光变色的镧系金属配位水凝胶也可通过构筑双层结构来实现. 在拉伸等机械作用下诱导水凝胶发生变形时, 通过调控顶层水凝胶的厚度和紫外光透过率, 进而改变下层水凝胶材料发出的荧光强度. 例如, 本课题组[29]通过界面复合法, 制备了一种双层荧光水凝胶. 其顶层为含蓝色荧光团4-(2-二甲基氨基乙氧基)-*N*-烯丙基-1,8-萘二甲酰亚胺(DAEAN)的SA/P(AM-*co*-DAEAN)水凝胶(SPAD), 底层为可发射红/绿荧光及其叠加色的Eu^{3+}/Tb^{3+}离子配位SA/P(AM-*co*-K6APA)水凝胶(SPAA). 在拉伸作用下, SPAD水凝胶对紫外光的透过率逐渐提高, 导致其自身蓝色荧光减弱, Eu/Tb-SPAA水凝胶荧光增强, 从而使材料整体表观荧光颜色发生由蓝向红、黄、绿的显著转变.

1.6 不同刺激响应型的比较

综上所述, 各类刺激响应型镧系金属配位多色荧光高分子水凝胶在触发条件、荧光变化及体系设计上各具特色. 现将主要特点对比总结于表1.

2 镧系金属配位多色荧光高分子水凝胶的应用

镧系金属配位多色荧光高分子水凝胶结合了镧系离子的优异发光特性与水凝胶的三维亲水网络的固有特点, 在智能显示与信息防伪系统[30~32]、可视化刺激响应型传感器[33~36]以及仿生智能驱动器[8~10,37]领域展现出显著的应用潜力. 例如在智能显示与信息防伪领域, 其可通过光致发光现象直接获得隐藏图案[38], 与手机APP等联用后可实现真实信息的解密[39]. 与静态信

表 1　各种刺激响应型镧系金属配位多色荧光高分子水凝胶的特点

Table 1　Features of stimuli-responsive lanthanide coordinated multicolor fluorescent polymeric hydrogels

响应类型	响应机制	特点
化学响应型	pH引起的配体质子化或去质子化或镧系离子配位基团的变化; 离子引起的竞争配位或重原子效应	灵敏度高, 选择性好, 适用于传感与检测; 但可逆性受限, 响应速度较慢
温度响应型	温度改变非辐射跃迁程度; 温度引起的配体状态和能量传递路径改变; 温敏聚合物相变诱导发光团聚集状态改变	可逆性、重复性能优异; 但难以精准控制
光热/电热响应型	将光/电能转化为热能, 间接引发温度响应	空间精确控制, 适用于远程操作与微区调控; 但需要外加能量转换材料, 可能产生局部过热
光响应型	光诱导光致异构单元顺反异构化或闭环/开环异构化等	响应速度快, 可局部精准控制, 非接触式触发; 但存在光疲劳、光漂白问题, 穿透深度有限
机械力响应型	应力诱导配位键解离; 物理变形调控双层结构的叠加色	实时力学反馈, 适用于柔性可拉伸材料体系; 但存在恢复延迟性, 循环稳定性需提升

息输出的经典材料相比, 具有动态颜色发射的镧系金属配位水凝胶材料将提供更高的安全级别和额外的信息存储量. 依赖于镧系金属配位水凝胶的多重刺激响应性, 多种刺激源如温度[40]、pH[41]等均可作为解密的密钥来触发动态信息显示. 本课题组[42]受豹变色龙启发, 通过扩散诱导界面聚合法构建核壳型超分子水凝胶体系. 该体系以Eu-K6APA作为红色荧光核心, 依次生长含萘酰亚胺的温度响应型蓝色壳层和含芘四羧酸的pH响应型绿色壳层, 形成了具有“三重加密”(温度、pH、紫外波长)保护的多模式加密平台. 在不同外界刺激下, 同一载体可以呈现不同隐藏信息的效果. 如图6(a)所示, 在365 nm、50°C条件下萘酰亚胺壳层发射蓝光, 显现信息“ICE”; 而在NH_3刺激下, 芘四羧酸发生去质子化, 触发绿色“R”字母显现, 整体信息由“ICE”转变为“RICE”, 实现了信息内容的动态升级与多重防伪. 余旭东、冯国良课题组[43]则自主研发了一种双轴超拉伸镧系配位多色荧光水凝胶, 创新性地引入力作为动态解密密钥, 实现了信息在拉伸状态下的实时、可控解密.

近年来, 由镧系金属配位水凝胶构建的三维/四维(3D/4D)加密平台受到广泛关注和研究, 通过其多维度的空间编码, 构建了一个信息容量更大、防伪层级更高、互动性更强的安全体系. 本课题组[44]设计合成了一种基于取代萘酰亚胺的AIE单体, 将其与AA、AM共聚并引入琼脂网络, 构建了Eu^{3+}离子配位的双网络水凝胶(Eu-PAAD). 该Eu-PAAD水凝胶在25~60°C宽温度范围内因氢键解离逐步改变透光率, 表现出多态荧光切换行为. 结合其自修复与形状记忆性能, 可将负载信息的纸张在两片水凝胶间密封后, 编程为3D蝴蝶或四面体加密平台, 实现40、70°C及乙二胺四乙酸(EDTA)触发下的信息分步解密, 并支持向多接收者定向传递差异化信息(图6(b)). 值得注意的是, 若将时间作为第四维度来记录3D几何形状的动态演化, 便可构建一个4D加密平台. 例如, 赵骞课题组[45]开发了一种热响应性P(PNIPAM-*co*-Tpy)水凝胶. 该水凝胶通过热引发或光引发聚合调控其内部聚合物链的取向状态, 同时在厚度方向引入Fe^{3+}离子梯度, 由此产生热致消胀应力与链弹性应力竞争, 实现了正向/反向可编程的4D形变. 此外, 利用离子打印将Eu^{3+}/Tb^{3+}离子荧光图案与形变编码结合, 仅在预设温度触发并呈现特定三维几何后, 光学信息才被读取, 这一策略显著增加了试错难度, 提高了防伪等级.

