

# (12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织  
国际局

(43) 国际公布日  
2020年10月8日 (08.10.2020)



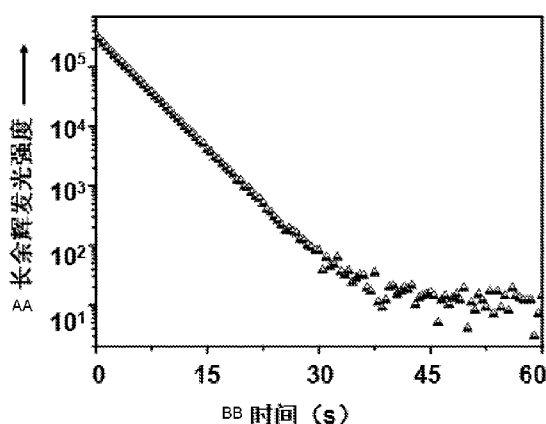
(10) 国际公布号  
WO 2020/199191 A1

- (51) 国际专利分类号:  
C09K 11/06 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2019/081491
- (22) 国际申请日: 2019年4月4日 (04.04.2019)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (71) 申请人: 复旦大学 (FUDAN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国上海市杨浦区邯郸路220号, Shanghai 200433 (CN)。
- (72) 发明人: 李富友 (LI, Fuyou); 中国上海市杨浦区邯郸路220号, Shanghai 200433 (CN)。 徐明 (XU, Ming); 中国上海市杨浦区邯郸路220号, Shanghai 200433 (CN)。
- (74) 代理人: 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 (CCPIT PATENT AND TRADEMARK LAW OFFICE); 中国北京市西城区阜成门外大街2号万通新世界广场8层, Beijing 100037 (CN)。

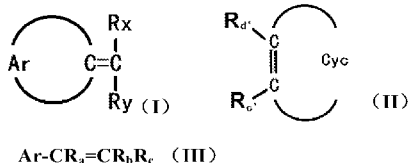
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

(54) Title: LONG-LASTING PHOSPHOR MATERIAL

(54) 发明名称: 长余辉发光材料



AA Long-lasting luminescent intensity  
BB Time (s) 图3



(57) Abstract: Disclosed is a long-lasting phosphor material, comprising A) at least one light absorber, B) at least one luminescent agent, and C) at least one photochemistry buffer agent. The light absorber and the luminescent agent are compounds having different structures, and the buffer agent is selected from one or more compounds of formula (I), (II) and/or (III). The material has luminescent intensity reaching the level of commercialized inorganic long-lasting power  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ , and can emit light when the exciting light is turned off with a light emitting time up to 100ms-3600s.

(57) 摘要: 一种长余辉发光材料, 其包含A)至少一种吸光剂, B)至少一种发光剂, 和C)至少一种光化学缓存剂; 其中, 该吸光剂与发光剂是结构不同的化合物, 并且该缓存剂选自式(I)、(II)和/或(III)的一种或多种化合物。该材料的发光强度可以达到商业化无机长余辉粉体 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的水平, 并且在激发光关闭之后还能持续发光, 发光时间可以达到100ms-3600s。

WO 2020/199191 A1

本国际公布：

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

## 长余辉发光材料

### 发明领域

本发明涉及一种发光材料，尤其是涉及一种基于光化学机制的长余辉发光材料。

5 此外，本发明还涉及所述长余辉发光材料的应用及其制备方法。

### 发明背景

长余辉发光材料是一类特殊的发光材料，其在激发光源去除后还可持续长时间的发光。现有技术中，通常长余辉发光材料的发光寿命大于一百毫秒。长余辉发光材料  
10 在弱光照明、显示装饰、安全标识、应急指示、生物医学、生命科学、环境工程等领域具有重要的应用价值。目前，商品化的长余辉发光材料一般为稀土掺杂的铝酸盐、硅酸盐及钛酸盐。

在基于稀土掺杂的无机体系的长余辉发光材料中，传统的发光过程属于光物理过程，在光致发光机制或长余辉发光机制中，发光材料吸收光能之后，将能量储存在激  
15 发态能级上或晶格缺陷中，然后通过辐射跃迁过程再将部分能量以光的形式释放出来，这里只是发生了能量的转化。

这些基于稀土掺杂的无机长余辉发光材料通常通过固相高温煅烧而制得。固相高温煅烧有利于获得较好的余辉性质而成为这类材料最主要的生产方法。但是，高温固相反应条件苛刻且能耗高，难以控制形貌均匀，粒径普遍较大而且研磨细化后发光亮  
20 度急剧下降，无法制备优质的长余辉发光纳米颗粒。

近些年来，由于易于制备和材料形态的灵活多变，人们越来越多地致力于开发有机体系的长余辉材料。

例如，CN106883163A 提出了一种具有长余辉效应的有机化合物及其制备方法和应用，由一种小分子化合物制备的有机晶体的发光时间可到几百毫秒量级。

25 另外，CN108603108A 提出了一种蓄光体，在停止对该蓄光体照射之后在 10K 下能够观测到发光。该蓄光体由具有自由基阳离子状态稳定的电子供体分子与自由基阴离子状态稳定的电子受体分子组成。在不使用稀土元素而仅使用有机化合物的情况下，该蓄光体可实现长时间放射余辉。

此外，在 WO2019/027370A1 中公开了一种用于生物应用的可以发出近红外余辉  
30 的聚合物纳米颗粒。所述聚合物纳米颗粒包括一种特殊的光学活性的半导体聚合物，

任选的两亲性共聚物和任选的具有近红外发射的小分子染料。这是一种不同于稀土掺杂无机纳米粒子的有机聚合物体系。

在基于有机体系的长余辉发光材料中，发光过程可以涉及多种化学物质间的光化学相互作用，其中经过一系列的光化学能量转化与代谢过程，输入的激发光能量最终以发光的形式释放出来，从而实现长余辉发光。能量转化与代谢过程包括能量输入、能量储存、能量迁移、能量缓存、能量提取、能量转移和能量释放。光化学反应普遍伴随着能量的吸收和释放过程，化学物质既具有储存能量的功能也可以将储存的能量释放出来，在这些过程中能量可以是光能，而化学物质可以处于基态或激发态。

但是，目前有机长余辉材料发光普遍较弱，余辉时间较短。而且，有机长余辉发光一般需要将材料制成晶体粉末或聚合物膜的材料状态，这些基质或材料状态可以降低能量耗散并减小氧气和水等因素的猝灭影响，但同时使得材料的加工及实际的应用仍具有较大的局限性。此外，目前的有机长余辉材料在配方选择方面仍然不够多样和灵活。

## 发明内容

针对现有技术的上述这些缺陷，本发明利用光化学反应的特性，在光能输入和光能输出之间引入光化学反应，将光物理与化学有机融合从而建立光化学能量代谢的概念，发展了基于光化学的长余辉发光体系。本发明通过光化学反应使原本非常迅速的光子辐射跃迁进程（纳秒量级至微秒量级）发生改变，能量缓慢释放并最终以前述的形式发射出来，由此获得超长的发光时间（毫秒量级至小时量级），大大改善了长余辉发光。基于此，关闭充能光源后发光的时间由光化学反应的速率决定，也就是长的发光时间不必依赖于刚性的基质环境或结晶的存在状态，所以长余辉发光能够在各种状态或形式下实现。

在本申请中，术语光化学反应是一系列的连锁反应，包括光化学加成、光氧化、光化学解离和断键重组的反应过程。

因此，第一个方面，本发明提供了一种长余辉发光材料，其包含

- A) 至少一种吸光剂，
- B) 至少一种发光剂，和
- C) 至少一种光化学缓存剂；

其中，所述吸光剂与发光剂是结构不同的化合物，并且所述缓存剂选自下文所述

的式 (I)、(II) 和/或 (III) 的化合物。

第二个方面，本发明提供了长余辉材料的用途，作为光源、发光技术和荧光调控的平台，用于上转换发光、生物成像、手术导航、均相检测、侧向层析、催化合成、光化学反应、植物研究、单粒子示踪、发光探针、指示、显示、防伪、信息加密、信息存储、量子传输、超微测距和光化学隐形等。

第三个方面，本发明还提供了长余辉材料的制备方法，其包括：(1)提供组分 A) 到 C) 和任选的 D)，和(2)将组分 A) 到 C) 和任选的 D) 混合或者将它们与用于溶解、分散或吸附组分 A) 到 C) 的载体介质组分 E) 混合得到混合物。

根据本发明的长余辉材料的组分配制灵活，可以根据实际需求来设计材料的组成与性质，并可通过不同的制备方法来获得灵活多样的外观形态，且具有可剪裁的发光性能。充能的激发光波长与长余辉发光的波长可以分别地进行调节，很方便地对吸光剂和发光剂的组合方案进行调整更换，以此高效地实现色彩丰富的长余辉发光。

优选的，根据本发明的长余辉发光材料是有机体系的，其不包含或包含极少量的稀土掺杂的无机发光纳米粒子如  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ，例如基于材料混合物计不超过 0.1 重量%、优选不超过 0.01 重量%、更优选不超过 0.001 重量%或 0.0001 重量%、最优选为约 0 重量%。

