

# 高灵敏比色检测 $\text{Cu}^{2+}$ 的反蛋白石结构 光子晶体水凝胶膜

刘士荣, 秦立彦, 张晓栋, 陈明清

(江南大学化学与材料工程学院, 合成与生物胶体教育部重点实验室, 无锡 214122)

**摘要** 以丙烯酸胺(AM)和 *N*-乙烯基咪唑(NVI)为双功能单体, 借助“三明治”结构有效控制前驱液的填充, 制备了可特异性识别  $\text{Cu}^{2+}$  的反蛋白石结构光子晶体水凝胶膜(PCHs). 该 PCHs 具有相互贯通的三维有序大孔结构, 可在  $\text{Cu}^{2+}$  缓冲溶液中快速响应, 产生特征的布拉格(Bragg)衍射峰. 随着  $\text{Cu}^{2+}$  浓度的增大( $0 \sim 10^{-4}$  mol/L), PCHs 的 Bragg 衍射峰位移 66 nm, 并伴随着明显的颜色变化(由棕红色逐渐变为黄绿色). 此外, PCHs 在混合金属盐溶液中仍能实现对  $\text{Cu}^{2+}$  的特异性识别. PCHs 对  $\text{Cu}^{2+}$  的特异识别性、快速响应及自表达的特点为  $\text{Cu}^{2+}$  现场快速检测提供了可能.

**关键词** “三明治”结构; 反蛋白石; 光子晶体; 水凝胶;  $\text{Cu}^{2+}$  检测

中图分类号 O648.1

文献标志码 A

光子晶体水凝胶(PCHs)是一类可对外界环境变化(温度、pH、湿度、离子强度、离子及分子等)产生响应而发生可逆溶胀-收缩, 进而导致光子带隙位置发生变化的材料<sup>[1-5]</sup>. 光子带隙的存在造成特定波段的电磁波在光子晶体中发生布拉格(Bragg)衍射, 从而产生特征的 Bragg 衍射峰<sup>[6,7]</sup>. 当光子晶体 Bragg 衍射峰波长处于可见光(400~800 nm)范围时, 可观察到光子晶体鲜艳的结构颜色<sup>[8]</sup>. 因此, 光子晶体水凝胶对外界刺激响应而产生的光子带隙位置变化可转化为肉眼可见的颜色变化, 进而实现对外界刺激的半定量比色检测<sup>[9-11]</sup>. 作为一种新型的检测手段, 光子晶体水凝胶的比色检测因其快速、灵敏且方便的特点有效弥补了传统检测手段繁琐费时的不足. 与对物理刺激(温度、pH及湿度等)的检测相比, 光子晶体水凝胶对重金属离子、生物分子等化学刺激的比色检测显得更为重要. 目前, 已有文献报道了比色检测氨基酸<sup>[12-14]</sup>、胆固醇<sup>[15]</sup>等生物分子以及  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  等重金属离子<sup>[16-18]</sup> 的光子晶体水凝胶, 为生物分子和重金属离子的快速现场检测提供了理论指导.

对于重金属离子响应光子晶体水凝胶, 离子-离子间的相互作用及金属螯合作用是光子晶体水凝胶溶胀-收缩的主要驱动力<sup>[18,19]</sup>. 但是, 基于非特异性离子-离子间相互作用的光子晶体水凝胶对不同的重金属离子无法进行特异性检测, 导致光子晶体水凝胶不能用于某一特定重金属离子的监测. 与离子-离子间相互作用相比, 金属螯合作用表现出相对较好的特异性. 因此, 借助金属螯合作用有望实现光子晶体水凝胶对重金属离子的特异性检测. 前文<sup>[20]</sup>借助烯丙基硫脲与  $\text{Cd}^{2+}$  的螯合作用制备了对  $\text{Cd}^{2+}$  特异性响应的光子晶体水凝胶. 基于此, 本文以丙烯酸胺(AM)和 *N*-乙烯基咪唑(NVI)为双功能单体, 采用胶体晶体模板法制备了可对  $\text{Cu}^{2+}$  特异性响应的 P(AM-NVI)反蛋白石结构光子晶体水凝胶膜(PCHs), 并研究了其对  $\text{Cu}^{2+}$  的识别性及响应动力学.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

丙烯酸胺(AM)、*N,N'*-亚甲基双丙烯酸胺(BIS)、三水合硝酸铜[ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ]、四水合硝酸

收稿日期: 2017-07-31. 网络出版日期: 2017-10-30.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21571084)资助.