此外, 构建互不干扰双光学模式也是提高镧系金属配位荧光高分子水凝胶材料信息安全性的有效途径. 例如, 本课题组[46]构建了一种具有结构色与荧光色双模式的水凝胶. 该水凝胶以聚十二烷基甘油衣康酸酯形成的刚性层状结构为限制结构域, 使AM与DMA在其中聚合形成具有结构色的凝胶网络; 同时引入荧光配体6APA作为络合位点, 与Eu^{3+}/Tb^{3+}离子配位实现多色荧光. 在本体系中, 结构色可通过交联密度、含水量及观察角度调控, 荧光色则通过镧系离子比例进行调节. 两种光学模式互不干扰, 可在不同通道下分别显示信息, 通过叠加获得最终隐藏信息, 从而实现程序化解密与多级防伪(图6(c)).

除了信息防伪加密应用, 镧系金属配位多色荧光高分子水凝胶还可用于构建原位可视化传感器, 实现对环境因子如温度[47]、化学目标物[48~51]和应力[52]等快速检测. 刘丰祎、张旭锋课题组[53]通过冻融法, 在PVA与2,3-吡啶二羧酸修饰的CS所构建的互穿聚合物

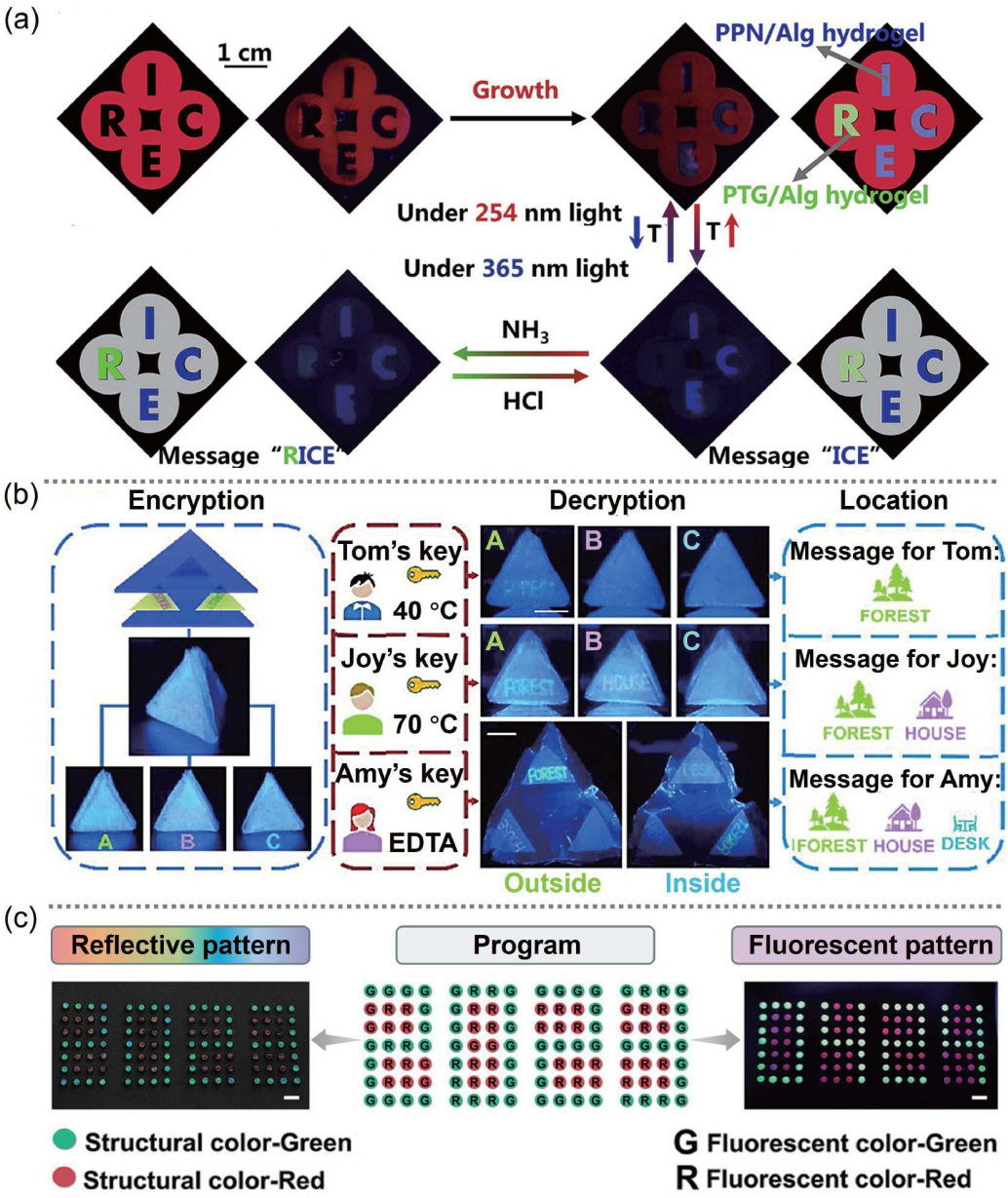

图 6 (网络版彩色)镧系金属配位水凝胶应用于信息加密领域. (a) 基于温度、pH、紫外波长三重刺激响应的水凝胶防伪系统[42]. (b) 用于向不同用户按需传输信息的3D加密平台[44]. (c) 双光学模式的水凝胶显示出不同的结构颜色信息和荧光颜色信息[46]. Copyright © 2024 Wiley-VCH