根据本发明的长余辉材料的发光强度可以达到商业化无机长余辉粉体  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  的水平。特别的，根据本发明的长余辉材料在激发光关闭之后还能持续发光，且长余辉发光时间可以达到 100 ms–3600 s，优选地在 500 ms–1800 s，更优选地在 1 s–600 s。根据本发明的长余辉材料的长余辉发光亮度可以达到  $0.1 \text{ mcd m}^{-2}$ –20000  $\text{mcd m}^{-2}$ ，优选地在  $0.32 \text{ mcd m}^{-2}$ –10000  $\text{mcd m}^{-2}$ ，更优选地在  $1 \text{ mcd m}^{-2}$ –5000  $\text{mcd m}^{-2}$ 。基于上述长余辉发光性质，本发明能够为长余辉相关的应用研究提供完备的材料基础。

### 吸光剂和发光剂

在本申请中以及在现有技术中，吸光剂通常指能吸收并捕获来自于自然光源或人工光源的光能的物质。光子吸收试剂的选取范围包括传统的光敏试剂和其他能量给体材料等。而发光剂通常指能够将能量最终以光能的形式发射出来的物质。发光剂可以是能够产生荧光或磷光的发光物质。为了实现本发明的长余辉材料的有益效果，特别是例如改善余辉强度和时间的，在本发明的组合物中对发光剂和吸光剂两个组分做了明确区分，使其各自分别承担吸收光能和释放光能的作用，从而在与经过特定筛选的光

化学缓存剂组合之后实现能量输入、能量缓存和能量输出的能量利用路径。这也意味着，在有利的实施方式中，在结构上既具有吸光基团也具有发光基团从而可以以同一分子发挥两种功能的化合物不是根据本发明的发光剂或吸光剂，并且也不会得到优异的本发明的技术效果。一方面，这样的化合物等同于把吸光剂与发光剂连同它们的性质一起打包绑定，就无法分别地对长余辉材料的激发和发光性能进行调节，例如当其根据实际的激发充能的需要选取了一个化合物后，材料的发光性质也同时固定了，反之亦然；另一方面，这样的化合物等同于把吸光剂与发光剂的比例固定为例如 1:1，无法同时调节吸光程度的强弱和发光水平的高低；而且，同时具备高效吸光功能与高效发光功能的材料相对较少，这就限制了长余辉材料的种类丰富性。

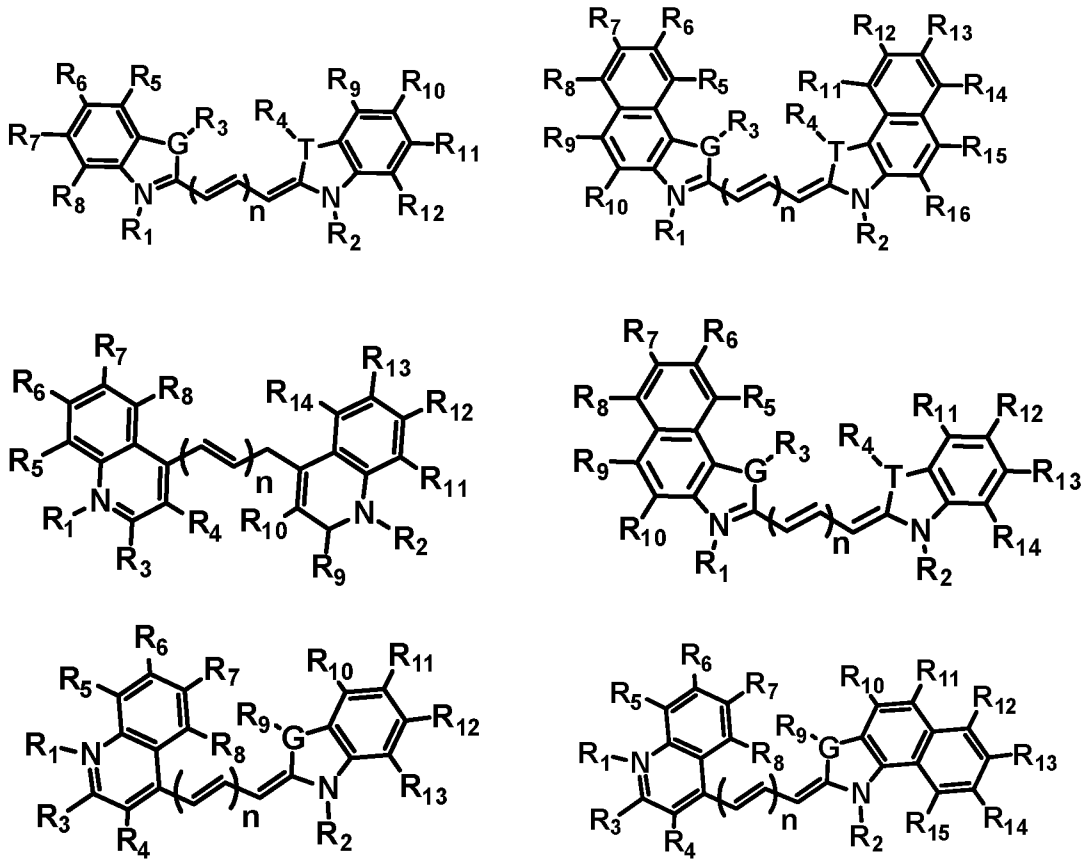
在根据本发明的长余辉发光材料中，其吸光剂与发光剂的选取具有一定的规则标准。一般而言，将具有较大的摩尔吸光系数的化合物选取作为吸光剂，例如光敏剂或能量给体染料；而将具有更高发光量子效率的化合物选取作为发光剂，例如发光染料。另外，吸光剂的吸收峰应该与发光剂的发射峰尽可能少的重叠，避免长余辉发光被吸收剂吸收而减弱的不利影响。上述选取标准对于本领域技术人员而言是容易理解的。

原则上，只要符合上述选取标准，发光剂和吸光剂本身的类别并没有特别的限制。然而，较为有利的，所述吸光剂和发光剂分别是选自如下列表的不同种类的至少一种化合物：多甲川菁染料、卟啉和酞菁类染料及其配合物、亚甲蓝类化合物、藻红蛋白、竹红菌素、二苯甲酮类化合物、有机-金属框架（MOFs）、量子点（QDs）、石墨烯、碳纳米管、二氧化钛类半导体、铈配合物、稀土配合物、聚芴类化合物、香豆素类化合物、萘酰亚胺类化合物、三并苯及更高级并苯类化合物、罗丹明类化合物、荧光素类化合物、氟硼二吡咯类化合物（BODIPY）、试卤灵类化合物、吡啶啉类化合物、三苯胺类化合物、卟啉类化合物、绿色荧光蛋白、Bimane 类化合物、钙钛矿类化合物、TADF 类化合物、以及这些化合物的衍生物和共聚物。

