

# 有机掺杂长余辉发光材料的研究进展

王豪<sup>1</sup>, 宋亚坤<sup>1\*</sup>, 刘军辉<sup>1</sup>, 李想<sup>1</sup>, 汪天洋<sup>2</sup>, 高嘉屿<sup>1\*</sup>

(1. 河南科技大学 化学化工学院, 河南 洛阳 471023; 2. 天津大学 理学院, 天津 300072)

**摘要:** 有机长余辉发光材料具有制备方法简单、成本低廉、可柔性化、环境友好等优点, 已广泛应用于防伪、信息保密、生物成像等领域。其中, 基于掺杂体系的有机长余辉发光材料, 可通过调控主客体之间的配位关系, 实现长余辉时间和颜色的可调性, 并可在室温下制备出性能优异的长余辉发光材料, 是目前有机长余辉发光材料研究的热点。该文从小分子基质体系、大分子基质体系、聚合物基质体系等方面综述了该领域的研究进展, 介绍了相关材料在信息加密与防伪、生物成像、柔性纤维薄膜等领域的应用。最后, 指出了目前有机掺杂长余辉发光材料在磷光寿命、余辉波长和激发波长等方面的不足, 通过对有机材料长余辉发光机理的进一步完善, 有望开发出性能更优, 应用范围更广泛的纯有机长余辉发光材料。

**关键词:** 有机长余辉材料; 掺杂; 室温磷光; 非辐射跃迁; 研究进展

**中图分类号:** TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 09-1884-11

## Research progress on organic-doped materials with long-persistent luminescence

WANG Hao<sup>1</sup>, SONG Yakun<sup>1\*</sup>, LIU Junhui<sup>1</sup>, LI Xiang<sup>1</sup>, WANG Tianyang<sup>2</sup>, GAO Jiayu<sup>1\*</sup>

(1. School of Chemistry & Chemical Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, Henan, China; 2. School of Science, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** Organic long-persistent luminescent materials, with the advantages of simple preparation, low cost, flexibility and environmental friendliness, have been widely used in the fields of anti-counterfeiting, information security, biological imaging, and other applications. The adjustability of long-persistent luminescent time and color *via* regulation of the coordination relationship between host and guest in organic long-persistent luminescent materials based on doping system as well as excellent long-persistent luminescent materials synthesized at room temperature have become research hotspot of long-persistent luminescent materials at present. In this review, the research progress in this field was firstly summarized from the aspects of micromolecular matrix system, macromolecular matrix system and polymer matrix system. The applications of relevant materials in information encryption and anti-counterfeiting, biological imaging, flexible fiber film and other fields were then introduced. Finally, the shortcomings, in terms of phosphorescence lifetime, afterglow wavelength and excitation wavelength, were discussed. Organic long-persistent luminescent materials with better performance and broader applications are expected to be developed by further improvement of their luminescent mechanism.

**Key words:** organic long-persistent luminescent materials; doping; room temperature phosphorescence; non-radiative transition; research progress

长余辉发光材料 (LPLMs) 又被称为蓄光材料, 是一种将激发态能量储存起来并以光的形式缓慢释放的材料。由于其优异的发光性能, 此类材料在照明显示、印刷、指示标志、涂料、信息存储、生物

收稿日期: 2023-03-24; 定用日期: 2023-05-24; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230232

基金项目: 国家自然科学基金 (21908043); 河南省科技攻关项目 (232102230148、232102240006)

作者简介: 王豪 (1998—), 男, 硕士生, E-mail: 1747872496@qq.com. 联系人: 宋亚坤 (1984—), 男, 讲师, E-mail: songyakun@haust.edu.cn.

成像等领域有着广泛的应用<sup>[1-13]</sup>。

唐明道<sup>[14]</sup>指出,早在1866年SIDOT等人就制备了发绿光的无机长余辉发光材料ZnS:Cu,其后又研制出多种硫化物体系的长余辉材料,由此开启了对无机长余辉发光材料的探索之路。经过百余年的发展,无机长余辉发光材料已形成多个体系,如硫化物、铝酸盐、硅酸盐、磷酸盐等<sup>[15]</sup>。这类材料具有发光效率高、余辉寿命长、化学稳定性和热稳定性良好的优点,但其制备需要使用稀土元素,且制备条件苛刻,生产成本较高,限制了其商业化应用<sup>[16]</sup>。

而有机长余辉发光材料(OLPLMs)具有制备工艺简单、种类丰富且发光易于调控等优点,而且不含镉、镉、镉、钷、钷等稀土元素<sup>[17]</sup>,原料易得,因此得到了迅速发展。早期关于有机长余辉发光材料的研究主要集中在铽、铕等金属络合物上。重金属能够增强自旋轨道耦合作用,从而促进了单线态激子经过系间窜越(ISC)转变成三线态激子的过程。但这些材料的合成成本较高,且重金属对生物体的毒性较大,因此,人们将目光逐渐转向了纯有机材料。

纯有机长余辉发光材料不仅制备成本低廉、分子易于修饰和调控,而且对生物体的毒性小,成为了近年来新的研究热点。但是,由于受到自旋禁阻的限制,纯有机发光分子的自旋轨道耦合常数较小(一般 $<0.1\text{ cm}^{-1}$ ),使其在系间窜越过程中由单线态( $S_1$ )到三线态( $T_1$ )的跃迁速率较低,而且只能发射荧光,几乎没有磷光的产生。另外,三线态激子很容易被外界环境中的氧、水、溶剂等猝灭,导致非辐射跃迁的增加,进一步缩短了材料的磷光寿命。因此,为了实现纯有机发光材料的长余辉发射,不仅要求化合物本身具有较高的系间窜越速率,还需要减少非辐射跃迁和猝灭的途径,例如:可以构筑一个刚性的环境或者引入合适的主体材料分离发光体<sup>[18]</sup>。随着研究的深入,已开发出多个体系的纯有机长余辉发光材料,如晶态体系<sup>[19-20]</sup>、杂原子及卤素体系<sup>[21-22]</sup>、掺杂体系<sup>[23-25]</sup>。其中,晶态体系是通过有机溶剂的挥发,采用自然结晶制备,存在过程耗时长、晶粒大小控制困难、重复性差的问题;杂原子及卤素体系的合成路线复杂、产率低;而掺杂体系则可通过调节主客体分子间的匹配,实现对不同余辉时间及颜色的调控,且可在室温下制备出性能优异的长余辉材料,是近年来有机长余辉发光材料研究的热点。因此,开发廉价、环境友好、性能优异的新型有机长余辉发光材料具有重要的理论意义和实际应用价值。

本文对有机掺杂长余辉发光材料的最新研究进展及其应用进行了综述,总结了该类材料研究中存

在的问题,并展望了该领域的发展前景。

## 1 有机掺杂长余辉材料

对于纯有机材料,由于自旋禁阻和激发态三线态不稳定,三线态激子在室温下极易因氧猝灭或其他非辐射形式而失活,可以通过促进系间窜越过程、抑制非辐射失活及三线态激子猝灭来改善材料的发光性能,使其具有较长寿命的室温磷光特性。通常,有机掺杂材料以客体分子为发光体,主体基质为客体分子提供刚性环境,从而抑制非辐射失活,避免环境湿度和氧对三线态激子的影响<sup>[26-29]</sup>。因此,寻找合适的主客体掺杂材料是进一步开发有机掺杂长余辉发光材料的前提。目前,关于有机掺杂长余辉材料的研究主要包括小分子基质、大分子基质和聚合物基质等体系。

### 1.1 小分子基质体系

小分子化合物可作为主体材料,为客体分子提供刚性环境,从而抑制其非辐射失活。同时,通过选择不同的主体材料可实现主客体间能隙的自由调节,进而促进客体激子的系间窜越<sup>[30]</sup>。CHANMUNGKALAKUL等<sup>[31]</sup>指出,当主客体间能隙满足 $\Delta E_{(H)} > \Delta E_{(H \rightarrow G \text{ or } G \rightarrow H)} > \Delta E_{(G)}$  ( $\Delta E_{(H)}$ 和 $\Delta E_{(G)}$ 分别表示主体和客体分子的最低未占据分子轨道(LUMO)与最高占据分子轨道(HOMO)之间的能级差; $\Delta E_{(H \rightarrow G)}$ 表示客体分子LUMO与主体分子HOMO之间的能级差; $\Delta E_{(G \rightarrow H)}$ 表示主体分子LUMO与客体分子HOMO之间的能级差)时,掺杂材料就会表现出室温磷光特性。近几年来,关于小分子基质掺杂的研究已有了长足的进步。其中,三苯基磷氧化物、二苯并噻吩、二苯胺系列衍生物等作为主体材料,可有效提高相应客体分子的发光性能。