Figure 6 (Color online) Applications of lanthanide coordinated hydrogels in information encryption. (a) Triple stimuli-responsive hydrogel anti-counterfeiting system based on temperature, pH, and UV wavelength[42]. (b) 3D encryption platform for on-demand information transmission to different users[44]. (c) Dual-mode hydrogel with distinct structural color information and fluorescent color information[46]. Copyright © 2024 Wiley-VCH

网络中, 协同引入氢键与共价键形成物理及化学交联, 并进一步借助2,3-吡啶二羧酸单元与Tb^{3+}离子之间的配位作用, 成功制备出一种新型镧系发光水凝胶. 该水凝胶对多种硝基芳香化合物包括硝基苯、4-硝基甲苯及4-硝基苯酚表现出高度灵敏的荧光传感性能, 其检测限可达ppm级(0.05~0.29 mg/L). 检测时水凝胶绿色荧光猝灭机制主要源于分析物硝基芳烃对激发光的竞争性吸收以及强吸电子基团-NO_2与PC间的电子转移过程. 此外, 刘伟课题组[54]在PVA与聚(丙烯酰胺-*co*-2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸)的互穿聚合物网络中引入铕/铽-甘氨酸配位, 构建了一种荧光水凝胶柔性传感器. 该传感器的应力检测机制依赖于水凝胶在拉伸过程中产生

的电阻变化, 其应变灵敏度系数高达5.3, 响应时间仅为100 ms. 进一步地, 在水凝胶表面引入黑色导电层, 通过拉伸过程中导电层形成的微裂纹结构, 调控紫外光透过率, 从而引发水凝胶荧光强度变化, 实现对运动行为的电阻/荧光双重信号检测. Ali Miserez课题组[55]设计了一种双层机械变色水凝胶, 可用于检测单轴应变、膨胀压力或接触力. 该水凝胶顶层为掺有蓝色荧光碳点的PAM层, 底层则为含有铕/铽配合物的PAM-PAA层, 当其受力时, 顶层因泊松效应厚度减小、透光率上升, 促使底层镧系配合物发光增强, 从而实现水凝胶传感器从蓝色到青色再到绿以及蓝色到紫色再到红色的荧光颜色转变(图7(a)).

此外, 镧系金属配位多色荧光高分子水凝胶具有类生物组织模量、软湿态特性, 也已成为仿生驱动器领域的研究焦点. 通过双层结构、梯度结构、图案化结构和取向结构等非均匀结构构筑方式, 镧系金属配位水凝胶可有效模拟自然界中生物体的行为, 例如变色龙、章鱼的变色行为, 花朵绽放等. 周南嘉课题组[56]通过3D打印技术构筑了一种仿生花朵形水凝胶驱动器. 该驱动器具有双层结构: 上层是几乎不溶胀的PHEMA水凝胶, 下层是Eu^{3+}离子配位的聚乙烯亚胺-*co*-聚丙烯酸/聚乙二醇二丙烯酸酯超分子水凝胶. 如图7(b)所示, 在湿度降低过程中, 该驱动器因双层溶胀差异减小产生开花行为, 同时水分子减少使铕-配体动态配位键重新形成, 进而导致荧光发射由蓝色向红色转变. 类似地, 本课题组[57]基于还原氧化石墨烯(rGO)掺杂的PNIPAM和聚烷基甲基丙烯酸十二酯互穿网络结构, 制备了一种各向异性有机水凝胶驱动器. 该驱动器同样设计为花朵构型, 并引入AIE单体*N*-[4-(1,2,2-三苯基乙烯基)苯基]丙烯酰胺(ATPE)以及可与Eu^{3+}离子配位的荧光配体6APA. 在808 nm近红外光照射下, rGO利用其光热效应诱导PNIPAM网络收缩, 驱动花瓣在76 s内实现快速闭合. 同时, 升温过程促使ATPE聚集增强蓝色发光, 而6APA与Eu^{3+}离子的配位作用增强导致红色发射增强, 二者协同实现了荧光颜色从蓝色到紫红色的转变. 此外, 张海波课题组[58]利用酸碱调控铕/铽配位多色荧光纤维素水凝胶, 实现了仿生水凝胶花在开合过程中同步变色与水凝胶章鱼在伪装时形色协同转变的行为.