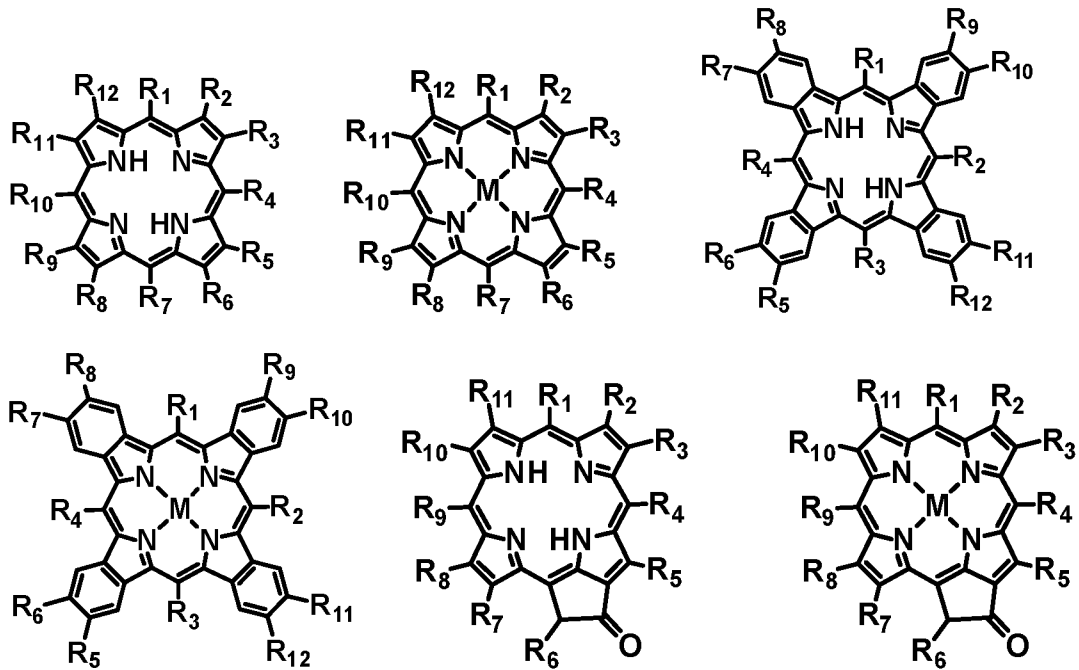
### (1)吸光剂

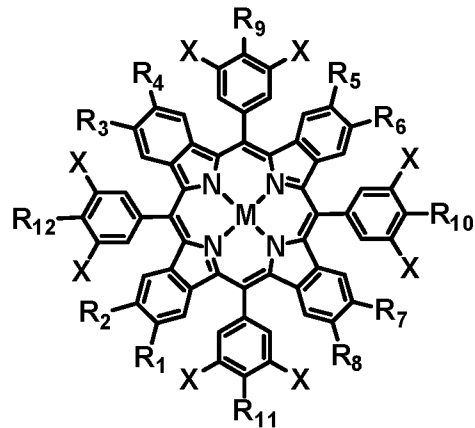
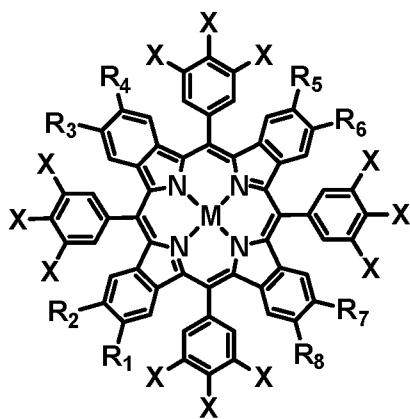
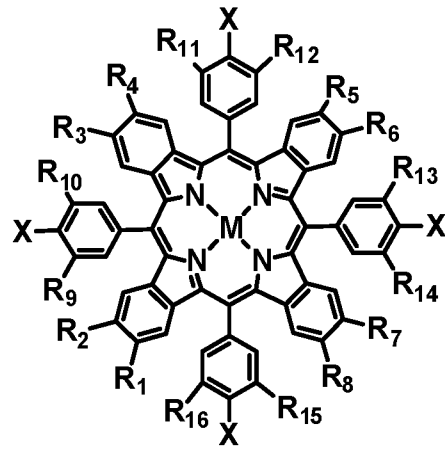
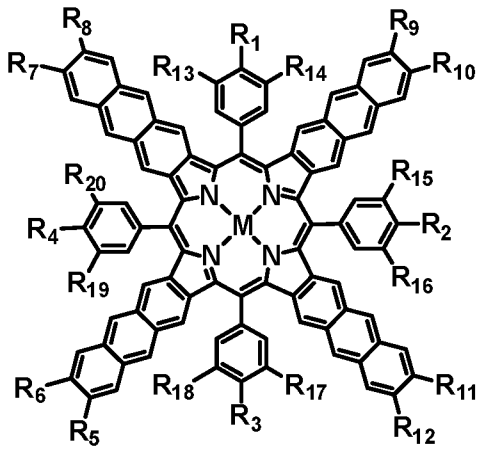
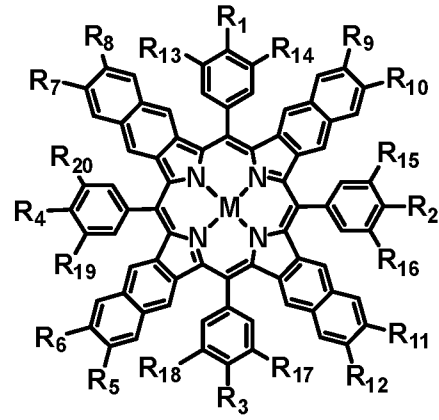
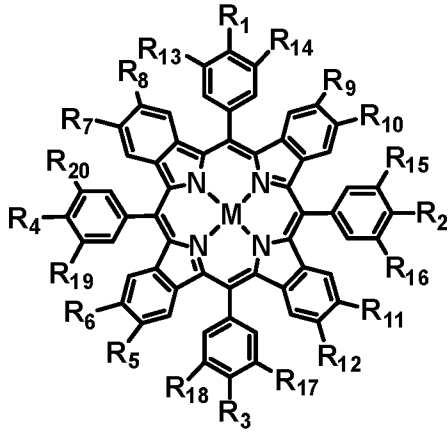
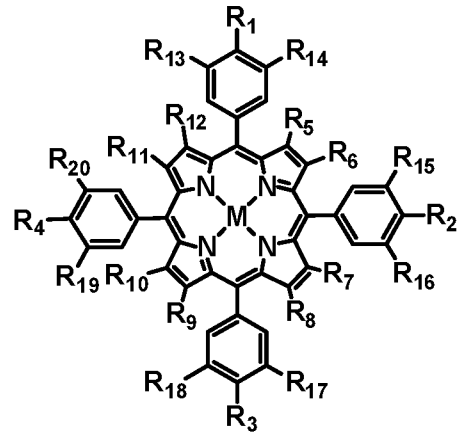
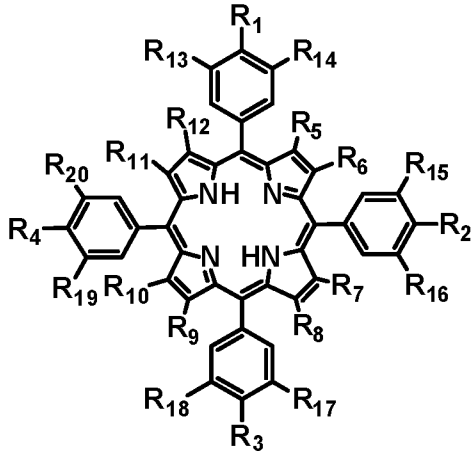
优选的，所述吸光剂可选自多甲川菁染料、卟啉和酞菁类染料及其配合物、亚甲蓝类化合物、藻红蛋白、竹红菌素、二苯甲酮类化合物、有机-金属框架（MOFs）、量子点（QDs）、石墨烯、碳纳米管、二氧化钛类半导体、以及这些化合物的衍生物和共聚物。这些化合物本身是本领域技术人员已知的，以下提及吸光剂的一些非限制性的实例。

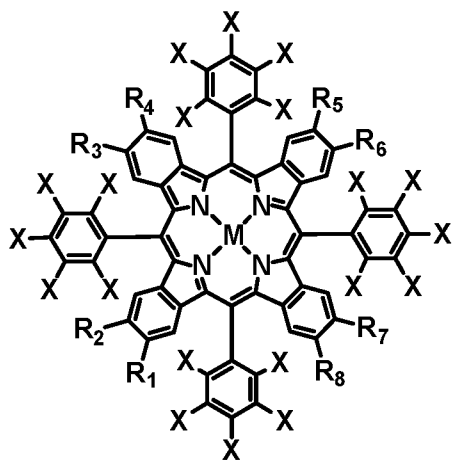
作为多甲川菁染料，可以提及例如以下这些化合物：



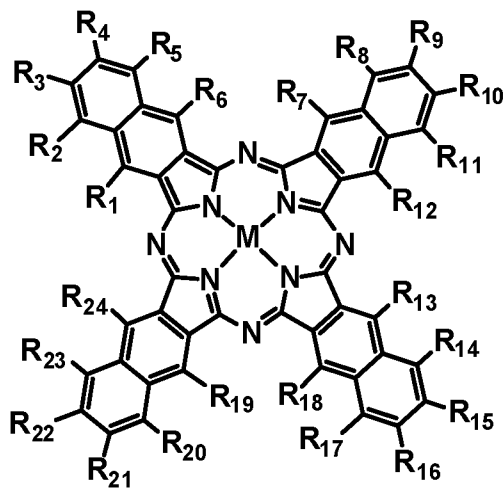
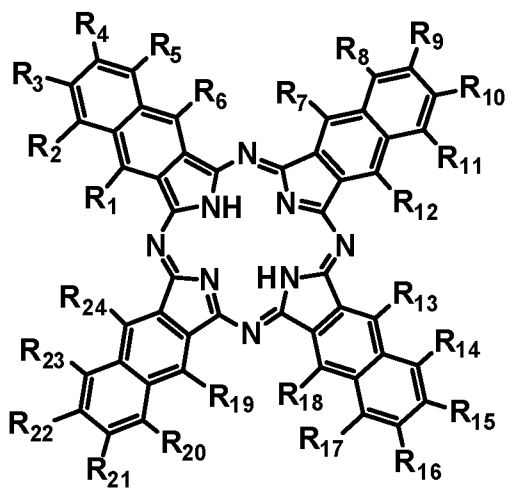
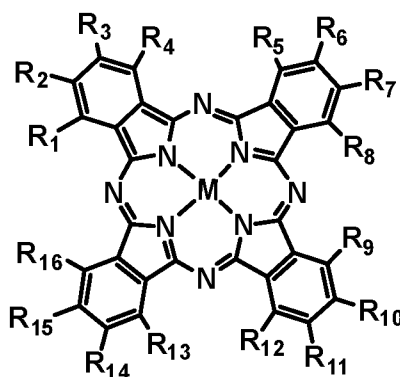
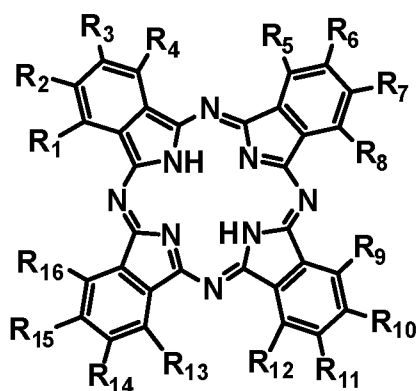
作为卟啉类染料可以提及例如以下这些化合物：