2017年,KABE等<sup>[32]</sup>将不同量的 $N,N,N',N'$ -四甲基联苯胺(TMB)分散到2,8-双(二苯基磷酰基)二苯并[ $b,d$ ]噻吩(PPT)中,其分子结构详见图1b。在室温下,成功制备出具有室温磷光性质的非晶薄膜(图1)。如图1c所示,在光源激发下,PPT分子中的电子从HOMO跃迁到LUMO,而TMB分子中的电子经过电荷转移(CT)(此过程中客体分子与主体基质形成一种中间态的激基复合物)、电荷分离(CS)、电荷复位(CR)等过程,在PPT分子的帮助下实现了绿色余辉。其中,激基复合物分别以摩尔分数25%和75%的比例形成单线态和三线态激子(图1d)。结果表明,该体系在氮气中能持续发光 $>1\text{ h}$ ,且激发功率、激发时间、样品温度和TMB掺杂浓度会影响其发光强度和发光时间。

首先,从图1e、图1f可以看出,该材料的余辉强度及余辉时间与激发功率和激发时间有关,激发

功率越大、激发时间越长，则余辉时间越长；其次，样品温度对余辉强度和余辉时间有影响，随着温度的降低，余辉强度逐渐增大，而余辉时间则随温度的升高呈现先增加后减小的趋势（图 1g）。最后，研究了不同 TMB 掺杂对材料余辉强度和余辉时间

的影响。结果表明，随着 TMB 摩尔分数的增加，TMB 自由基阳离子与 PPT 自由基阴离子的复合几率增大，导致电荷复位过程的时间提前。因此，在 TMB 掺杂摩尔分数为 1% 的条件下，该材料具有最佳的余辉强度和余辉时间（图 1h）。

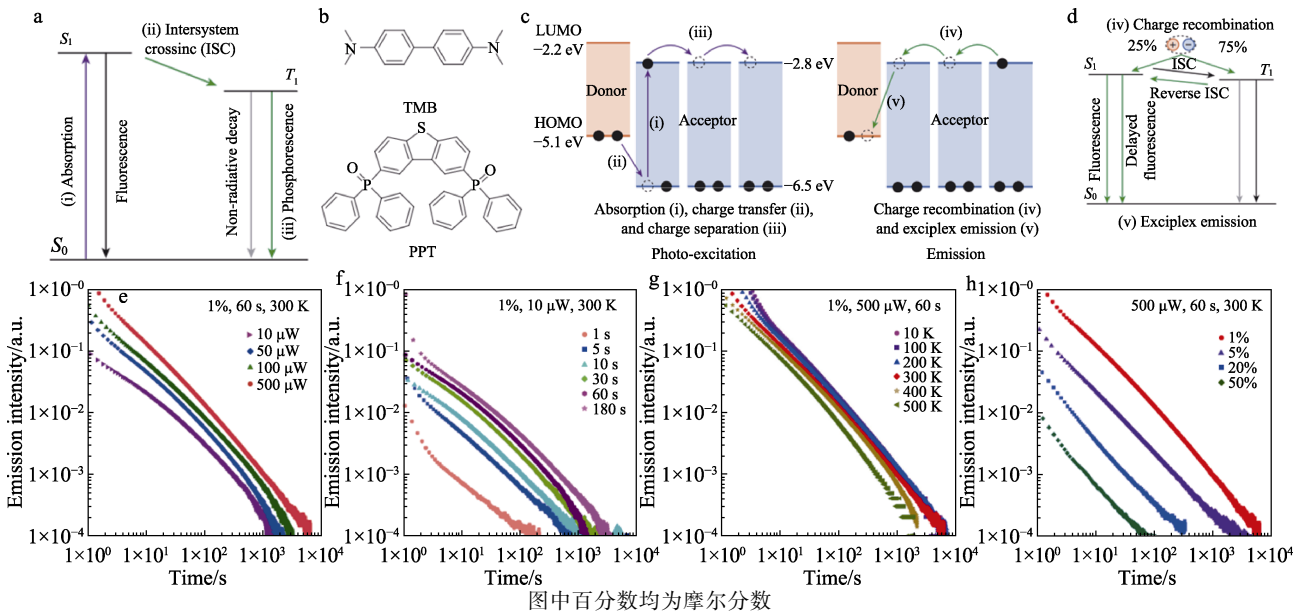


图 1 长寿命磷光的发射机理 (a); 供体分子 (TMB) 和受体分子 (PPT) 的化学结构 (b); 有机长余辉发射机理及分子能级 (c); 激子发射中的三线态捕获 (d); TMB/PPT 薄膜的衰减曲线, 显示了其余辉时间及强度与激发功率 (e); 激发时间 (f)、测试温度 (g)、TMB 摩尔分数变化 (h) 的关系曲线<sup>[32]</sup>

Fig. 1 Emission mechanism of long-lived phosphorescence (a); Chemical structure of donor molecule (TMB) and acceptor molecule (PPT) (b); Organic long-lasting emission mechanism and molecular energy levels (c); Triple-fold in exciton emission state capture (d); Decay curve of TMB/PPT film, showing the relationship between its afterglow time and intensity and excitation power (e); Change curves of excitation time (f), test temperature (g), and TMB molar fraction (h)<sup>[32]</sup>

随后, JINNAI 等<sup>[33]</sup>将 4,4',4''-三[苯基(间甲苯基)氨基]-三苯胺 (*m*-MTDATA) 和 PPT 通过熔铸、热蒸发和旋涂的方法, 制备了具有长余辉发光性能的薄膜, 并用 TMB 和 PPT 进行了相同的对照实验。尽管所有的薄膜都能产生室温磷光, 但其长余辉发光性质的影响是多方面的。研究发现, 首先, 薄膜的长余辉发光强度与薄膜的厚度有关, 薄膜的厚度越薄, 发光强度越强; 其次, 激基复合物的荧光量子产率和电荷分离态的稳定性决定了其长余辉发光性能。虽然 TMB 与 *m*-MTDATA 的 HOMO 和 LUMO 能级相近, 但是 *m*-MTDATA 具有更大的  $\pi$  共轭体系, 可以稳定自由基的存在。在此基础上, 发现这 2 种薄膜表现出相似的长余辉发光衰减曲线和发射光谱, 但 *m*-MTDATA:PPT 体系的荧光量子产率 (32%) 高于 TMB:PPT 体系 (13%), 导致 *m*-MTDATA:PPT 体系的长余辉发光时间比 TMB:PPT 提高了近 1.5 倍。

2019 年, LIN 等<sup>[34]</sup>将摩尔分数为 1% 的 *N,N,N',N'*-四(对-二异丁基氨基苯基)-对-苯二胺 (TBAPD) 和摩尔分数为 1% 的 *N,N,N',N'*-四(4-甲

基)-1,4-苯二胺 (TPPD) 分别掺杂到 PPT 分子中, 制备了性能优异的长余辉发光材料, 其室温磷光的发光余辉寿命长达 120 s。相比于 TBAPD, TPPD 与 PPT 之间较小的能级差更有利于分子间电荷的转移, 因此具有更长的余辉寿命。

同年, HAN 等<sup>[35]</sup>将摩尔分数为 1% 的 2,7-二-(*N,N*-二苯基氨基)-9,9-二甲基-9*H*-芴 (DDF) 掺杂到 PPT 中, 开发了一种新的主客体体系, 该体系可实现室温下 6 s 的绿光余辉, 远远超过单晶材料的磷光寿命。

2021 年, MULETA 等<sup>[36]</sup>以 9,9-二甲氧基-2-*N*,7-*N*-二苯基-2-*N*,7-*N*-二-对甲苯基-9*H*-芴-2,7-二胺 (DDF2o) 为客体材料, 4-甲基二苯胺 (MDPA) 为主体材料, 构筑了一类新型的主客体体系。其中, MDPA 因其易结晶和可能存在自由基阴离子等特点, 被创造性地作为主体化合物。该体系在室温下可持续稳定发射绿光 8 s 以上。随后, SONG 等<sup>[37]</sup>又以 DDF 为基础化合物, 通过引入不同基团对其进行结构修饰, 合成了 9,9,9,9-四甲氧基-2-*N*,7-*N*-二苯基-2-*N*,7-*N*-二-对甲苯基-9*H*-芴-2,7-二胺 (DDF4o)

