

功能材料

透明光子晶体薄膜的力致变色调控及防伪应用

杨 柳, 周意诚, 姚玉元, 王文涛*

(浙江理工大学, 材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310018)

摘要: 利用 SiO₂ 胶体粒子构筑三维蛋白石光子晶体阵列, 并将其嵌入聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 弹性体内, 制备了一种具有力致变色性能的透明光子晶体薄膜。采用 SEM、光纤光谱仪、拉力试验机、数码相机对光子晶体薄膜的结构、光学性能进行了表征, 并研究了其在防伪中的应用。结果表明, 施加拉力时, 该透明光子晶体薄膜显现结构色, 其最大反射波长随拉伸量的增加可发生持续蓝移, 撤销拉力可逆回复至初始状态, 且即使经历 100 次循环拉伸, 光子晶体薄膜仍保持最大稳定的光学性能。将光子晶体薄膜进行图案化设计, 通过施加或撤销拉力可使隐藏于其中的图案快速显现或消失, 表明制备的光子晶体薄膜在防伪领域具有广阔的应用前景。

关键词: 光子晶体; 透明; 力致变色; 防伪; 功能材料

中图分类号: O734; TB383

文献标识码: A

文章编号: 1003-5214 (2022) 09-1813-07

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



Mechanochromic modulation and anti-counterfeiting application of transparent photonic crystal film

YANG Liu, ZHOU Yicheng, YAO Yuyuan, WANG Wentao*

(School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, Zhejiang, China)

Abstract: A transparent photonic crystal film with tunable mechanochromic properties was prepared by embedding 3D opal photonic crystals, constructed by self-assembly of SiO₂ colloidal arrays, in elastomeric polydimethylsiloxane (PDMS). The structure and optical properties were characterized by SEM, fiber optical spectrometer, tensile testing machine and digital camera, followed by investigation on its anti-counterfeiting application. The results showed that the transparent photonic crystal film exhibited an obvious structural color rendering with tensile stress, whose maximum reflectance wavelength could display a continuous blue shift with tensile strain enhancement. Moreover, the photonic crystal film could return to its initial state upon stress release. This optical property was still stable and well maintained even after 100 cycles of stress applying and releasing. Corresponding pattern design of photonic crystal film based on this optical property could make the hidden pattern appear or disappear quickly by applying or withdrawing the tension, which could lead to broad application potential in the field of anti-counterfeiting.

Key words: photonic crystals; transparency; mechanochromism; anti-counterfeiting; functional materials

假冒伪劣是一个日益严重的全球性问题, 极大威胁着国家信誉、企业生存和消费者权益, 特别是假冒伪劣医药和食品严重危害人类的健康。在众多防伪技术中, 光学防伪技术以人眼对颜色辨别为依据, 简便可靠, 在公众防伪中具有先天优势, 广泛用于钱币、食品、医药、服装等国计民生各领域^[1]。然而, 常用光学防伪技术如水印、烫印、全息图等,

因其图像与颜色固定可见, 易被破解和仿制^[2]。因此, 亟需研发图像隐蔽、颜色可变的新型光学防伪技术。

刺激响应光子晶体^[3]可通过对外界刺激的响应改变自身光子晶体结构, 进而调控光子带隙, 实现光学颜色的改变, 具有响应行为可视, 仿制难度高的优点, 成为新型光学防伪技术的研究热点^[4-5]。目前, 刺激响应光子晶体的变色防伪研究普遍采用刺

收稿日期: 2022-02-23; 定用日期: 2022-04-08; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220154

基金项目: 国家自然科学基金 (21908201, 22178324); 浙江省自然科学基金 (LY21B060011); 中国博士后科学基金 (2020M671793)

作者简介: 杨 柳 (1997—), 女, 硕士生, E-mail: 190029286@qq.com. 联系人: 王文涛 (1988—), 男, 副教授, E-mail: wtwang@zstu.edu.cn.

激响应物质与光子晶体复合,通过响应性物质对外界刺激的响应变化来调控光子晶体结构,从而改变光子晶体的晶格间距^[6-7]和有效折射率^[8],进而调节光子带隙,实现刺激响应变色防伪。例如:YE等^[9]报道了对外力具有灵敏响应的SiO₂/聚乙二醇甲基丙烯酸酯(PEGMA)光子晶体薄膜,通过选择性光聚合使图案区域和背景区域具有不同的形变能力。施加外力后,光子晶体薄膜的图案区域晶格间距增加,结构色由绿变红,与背景区域产生颜色差异,实现变色防伪。此外,YE等^[10]对SiO₂/PEGMA光子晶体薄膜进行选择性疏水处理,设计了一种基于溶剂变色的防伪标签。浸入水中时,亲水区域和疏水区域产生不均匀的膨胀变化,导致晶格间距不均匀变化产生结构色差异,显现防伪图案。JIA等^[11]利用聚丙烯酸(PAA)和聚甲基丙烯酸*N,N*-二甲基氨基乙酯(PDMAEMA)相反的pH响应性,构筑了一种高对比度的光子晶体水凝胶。当该光子晶体水凝胶浸入非中性溶液中时,图案区域和背景区域晶格间距产生相反变化,导致其结构色分别由浅蓝色向相反方向移动,产生色差,实现动态防伪功能。LI等^[12]报道了对甲醇响应的反相丝素蛋白石薄膜,当用甲醇和水书写时,薄膜的丝素蛋白分子链段重构,纵向晶格收缩,产生由绿到蓝的颜色转变,显现图案。目前,已报道的基于刺激响应光子晶体的变色材料虽然已具备防伪功能,但其初始态通常为有色状态,限制了其应用范围。若能构筑无色透明刺激响应光子晶体变色材料,实现其无色透明状态和不同有色状态之间动态可逆转换,将进一步提高防伪的隐蔽性,增强仿制难度,且有助于推动光子晶体防伪材料的应用。