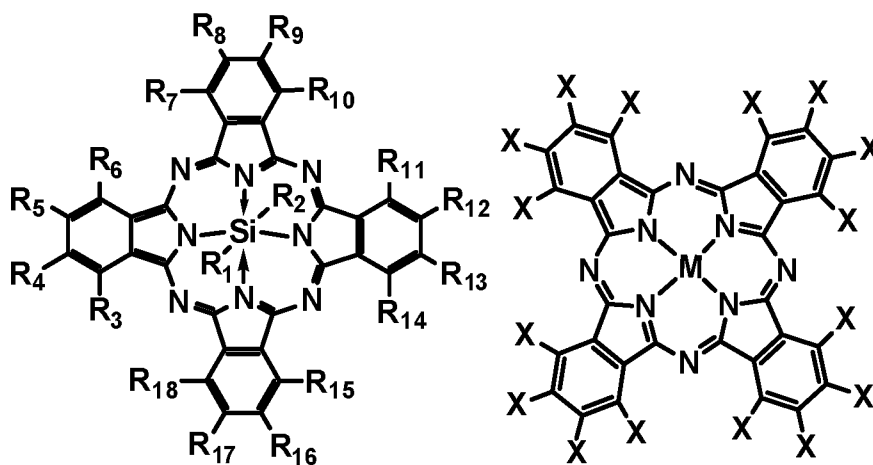




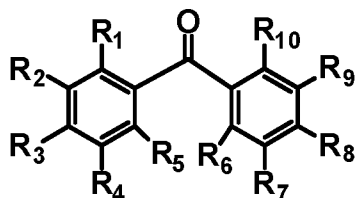


作为酞菁类染料可以提及例如以下这些：

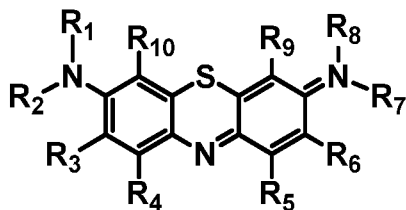




作为二苯甲酮类化合物可以提及例如以下这些：



作为亚甲蓝类化合物可以提及例如以下这些：



5

在以上所示的这些吸光剂化合物的结构式中，

$n$ =大于等于 1 的整数，如 1、2、3、4；

G 和 T 为 C 或选自例如 O, S, Se, Te 或 N 的杂原子；

X 表示卤素如 F, Cl, Br, I； 和

10 M=金属元素例如过渡金属元素，如 Al, Pd, Pt, Zn, Ga, Ge, Cu, Fe, Co, Ru, Re, Os 等。

15 各个取代基 R 如 R<sub>1-24</sub> 表示 H、羟基、羧基、氨基、巯基、酯基、醛基、硝基、磺酸基、卤素，或具有 1-50、优选 1-24、如 2-14 个碳原子的烷基、烯基、炔基、芳基、具有 N、O 或 S 的杂芳基、烷氧基、烷氨基，或者它们的组合。优选地，上述基团 R 各自独立地选自甲氧基、乙氧基、二甲氨基、二乙氨基、甲基、乙基、丙基、丁基、叔丁基、苯基或者它们的组合。

合适的量子点材料包括例如石墨烯量子点、碳量子点、重金属量子点和无重金属量子点。

石墨烯量子点包括例如氧化石墨烯量子、石墨烯量子、羧基石墨烯量子、羟基石

墨烯量子点、氨基墨烯量子点、氯基墨烯量子点、咪唑墨烯量子点等。

重金属量子点包括例如  $\text{Ag}_2\text{S}$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{CdSe}$ 、 $\text{PbS}$ 、 $\text{CuInS}$ 、 $\text{CuInSe}$ 、 $\text{CuInGaS}$ 、 $\text{CuInGaSe}$  量子点。其外可以包裹壳层，形成核壳结构，壳层可以为  $\text{Ag}_2\text{S}$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{CdSe}$ 、 $\text{PbS}$ 、 $\text{CuInS}$ 、 $\text{CuInSe}$ 、 $\text{CuInGaS}$ 、 $\text{CuInGaSe}$  中的一种或几种，也可以为  $\text{ZnS}$  层。

5 无重金属量子点包括例如  $\text{InP}$  量子点，其外可以包裹壳层形成核壳结构，壳层例如为  $\text{ZnS}$  层。

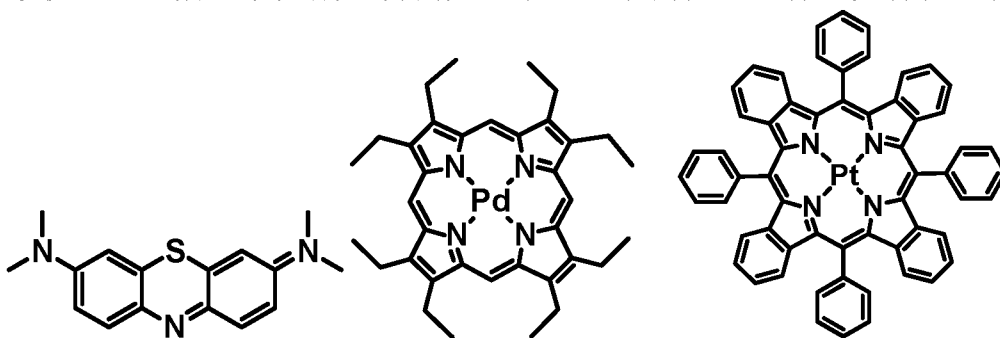
所述量子点尺寸可以为  $1\text{ nm}-10\text{ nm}$ 。

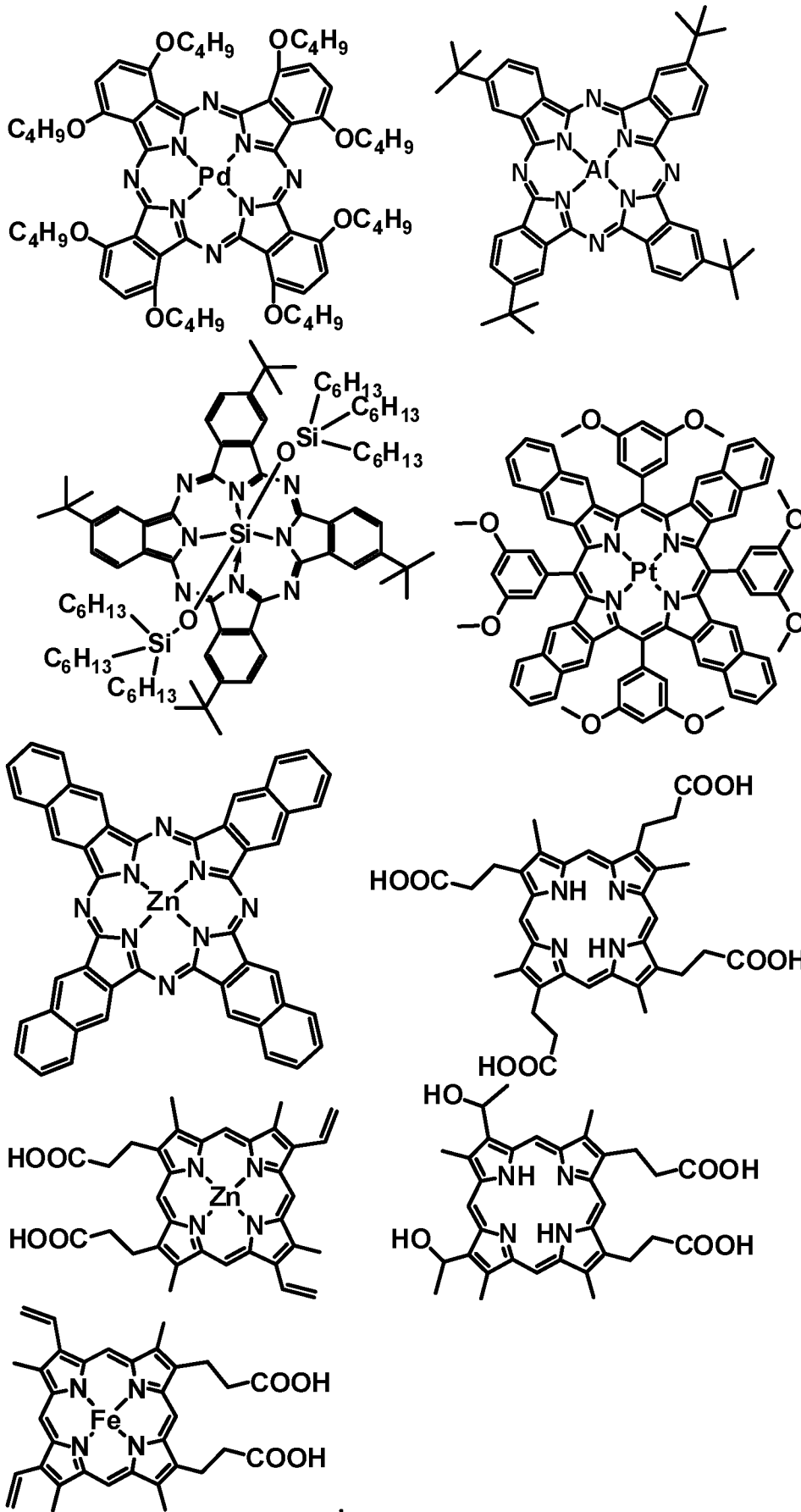
任选地，也可以采用表面配体对量子点进行修饰，所述表面配体可以是例如油酸、油胺、十八烯、十八胺、正十二硫醇及其组合等。在一些情况下，量子点表面的配体  
10 通过配体交换策略部分更换为含有三线态的分子结构，例如羧基蒽，羧基并四苯、羧基并五苯、氨基蒽、氨基并四苯、氨基并五苯、巯基蒽、巯基并四苯、巯基并五苯等。