和 9,9-二硝基-2-*N*,7-*N*-二苯基-2-*N*,7-*N*-二-对甲苯基-9*H*-芴-2,7-二胺 (DDF2n)。通过对一系列化合物的对比研究,揭示了电荷分离态在主-客体体系中的重要性。研究发现,在 365 nm 的光源照射下,MDPA:DDF2o 体系和 MDP:DDF4o 体系晶体中会发生光生电子转移,形成电荷分离态。相比之下,MDPA:DDF2n 体系晶体并未发生光生电子转移,未形成电荷分离态,因此不能产生长余辉发射。此外,晶体 MDP:DDF4o 比 MDP:DDF2o 具有更低的电荷分离效率,这也导致了其余辉时间 (6 s) 低于晶体 MDP:DDF2o (8 s)。

2021 年, XIE 等<sup>[29]</sup>报道了一系列具有动态寿命调控特性的主客体有机磷光材料,将非室温磷光发射体 10-苯基吩噻嗪 (PzPh) 掺杂到具有不同三线态能级化合物中 [二苯甲酮 (BP)、三苯基膦氧化物 (TPO)、四苯硅烷 (TPSi)、三苯基膦 (TP)、二苯砜 (SF) 和三苯胺 (TPA)], 获得了从 3.9 ms 至 376.9 ms 的宽范围寿命磷光。研究表明,主体基质被激发后,其较低的三线态能级可为客体分子的系间窜越提供额外路径,从而促进了客体分子内的系间窜越。同时,主体基质的刚性环境也能有效抑制客体激发态的非辐射能量耗散,避免环境湿度和氧引起的三线态能量猝灭。

同年, TIAN 等<sup>[38]</sup>开发了一类具有刺激响应特性的新型主客体掺杂体系,即以三苯基氧膦 (OPh<sub>3</sub>) 作为主体,以苯并(二苯并)吩噻嗪二氧化物衍生物为客体,通过共结晶或研磨促进主客体间的能量传递,从而使材料产生室温磷光效应。在此基础上,设计合成了一系列含有吡啶基团的吩噻嗪类化合物,并将其掺杂到 OPh<sub>3</sub> 中,从而构建了一系列主客体发光材料。由于吡啶基团上的氮原子与酸中的质子相互作用,这类材料在酸性和碱性条件下具有可逆的室温磷光效应。

2022 年, LIU 等<sup>[39]</sup>实现了公斤级有机长余辉发光晶体的制备。采用主客体材料与高熔点晶体 (如氯化钾) 在水中加热搅拌的方法,解决了主体基质熔融结晶时因堆叠而引起的长余辉发光性能下降的关键问题。2023 年,毛嘉懿等<sup>[40]</sup>构建了 2 种主客体掺杂型晶体材料。分别将苯并蒽 (BA) 和苯并菲 (BPT) 均匀地混合到 4,4-二甲基二苯甲酮 (2MBP) 中,通过改变客体分子的结构,实现了从绿色余辉向红色余辉的转变。

## 1.2 大分子基质体系

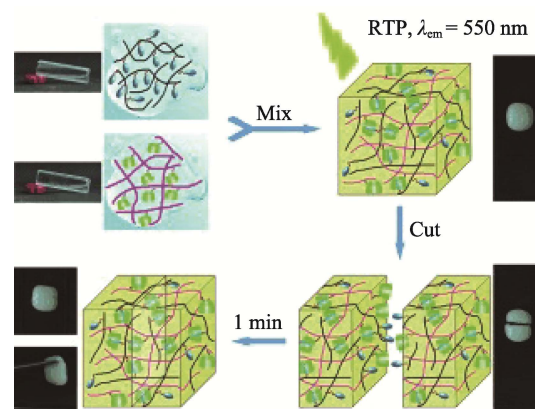
大分子基质可形成稳定的分子间作用力,可有效稳定客体分子的三线态激子,阻止其与外部环境的接触,抑制其振动和旋转,从而延长客体分子的长余辉发光时间。其中,环糊精和葫芦[n]脲是应用

最广的主体基质。这类化合物具有疏水的空腔,能包裹有机活性分子,并与其形成较强的分子间作用力,抑制三线态激子的猝灭,因此常被用来制备主客体掺杂的长余辉发光材料。

1982 年, TURRO 等<sup>[41]</sup>在含有 β-环糊精、1-卤代萘和乙腈的水溶液中观察到了磷光,同时,随着乙腈的逐渐加入,溶液的磷光强度逐渐增强,其磷光寿命接近 1.7 ms。这是由于 β-环糊精与 1-卤代萘和乙腈分子之间形成了复合物,β-环糊精对 1-卤代萘的包结作用能够有效保护 1-卤代萘的三线态激子不被猝灭,从而提高了 1-卤代萘的磷光寿命和磷光强度。

MU 等<sup>[42]</sup>于 2007 年首次报道了葫芦[n]脲诱导的喹啉类化合物的室温磷光。将不同喹啉类化合物分散于葫芦[n]脲基质中,使其在室温下可发射不同波长、不同颜色的磷光。此外,研究还发现,发光体的浓度及水溶液的酸碱度也会影响该体系的室温磷光寿命。结果表明,葫芦[n]脲与喹啉类化合物间较强的相互作用抑制了三线态激子的非辐射跃迁,提高了室温磷光发射效率。

2014 年, CHEN 等<sup>[43]</sup>制备了一种快速自愈的超分子水凝胶体系 (图 2)。该体系由 α-溴萘聚合物和 β-环糊精聚合物组成,可以有效隔绝空气中的水和氧气,极大地抑制了三线态激子的非辐射衰变。研究表明,该体系的室温磷光性质来源于 α-溴萘和 β-环糊精的相互作用,其磷光寿命可达 0.56 ms。得益于 β-环糊精聚合物的强分子间作用力,该水凝胶体系表现出良好的自愈能力,可在 1 min 内快速自愈,1 h 后完全恢复。



RTP 为室温磷光;  $\lambda_{em}$  为室温磷光的发射波长

图 2 通过主客体识别相互作用转化为水凝胶的过程<sup>[43]</sup>  
Fig. 2 Process of conversion into hydrogel through host-guest recognition interaction<sup>[43]</sup>

2020 年, ZHANG 等<sup>[44]</sup>报道了一种实现超长室温磷光的协同增强策略,包括磷光单体与丙烯酰胺的聚合以及磷光单体与葫芦[6,7,8]脲的主客体络合

作用。其中，大环分子葫芦[6,7,8]脲的络合作用阻断了聚合引起的猝灭，促进了聚合物的室温磷光。

在刚性主体中引入有机发光分子是一种常用的主客体室温磷光材料设计方法，主体基质与客体分子之间形成的强分子间作用或络合作用为客体分子提供了稳定的刚性环境，有效抑制客体分子三线态激子的非辐射失活。目前，关于大分子基质体系的研究仍在进行，但由于大分子化合物结构复杂、合成路线较长，应用受到限制。

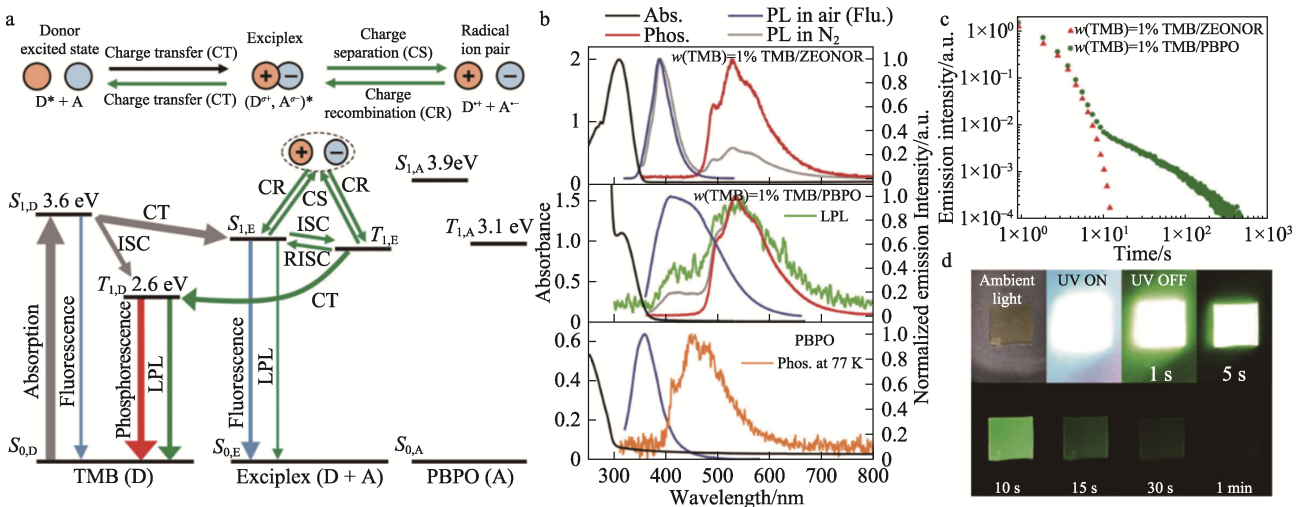
### 1.3 聚合物基质体系

聚合物具有相对稳定的刚性空间结构，能够有效约束客体分子的运动，降低客体激子的非辐射失活。此外，部分聚合物具有较好的延展性，为有机长余辉发光材料的实际应用提供了可能。