联系人简介: 刘士荣, 男, 副教授, 主要从事功能材料研究. E-mail: liushirong1@aliyun.com

镉[ $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ]、硝酸铅[ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ]、六水合硝酸镍[ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ]和六水合硝酸锌[ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ]均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司; *N*-乙烯基咪唑(NVI),分析纯,购于上海阿拉丁试剂有限公司; 2,2'-二乙氧基苯乙酮(DEAP),分析纯,购于百灵威科技有限公司; 自制聚苯乙烯微球乳液(PS). 将供胶体晶体生长的玻璃片(76.2 mm×24.5 mm×1 mm)依次置于丙酮、乙醇和超纯水中超声清洗 30 min,然后用氮气吹干,备用.

紫外灯(365 nm, 125 W),深圳市喜万年科技有限公司; FLA5000 型光纤光谱仪,杭州晶飞科技有限公司; DSC-HX300 型数码相机和 S-4800 型场发射扫描电子显微镜,日本 SONY 公司.

## 1.2 PS 胶体晶体的制备

参考前文<sup>[20,21]</sup>工作,采用无皂乳液聚合法制备单分散性良好的聚苯乙烯(PS)微球(单分散系数 $< 0.005$ )乳液. 采用垂直沉积法制备胶体晶体: 配制质量分数为 1.5%的 PS 乳液,将洁净的玻璃片垂直插入乳液中; 将上述体系置于温度为 60 °C,湿度为 40%的恒温恒湿环境中,待乳液中的水分挥发完毕,即制得 PS 胶体晶体.

## 1.3 PCHs 的制备

将功能单体 AM(13 mmol)和 NVI(6 mmol)、交联剂 BIS(1 mmol)和引发剂 DEAP(10  $\mu\text{L}$ )超声溶解于去离子水中,制得透明澄清的前驱液,通氮气 10 min 备用. 将石英玻璃片置于 PS 胶体晶体表面,两侧用燕尾夹固定,形成类似“三明治”结构; 将此“三明治”结构的 PS 胶体晶体模板置于与水平台面成 45°角的位置; 用 100  $\mu\text{L}$  微型注射器吸取前驱液,缓慢逐滴加在胶体晶体模板上边缘,前驱液在自身重力和“三明治”结构形成的毛细作用力下缓慢渗入 PS 微球的间隙中,直至胶体晶体模板变为透明状态. 随后,置于紫外光下聚合 2 h,待聚合反应结束,将该“三明治”结构浸入去离子水中,使蛋白石结构的凝胶光子晶体膜自动脱落; 再将其浸入二甲苯中约 48 h 除去 PS 胶体晶体模板,即制得具有鲜艳结构颜色的 P(AM-ATU)反蛋白石光子晶体水凝胶膜.

## 1.4 PCHs 的响应性能测试

将 PCHs 置于待测溶液中,用光纤光谱仪以垂直角度测定固定位置的 Bragg 衍射峰,并用数码相机记录其结构颜色. 将使用过的 PCHs 浸泡于 0.01 mol/L  $\text{Na}_2\text{EDTA-HCl}$  溶液中,借助  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  对金属离子强的吸附作用,洗脱除去 PCHs 吸附的  $\text{Cu}^{2+}$ ,以期实现 PCHs 的重复使用.