金属-有机框架是由有机配体和金属离子或团簇通过配位键自组装形成的具有分子内孔隙的有机-无机杂化材料。适用的有机-金属框架 (MOFs) 材料可参考例如 Omar M. Yaghi 等人的综述性论文 *Science* 2013, 341, 1230444，在此将该论文的全文引入本  
15 申请。

在一个更优选的实施方式中，所述吸光剂优选自卟啉和酞菁类染料及其配合物、亚甲蓝类化合物、竹红菌素、有机-金属框架 (MOFs)、量子点 (QDs)、以及这些化合物的衍生物。

最优选的，所述吸光剂选自例如以下这些示例性的一种或多种化合物：





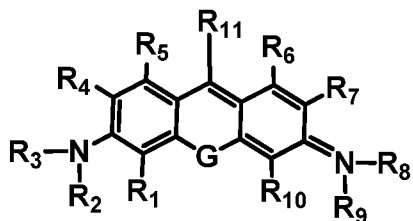
5

以及还有石墨烯量子点、碳量子点、CdSe 量子点和 PbS 量子点等。

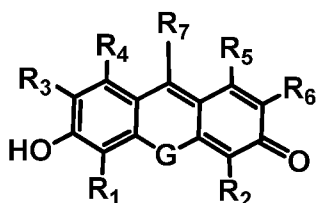
(2)发光剂

优选的，所述发光剂可选自铈配合物、稀土配合物、聚茈类化合物、香豆素类化合物、萘酰亚胺类化合物、三并苯或更高级并苯类化合物、罗丹明类化合物、荧光素类化合物、氟硼二吡咯类化合物（**BODIPY**）、试卤灵类化合物、吡啶啉类化合物、三苯胺类化合物、咪唑类化合物、绿色荧光蛋白、**Bimane** 类化合物、钙钛矿发光纳米材料、**TADF** 类化合物、以及这些化合物的衍生物和共聚物。