1942 年，LEWIS 等<sup>[45]</sup>首次报道了有机分子连续双光子吸收的光离子化过程，其中聚合物基质为客体自由基阳离子提供了稳定的刚性环境。OHKITA 等<sup>[46]</sup>发现，该类体系在温度为 20 K 下，能产生长余辉发光，余辉时间>10 h。其中，客体分子电子受光激发后离子化，随后聚集到聚合物基质

中，缓慢地与自由基阳离子结合，形成激发态，其中单线态和三线态占比分别为摩尔分数 25%和 75%。在此基础上，制备了同时具有荧光和磷光性质的聚合物组装体系。但是，该过程对环境温度和激发光强度要求较高。

2018 年，LIN 等<sup>[47]</sup>将 TMB 掺杂到主体聚亚芳基醚氧化膦 (PBPO) 中，制备了一种基于聚合物的室温磷光材料，并对其性能进行了研究。其中，强吸电子分子 PBPO 可有效地促进 TMB 分子内电荷转移，形成稳定的电荷分离状态。同时，PBPO 提供的刚性环境能有效抑制激子的非辐射跃迁。如图 3a 所示，TMB/PBPO 体系中三线态激子能量会向 TMB 三线态转移，TMB 发射磷光；图 3b 显示其发射强度在 526 nm 处达到峰值。结果表明，该体系在氮气氛围下的余辉时间>7 min。然而，在另一组实验中，由于主体分子 ZEONOR (一种环烯烃聚合物) 不能提供稳定的刚性环境，导致其发光性能没有得到显著提高，且远弱于 TMB/PBPO 体系 (图 3c)。图 3d 为 TMB/PBPO 厚膜在空气中的发光照片，可以看出，该厚膜的余辉时间>1 min。



CT 为电荷转移；CS 为电荷分离；CR 为电荷复位；ISC 为系间窜越；RISC 为反系间窜越；Exciplex 为激基复合物；Abs. 为紫外吸收曲线；PL 为光致发光曲线；Flu. 为荧光发射曲线；Phos. 为磷光发射曲线

图 3  $w(\text{TMB})=1\%$  的 TMB/PBPO 薄膜的 Jablonski 图，其中， $S_{0,D}$ 、 $S_{1,D}$  和  $T_{1,D}$  表示 TMB 的基态、单线态和三线态， $S_{0,E}$ 、 $S_{1,E}$  和  $T_{1,E}$  表示 TMB 与 PBPO 的激基复合物形成的基态、单线态和三线态， $S_{0,A}$ 、 $S_{1,A}$  和  $T_{1,A}$  表示 PBPO 的基态、单线态和三线态，由  $w(\text{TMB})=1\%$  的 TMB/PBPO 薄膜的荧光光谱和磷光光谱计算得出 (a)；紫外-可见吸收光谱、磷光光谱以及光致发光光谱 (b)；厚膜在 298 K 下的发射衰减曲线 (c)；在环境光、365 nm UV 灯激发以及在关闭激发光源后的不同时间下， $w(\text{TMB})=1\%$  的 TMB/PBPO 厚膜的照片 (d)<sup>[47]</sup>

Fig. 3 Jablonski diagram of  $w(\text{TMB})=1\%$  TMB/PBPO film, where,  $S_{0,D}$ ,  $S_{1,D}$  and  $T_{1,D}$  represent the ground, singlet and triplet states of TMB,  $S_{0,E}$ ,  $S_{1,E}$  and  $T_{1,E}$  represent the ground, singlet and triplet states formed by the exciplex of TMB and PBPO,  $S_{0,A}$ ,  $S_{1,A}$  and  $T_{1,A}$  represent the ground, singlet state and triplet states of PBPO, calculated from the fluorescence and phosphorescence spectra of  $w(\text{TMB})=1\%$  TMB/PBPO films, respectively (a); UV-Vis absorption spectrum, phosphorescence spectrum and photoluminescence spectrum (b); Emission decay curve of the thick film at 298 K (c); Different time after ambient light, 365 nm UV lamp excitation and after turning off the excitation light source below, photo of  $w(\text{TMB})=1\%$  TMB/PBPO (d)<sup>[47]</sup>

2019年, LI等<sup>[48]</sup>将溴化芳香醛聚合物与 $\alpha$ -环糊精结合, 制备出一种聚假轮烷凝胶。刚性的凝胶网络结构可以有效抑制溴化芳香醛聚合物三线态激子的非辐射失活, 实现了优异的荧光-磷光双发射特性, 其室温磷光寿命高达2.79 ms。另外, 在无水及有水条件下, 该体系还可实现白光和蓝光发射的可逆转换。

同年, SU等<sup>[49]</sup>发现, 将1-芘甲醇(PYM)、1-羟基芘(HPY)、1-芘羧酸(PCA)和1-芘基硼酸(PBA)分别掺杂到聚乙烯醇(PVA)薄膜中后, 该类体系同时存在2个发射中心, 第一个是孤立分子态, 第二个是聚集态。结果表明, 聚集态的第一激发态单线态和三线态的能级均低于孤立态。当掺杂浓度较低时, 薄膜主要为孤立分子态, 聚合程度较低。因此, 在激发源被移除后, 主要发射蓝色余辉。随着掺杂浓度的增大, 孤立分子态逐渐减少, 而聚集态逐渐增多。在更高的掺杂浓度下, 孤立的分子状态变得更少, 此时的发射中心以聚集态为主。因此, 移除低能激发能源(如365 nm)后, 可以观测到红色余辉发射。

2022年, ZHANG等<sup>[50]</sup>以苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)为主体材料, *N*-(4-氰基苯基)吡唑(PCN)为掺杂剂, 制备了一种新型的热塑性室温磷光弹性体(TPE<sub>x</sub>, *x*代表100 g SIS中PCN的掺杂质量)。结果表明, TPE<sub>x</sub>经紫外光照射后, 可发出长时室温磷光, 且其余辉强度和余辉时间均随PCN掺杂量的增加而增加。

#### 1.4 其他体系

除了上述体系之外, 还有发射极掺杂、空穴捕获材料掺杂、同分异构体痕量掺杂、金属离子掺杂等体系。近些年来, 这些体系的研究也得到了较快的发展, 为有机长余辉发光材料的开发提供了新的思路。

2018年, JINNAI等<sup>[51]</sup>在TMB/PPT体系中加入了一系列发射极掺杂剂〔2,5,8,11-四叔丁基芘(TBPe)、9,10-双[*N,N*-二-(对甲苯基)-氨基]蒽(TTPA)、2,8-二叔丁基-5,11-双(4-叔丁基苯基)-6,12-二苯基并四苯(TBRb)、四苯基二苯并吡啶(DCM2)和4-(二氰胺亚甲基)-2-甲基-6-久洛啉基-9-烯基-4*H*-吡喃(DBP)〕, 如图4所示。这类掺杂剂的吸收光谱与TMB/PPT体系中激基复合物的发射光谱类似, 因此通过激基复合物和掺杂剂之间的能量转移, 可以产生蓝绿色、红色甚至暖白光发射。此外, 掺杂剂还可以通过有效的辐射衰变和电子捕获提高发光亮度, 延长余辉时间。此项研究为以后发射极掺杂发光材料的开发提供了理论依据。

2021年, JINNAI等<sup>[52]</sup>提出了利用空穴捕获材料来延长激子的电荷分离态的机理。与以往体系不同, 他们采用4,4'-三(9-吡唑基)三苯胺(TCTA)、4,4'-双[*N*-(1-萘基)-*N*-苯氨基]-联苯( $\alpha$ -NPD)和PPT(图5)作为陷阱剂, 通过陷阱剂捕获自由基阳离子上的空穴, 形成新的自由基阳离子, 从而将客体自由基阳离子和主体自由基阴离子分离, 延长了三线态激子的电荷分离态时间, 显著延长了材料的余辉时间。