# 2 结果与讨论

## 2.1 PCHs 的制备

图 1 示出了 PCHs 的制备过程. PCHs 的制备主要包括 4 个连续步骤: PS 胶体晶体的制备[见图 2(A)]; 在“三明治”结构的胶体晶体间隙中填入前驱液,用紫外光引发聚合反应; 浸入去离子水中得到可从基底剥离的蛋白石结构光子晶体水凝胶膜; 除去 PS 胶球制得 PCHs[其宏观颜色见图 2(D)].

需要指出的是,由于玻璃片的亲水性明显好于 PS 微球表面,容易造成靠近玻璃片的胶体晶体间隙中填充的前驱液较多,而远离玻璃片的胶体晶体间隙很难实现填充. 因此,本文一方面借助“三明治”结构赋予的毛细作用力; 另一方面利用液体自身的重力作用来实现远离玻璃片的胶体晶体间隙的填充,从而实现前驱液的均匀填充,有效减少了因前驱液填充过多造成的反蛋白石结构覆盖问题,有助于制得有序孔结构的光子晶体水凝胶膜. 图 2(B)和(C)分别为制得的蛋白石结构和反蛋白石结构的光子晶体水凝胶膜的 SEM 照片,可见,制得的 PCHs 具有相互贯穿的孔结构和相互连续的聚合物凝胶壁.

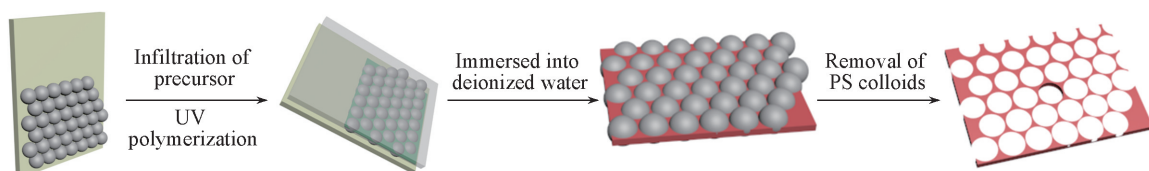


Fig.1 Schematic illustration of the procedure for the preparation of PCHs

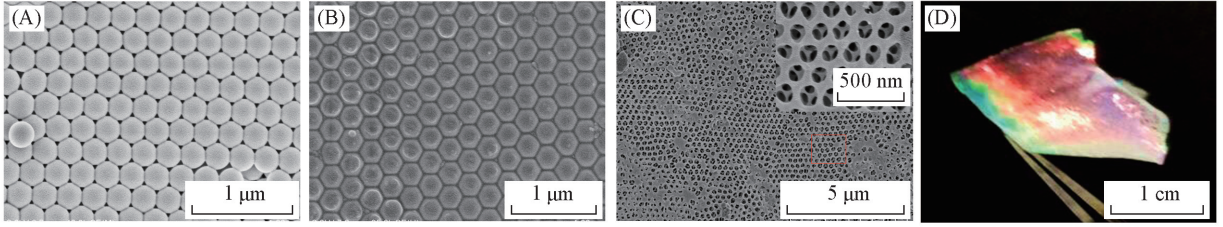


Fig.2 SEM images of PS colloidal crystals(A) , opals of PCHs(B) , inverse opals of PCHs(C) and photograph of inverse opals of PCHs(D)