本文拟采用SiO₂胶体粒子构筑三维蛋白石光子晶体阵列,将其嵌入聚二甲基硅氧烷(PDMS)弹性体内来制备一种具有力致变色性能的光子晶体薄膜(PDMS/SiO₂/PDMS)。由于SiO₂与PDMS具有相似的折射率,所以制备的光子晶体薄膜为无色透明。通过外界拉力可调节光子晶体薄膜的微结构,改变其晶格间距和折射率,进而实现光子晶体薄膜在不同光学状态间的动态可逆变化。不仅如此,将光子晶体薄膜进行图案化设计,通过施加或撤销拉力可使隐藏其中的图案快速显现或消失,且在不同应变条件下可观察到不同结构色图案,在防伪领域展示出广阔的应用前景。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

正硅酸乙酯(TEOS),质量分数98%,上海麦

克林生化科技有限公司;氨水(NH₃·H₂O)、无水乙醇,AR,杭州高晶精细化工有限公司;去离子水,自制;PDMS(Sylgard-184)双组分(基本组分及固化剂)套件,美国道康宁公司。

DF-101型集热式磁力搅拌器,上海力辰仪器科技有限公司;TG16-WS型台式高速离心机,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司;RW 20 digital型数显机械搅拌器、RH digital数显磁力搅拌器,德国IKA公司;PDC-MG型等离子体清洗机,成都铭恒科技发展有限公司;Gemini 300型场发射扫描电子显微镜,德国Zeiss公司;FX2000型光纤光谱仪,上海复享光学股份有限公司;5943型万能材料试验机,美国Instron公司;D7000型数码相机,日本Nikon公司;CKX53型光学显微镜,日本Olympus公司。

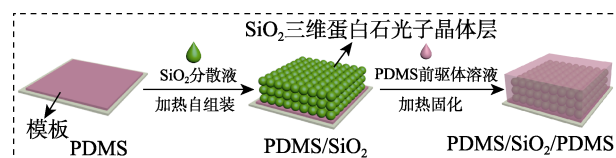
1.2 透明光子晶体薄膜的制备

1.2.1 SiO₂胶体粒子的制备

使用溶胶种子法^[13]制备均匀分散的SiO₂胶体粒子。将4.4 mL TEOS、2.55 mL NH₃·H₂O、33.45 mL 去离子水和160 mL 无水乙醇混合均匀,在60 °C下搅拌回流12 h,生成SiO₂种子溶液。将200 μL SiO₂种子溶液加到160 mL 无水乙醇、20 mL 去离子水和20 mL NH₃·H₂O的混合溶液中,搅拌30 min,记为A液。将19 mL TEOS和1 mL 无水乙醇混合,记为B液。将6 mL NH₃·H₂O、4 mL 去离子水和10 mL 无水乙醇混合,记为C液。使用蠕动泵在10 mL/h的速度下同时将B、C液注入A液中,在25 °C下搅拌2 h,得到SiO₂胶体粒子悬浮液。将悬浮液离心分离(8000 r/min, 5 min)得到SiO₂产物,产物用无水乙醇洗涤4次后,分散在去离子水中制得质量分数为20%的SiO₂分散液。

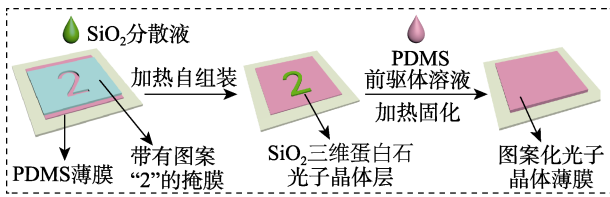
1.2.2 PDMS/SiO₂/PDMS光子晶体薄膜的制备

PDMS/SiO₂/PDMS光子晶体薄膜的制备流程如下所示。将PDMS双组分中的基本组分及固化剂按质量比10:1混合,强力搅拌5 min后得到PDMS前驱体溶液。取0.5 mL PDMS前驱体溶液转移到模板(25 mm × 25 mm × 1 mm)中,70 °C下固化2 h得到PDMS薄膜。采用氧等离子体处理技术对PDMS薄膜表面进行亲水改性^[14]。将0.2 mL SiO₂分散液滴至改性后的PDMS薄膜表面,移至100 °C加热平台,待分散液中的水挥发完全,得到SiO₂三维蛋白石光子晶体层。最后,将0.5 mL PDMS前驱体溶液渗入SiO₂三维蛋白石光子晶体中,并置于70 °C加热平台固化2 h,得到具有三明治结构的PDMS/SiO₂/PDMS光子晶体薄膜。