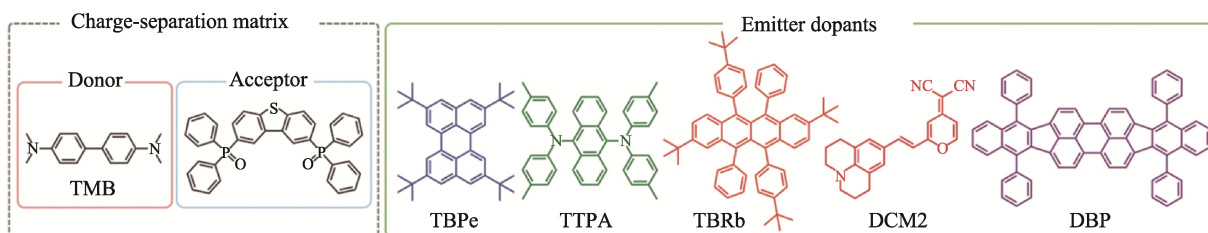
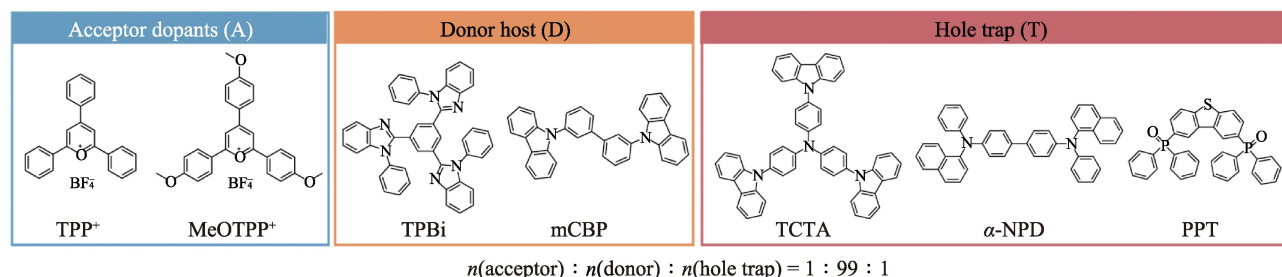


图4 电子供体(TMB), 电子受体(PPT)和发射极掺杂剂(TBPe, TTPA, TBRb, DCM2和DBP)的化学结构<sup>[51]</sup>  
Fig. 4 Chemical structures of electron donor (TMB), electron acceptor (PPT) and emitter dopants (TBPe, TTPA, TBRb, DCM2 and DBP)<sup>[51]</sup>



TPP<sup>+</sup>和MeOTPP<sup>+</sup>分别为2,4,6-三苯基吡啶四氟硼酸盐和2,4,6-三(甲氧基苯基)吡啶四氟硼酸盐; TPBi和mCBP分别为1,3,5-三(1-苯基-1*H*-苯并咪唑-2-基)苯和3,3'-二(9*H*-吡唑-9-基)联苯

图5 电子受体、供体和空穴捕获分子的化学结构<sup>[52]</sup>

Fig. 5 Chemical structures of electron acceptor, donor and hole trapping molecules<sup>[52]</sup>

2021 年, DENG 等<sup>[53]</sup>制备了由联苯-4,4'-二羧酸 (BDA) 和黏土纳米板 (Lap) (直径 25 nm, 厚度 0.92 nm) 构成的 BDA@Lap-*x* 超分子杂化共组材料, 其中, *x* 代表 BDA 的质量分数 (图 6, 右下角样品从左到右依次为 BDA@Lap-3.33%、BDA@Lap-2.00%、BDA@Lap-1.00%、BDA@Lap-0.25%、BDA@

Lap-0.17%、BDA@Lap-0.10%)。利用 BDA 分子间较强的氢键作用、BDA 分子的聚集以及 Lap 黏土较强的抗氧性, 使其在水溶液中具有较好的发光性能, 并可在不同波长激发下产生蓝光和绿光。此外, 向 BDA@Lap-*x* 水溶液中添加不同的金属离子 (如 Ag<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>等), 可实现对其磷光发光颜色的调控。

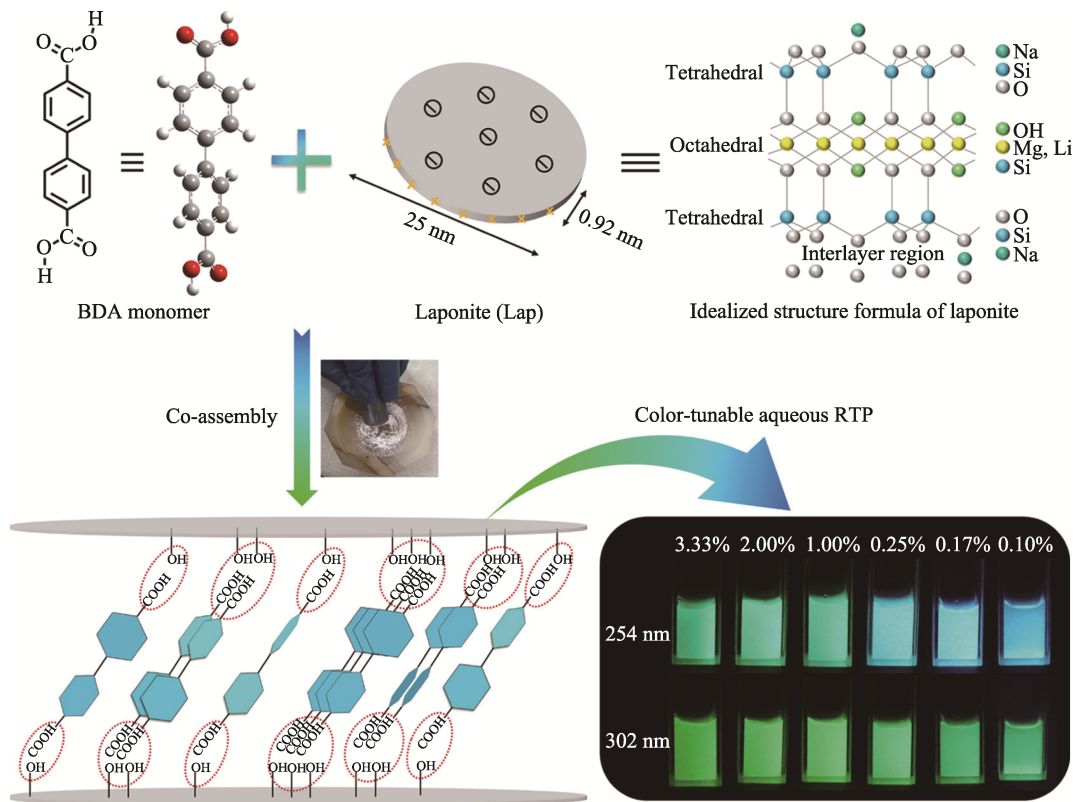


图 6 BDA@Lap-*x* 体系合成示意图及其水溶液的磷光发光照片<sup>[53]</sup>

Fig. 6 Schematic diagram of synthesis of BDA@Lap-*x* system and phosphorescent luminescence photograph of its aqueous solution<sup>[53]</sup>

另外, XU 等<sup>[54]</sup>通过向环氧树脂/酸或环氧树脂/酸酐聚酯网络中添加酯交换催化剂, 开发了一种称为玻璃体的环氧树脂交联网络结构。通过在玻璃体中加入一定量的磷光分子, 并进行固化处理, 可获得具有较好性能的余辉材料。使用聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 作为对照, 通过测试发现, 以 PMMA 作为基质的样品的磷光寿命显著降低, 这说明玻璃体的刚性网络结构更有效地限制了磷光分子的振动

和自由旋转, 从而降低了分子的非辐射跃迁速率, 使材料获得更好的磷光发射性能。研究表明, 与传统环氧树脂相比, 玻璃体在加工温度高于拓扑转变温度的情况下, 可进行再加工和再成型, 这对有机发光材料的应用开发具有重要意义。

本节部分体系的室温磷光寿命 ( $\tau$ ) 及余辉时间见表 1。

表 1 不同体系的室温磷光寿命和余辉时间  
Table 1 Phosphorescence lifetime and afterglow time of different systems