除上述领域外, 镧系金属配位水凝胶所展现出的智能响应性与功能可设计性也正推动其应用向生物医学与智能织物等前沿领域拓展. 吕昂课题组[59]使用预配位的Eu-EDTA配合物与羧甲基纤维素(CMC)交联, 制备了一种兼具自愈合性与可注射性的水凝胶敷料. 该敷料中Eu^{3+}离子的存在可以促进人脐静脉内皮细胞迁移和血管生成, 加速胶原蛋白沉积和组织再生, 从而促进糖尿病创面的愈合. 同时, 水凝胶的荧光强度在pH 4.5~7.5范围内呈线性变化, 可通过智能手机采集荧光信号并转换为pH, 实现对伤口状态的实时、可视化监测. 类似地, 朱钰方课题组[60]制备了一种封装有$CePO_4$:Tb纳米材料和含锰生物活性玻璃(MnBG)的甲基丙烯酰化明胶水凝胶敷料(CPT-MnBG-Gel), 基于$CePO_4$:Tb对H_2O_2存在依赖性荧光猝灭效应, 可通过智能手机成像实时、可视化地监测糖尿病伤口微环境中的H_2O_2变化(监测范围: 10.35~200 μmol L^{-1}), 从而为伤口状态评估与精准管理提供依据(图7(c)). Sarute Ummartyotin课题组[17]通过将Eu^{3+}/Tb^{3+}离子配位的荧光水凝胶固载在尼龙织物上, 赋予衣物环境响应性, 可根据激发波长、pH及温度切换RGB颜色. 同时, 水凝胶网络中的温敏性聚合物PNIPAM使得织物具备低温"闭孔"保温、高温"开孔"透气的动态孔径调控功能; 动态配位键的引入进一步赋予材料优异的自修复特性. 这些独特性能使这类智能纺织品有望成为一种新的高风险环境工作服或时尚表演服装.

3 总结与展望

镧系金属配位构筑的多色荧光高分子水凝胶是一类兼具镧系离子独特光学特性与水凝胶三维网络结构优势的智能材料. 本篇综述重点总结了此类材料基于镧系离子动态可逆配位键而发展出的多样化刺激响应变色行为, 包括化学刺激(如pH、特定离子)、热刺激、电热与光热刺激、光响应以及机械力响应等. 这些丰富的响应模式为其功能化应用奠定了坚实基础. 目前, 镧系金属配位水凝胶已在智能显示与信息防伪系统、可视化刺激响应型传感器、仿生智能驱动器、生物医学以及智能织物等领域展现出巨大的应用潜力.

尽管镧系金属配位水凝胶的研究取得了显著进展, 但其在迈向实际应用的道路上仍面临诸多挑战, 未来的研究可重点关注以下几个方面.

(1) 发射光谱的拓宽. 现主要用于发光的镧系金属离子是Eu^{3+}离子和Tb^{3+}离子, 它们仅限于从红色到绿色的狭窄光谱范围. 未来可通过开发Sm^{3+}(橙红光)、Dy^{3+}(黄光或蓝光)、Tm^{3+}(蓝光)等其他镧系离子的配位体系, 或共掺杂Yb^{3+}、Nd^{3+}等近红外发光离子, 构建覆盖