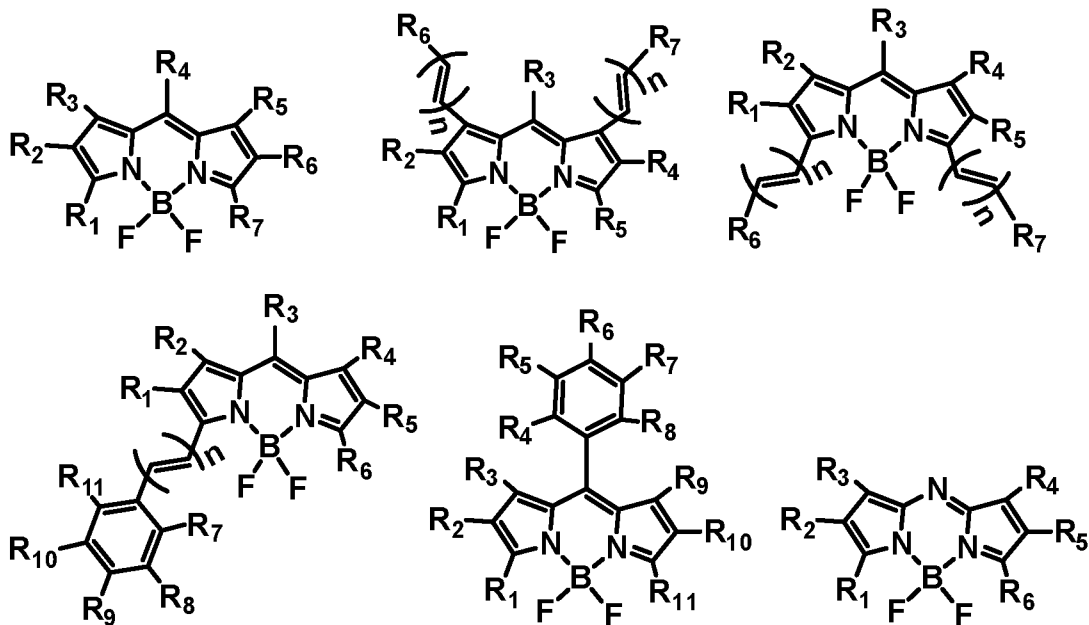
作为罗丹明类化合物，可以提及例如以下这些结构：

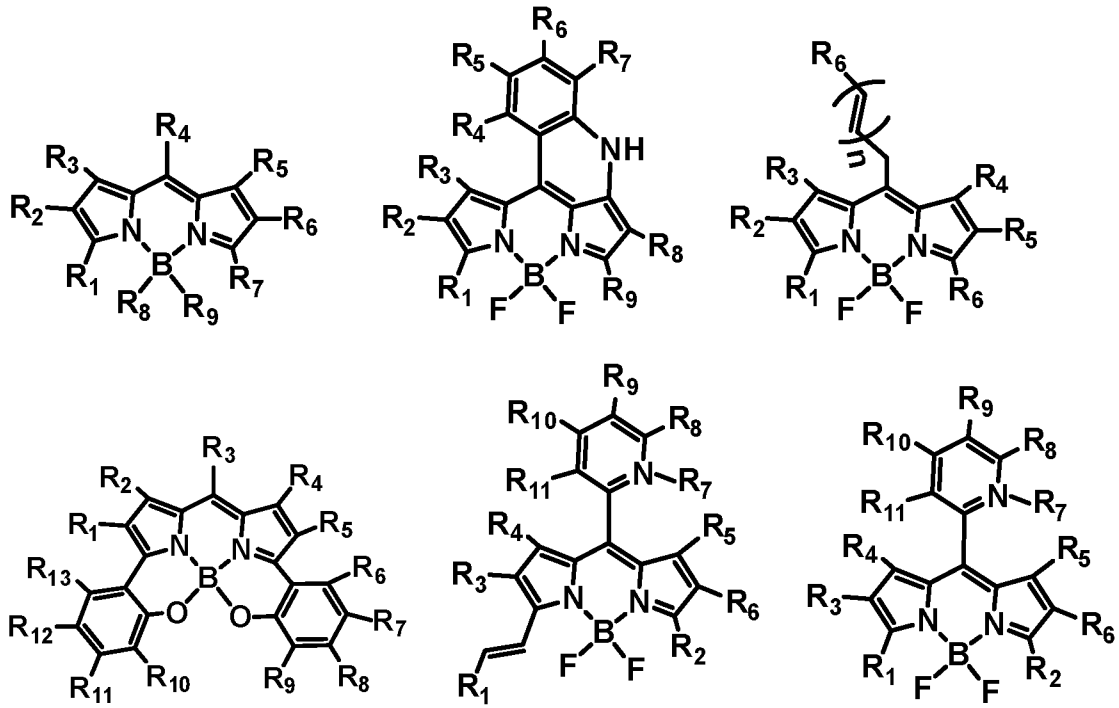


作为荧光素类化合物，可以提及例如以下这些化合物：

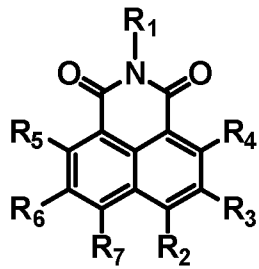


10 作为氟硼二吡咯类化合物（**BODIPY**），可以提及例如以下这些化合物：

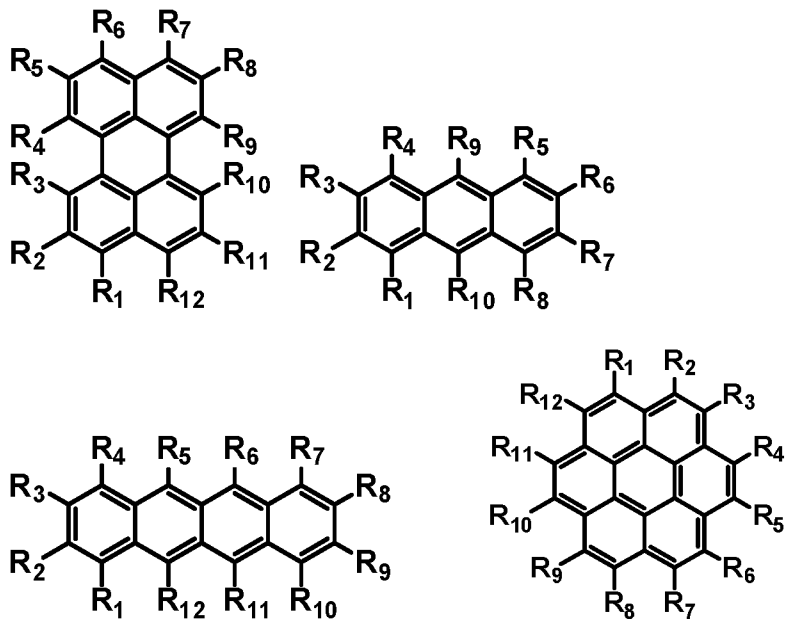




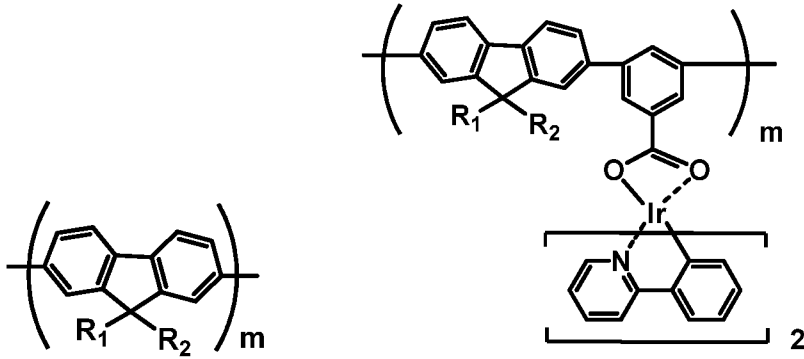
作为萘酰亚胺类化合物，可以提及例如如下的化合物：



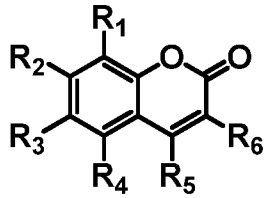
5 作为并苯类化合物，可以提及例如以下这些化合物：



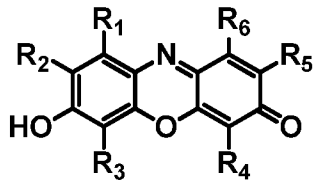
作为聚茱类化合物可以提及例如以下这些化合物：



作为香豆素类化合物可以提及例如以下这些：

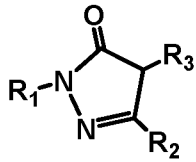


作为试卤灵类化合物可以提及例如以下这些：

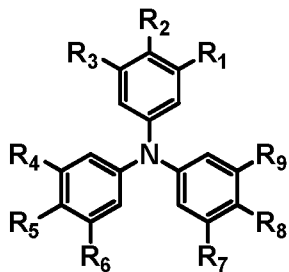


5

作为吡唑啉类化合物可以提及例如以下这些：

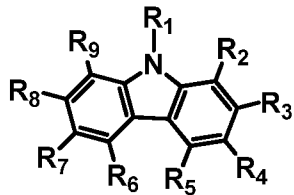


作为三苯胺类化合物可以提及例如以下这些：

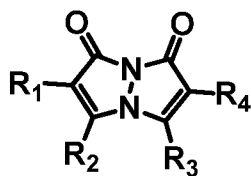


10

作为咪唑类化合物可以提及例如以下这些：



作为 Bimane 类化合物可以提及例如以下这些：



在以上所示的这些发光剂化合物的结构式中，

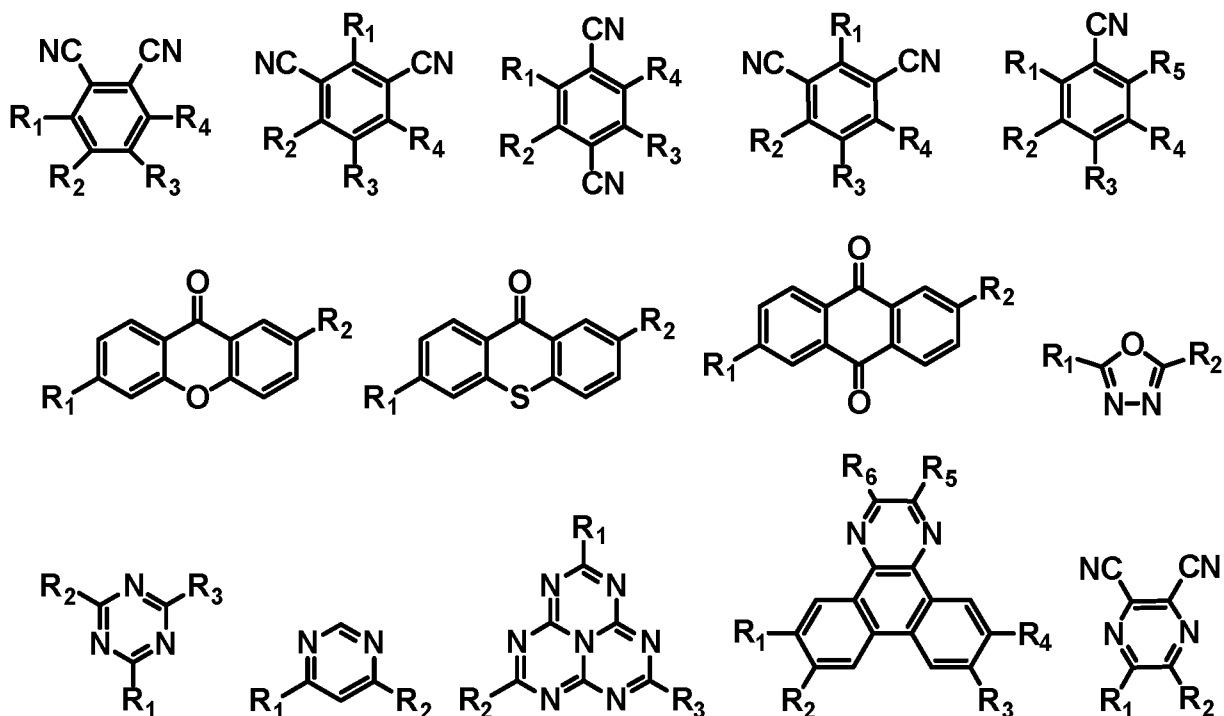
$m=50$  至  $1000$  的整数，优选  $100$  至  $5000$ ，更优选  $200$  至  $1000$ ；

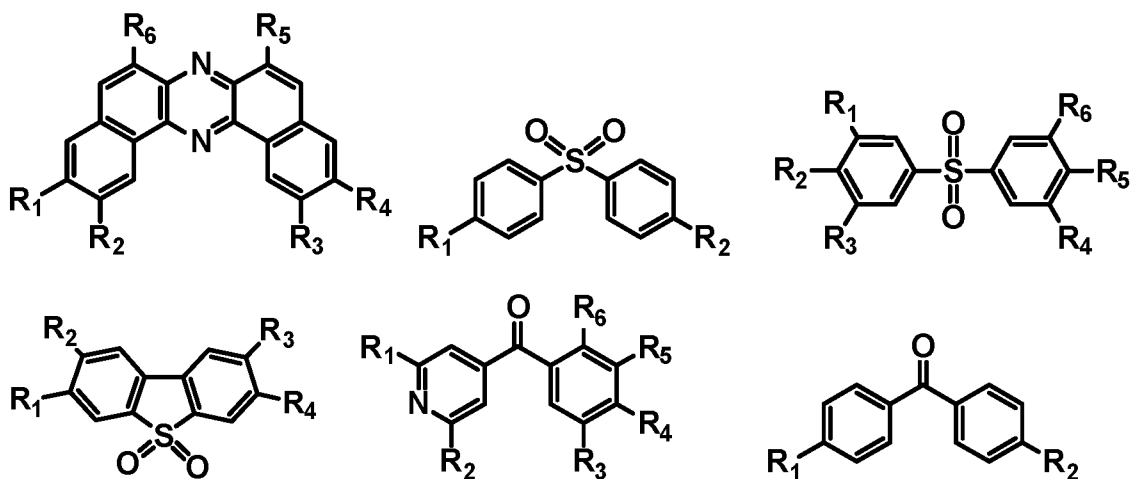
$n=$ 大于等于  $0$  的整数，例如  $0$ 、 $1$ 、 $2$  和  $3$ ；和