1.2.3 光子晶体薄膜的图案化设计

光子晶体薄膜的图案化设计流程如下所示。



将带有图案的掩膜置于第一层 PDMS 膜上, 滴加 SiO_2 分散液至图案部分, 采用加热自组合法在图案区域形成 SiO_2 三维蛋白石光子晶体层。去除掩膜后加入 0.5 mL PDMS 前驱体溶液, 置于 70 °C 加热平台固化 2 h, 得到具有隐藏图案的透明光子晶体薄膜。

1.3 结构表征与性能测试

SEM 测试: 在样品表面喷金后, 在工作电压 3 kV 下进行测试。反射光谱测试: 结合拉力试验机, 设定 10 mm/min 的测试速度, 使用光纤光谱仪对光子晶体薄膜进行光学性能测试。光学照片: 利用数码相机拍摄光子晶体薄膜的光学照片。光学显微照片: 用光学显微镜观察光子晶体薄膜在拉伸前后的微观结构变化。

2 结果与讨论

2.1 透明光子晶体薄膜的制备及结构分析

图 1a 和 b 分别为采用溶胶种子法合成的 SiO_2 胶体粒子的 SEM 图和粒径分布图。

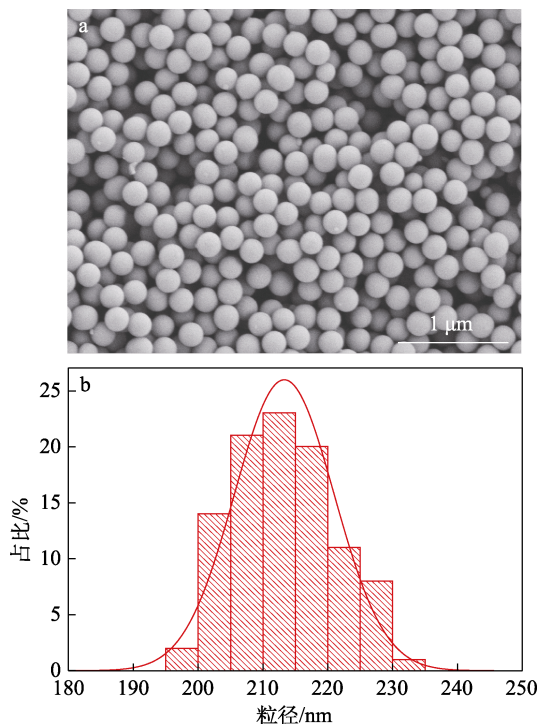


图 1 SiO_2 胶体粒子的 SEM 图 (a) 及粒径分布图 (b)
Fig. 1 SEM image (a) and particle size distribution (b) of SiO_2 colloid particles

由图 1a 可以看出, SiO_2 胶体粒子呈球形, 且单分散性好。通过粒径统计可知, SiO_2 胶体粒子的平均粒径为 213 nm, 且粒径分布较窄 (图 1b)。

将 SiO_2 分散液涂布在亲水改性的 PDMS 薄膜上, 通过加热自组装可得到 SiO_2 三维蛋白石光子晶体层。图 2a 为组装在 PDMS 基底上的 SiO_2 三维蛋白石光子晶体层表面的 SEM 图。由图 2a 可知, SiO_2 胶体粒子已组装形成有序的胶体晶体阵列。将混合均匀的 PDMS 前驱体溶液渗入胶体阵列的间隙, 在加热条件下将 PDMS 固化, 可得到具有三明治结构的 PDMS/ SiO_2 /PDMS 光子晶体薄膜, 其截面 SEM 图如图 2b 所示。

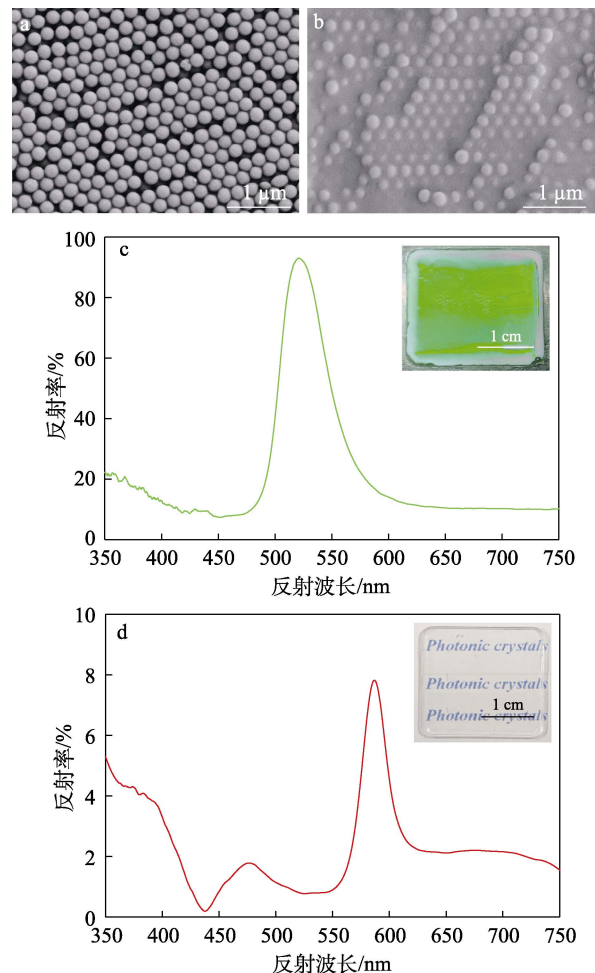


图 2 组装在 PDMS 基底上的 SiO_2 三维蛋白石光子晶体层的 SEM 图 (a); PDMS/ SiO_2 /PDMS 薄膜的截面 SEM 图 (b); 组装在 PDMS 基底上的 SiO_2 三维蛋白石光子晶体层的数码照片及反射光谱图 (c); PDMS/ SiO_2 /PDMS 光子晶体薄膜的数码照片及反射光谱图 (d)