2.2 PCHs 对  $\text{Cu}^{2+}$  的响应性

将制得的 PCHs 依次浸在浓度为 0,  $10^{-8}$ ,  $10^{-7}$ ,  $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$  mol/L 的  $\text{Cu}^{2+}$  缓冲溶液中 (pH = 5.5), 记录其衍射峰位置的变化. 由[图 3(A)]可见, 随着溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  浓度的增加, PCHs 衍射峰逐渐发生蓝移, 衍射峰最大位移值  $\Delta\lambda = 66$  nm. 衍射峰位置蓝移是由于 PCHs 吸附了  $\text{Cu}^{2+}$  使得水凝胶发生收缩, 引起光子晶体晶格间距变小, 光子带隙位置向短波长方向移动, 从而造成衍射峰位置蓝移. 图 3(D)为 PCHs 的响应机理示意图. PCHs 的聚合物分子链上含有大量的咪唑基, 易与  $\text{Cu}^{2+}$  形成稳定的平面四方形配位结构而产生螯合作用<sup>[22]</sup>, 从而将  $\text{Cu}^{2+}$  束缚在 PCHs 的凝胶壁中, 造成水凝胶交联程度增加, 引起水凝胶收缩. 另一方面, 当  $\text{Cu}^{2+}$  与咪唑基团形成配位复合物时,  $\text{Cu}^{2+}$  水化外壳中的水分子将同时释放出水凝胶, 也会引起 PCHs 收缩, 造成衍射峰位置蓝移. 图 3(C)示出了 PCHs 在不同浓度的  $\text{Cu}^{2+}$  缓冲溶液中相应的颜色变化(棕红色至黄绿色). 这种肉眼可观的 PCHs 颜色变化为  $\text{Cu}^{2+}$  半定量

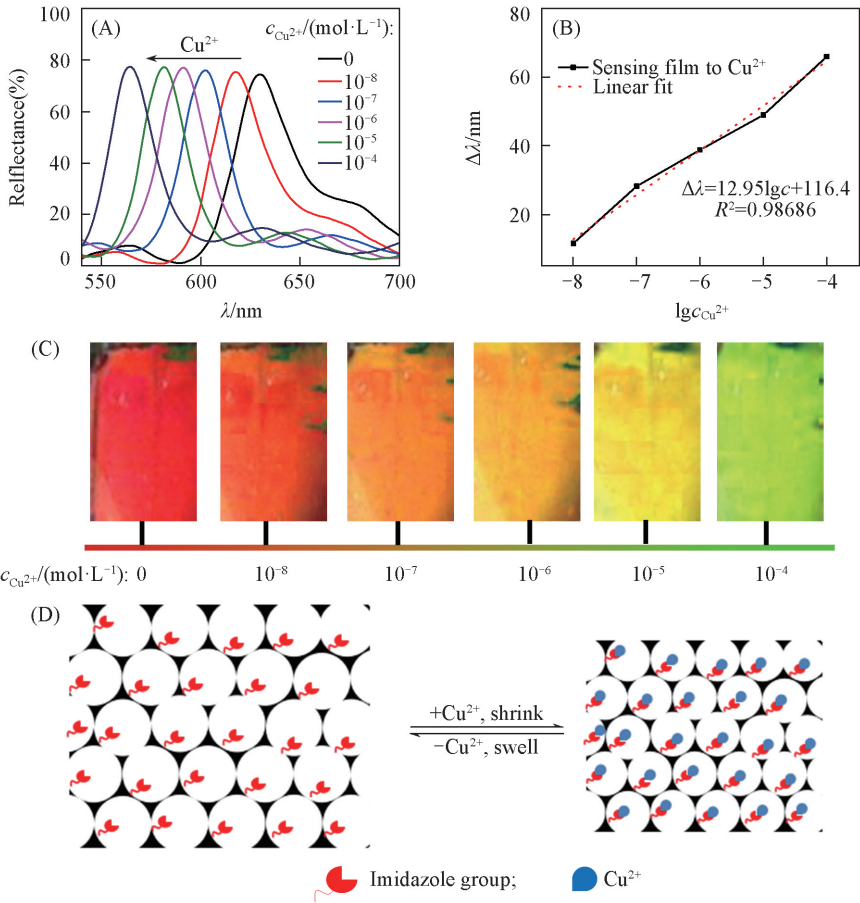


Fig.3 Reflection spectra of PCHs upon soaking in  $\text{Cu}^{2+}$  buffers(A) , the linear relationship between the Bragg diffraction peak shift values ( $\Delta\lambda$ ) and logarithm of  $\text{Cu}^{2+}$  concentration ( $\lg c_{\text{Cu}^{2+}}$ ) (B) , the corresponding photographs of PCHs(C) and sensing mechanism of PCHs to  $\text{Cu}^{2+}$ (D)