$G$  和  $T$  为杂原子，例如选自  $O$ 、 $Te$ 、 $Si$ 、 $P$ 。

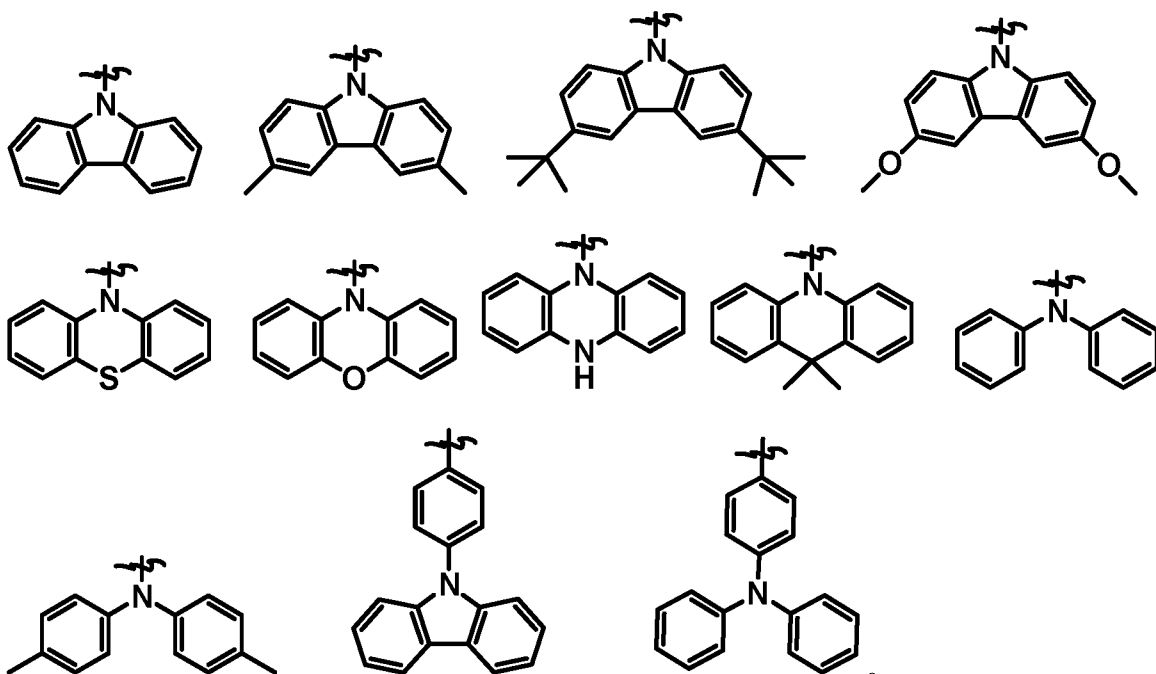
各个取代基  $R$  如  $R_{1-13}$  表示  $H$ 、羟基、羧基、氨基、巯基、酯基、醛基、硝基、磺酸基、卤素，或具有  $1-50$ 、优选  $1-24$ 、如  $2-14$  个碳原子的烷基、烯基、炔基、芳基、具有  $N$ 、 $O$  或  $S$  的杂芳基、烷氧基、烷氨基，或者它们的组合。此外，苯并吡嗪、苯并噻唑和苯并噁嗪中苯环上的任意相邻的取代基  $R$  可以形成稠合的芳环、优选苯环。优选地基团  $R$  选自甲氧基、乙氧基、二甲氨基、二乙氨基、甲基、乙基、丙基、丁基、叔丁基、苯基；或者它们的组合。

此外，发光剂还包括 TADF 类化合物，这些分子由分子内的供体基团与受体基团组成，供体与受体按一定的规则连接形成具有荧光或磷光发射能力的分子。作为 TADF 类化合物，可参考例如 Zhiyong Yang 等人的综述性论文 *Chem. Soc. Rev.* 2017, 46, 915-1016，在此通过引用将该论文的全文并入本申请。示例的一些结构如下：



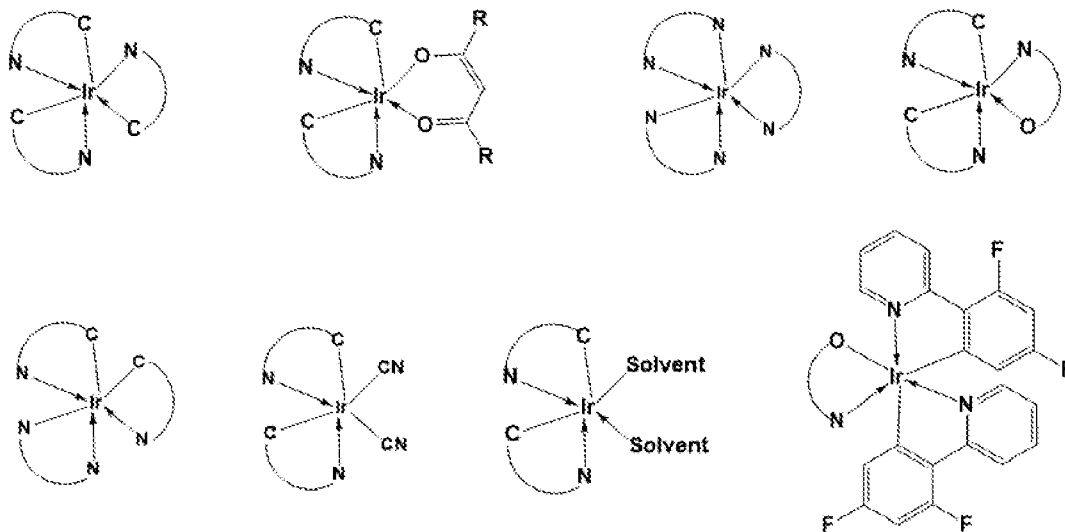


各个取代基  $R$  如  $R_{1-6}$  表示  $H$ 、羟基、羧基、氨基、巯基、酯基、醛基、硝基、磺酸基、卤素，或具有 1-50 个碳原子的烷基、烯基、炔基、芳基、烷氧基、烷氨基。优选地，基团  $R$  选自烷烃、烯烃、炔烃、芳基、甲氧基、乙氧基、二甲氨基、二乙氨基、甲基、乙基、丙基、丁基、叔丁基、苯基；或者它们的组合；并且所述 TADF 类化合物含有以下基团：

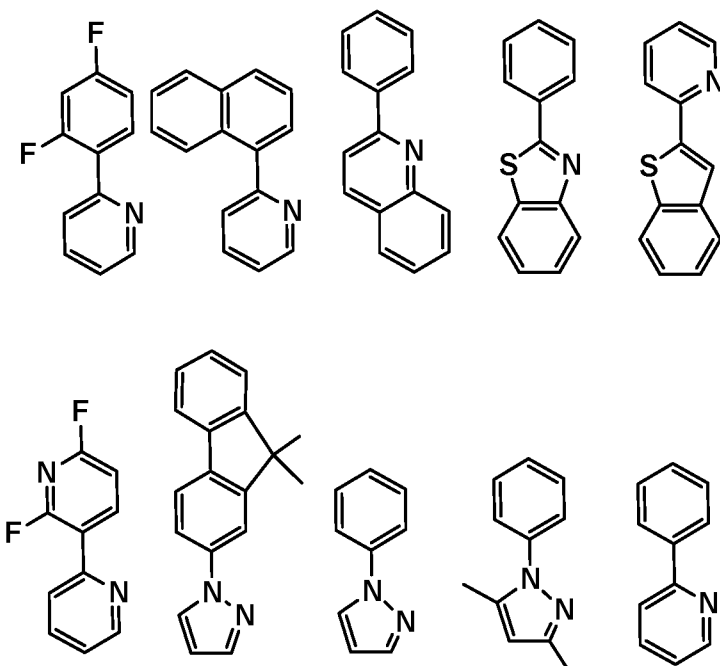


10

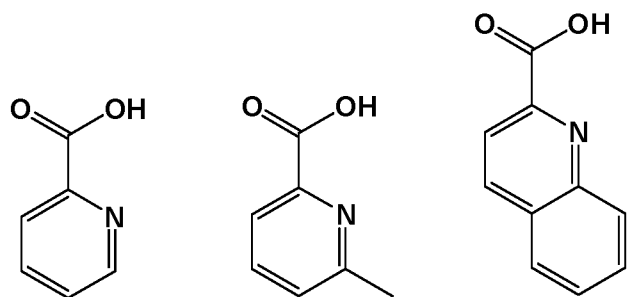
此外，所述发光剂还可以是金属配合物，特别是  $Ir$  配合物。作为发光体试剂的铱配合物的结构示意图及其部分 C-N, N-N, O-O 和 O-N 配体的种类展示如下。在铱配合物中，配体的组成可以是一种或多种不同配体的组合。