Fig. 2 SEM image of SiO_2 colloidal arrays self-assembled on PDMS substrate (a); SEM image of cross-section of PDMS/ SiO_2 /PDMS film (b); Digital photograph and reflectance spectrum of SiO_2 colloidal arrays self-assembled on PDMS substrate (c); Digital photograph and reflectance spectrum of PDMS/ SiO_2 /PDMS photonic crystal film (d)

由图 2b 可知, PDMS 已完全填充在 SiO₂ 三维蛋白石光子晶体的间隙中。除微观结构的变化外, PDMS 的填充使薄膜的光学性质发生变化。图 2c 为组装在 PDMS 基底上的 SiO₂ 三维蛋白石光子晶体层的数码照片和反射光谱, 其颜色为绿色, 且最大反射波长位于 520 nm, 反射率为 92.5%。图 2d 为 PDMS/SiO₂/PDMS 光子晶体薄膜的反射光谱和数码照片, 从其插图可知, PDMS 的渗入使薄膜由绿色转变为高度无色透明状态, 可清晰看到背景纸中的“Photonic crystals”字样。这是由于 PDMS 和 SiO₂ 具有相似的折射率 (n)^[15-16] ($n_{\text{PDMS}}=1.43$ 、 $n_{\text{SiO}_2}=1.46$), 光子晶体薄膜内 SiO₂ 胶体阵列的间隙完全被 PDMS 填充后形成了均匀的介质膜, 从而具有良好的透光性。此外, 光子晶体薄膜在 586 nm 处具有最大的反射峰, 且反射率为 8.0%, 相比于 PDMS 填充前 SiO₂ 三维蛋白石光子晶体层的最大反射波长红移了 66 nm。该现象是因为光子晶体薄膜中的 SiO₂ 胶体阵列间隙的空气 ($n_{\text{空气}}=1$) 完全被 PDMS 替代, 体系有效折射率增大, 根据布拉格衍射公式 $\lambda=2nds\sin\theta$ (其中, λ 为反射光波长, nm; n 为有效折射率; d 为晶格间距, nm; θ 为光的入射角, °)^[17], 光子带隙向长波方向移动, 而体系内部折射率匹配度增加, 使反射率降低。这种具有隐蔽性光学信号的无色透明薄膜是一种理想的防伪材料。

图 3 为光子晶体薄膜的截面 SEM 图。

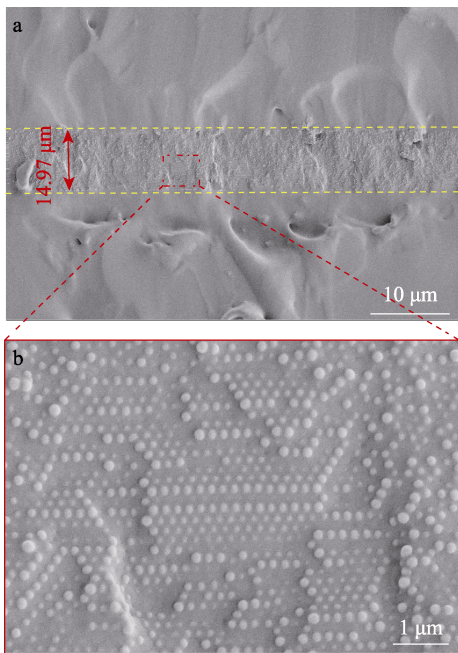


图 3 光子晶体薄膜的截面 SEM 图 (a) 及局部放大图 (b)
Fig. 3 SEM image of cross-section of photonic crystal film (a) and its partially enlarged image (b)

由图 3a 可知, 光子晶体薄膜具有明显的三明治结构, 由两层纯 PDMS 和一层 SiO₂/PDMS 复合材料

(厚度约为 14.97 μm) 构成, 其中, SiO₂/PDMS 层指填充介质为 PDMS 弹性体的 SiO₂ 三维蛋白石光子晶体阵列。PDMS 已完全填充在 SiO₂ 胶体阵列的间隙中, PDMS 层与 SiO₂/PDMS 光子晶体层的边界处无明显缝隙, 且 SiO₂/PDMS 光子晶体层内部不存在孔隙和裂纹, 表明光子晶体薄膜内部是连续的, 赋予光子晶体薄膜良好的力学性能。通过控制 PDMS 前驱体溶液的添加量可以实现 PDMS 层厚度的改变。从 SiO₂/PDMS 层的局部放大图 (图 3b) 可以看出, PDMS 的渗入对 SiO₂ 胶体阵列无明显影响, SiO₂/PDMS 层仍保持长程有序的光子晶体结构。