检测及现场快速检测提供了可能. 此外, 为借助该检测手段实现  $\text{Cu}^{2+}$  的定量检测, 研究了衍射峰位移值与  $\text{Cu}^{2+}$  浓度的关系, 发现 PCHs 的衍射峰位移值 ( $\Delta\lambda$ ) 与  $\text{Cu}^{2+}$  浓度的对数 ( $\lg c_{\text{Cu}^{2+}}$ ) 呈良好的线性关系 [图 3(B)]. 因此, 可以通过待测液中 PCHs 的衍射峰位置计算出待测液中  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度, 从而实现定量分析的目的.

### 2.3 pH 对 PCHs 响应性能的影响

pH 影响着金属离子在溶液中的化学状态以及结合位点活性的大小, 因此 pH 可能会对 PCHs 响应性能产生影响. 考虑到  $\text{Cu}^{2+}$  在碱性环境中会形成氢氧化物沉淀, 同时工业废水呈酸性的居多, 因此仅考察了  $\text{pH} < 6.0$  的情况. 图 4(A) 为 PCHs 在不同 pH 值 (2.0, 3.0, 4.0, 4.5, 5.0, 5.5 和 6.0) 的  $\text{Cu}^{2+}$  ( $10^{-4}$  mol/L) 溶液及去离子水中的反射光谱图. 为探究 pH 对 PCHs 衍射峰位移值 ( $\Delta\lambda$ ) 的影响, 以衍射峰位移值 ( $\Delta\lambda$ ) 对 pH 值作图 [图 4(B)]. 当 pH 值在 2.0~5.5 范围内增加时,  $\Delta\lambda$  值增大; 当 pH 值继续增加时,  $\Delta\lambda$  值减小. 其原因可能为: 聚合物分子链上的咪唑基容易质子化, 低 pH 值使 PCHs 的大量咪唑基发生质子化<sup>[23]</sup>, 从而减弱其与  $\text{Cu}^{2+}$  的螯合作用, 造成吸附的金属离子较少,  $\Delta\lambda$  值较小. 随着 pH 值增大, PCHs 中能与  $\text{Cu}^{2+}$  发生螯合作用的咪唑基数量增多, 可以吸附更多的  $\text{Cu}^{2+}$ , 使  $\Delta\lambda$  值变大. 当溶液 pH 值  $> 5.5$  时, 咪唑基数量基本稳定, 吸附的  $\text{Cu}^{2+}$  数量基本不变, 但分子链上的酰胺基会发生部分水解而形成羧酸根负离子 ( $-\text{COOH}^-$ ),  $-\text{COOH}^-$  间的相互斥力会使水凝胶稍微溶胀, 而造成 PCHs 的  $\Delta\lambda$  值变小. 为了实现 PCHs 对  $\text{Cu}^{2+}$  的最大响应, 实验所用待测液均固定 pH 值为 5.5.

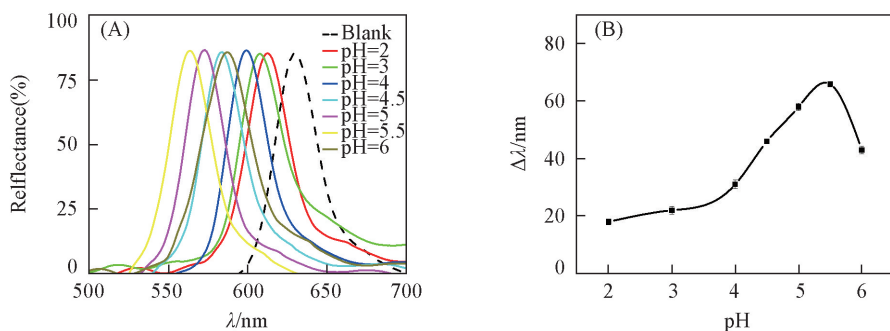


Fig.4 Reflection spectra (A) and corresponding diffraction peak shift values ( $\Delta\lambda$ ) of PCHs in  $10^{-4}$  mol/L  $\text{Cu}^{2+}$  solution with different pH (B)