主体	客体	磷光寿命/ms	余辉时间/s	参考文献
PPT	TMB	$2.2 \times 10^3$	>1800	[32]
PPT	<i>m</i> -MTDATA	—	>2700	[33]
PPT	TBAPD	—	120	[34]
PPT	DDF	$6.9 \times 10^2$	6	[35]
MDPA	DDF2o	513.2	8	[36]
MDPA	DDF4o	319.1	6	[37]
OPph <sub>3</sub>	苯并(二苯并)吩噻嗪二氧化物衍生物	98~980	1~9	[38]

续表 1

主体	客体	磷光寿命/ms	余辉时间/s	参考文献
$\beta$ -环糊精	1-卤代萘	1.7	—	[41]
葫芦[7,8]脲	喹啉及其衍生物	0.18~47.4	—	[42]
$\beta$ -环糊精聚合物	$\alpha$ -溴萘聚合物	0.56	—	[43]
葫芦[6,7,8]脲	磷光单体	$2.81 \times 10^3$	—	[44]
PBPO	TMB	—	>420	[47]
$\alpha$ -环糊精	溴化芳香醛聚合物	2.79	—	[48]
SIS	PCN	268.9~834.3	6~10	[50]

注：“—”为文献未给出相关数值。

## 2 有机掺杂长余辉发光材料的应用

### 2.1 在信息加密与防伪中的应用

在信息安全日益受到重视的今天, 为了防止信息泄露, 人们不断地开发信息加密与防伪技术。长余辉发光材料具有对外界刺激响应、宽光谱辐射等优异的光学特性, 为发展高性能的信息加密和防伪材料提供了可能。

HAN 等<sup>[35]</sup>将制备的 PPT:DDF 超长长余辉发光材料通过丝网印刷工艺, 在纸张上印刷出校徽样式的防伪图案, 如图 7 所示。该图案在自然光下不可见, 但在 365 nm 光源激发后, 能发出 6 s 以上的绿光, 防伪效果极佳。

XIE 等<sup>[29]</sup>采用丝网印刷技术将一系列吩噻嗪类长余辉发光材料印刷在了具有吸光性的柔性铝

箔基板上, 结果见图 8。



图 7 印刷在纸张上的图案的长余辉发光照片<sup>[35]</sup>  
Fig. 7 Long afterglow photo of patterns printed on paper<sup>[35]</sup>

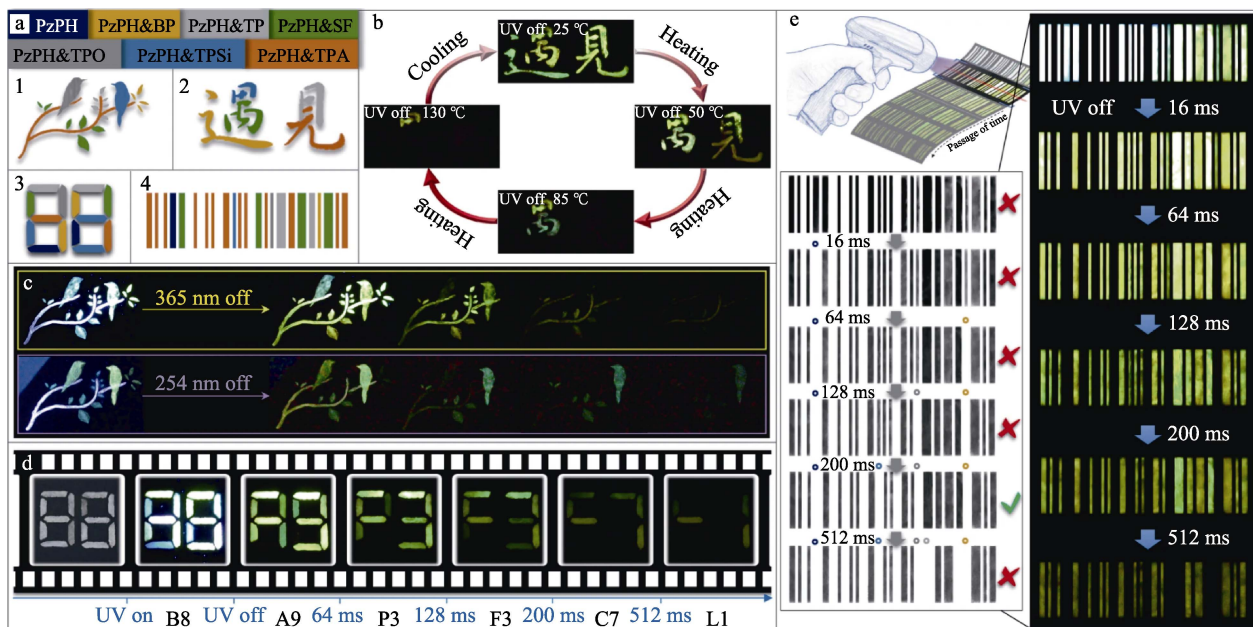


图 8 用于柔性薄膜的丝网印刷图案 (a); 在 365 nm 光激发停止后, 用于温度敏感防伪测试的超长有机室温磷光照片 (b); 超长有机室温磷光图像和不同波长的紫外线照射停止之后的持续时间 (c、d) (c 为 254 nm 或 365 nm, d 为 365 nm); 具有不同时长的动态余辉条适用于高级信息加密 (e)<sup>[29]</sup>

Fig. 8 Screen printing pattern for flexible film (a); Ultra-long organic room temperature phosphorescence photo for temperature-sensitive anti-counterfeiting test after 365 nm optical excitation stops (b); Ultra-long organic room temperature phosphorescence image and the duration of different wavelengths of UV radiation after the stop (c, d) (c is 254 nm or 365 nm, d is 365 nm); dynamic afterglow bars with different durations, suitable for advanced information encryption (e)<sup>[29]</sup>

如图 8a 所示,将磷光寿命不同的材料拼接到一起,能够显示出具有较大差异的图案。得益于主体基质的熔点特性,可以通过控制温度来增强或减弱材料的长余辉发光性能(图 8b)。图 8c 展示出该材料在不同激发波长下的动态余辉响应特性。并且,能够在不同时间下显示出不同的字符信息,这有望应用于时间分辨成像技术(图 8d)。另外,如图 8e 所示,还可以在某个时间节点将加密信息隐藏起来,只有在特定的时间节点才能获得正确信息,这对于信息加密是非常有利的。

## 2.2 在生物成像中的应用

传统荧光成像技术具有多光学通道、高分辨率、高灵敏度以及快速反馈等特点,在活体生物成像方面具有独特优势。但是,荧光成像对于组织结构的穿透力差,且荧光的传播还会受到生物分子(如血红蛋白、脂肪等)的影响<sup>[55]</sup>。将有机长余辉发光材料与传统的生物成像相结合,通过时间分辨显微技术<sup>[56]</sup>,对有机长余辉发光材料的室温磷光和延迟荧光进行识别,可消除大部分生物因子自体荧光产生的背景干扰,从而提高生物成像的灵敏度。

CHEN 等<sup>[57]</sup>受到金属有机体系的启发,合成了一系列含电子给体的 *N*-取代萘酰亚胺化合物(NNIs)。这类材料易与天然大分子(如壳聚糖、牛血清蛋白等)相结合,有望成为一类具有时间分辨荧光成像功能的室温磷光材料。如图 9 所示,在显微镜下可轻易辨认出标记的神经细胞。这类 NNIs 衍生物具有很好的生物偶联特性,对发展低成本的时间分辨生物成像剂具有重要意义。