图 4 为光子晶体薄膜的应力-应变曲线。

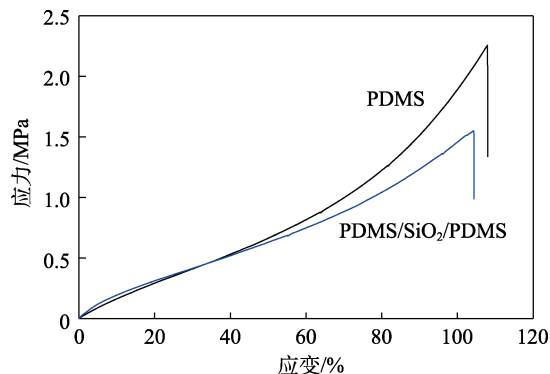


图 4 PDMS 薄膜和光子晶体薄膜的应力-应变曲线
Fig. 4 Stress-strain curves of PDMS film and photonic crystal film

由图 4 可知, 同厚度 PDMS 薄膜的拉伸强度约为 2.25 MPa, 断裂应变为 107%。PDMS/SiO₂/PDMS 薄膜的断裂应变由 107% 减小到 104%, 拉伸强度减小至 1.55 MPa。其原因是光子晶体薄膜中嵌入 SiO₂ 三维蛋白石光子晶体层后, PDMS 薄膜内部产生缺陷, 导致所得的光子晶体薄膜拉伸强度和断裂应变略低于 PDMS 薄膜, 但相差甚微, 光子晶体薄膜仍保持良好的力学性能。

2.2 透明光子晶体薄膜的力致变色性能

在拉伸过程中, 透明光子晶体薄膜会显现动态可逆的结构色变化, 其力致变色过程如图 5a 所示。由图 5a 可知, 光子晶体薄膜拉伸前呈现无色透明, 施加拉力后, 显现出明亮的结构色, 且随着拉伸量的逐渐增加 (拉伸应变分别为 10%、20%、30%、40%、50%、60%), 薄膜依次转变为绿色、青蓝色和蓝色。为了进一步确定薄膜的反射波长与拉伸应变之间的关系, 对不同应变的光子晶体薄膜进行了反射光谱的测试, 结果见图 5b。由图 5b 可知, 随拉伸应变增加到 60%, 薄膜的最大反射峰波长蓝移 115 nm, 且薄膜的反射率逐渐增大。图 5c 为薄膜施加拉力-撤销拉力的反射光谱变化瀑布图, 结果表

明, 施加拉力与撤销拉力过程中, 同一应变下薄膜的最大反射峰波长及其反射率相同, 完全撤去拉力后, 光子晶体薄膜可恢复至初始透明状态。图 5d 为光子晶体薄膜在拉伸循环过程中的反射光谱变化云图, 更直观地表明, 在施加拉力与撤销拉力循环中光子晶体薄膜的最大反射峰波长与反射率变化是高度可逆的。为了证明光子晶体薄膜具有良好的光学

稳定性, 对其进行了 100 次循环拉伸测试, 并记录了在 100 次循环拉伸中应变为 60% 时的反射光谱, 结果如图 5e 所示。由图 5e 可知, 在 100 次循环拉伸过程中, 应变为 60% 时光子晶体薄膜的最大反射峰波长稳定保持在 471 nm 左右, 无偏移现象, 且反射率保持稳定。上述结果说明, 该光子晶体薄膜具有良好的力学稳定性和光学稳定性。