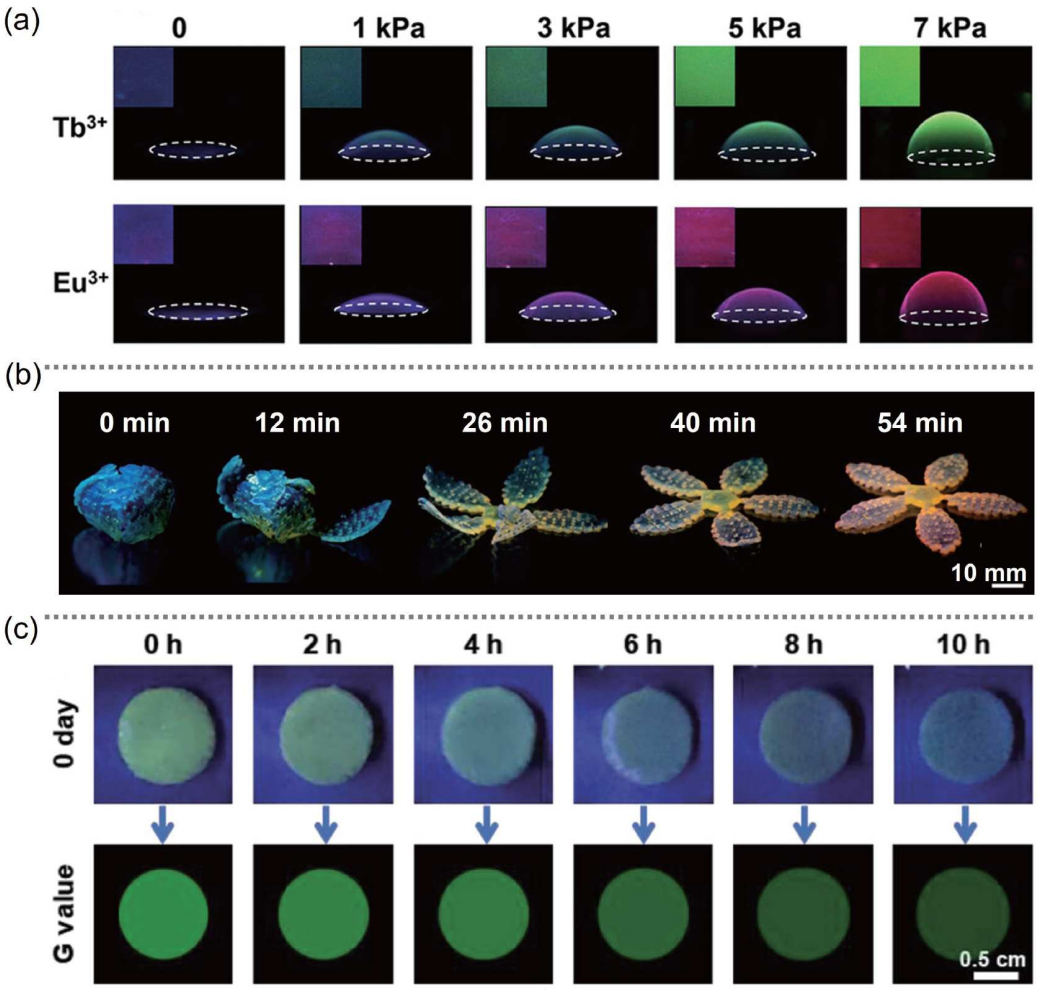

图 7 (网络版彩色)镧系金属配位水凝胶在传感器、仿生驱动器、生物医学等领域的应用. (a) Eu^{3+}/Tb^{3+}离子配位的双层水凝胶在不同膨胀应力下的荧光颜色变化[55]. Copyright © 2019 Wiley-VCH. (b) 仿生花朵形水凝胶驱动器在湿度刺激下产生的开花和变色行为[56]. Copyright © 2020 American Chemical Society. (c) CPT-MnBG-Gel水凝胶在糖尿病创面上的绿色荧光变化照片和相应的G通道图像[60]. Copyright © 2023 Wiley-VCH

Figure 7 (Color online) Applications of lanthanide coordinated hydrogels in fields such as sensors, biomimetic actuators, and biomedicine. (a) Fluorescence color changes in Eu^{3+}/Tb^{3+} ions coordinated double-layer hydrogels under different bulging pressures[55]. Copyright © 2019 Wiley-VCH. (b) Blooming and color-changing behaviors of the biomimetic flower-shaped hydrogel actuator under humidity stimulation[56]. Copyright © 2020 American Chemical Society. (c) Photographs of green fluorescence changes in CPT-MnBG-Gel hydrogel on diabetic wounds and the corresponding G-channel images[60]. Copyright © 2023 Wiley-VCH

全可见光乃至近红外区的镧系金属配位水凝胶材料, 以满足高级信息加密与深层生物成像的需求.

(2) 材料性能的优化与功能拓展. 当前, 多数镧系金属配位水凝胶的发光量子产率仍未达到理想水平, 且在机械强度、环境稳定性、响应速率及循环寿命等方面存在明显不足. 为全面提升其综合性能, 未来研究需围绕新型有机配体设计和水凝胶网络结构优化两大主线展开深入探索. 在配体设计上, 应发展具有高配位稳定性、强天线效应与刺激响应特性的新型有机配体, 例如基于大环或笼状结构的主体分子(如冠醚、环糊精、杯芳烃衍生物)、具有生物相容性的多肽/蛋白质, 以及含有螺吡喃等光敏单元的智能响应型配体. 在水凝胶网络结构优化方面, 可采用定向冷冻技术构建取向性孔道、引入两亲性组分构筑微相分离结构, 以及构筑拉伸诱导增强的水凝胶网络来增强其力学性能. 在此基础上, 还需进一步拓展材料的多功能性, 例如自修复、形状记忆、导电及磁性等特性. 在自修复性能方面, 可通过在材料体系中构建多重动态共价与非共

价相互作用来实现，例如引入可逆亚胺键、配位键、氢键等. 在形状记忆功能方面, 可通过引入明胶、琼脂糖等温敏性组分, 实现热驱动的形状记忆行为. 在电磁功能方面，可分别通过引入石墨烯、MXene、离子液体、聚电解质等电子或离子导电材料，以及Fe_3O_4等磁性纳米颗粒来实现.

(3) 多重响应集成与智能化. 单一刺激响应难以满足复杂应用场景的需求，故镧系金属配位水凝胶未来应致力于开发电、光、热、力等多重刺激响应的集成系统, 并探索其自适应行为, 推动材料从“被动响应”到“主动决策”的智能化跃迁.

总之，镧系金属配位水凝胶作为一种极具特色的智能响应材料，其多彩的变色行为与多样的响应模式构成了一个充满活力的研究领域. 未来的持续发展需依靠多学科的协同努力，例如深化与生物医学的合作以满足生物成像与动态监测的更高需求，结合机械工程技术以构筑能够实现精密操作的软硬结合智能抓手, 并借助大数据与计算机算法实现材料性能的精准预测与高效设计. 这些努力将共同推动解决该材料在实际应用中的关键科学技术问题，有望推动该类材料在信息、健康等诸多领域实现从实验室概念到实际应用的跨越, 成为未来智能材料系统的重要组成部分.