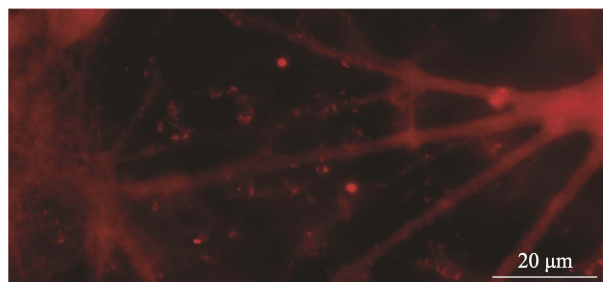
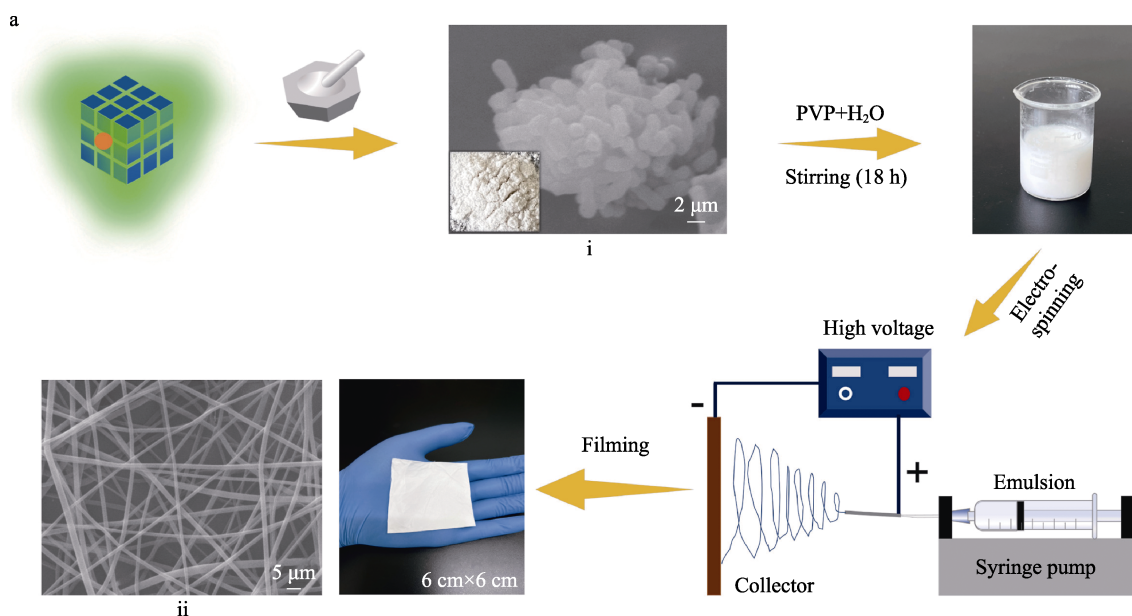


图 9 用室温磷光显微镜观察到被标记的神经细胞<sup>[57]</sup>  
Fig. 9 Labeled nerve cells observed by room temperature phosphorescence microscope<sup>[57]</sup>

## 2.3 在柔性纤维薄膜中的应用

静电纺丝技术可用于制备大比表面积、高孔隙率的柔性纤维,该技术应用领域非常广泛,如靶向药物的研制、纳米级催化剂的制备、多功能复合纳米材料的制备等。将晶态余辉材料与静电纺丝技术相结合,可制备出具有长余辉发光特性的柔性材料薄膜。

WANG 等<sup>[58]</sup>将 4-甲基二苯胺(MDPA)与 2,7-二(*N,N*-二苯氨基)-9,9-二甲基-9*H*-芴(DDF)和 *N,N,N,N*-四苯基-(1,1'-联苯)-4,4'-二胺(TPB)进行掺杂,制备出在水中稳定发光的长余辉材料,且余辉时间 > 8 s。然后,将研磨后的材料与聚乙烯吡咯烷酮(PVP)混合,再通过静电纺丝技术制得含有余辉材料的柔性薄膜(图 10a、b)。如图 10c 所示,在 365 nm 光源激发下,该薄膜呈现出蓝色磷光发射,当紫外灯关闭之后,能保持较长时间的绿色余辉。与粉状材料相比,纤维状余辉材料的发光性能并无显著下降。



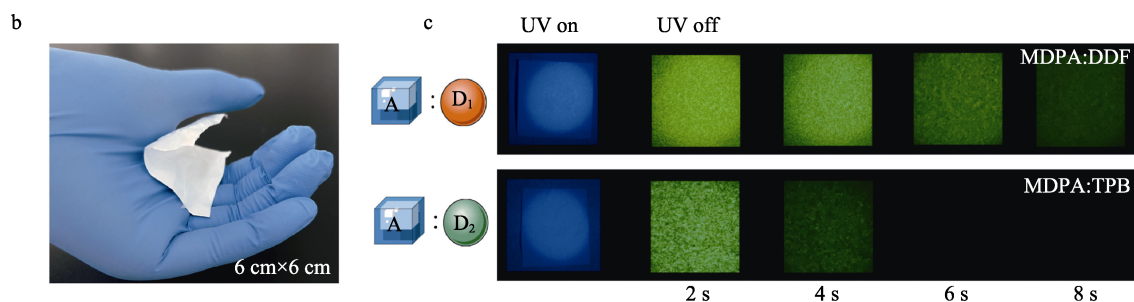


图 10 掺杂晶体的静电纺丝原理图, 环境光和扫描电子显微镜下研磨晶体 (i) 和薄膜 (ii) 的图像 (a); 薄膜柔韧性良好 (b); MDPA:DDF (上) 和 MDPA:TPB (下) 掺杂晶体薄膜的长余辉发光照片 (c) [58]

Fig. 10 Schematic diagram of electrospinning of doped crystals, images of ground crystals (i) and films (ii) under ambient light and SEM (a); Films with good flexibility (b); Long afterglow luminescence photographs of MDPA:DDF (top) and MDPA:TPB (bottom) doped crystal films (c) [58]

结果表明, 基于有机掺杂的长余辉发光材料, 并结合静电纺丝技术, 可以开发出具有长余辉发光特性的柔性薄膜, 拓宽了有机掺杂长余辉发光材料的应用范围。

### 3 结束语与展望

随着有机长余辉发光材料的迅速发展, 具有优异室温磷光性能的材料体系成为当前的研究热点。相对于共晶体系、杂原子及卤素体系, 掺杂体系具有制备简单、成本低廉、易于调控等优势, 有望成为构建高效室温磷光材料的新动力。本文对不同基质类型的有机掺杂长余辉发光材料的研究进行了综述, 并总结了其在信息加密与防伪、生物成像、柔性纤维薄膜领域的应用研究。

近年来, 纯有机长余辉材料的种类不断增加, 材料的发光性能也不断提高, 但现有体系仍有待进一步优化。首先, 如何在保证磷光量子产率的前提下, 最大限度地延长磷光寿命, 是目前该领域亟待解决的关键问题; 其次, 目前多数有机长余辉材料的余辉波长在 600 nm 以下 (蓝光、绿光、黄光等), 具有长波发射能力的余辉材料研究进展缓慢, 因此, 开发具有优异性能的红光有机长余辉体系具有重要意义; 最后, 由于大多数有机长余辉发光材料主要依赖于紫外光激发, 这限制了其在生物成像等方面的应用, 因此, 制备出具有可见光激发特性的有机长余辉发光材料至关重要。在此基础上, 通过对有机材料长余辉发光机理的进一步完善, 有望开发出性能更优, 应用范围更广泛的纯有机长余辉发光材料。

#### 参考文献:

[1] MATSUZAWA T, AOKI Y, TAKEUCHI N, *et al.* A new long phosphorescent phosphor with high brightness,  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1996, 143(8): 2670-2673.  
 [2] LIU Y L (刘应亮), LEI B F (雷炳富), KUANG J Y (邝金勇), *et al.* Advances in long lasting phosphorescent materials[J]. *Chinese*

*Journal of Inorganic Chemistry (无机化学学报)*, 2009, 25(8): 1323-1329.  
 [3] CHU Z Q (储志强), LIU D H (刘东华), ZHOU K N (周康宁), *et al.* Research progress and development trend of alkaline earth aluminates long-lasting phosphorescent material[J]. *Metal Materials and Metallurgy Engineering (金属材料与冶金工程)*, 2019, 47(1): 27-32.  
 [4] ZHAO C L, CHEN D H, YUAN Y H, *et al.* Synthesis of  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  phosphor nanometer powders by combustion processes and its optical properties[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2006, 133(1): 200-204.  
 [5] CHERNOV V, SALAS-CASTILLO P, DÍAZ-TORRES L A, *et al.* Thermoluminescence and infrared stimulated luminescence in long persistent monoclinic  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  and  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$  phosphors[J]. *Optical Materials*, 2019, 92: 46-52.  
 [6] XU S, CHEN R F, ZHENG C, *et al.* Excited state modulation for organic afterglow: Materials and applications[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(45): 9920-9940.  
 [7] WANG C H, LIU Y H, LIU Y. Near-infrared phosphorescent switch of diarylethene phenylpyridinium derivative and cucurbit[8]uril for cell imaging[J]. *Small*, 2022, 18(21): 2201821.  
 [8] ZHOU B, YAN D P. Color-tunable persistent luminescence in 1D zinc-organic halide microcrystals for single-component white light and temperature-gating optical waveguides[J]. *Chemical Science*, 2022, 13(25): 7429-7436.  
 [9] GAO R, MEI X, YAN D P, *et al.* Nano-photosensitizer based on layered double hydroxide and isophthalic acid for singlet oxygenation and photodynamic therapy[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 2798.  
 [10] XIAO G W, FANG X Y, MA Y J, *et al.* Multi-mode and dynamic persistent luminescence from metal cytosine halides through balancing excited-state proton transfer[J]. *Advanced Science*, 2022, 9(16): 2200992.  
 [11] WANG D S, WANG X, XU C, *et al.* A novel metal-free amorphous room-temperature phosphorescent polymer without conjugation[J]. *Science China Chemistry*, 2019, 62(4): 430-433.  
 [12] XU Q Y, MA L W, LIN X H, *et al.* Influence of the alkyl side chain length on the room-temperature phosphorescence of organic copolymers[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2022, 33(6): 2965-2968.  
 [13] MA X (马骥), YE Z Z (叶子湛), YIN K (尹扩). Applications of pure organic room temperature phosphorescent materials[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(3): 497-510.  
 [14] TANG M D (唐明道). Development of the long afterglow phosphors and its production[J]. *Ome Information (光机电信息)*, 2003, (2): 8-14.  
 [15] ZHANG L (张丽), HU J W (胡建伟), FENG M L (冯蒙丽), *et al.* Research status of doped long afterglow luminescent material[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2022, 50(3): 54-59.  
 [16] LI Y, GECEVICIUS M, QIU J R. Long persistent phosphors-from