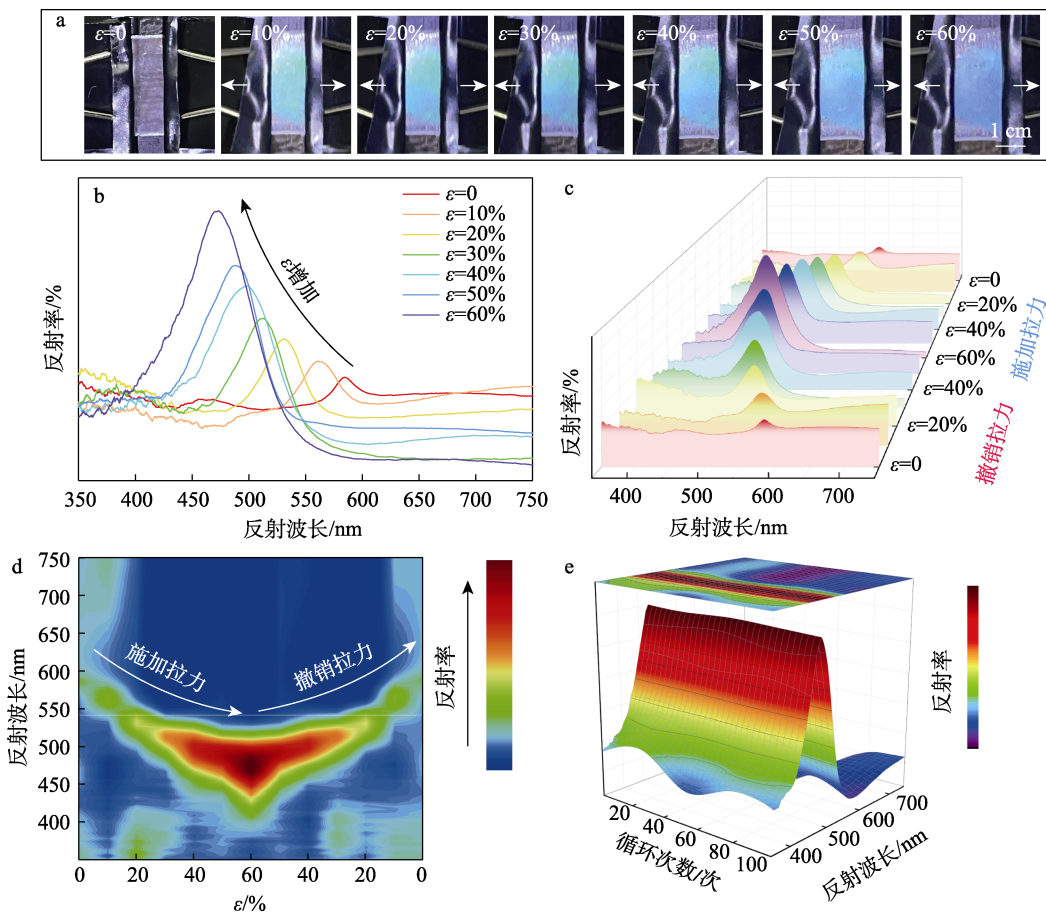


图 5 光子晶体薄膜在不同拉伸应变 (ε) 下的结构色照片 (a); 光子晶体薄膜拉伸过程中的反射光谱图 (b); 光子晶体薄膜在 1 个拉伸循环过程中反射光谱变化瀑布图 (c); 光子晶体薄膜在拉伸循环过程中反射光谱变化云图 (d); 光子晶体薄膜在 100 次循环拉伸应变 60% 下的稳定性测试 (e)

Fig. 5 Series of photographs exhibiting structural color of photonic crystal film under different strains (ε) (a); Reflectance spectra of photonic crystal film during stretching (b); Reflectance spectra of photonic crystal film during one stretching-releasing cycle (c); Color filled contour map of photonic crystal film during the stretching-releasing cycle (d); Stability test of photonic crystal film for 100 cycles under tensile strain of 60% (e)

2.3 光子晶体薄膜的力致变色机理

为了探究光子晶体薄膜的力致变色机理, 利用光学显微镜和 SEM 观察了光子晶体薄膜在施加拉力前后的微观结构变化。图 6a 是光子晶体薄膜的光学显微照片, 薄膜表面光滑且致密, 由于 SiO_2 与 PDMS 具有相近的折射率, 光子晶体薄膜呈现无色透明。图 6b 为拉伸应变 60% 时光子晶体薄膜的光学显微照片, 薄膜表面出现微裂纹, 撤去拉力后, 微裂纹消失 (图 6c)。图 6d、e 为拉伸态和撤销拉力后的光子晶体薄膜的截面 SEM 图。由图 6d 可知, 应

力区域中 SiO_2 粒子之间的 PDMS 韧带高度拉伸, 且有孔洞形成, 而 SiO_2 粒子仍保持嵌入状态。这是由于 PDMS 具有疏水性而与亲水的 SiO_2 粒子表面具有较低的黏附力^[18], 导致在外力作用下 PDMS 易与 SiO_2 粒子分离, 从而形成微裂纹与孔洞。在拉伸过程中, 微裂纹与孔洞的形成促使空气流入体系内部, 使 SiO_2 三维蛋白石光子晶体阵列的填充介质由 PDMS 替换为 PDMS 与空气。由于空气的折射率明显低于 PDMS 弹性体的折射率。而折射率对比度是决定光子晶体反射率和亮度的关键参数, 其定义为

微球的折射率与周围介质折射率之比。因此，薄膜经过拉伸后，其折射率对比度会明显增加，从而显现出人眼可见的结构色。随着拉伸量的增加，薄膜内空气含量上升，折射率对比度持续增加，故光子晶体薄膜的反射率不断增大^[19]。薄膜内空气量的增加使其有效折射率降低，根据布拉格衍射公式^[17]，最大反射峰波长发生蓝移。此外，折射率的变化

不是光子晶体薄膜结构色变化的唯一原因，通过进一步演绎光子晶体薄膜内部在施加拉力前后的微观结构变化（图 6f）可知，受力拉伸时，薄膜变薄，垂直于拉力方向的粒子晶格间距减小（ $d_1 > d_2$ ），导致最大反射峰波长蓝移。撤去拉力后，微裂纹和孔洞消失（图 6e），光子晶体薄膜回复至无色透明态。