### 2.4 PCHs 对 $\text{Cu}^{2+}$ 的特异选择性

实现某一重金属离子的特异性检测具有重要意义. 实验中测试了 PCHs 在不同金属盐溶液中的响应性能, 以评价其对  $\text{Cu}^{2+}$  的特异选择性. 图 5(A) 示出了 PCHs 在相同浓度的  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  溶液中的  $\Delta\lambda$  值. 可见, PCHs 对  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  离子几乎没有响应性, 而对  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  具有较弱的响应性. PCHs 对不同金属离子表现出不同响应性的主要原因是咪唑基与其作用力大小不同 ( $k_{\text{Cu}^{2+}} > k_{\text{Zn}^{2+}} \approx k_{\text{Ni}^{2+}} > k_{\text{Cd}^{2+}}$ )<sup>[24]</sup>. 此外,  $\text{Pb}^{2+}$  离子半径 (0.132 nm) 远大于  $\text{Cu}^{2+}$  离子半径 (0.072 nm), 阻碍了  $\text{Pb}^{2+}$  与咪唑基的结合. 因此, PCHs 对  $\text{Cu}^{2+}$  表现出了高度特异性.

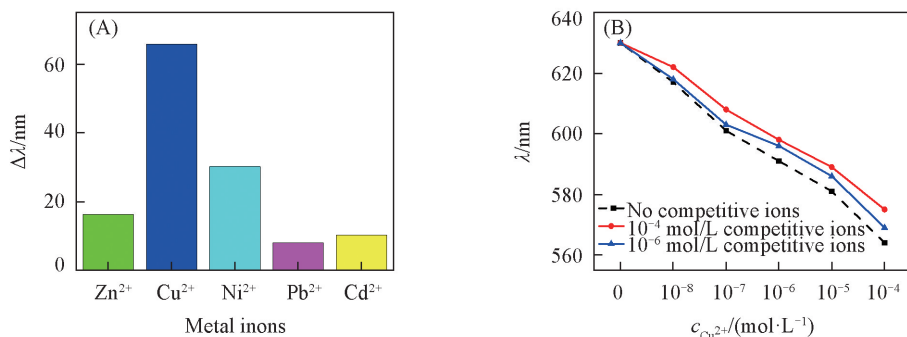


Fig.5 Selectivity of PCHs for different metal ions (A) and the changes of Bragg diffraction peak position upon soaking in multicomponent metal ion solution (B)

为了更直观地评价 PCHs 的特异选择性及实际应用的可能,将 PCHs 浸入含有  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  等干扰离子的  $\text{Cu}^{2+}$  混合溶液中,在干扰离子存在的环境下考察 PCHs 对不同浓度  $\text{Cu}^{2+}$  的响应性能.由图 5(B)可见,在干扰离子存在的条件下,  $\Delta\lambda$  值略有减小,但 PCHs 依然展现了较大的 Bragg 衍射峰位移,表明 PCHs 具有潜在的应用可能.

## 2.5 PCHs 的响应速度和重复利用性

为满足现场快速检测的需求, PCHs 需具备快速的响应速度.图 6(A)示出了 PCHs 在 3 种不同浓度 ( $10^{-8}$ ,  $10^{-6}$  和  $10^{-4}$  mol/L)  $\text{Cu}^{2+}$  溶液中的响应速度曲线.可见, PCHs 对  $\text{Cu}^{2+}$  的响应基本在 3.5 min 内即可达到平衡,展示出较快的响应速度,并且响应速度随着待测金属离子浓度的升高会有所提升.图 6(B)为光子晶体水凝胶膜循环使用 10 次的结果,可见 PCHs 具有良好的稳定性和可重复利用性.