参考文献

1 Wei S, Li Z, Lu W, et al. Multicolor fluorescent polymeric hydrogels. Angew Chem Int Ed, 2021, 60: 8608–8624
2 Ahmed F, Muzammal Hussain M, Ullah Khan W, et al. Exploring recent advancements and future prospects on coordination self-assembly of the regulated lanthanide-doped luminescent supramolecular hydrogels. Coord Chem Rev, 2024, 499: 215486
3 Sun Y, Wu J Y, Wu Y, et al. Research progress of smart polymer gel information storage materials for anti-counterfeiting (in Chinese). Polym Bull, 2025, 38: 1807–1825 [孙雨, 吴伽仪, 吴越, 等. 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: 1807–1825]
4 Wang J, Sun S, Wu B, et al. Processable and luminescent supramolecular hydrogels from complex coacervation of polycations with lanthanide coordination polyanions. Macromolecules, 2019, 52: 8643–8650
5 Li W, Zhang H, Lu W, et al. Ultra-stretchable multicolor fluorescent hydrogels based on polymer networks involving both strong and weak crosslinks. Adv Opt Mater, 2023, 11: 2202738
6 Weng G, Thanneeru S, He J. Dynamic coordination of Eu–iminodiacetate to control fluorochromic response of polymer hydrogels to multistimuli. Adv Mater, 2018, 30: 1706526
7 Li B, Song Z, Zhu K, et al. Multistimuli-responsive lanthanide-containing smart luminescent hydrogel actuator. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13: 20633–20640
8 Wang R, Zhang Y, Lu W, et al. Bio-inspired structure-editing fluorescent hydrogel actuators for environment-interactive information encryption. Angew Chem Int Ed, 2023, 62: e202300417
9 Wei S, Lu W, Le X, et al. Bioinspired synergistic fluorescence-color-switchable polymeric hydrogel actuators. Angew Chem Int Ed, 2019, 58: 16243–16251
10 Wang R, Lu W, Zhang Y, et al. Lanthanide coordinated multicolor fluorescent polymeric hydrogels for bio-inspired shape/color switchable actuation through local diffusion of Tb^{3+}/Eu^{3+} ions. Chin Chem Lett, 2023, 34: 108086
11 Zhou X, Wang L, Wei Z, et al. An adaptable tough elastomer with moisture-triggered switchable mechanical and fluorescent properties. Adv Funct Mater, 2019, 29: 1903543
12 Meng K, Yao C, Ma Q, et al. A reversibly responsive fluorochromic hydrogel based on lanthanide–mannose complex. Adv Sci, 2019, 6: 1802112
13 Wang Z C, Li X Z, Liu J H, et al. Coordination-assembly of lanthanide supramolecular hydrogels with luminescent multi-stimulus response. Inorg Chem, 2021, 60: 18192–18198
14 Ma Q, Zhang M, Yao C, et al. Supramolecular hydrogel with luminescence tunablility and responsiveness based on co-doped lanthanide and deoxyguanosine complex. Chem Eng J, 2020, 394: 124894
15 Xu X, Wang J, 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: 2103321
16 Ma Q, Zhang M, Xu X, et al. Multiresponsive supramolecular luminescent hydrogels based on a nucleoside/lanthanide complex. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11: 47404–47412
17 Muchlis A M G, Yang C, Tsai Y T, et al. Multiresponsive self-healing lanthanide fluorescent hydrogel for smart textiles. ACS Appl Mater Interfaces, 2023, 15: 46085–46097
18 Zuo X, Wang S, Zhou Y, et al. Fluorescent hydrogel actuators with simultaneous morphing- and color/brightness-changes enabled by light-activated 3D printing. Chem Eng J, 2022, 447: 137492

19 Wang Y, Chen J, Shang Y, et al. A stimuli responsive lanthanide-based hydrogel possessing tunable luminescence by efficient energy transfer pathways. J Rare Earths, 2022, 40: 696–701

20 Liu H, Wei S, Qiu H, et al. Supramolecular hydrogel with orthogonally responsive R/G/B fluorophores enables multi-color switchable biomimetic soft skins. Adv Funct Mater, 2022, 32: 2108830

21 Wei S, Qiu H, Shi H, et al. Promotion of color-changing luminescent hydrogels from thermo to electrical responsiveness toward biomimetic skin applications. ACS Nano, 2021, 15: 10415–10427

22 Wei S, Lu W, Shi H, et al. Light-writing and projecting multicolor fluorescent hydrogels for on-demand information display. Adv Mater, 2023, 35: 2300615

23 Li Z, Chen H, Li B, et al. Photoresponsive luminescent polymeric hydrogels for reversible information encryption and decryption. Adv Sci, 2019, 6: 1901529

24 Zhou W L, Dai X Y, Lin W, et al. A pillar[5]arene noncovalent assembly boosts a full-color lanthanide supramolecular light switch. Chem Sci, 2023, 14: 6457–6466

25 Li Z, Wang G, Wang Y, et al. Reversible phase transition of robust luminescent hybrid hydrogels. Angew Chem Int Ed, 2018, 57: 2194–2198

26 Yu H, Wang H, Shen F, et al. Cyclodextrin-confined supramolecular lanthanide photoswitch. Small, 2022, 18: 2201737

27 Yuan Y, Zhang H, Qu J. Pyridine-dicarbohydrazone-based polyacrylate hydrogels with strong mechanical property, tunable/force-induced fluorescence, and thermal/pH stimuli responsiveness. ACS Appl Polym Mater, 2021, 3: 4512–4522

28 Yin G, Huang J, Liu D, et al. Mechanochemical transformation of fluorescent hydrogel based on dynamic lanthanide-terpyridine coordination. Chin Chem Lett, 2023, 34: 107290

29 Shi H H, Wu S S, Wang R J, et al. Double-layer hydrogels with tunable mechanofluorochromic response for smart display. Chin J Polym Sci, 2022, 41: 547–555

30 Wu B, Si M, Hua L, et al. Cephalopod-inspired chemical-gated hydrogel actuation systems for information 3D-encoding display. Adv Mater, 2024, 36: 2401659

31 Yu X, Ryadun A A, Pavlov D I, et al. Ln-MOF-based hydrogel films with tunable luminescence and afterglow behavior for visual detection of ofloxacin and anti-counterfeiting applications. Adv Mater, 2024, 36: 2311939

32 Wen B, Li W, Chen T, et al. Research progress of fluorescent hydrogels in information anti-counterfeiting (in Chinese). Packag Eng, 2023, 44: 132–142 [文博, 李蔚, 陈挺, 等. 荧光水凝胶在信息防伪中的研究进展. 包装工程, 2023, 44: 132–142]