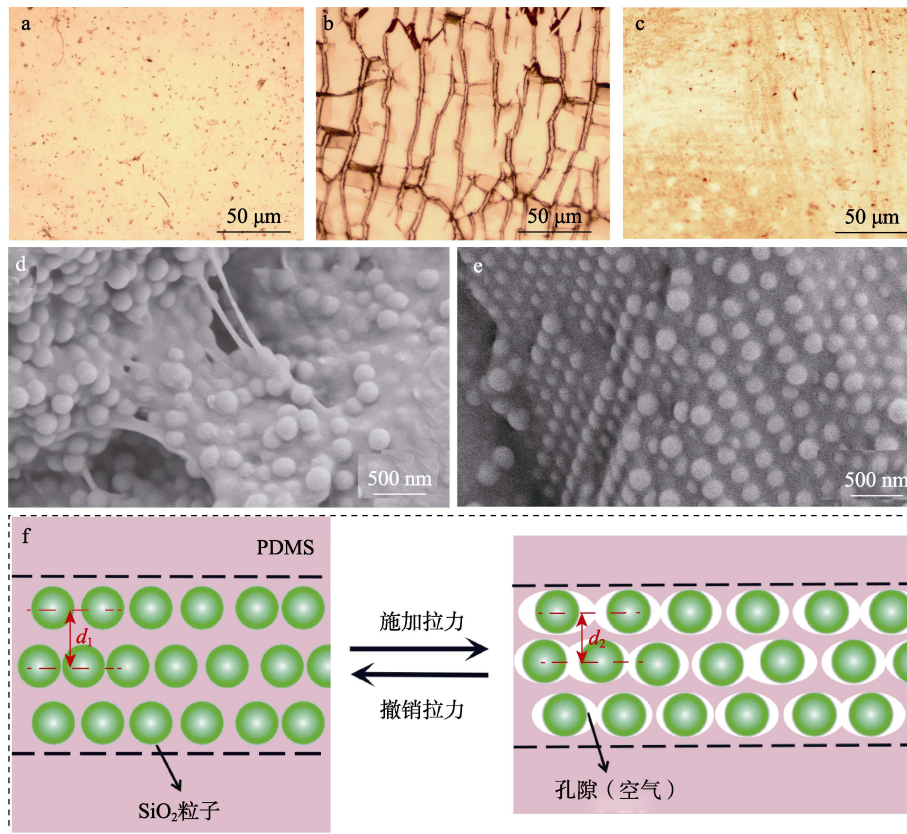


图 6 光子晶体薄膜的光学显微照片 (a); 拉伸应变为 60%时光子晶体薄膜的光学显微照片 (b); 撤销拉力后的光子晶体薄膜的光学显微照片 (c); 拉伸态的光子晶体薄膜截面 SEM 图 (d); 撤销拉力后的光子晶体薄膜截面 SEM 图 (e); 光子晶体薄膜在拉伸循环中的微观结构变化示意图 (f)

Fig. 6 Optical microscopy image of photonic crystal film (a); Optical microscopy image of photonic crystal film in 60% tensile strain (b); Optical microscopy image of photonic crystal after withdrawal of tensile (c); Cross-section SEM image of stretched photonic crystal film (d); Cross-section SEM image of photonic crystal film after withdrawal of tensile (e); Schematic illustration of microstructure change photonic crystal film during stretching-releasing process (f)

2.4 透明光子晶体薄膜的防伪应用

本课题组对光子晶体薄膜进行了图案化设计。图 7 为不同拉伸应变下图案化光子晶体薄膜的数码照片。由图 7 可以看出，图案化光子晶体薄膜自身无色透明，当受力拉伸时，图案部分（数字“2”）显现结构色，与不含光子晶体层的背景部分形成明显对比。随着拉伸应变的增加，图案部分结构色发生持续蓝移，依次衍射绿色、青蓝色、蓝色，同时背景部分始终保持无色透明状态。撤销拉力可使图案化光子晶体薄膜恢复到初始状态，数字“2”迅速

被隐藏起来。这种连续可逆的高隐蔽性光学特性使该薄膜在防伪领域具备潜在的应用价值。

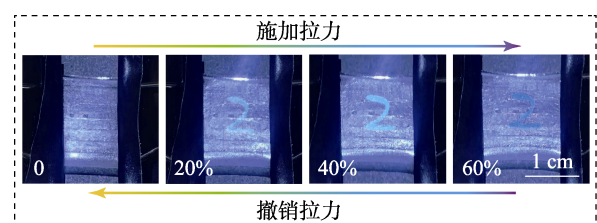


图 7 不同拉伸应变下图案化光子晶体薄膜的数码照片
Fig. 7 Digital photographs of photonic crystal film in different tensile strains

3 结论

采用 SiO₂ 胶体粒子构筑三维蛋白石光子晶体阵列, 再将其嵌入 PDMS 弹性体内, 成功制备了一种具有力致变色性能的光子晶体薄膜。由于 SiO₂ 与 PDMS 具有相似的折射率, 光子晶体薄膜在正常状态下是无色透明的, 但其仍具有明显的反射信号, 隐蔽性极强。施加拉力时, 薄膜显现明亮的结构色, 随着拉伸应变增加至 60%, 薄膜依次出现绿色、青蓝色和蓝色, 最大反射波长可蓝移 115 nm, 最大反射峰反射率随拉伸应变的增加不断增大。撤销应力, 薄膜颜色可逆变化直至消失。在经历 100 次拉伸循环后, 薄膜依旧保持稳定的光学性能。将光子晶体薄膜进行图案化设计, 通过施加拉力可使隐藏于其中的图案从无色透明依次转变为绿色、青蓝色和蓝色; 撤销拉力后图案消失。该薄膜可直接用作防伪标签或附着于柔性基材实现防伪功能, 在此基础上进一步降低薄膜厚度, 可使其防伪隐蔽性更佳。

参考文献:

- [1] NARUSE M, TATE N, OHTSU M. Optical security based on near-field processes at the nanoscale[J]. *Journal of Optics*, 2012, 14(9): 094002.
- [2] YOON B, LEE J, PARK I S, *et al.* Recent functional material based approaches to prevent and detect counterfeiting[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 1(13): 2388-2403.
- [3] GE J P, YIN Y D. Responsive photonic crystals[J]. *Angewandte Chemie*, 2011, 50(7): 1492-1522.
- [4] HONG W, YUAN Z K, CHEN X D. Structural color materials for optical anticounterfeiting[J]. *Small*, 2020, 16(16): 1907626.
- [5] HOU J, LI M Z, SONG Y L. Patterned colloidal photonic crystals[J]. *Angewandte Chemie*, 2018, 57(10): 2544-2553.
- [6] LIAO J L, ZHU C, GAO B B, *et al.* Multiresponsive elastic colloidal crystals for reversible structural color patterns[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(39): 1902954.
- [7] ZHANG G R (张国睿), NIU W B (牛文斌), WANG Y P (王云朋), *et al.* Photoelectric double response sensor based on dodecyl glyceride itaconate[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(8): 1594-1600, 1644.
- [8] MA W, KOU Y S, ZHAO P, *et al.* Bioinspired structural color patterns derived from 1D photonic crystals with high saturation and brightness for double anti-counterfeiting decoration[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2020, 2(4): 1605-1613.
- [9] YE S Y, FU Q Q, GE J P. Invisible photonic prints shown by deformation[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(41): 6430-6438.
- [10] YE S Y, GE J P. Soaking based invisible photonic print with a fast response and high resolution[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(31): 8097-8103.
- [11] JIA L Z, LI M M, JIANG L X, *et al.* Revealing photonic prints with oppositely responsive polymers for improved visual sensing[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(27): 9286-9292.
- [12] LI W Y, WANG Y, LI M, *et al.* Inkjet printing of patterned, multispectral, and biocompatible photonic crystals[J]. *Advanced materials*, 2019, 31(36): 1901036.
- [13] WANG W T, TANG B T, MA W, *et al.* Easy approach to assembling a biomimetic color film with tunable structural colors[J]. *Journal of the Optical Society of America A*, 2015, 32(6): 1109-1117.
- [14] MENG Z P, WU S L, TANG B T, *et al.* Structurally colored polymer films with narrow stop band, high angle-dependence and good mechanical robustness for trademark anti-counterfeiting[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(30): 14755-14762.
- [15] MALITSON I H. Interspecimen comparison of the refractive index of fused silica[J]. *Journal of the Optical Society of America*, 1965, 55(10): 1205-1209.
- [16] RAMAN K, MURTHY T R S, HEGDE G M. Fabrication of refractive index tunable polydimethylsiloxane photonic crystal for biosensor application[J]. *Physics Procedia*, 2011, 19: 146-151.
- [17] WANG W T, FAN X Q, LI F H, *et al.* Magneto-chromic photonic hydrogel for an alternating magnetic field-responsive color display[J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6: 1701093.
- [18] CHAU K, MILLARE B, LIN A, *et al.* Dependence of the quality of adhesion between poly(dimethylsiloxane) and glass surfaces on the composition of the oxidizing plasma[J]. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2011, 10(4): 907-917.
- [19] BONIFACIO L D, LOTSCH B V, PUZZO D P, *et al.* Stacking the nanochemistry deck: Structural and compositional diversity in one-dimensional photonic crystals[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(16): 1641-1646.
- [25] KIEFER J, FRIES J, LEIPERTZ A. Experimental vibrational study of imidazolium-based ionic liquids raman and infrared spectra of 1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide and 1-ethyl-3-methylimidazolium[J]. *Applied Spectroscopy*, 2007, 61(12): 1306-1311.
- [26] GUO W H, YANG F, ZHAO Z G, *et al.* Cellulose-based ionic liquids as an adsorbent for high selective recovery of gold[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 125: 271-278.
- [27] ZHANG S L, CHEN H Y, ZHANG S L, *et al.* Polyethylenimine grafted H₂O₂-oxidized cellulose membrane as a novel biosorbent for Cr(VI) adsorption and detoxification from aqueous solution[J]. *Cellulose*, 2019, 26(5): 3437-3453.
- [28] DING L B (丁丽兵). Study on synthesis and properties of imidazolium-type ionic liquid polymers[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology (北京理工大学), 2015.
- [29] MOHAMMADKAZEMI F, KHADEMIBARANGENANI R, KOOSHA M. The effect of oxidation time and concentration on physicochemical, structural, and thermal properties of bacterial nano-cellulose[J]. *Polymer Science Series A*, 2019, 61(3): 265-273.
- [30] TROGER-MULLER S, BRANDT J, ANTONIETTI M, *et al.* Green imidazolium ionic-liquids-from truly sustainable reagents to highly functional ionic liquids[J]. *Chemistry*, 2017, 23(49): 11810-11817.
- [31] DIAZ-LINAN M C, GARCIA-VALVERDE M T, LUCENA R, *et al.* Paper-based sorptive phases for microextraction and sensing[J]. *Analytical Methods*, 2020, 12(24): 3074-3091.

(上接第 1787 页)