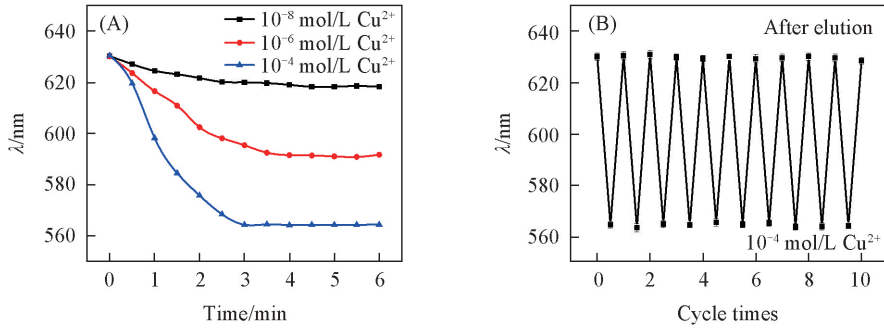


Fig.6 Kinetic response(A) and recoverability(B) of the PCHs

## 3 结 论

采用胶体晶体模板法,在毛细作用力和前驱液自身重力的共同作用下实现前驱液的填充,通过光聚合反应制备了反蛋白石结构的光子晶体水凝胶膜(PCHs).制备的 PCHs 含有大量的咪唑基团,可以特异性吸附  $\text{Cu}^{2+}$ ,赋予了 PCHs 对  $\text{Cu}^{2+}$  的特异识别性,而且 PCHs 可将特异性的识别信号转换成肉眼可读的光学信号,具有快速响应及可重复使用的特点. PCHs 在混合金属离子溶液中的研究为其将来的实际应用提供了可能.

## 参 考 文 献

- [1] Yetisen A. K., Butt H., Volpatti L. R., Pavlichenko I., Humar M., Kwok S. J. J., Koo H., Kim K. S., Naydenova I., Khademhosseini A., Hahn S. K., Yun S. H., *Biotechnology Advances*, **2016**, *34*, 250—271
- [2] Fenzl C., Hirsch T., Wolfbeis O. S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 3318—3335
- [3] Wang J. Y., Cao Y., Feng Y., Yin F., Gao J. P., *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 3865—3871
- [4] Asher S. A., Kimble K. W., Walker J. P., *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 7501—7509
- [5] Nair R. V., Vijaya R., *Progress in Quantum Electronics*, **2010**, *34*, 89—134
- [6] John S., *Phys. Rev. Lett.*, **1987**, *58*, 2486—2489
- [7] Yablonovitch E., *Phys. Rev. Lett.*, **1987**, *58*, 2059—2062
- [8] Asher S. A., Holtz J., Liu L., Wu Z. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 4997—4998
- [9] Liu J. Q., Zhang Y. Q., Zhou R., Gao L. J., *J. Mater. Chem. C*, **2017**, *5*, 6071—6078
- [10] Wang Q. H., Xue M., Wang F. Y., Yan Z. Q., Xue F., Chen W., Qi F. L., Meng Z. H., Xu Z. B., *Chem. J. Chinese Universities*, **2014**, *35*(11), 2297—2302(王秋鸿, 薛敏, 王丰彦, 阎泽群, 薛飞, 陈伟, 齐丰莲, 孟子晖, 徐志斌. 高等学校化学学报, **2014**, *35*(11), 2297—2302)
- [11] Zhang B., Cai Y. L., Shang L. R., Wang H., Cheng Y., Rong F., Gu Z. Z., Zhao Y. J., *Nanoscale*, **2016**, *8*, 3841—3847
- [12] Zhang Y. L., Pan Z., Yuan Y. X., Sun Z. M., Ma J. K., Huang G. B., Xing F. B., Gao J. P., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*, 17250—17256
- [13] Yang Z. K., Zhang X. D., Shi D. J., Chen M. Q., Liu S. R., *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, *37*(1), 37—42(杨兆昆, 张晓栋, 施冬健, 陈明清, 刘士荣. 高等学校化学学报, **2016**, *37*(1), 37—42)
- [14] You A. M., Nin X. Z., Cao Y. H., Cao G. Q., *Chem. J. Chinese Universities*, **2017**, *38*(2), 182—186(由爱梅, 倪鑫炯, 曹玉华, 曹