- fundamentals to applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(8): 2090-2136.
- [17] XIE Y J, GE Y W, PENG Q, *et al.* How the molecular packing affects the room temperature phosphorescence in pure organic compounds: Ingenious molecular design, detailed crystal analysis, and rational theoretical calculations[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(17): 1606829.
- [18] MAO H T (毛慧婷). The properties of ultralong organic phosphorescence materials based on phenothiazine derivatives[D]. Jilin: Jilin University (吉林大学), 2021.
- [19] BIAN L F, SHI H F, WANG X, *et al.* Simultaneously enhancing efficiency and lifetime of ultralong organic phosphorescence materials by molecular self-assembly[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(34): 10734-10739.
- [20] AN Z F, ZHENG C, TAO Y, *et al.* Stabilizing triplet excited states for ultralong organic phosphorescence[J]. *Nature Materials*, 2015, 14(7): 685-690.
- [21] HE G, DELGADO W T, SCHATZ D J, *et al.* Coaxing solid-state phosphorescence from tellurophenes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(18): 4587-4591.
- [22] BARONCINI M, BERGAMINI G, CERONI P. Rigidification or interaction-induced phosphorescence of organic molecules[J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(13): 2081-2093.
- [23] WU B, GUO N N, XU X T, *et al.* Ultralong and high-efficiency room temperature phosphorescence of organic-phosphors-doped polymer films enhanced by 3D network[J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(22): 2001192.
- [24] WU H W, CHI W J, CHEN Z, *et al.* Achieving amorphous ultralong room temperature phosphorescence by coassembling planar small organic molecules with polyvinyl alcohol[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(10): 1807243.
- [25] THOMAS H, PASTOETTER D L, GMELCH M, *et al.* Aromatic phosphonates: A novel group of emitters showing blue ultralong room temperature phosphorescence[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(19): 2000880.
- [26] WEI J B, LIANG B Y, DUAN R H, *et al.* Induction of strong long-lived room-temperature phosphorescence of *N*-phenyl-2-naphthylamine molecules by confinement in a crystalline dibromobiphenyl matrix[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(50): 15589-15593.
- [27] LIU N N, PAN Y Y, LEI Y X, *et al.* Protic acids as third components improve the phosphorescence properties of the guest-host system through hydrogen bonds[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 133530.
- [28] WANG D, XIE Y F, WU X H, *et al.* Excitation-dependent triplet-singlet intensity from organic host-guest materials: Tunable color, white-light emission, and room-temperature phosphorescence[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, 12(7): 1814-1821.
- [29] XIE Z L, ZHANG X Y, WANG H L, *et al.* Wide-range lifetime-tunable and responsive ultralong organic phosphorescent multi-host/guest system[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 3522.
- [30] CHEN K J, JIANG Y T, ZHU Y B, *et al.* Host to regulate the  $T_1$ - $S_1$  and  $T_1$ - $S_0$  processes of guest excitons in doped systems to control the TADF and RTP emissions[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, 10(32): 11607-11613.
- [31] CHANMUNGKALAKUL S, WANG C, MIAO R, *et al.* A descriptor for accurate predictions of host molecules enabling ultralong room-temperature phosphorescence in guest emitters[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(14): e202200546.
- [32] KABE R, ADACHI C. Organic long persistent luminescence[J]. *Nature*, 2017, 550(7676): 384-387.
- [33] JINNAI K, NISHIMURA N, KABE R, *et al.* Fabrication-method independence of organic long-persistent luminescence performance[J]. *Chemistry Letters*, 2019, 48(3): 270-273.
- [34] LIN Z S, KABE R, ADACHI C. Orange organic long-persistent luminescence from an electron donor/acceptor binary system[J]. *Chemistry Letters*, 2019, 49(2): 203-206.
- [35] HAN J L, FENG W H, MULETA D Y, *et al.* Small-molecule-doped organic crystals with long-persistent luminescence[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(30): 1902503.
- [36] MULETA D Y, SONG J W, FENG W H, *et al.* Small molecule-doped organic crystals towards long-persistent luminescence in water and air[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(15): 5093-5097.
- [37] SONG J W, MULETA D Y, FENG W H, *et al.* Photophysical tuning of small-molecule-doped organic crystals with long-persistent luminescence by variation of dopants[J]. *Dyes and Pigments*, 2021, 193: 109501.
- [38] TIAN Y, YANG J, LIU Z J, *et al.* Multistage stimulus-responsive room temperature phosphorescence based on host-guest doping systems[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(37): 20259-20263.
- [39] LIU M, ZONG J, WANG L C, *et al.* Kilogram-scale fabricated organic long-persistent luminescence materials with multi-level temperature response[J]. *Advanced Optical Materials*, 2022, 10(23): 2201684.
- [40] MAO J Y (毛嘉懿), FENG W H (冯文慧), WANG T Y (汪天洋). Guest isomerism affects afterglow color of organic host-guest crystals[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2023, 44(6): 171-179.
- [41] TURRO N J, BOLT J D, KURODA Y, *et al.* A study of the kinetics of inclusion of halonaphthalenes with  $\beta$ -cyclodextrin *via* time correlated phosphorescence[J]. *Photochemistry and Photobiology*, 1982, 35(1): 69-72.
- [42] MU L, YANG X B, XUE S F, *et al.* Cucurbit[*n*]urils-induced room temperature phosphorescence of quinoline derivatives[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 597(1): 90-96.
- [43] CHEN H, MA X, WU S F, *et al.* A rapidly self-healing supramolecular polymer hydrogel with photostimulated room-temperature phosphorescence responsiveness[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(51): 14149-14152.
- [44] ZHANG Z Y, XU W W, XU W S, *et al.* A synergistic enhancement strategy for realizing ultralong and efficient room-temperature phosphorescence[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(42): 18748-18754.
- [45] LEWIS G N, LIPKIN D. Reversible photochemical processes in rigid media: The dissociation of organic molecules into radicals and ions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1942, 64(12): 2801-2808.
- [46] OHKITA H, SAKAI W, TSUCHIDA A, *et al.* Charge recombination luminescence *via* the photoionization of a dopant chromophore in polymer solids[J]. *Macromolecules*, 1997, 30(18): 5376-5383.
- [47] LIN Z S, KABE R, NISHIMURA N, *et al.* Organic long-persistent luminescence from a flexible and transparent doped polymer[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(45): 1803713.
- [48] LI J J, ZHANG H Y, ZHANG Y, *et al.* Room-temperature phosphorescence and reversible white light switch based on a cyclodextrin polypseudorotaxane xerogel[J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(20): 1900589.
- [49] SU Y, ZHANG Y F, WANG Z H, *et al.* Excitation-dependent long-life luminescent polymeric systems under ambient conditions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 59(25): 9967-9971.
- [50] ZHANG Y F, SUN Q K, YUE L T, *et al.* Room temperature phosphorescent (RTP) thermoplastic elastomers with dual and variable RTP emission, photo-patterning memory effect, and dynamic deformation RTP response[J]. *Advanced Science*, 2022, 9(5): 2103402.
- [51] JINNAI K, KABE R, ADACHI C. Wide-range tuning and enhancement of organic long-persistent luminescence using emitter dopants[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(38): 1800365.