33 Bodman S E, Breen C, Hambleton A R, et al. A dual encapsulation strategy to generate anion-responsive luminescent lanthanide hydrogels. Chem Commun, 2024, 60: 284–287

34 Liang H, Zhao W, Wang X, et al. Tough, self-healing, and UV light-switchable luminescent hydrogels with reversible stimuli-responsive properties for Cu^{2+}. ACS Appl Polym Mater, 2023, 5: 2088–2096

35 Chen L, Cui Y, Ruan J, et al. Tough, Eu^{3+}-induced luminescent hydrogel as flexible chemosensor for real-time quantitative detection of Zn^{2+} ion. Macromol Rapid Commun, 2023, 44: 2300170

36 Luo J, Deng C Y, Feng Q Q, et al. A novel terbium ion fluorescent hydrogel sensor for ciprofloxacin detection (in Chinese). Chin J Anal Lab, 2025, 44: 1306–1312 [罗捷, 邓琛旖, 冯倩倩, 等. 新型铽离子荧光水凝胶传感器用于检测环丙沙星. 分析试验室, 2025, 44: 1306–1312]

37 Wang Y C, Liu Y L, Han Y N, et al. Progress in research of dual function hydrogel with simultaneous shape-color switching (in Chinese). Polym Mater Sci Eng, 2025, 41: 152–161 [王艺澄, 刘余霖, 韩雨娜, 等. 可同时切换形状-颜色的双功能水凝胶研究进展. 高分子材料科学与工程, 2025, 41: 152–161]

38 Zhuo C, Zhao S, Huang X, et al. Environment-friendly luminescent inks and films based on lanthanides toward advanced anti-counterfeiting. J Mol Liquids, 2023, 376: 121442

39 Xu Y, Zhan X, Du J, et al. Fluorescent hydrogel with high toughness response based on lanthanide metals: material adhesion, multicolor modulation, information encryption. Chem Eng J, 2024, 489: 151303

40 Liu X, Li B, Wang W, et al. Multistimuli-responsive hydrogels with both anisotropic mechanical performance and anisotropic luminescent behavior. Chem Eng J, 2022, 449: 137718

41 Feng X, Tian Y, Gu G, et al. High-strength PVA/cellulosic hydrogels with acid/base and thermo dual-responsive fluorescence. Chem Eng J, 2024, 500: 156763

42 Lu W, Si M, Liu H, et al. A panther chameleon skin-inspired core@shell supramolecular hydrogel with spatially organized multi-luminogens enables programmable color change. Cell Rep Phys Sci, 2021, 2: 100417

43 Liu M, Hao Z, Li Y, et al. Biaxially stretchable rare earth–polymer multicolor fluorescent hydrogel for human motion monitoring and dynamic information encryption. Small, 2025, 21: e09323

44 Qiu H, Wei S, Liu H, et al. Programming multistate aggregation-induced emissive polymeric hydrogel into 3D structures for on-demand information decryption and transmission. Adv Intelligent Syst, 2021, 3: 2000239

45 Wen X, Zhang K, Wu B, et al. Multi-mode geometrically gated encryption with 4D morphing hydrogel. Nat Commun, 2025, 16: 2830
46 Sun Y, Le X, Shang H, et al. Dual-mode hydrogels with structural and fluorescent colors toward multistage secure information encryption. Adv Mater, 2024, 36: 2401589
47 Ma Q, Kong D, Min X, et al. Supramolecular luminescent hydrogel based on glycine/terbium complex and fluorescent dyes for visual temperature monitoring. Adv Opt Mater, 2025, 13: 2402077
48 Chen X, Xu J, Li Y, et al. A novel intelligently integrated MOF-based ratio fluorescence sensor for ultra-sensitive monitoring of TC in water and food samples. Food Chem, 2023, 405: 134899
49 Jie M, Lan S, Zhu B, et al. Europium functionalized porphyrin-based metal-organic framework heterostructure and hydrogel for visual ratiometric fluorescence sensing of sulfonamides in foods. Food Chem, 2024, 458: 140304
50 Bai L, Li Z, Liu Q, et al. Enoxacin-embedded EuMOF-based ratio fluorescent sensing platform integrated with paper-based sensor and skin-attachable hydrogel for glyphosate detection in foods. J Hazard Mater, 2025, 489: 137658
51 Liu A, Chen Y, Chen Z, et al. Pyrazinoquinazoline-based Eu-MOF ratiometric fluorescence sensing: real-time monitoring of meat spoilage enabled by dynamic regulation of LMCT/LLCT triggered by biogenic amines. Adv Mater, 2025, 37: e10964
52 Ren Y, Feng J. Skin-inspired multifunctional luminescent hydrogel containing layered rare-earth hydroxide with 3D printability for human motion sensing. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12: 6797–6805
53 Xie S, Li F, Liu F, et al. Tough lanthanide luminescent hydrogel for nitroaromatics detection. J Rare Earths, 2024, 42: 293–302
54 Wang F, Yao K, Chen C, et al. Lanthanide-coordinated multifunctional hydrogel for detecting human motion and encrypting information. Adv Funct Mater, 2025, 35: 2418373
55 Zhu Q, Van Vliet K, Holten-Andersen N, et al. A double-layer mechanochromic hydrogel with multidirectional force sensing and encryption capability. Adv Funct Mater, 2019, 29: 1808191
56 Yao Y, Yin C, Hong S, et al. Lanthanide-ion-coordinated supramolecular hydrogel inks for 3D printed full-color luminescence and opacity-tuning soft actuators. Chem Mater, 2020, 32: 8868–8876
57 Shang H, Le X, Si M, et al. Biomimetic organohydrogel actuator with high response speed and synergistic fluorescent variation. Chem Eng J, 2022, 429: 132290
58 Feng X, Wang C, Shang S, et al. Multicolor fluorescent cellulose hydrogels actuators: lanthanide-ligand metal coordination, synergetic color-changing and shape-morphing, and antibacterial activity. Chem Eng J, 2022, 450: 138356
59 Xie H, Wang Z, Wang R, et al. Self-healing, injectable hydrogel dressing for monitoring and therapy of diabetic wound. Adv Funct Mater, 2024, 34: 2401209
60 Huang J, Zheng Y, Niu H, et al. A multifunctional hydrogel for simultaneous visible H_2O_2 monitoring and accelerating diabetic wound healing. Adv Healthcare Mater, 2023, 13: 2302328