光群. 高等学校化学学报, **2017**, 38(2), 182—186)

- [15] Li J. H., Zhang Z., Xu S. F., Chen L. X., Zhou N., Xiong H., Peng H. L., *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 19267—19274
- [16] Zhang M. L., Jin F., Zheng M. L., Duan X. M., *RSC Adv.*, **2014**, 4, 20567—20572
- [17] Yetisen A. K., Montelongo Y., Qasim M. M., Butt H., Wilkinson T. D., Monteiro M. J., Yun S. H., *Anal. Chem.*, **2015**, 87, 5101—5108
- [18] Asher S. A., Sharma A. C., Goponenko A. V., Ward M. M., *Anal. Chem.*, **2003**, 75, 1676—1683
- [19] Hong W., Li W. H., Hu X. B., Zhao B. Y., Zhang F., Zhang D., *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 17193—17201
- [20] Zhang X. D., Qin L. Y., Chen M. Q., Liu S. R., *Acta Phys. Chim. Sin.*, **2016**, 32(12), 2976—2982(张晓栋, 秦立彦, 陈明清, 刘士荣. 物理化学学报, **2016**, 32(12), 2976—2982)
- [21] Yang Z. K., Shi D. J., Chen M. Q., Liu S. R., *Anal. Methods*, **2015**, 7, 8352—8359
- [22] Wu K. H., Chang T. C., Wang Y. T., Hong Y. S., Wu T. S., *Europ. Polym. J.*, **2003**, 39, 239—245
- [23] Pour Z. S., Ghaemy M., *RSC Adv.*, **2015**, 5, 64106—64118
- [24] Ferreira C. M. H., Pinto I. S. S., Soares E. V., Soares H. M. V. M., *RSC Adv.*, **2015**, 5, 30989—31003

## Highly Sensitive Colorimetric Sensing for Cu<sup>2+</sup> by Inverse Opals of Photonic Crystal Hydrogels<sup>†</sup>

LIU Shirong\*, QIN Liyan, ZHANG Xiaodong, CHEN Mingqing

(Key Laboratory of Synthetic and Biological Colloids, Ministry of Education,

School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

**Abstract** Inverse opals of photonic crystal hydrogels (PCHs) composed of acrylamide (AM) and *N*-vinyl imidazole (NVI) copolymers were fabricated for the specific detection of Cu<sup>2+</sup>. A “sandwich” structure was used to control the precursor infiltration in order to endow PCHs with highly ordered three-dimensional interconnected macroporous structure. The acquired PCHs produced the characteristic Bragg diffraction peak when immersed into Cu<sup>2+</sup> buffers, and exhibited a rapid response. With the increase of concentration of Cu<sup>2+</sup> from 0 mol/L to 10<sup>-4</sup> mol/L, Bragg diffraction peak of PCHs blueshifted 66 nm and the color change was visible to the naked eyes (from brown to kelly green). Furthermore, PCHs exhibited efficient recognition to Cu<sup>2+</sup> in the multicomponent metal ion solution. Such a specific recognition, rapid response and signal self-reporting of PCHs to Cu<sup>2+</sup> provide great potential for the real-time monitor of Cu<sup>2+</sup>.

**Keywords** “Sandwich” structure; Inverse opals; Photonic crystals; Hydrogels; Detection of Cu<sup>2+</sup>

(Ed.: V, Z, K)

<sup>†</sup> Supported by the National Natural Science Foundation of China (No.21571084).