Summary for “镧系金属配位多色荧光高分子水凝胶的研究进展”

Research progress on lanthanide coordinated multicolor fluorescent polymeric hydrogels

Zhenyi Jiang[1,2], Yuxin Chen[1], Shuxin Wei[1,2*], Wei Lu[1,2*] & Tao Chen[1,2*]

[1] *State Key Laboratory of Advanced Marine Materials, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China*
[2] *School of Chemical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*
* Corresponding authors, E-mail: weishuxin@nimte.ac.cn; luwei@nimte.ac.cn; tao.chen@nimte.ac.cn

Lanthanide-coordinated multicolor fluorescent polymeric hydrogels are a type of smart material that combines the unique optical properties of lanthanide ions with the advantages of a three-dimensional hydrogel network structure. In recent years, a significant number of typical luminescent lanthanide ions have been developed, including Eu^{3+} and Tb^{3+} ions. These ions possess the capability of emitting red and green fluorescence through the antenna effect with the ligand, respectively. By adjusting the molar ratio of Eu^{3+}/Tb^{3+} ions in the hydrogel, the emission color of the hydrogel can be effectively adjusted to be any mixture of red and green colors.

Due to the dynamic reversibility of coordination bonds and the tunability of the hydrogel network structure, lanthanide coordinated hydrogels exhibit tunable luminescent colors and deformational behaviors in response to external stimuli. Chemical and temperature stimuli are the most common methods for achieving multicolor luminescence in these hydrogels. Upon the introduction of chemical stimuli such as acids, bases, or metal ions, the initial coordination interactions between lanthanide ions and organic ligands within the hydrogel can be readily disrupted, thereby altering the luminescence color of the hydrogel. Similarly, temperature variations influence the random thermal diffusion of lanthanide ions as well as the state of the ligands, thus also affecting the lanthanide ion-ligand coordination interaction. Furthermore, the thermoresponsive fluorescence behavior of lanthanide-coordinated hydrogels can be enhanced by incorporating additional thermosensitive polymer chains copolymerized with other chromophores into the hydrogel system. Meanwhile, photothermal/electrothermal effects, light, and mechanical force are emerging as novel stimulus sources that offer more convenient, precise, and residue-free strategies for inducing fluorescent color changes in lanthanide-coordinated hydrogels. The outstanding stimulus responsiveness of these hydrogels also demonstrates their significant potential applications in fields such as information encoding or encryption, visual stimulus-responsive sensors, biomimetic actuators, biomedicine, and smart textiles. Especially in the field of information anti-counterfeiting, lanthanide coordinated hydrogels can achieve higher security levels and additional information storage capacity by employing multi-stimulus responsiveness, constructing 3D/4D encryption platforms, and establishing dual optical channels featuring structural color and fluorescence.

Although considerable advancements have been made in the research on lanthanide-coordinated hydrogels, the practical application of these materials still faces numerous challenges. These challenges include broadening emission spectra, optimizing material properties, and expanding functionalities such as self-healing, shape memory, and conductivity. Additionally, integrating multi-response capabilities and advancing intelligent systems requires further development. Therefore, future research should focus on developing novel organic ligands and optimizing the hydrogel network structure design. Moreover, future sustainable development will rely on collaborative efforts across multiple disciplines, including deepening cooperation with biomedical fields to meet higher demands in biological imaging and dynamic monitoring, integrating mechanical engineering technologies to construct smart grippers combining rigid and flexible elements for precise manipulation, and leveraging big data and computer algorithms to achieve precise prediction and efficient design of material properties. Thereby, these materials are poised to become a vital component of future intelligent material systems.

In general, this review presents the recent progress of lanthanide-coordinated multicolor fluorescent polymeric hydrogels. We systematically classify these hydrogels based on different stimulus-response mechanisms and analyze their individual luminescence regulation mechanisms. Additionally, we discuss recent advancements in the applications of these hydrogels in various fields. Lastly, we summarize the many challenges that these hydrogels face on their path to practical application and highlight that the coordinated optimization of optical, mechanical, and responsive properties remains the central bottleneck. Interdisciplinary convergence is thus pivotal to surmount these limitations and unlock their transformative potential in advanced domains such as bioimaging, adaptive soft robotics, and predictive smart materials.

lanthanide metal ions, multicolor fluorescent polymeric hydrogels, stimuli-responsiveness, information anti-counterfeiting, sensors, biomimetic actuators

doi: 10.1360/CSB-2025-5772