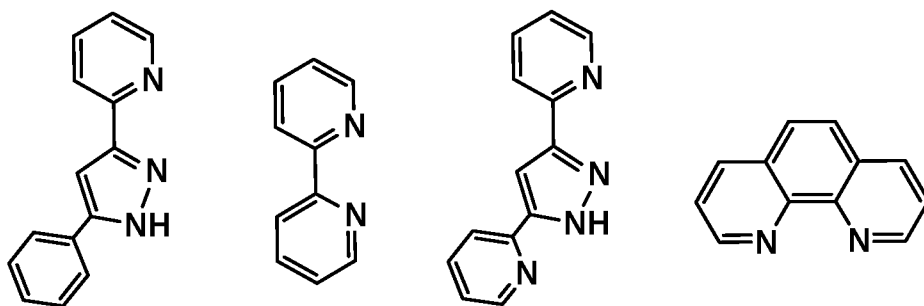
其中 C-N 配体可以具有例如以下结构：



O-N 配体可以具有例如以下结构：



N-N 配体可以具有例如以下结构：

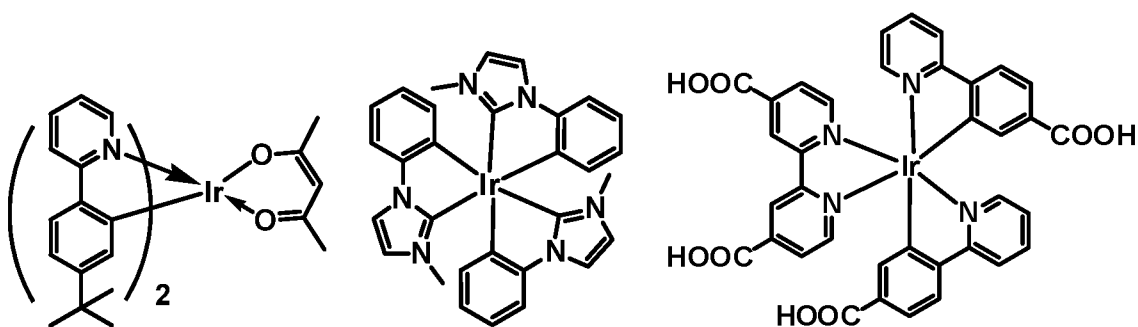


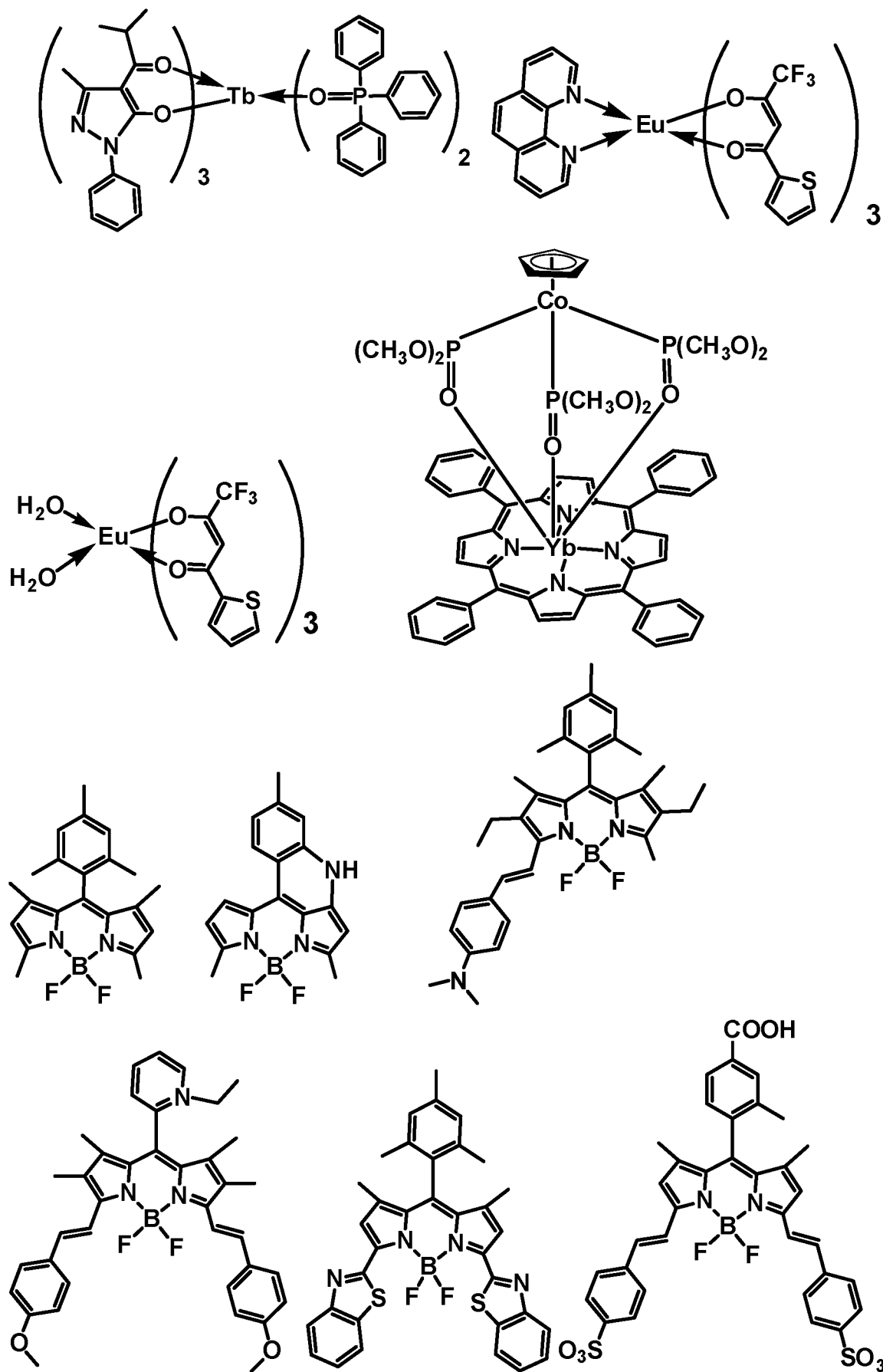
此外，以下稀土配合物也适合作为本发明的发光剂，这些配合物中的中心原子为镧系元素，配体以 O 或 N 与中心原子配位，一般中心原子为 Eu、Tb、Sm、Yb、Nd、Dy、Er、Ho、Pr 等。这些稀土配合物的配位数大约在 3 到 12，优选 6 到 10。在实际的稀土配合物中，配体种类、每个配体的个数和总的配位数可以发生变化。稀土配合物及其配体可参考例如 Yoshi Okamoto 等人的综述性论文 *Chem. Rev.* 2002, 102, 2357-2368。

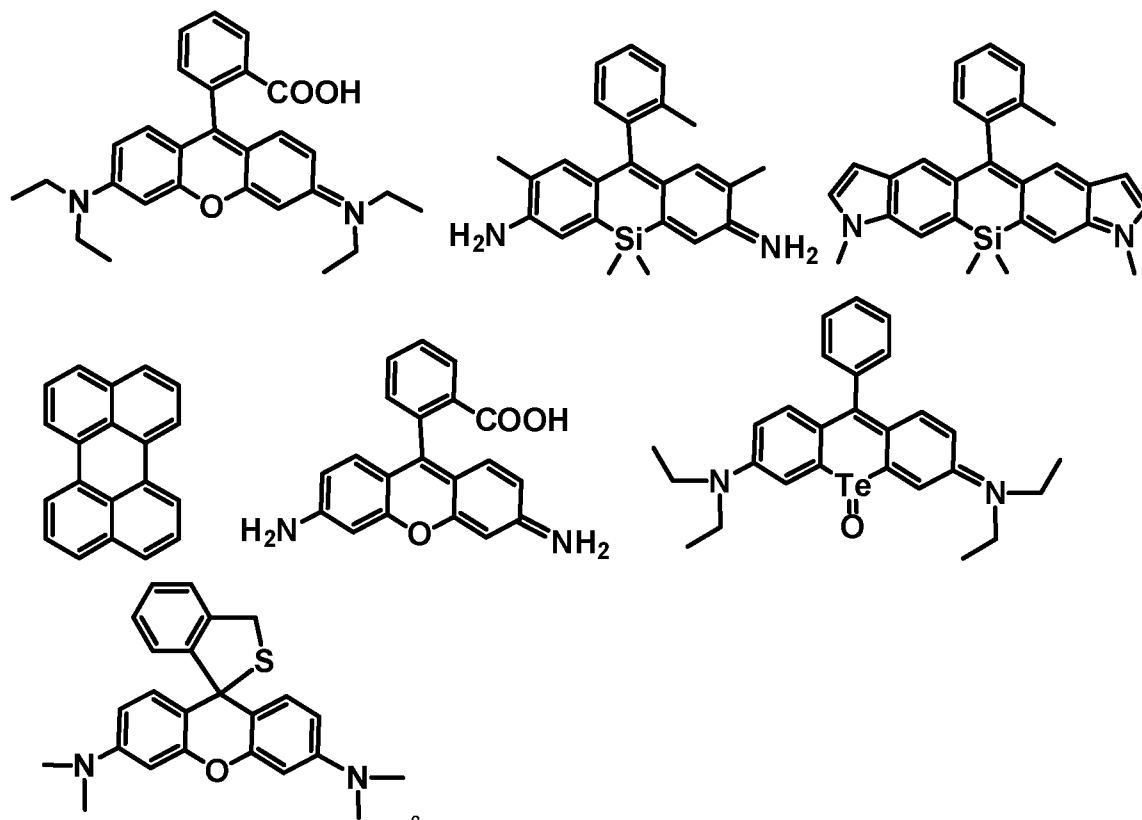
在一个有利的实施方式中，所述发光剂还可以选自钙钛矿发光材料。其可以是具有钙钛矿结构的材料 ( $YZX_3$ )，其中含 Y 为阳离子，Z 为阳离子，X 为阴离子。Y 优选地包括 Cs、铵盐或含有氨基的有机分子中的一种或多种。Z 优选地包括 Pb、Sn、Mn、Fe 中的一种或多种。X 优选地包括 Cl、Br、I 中的一种或多种。

在一个优选的实施方式中，所述发光剂选自如上所述的铱配合物、稀土配合物、共轭聚合物、香豆素类化合物、萘酰亚胺类化合物、并苯类化合物、罗丹明类化合物、氟硼二吡咯类化合物 (BODIPY)、绿色荧光蛋白、钙钛矿发光纳米材料、TADF 类化合物以及这些化合物的衍生物和共聚物。

在一个更优选的实施方式中，所述发光剂选自铱配合物、稀土配合物、罗丹明类化合物、氟硼二吡咯类化合物 (BODIPY)、茈以及这些化合物的衍生物和共聚物等。代表性的特别优选的发光剂的例子如下所示：





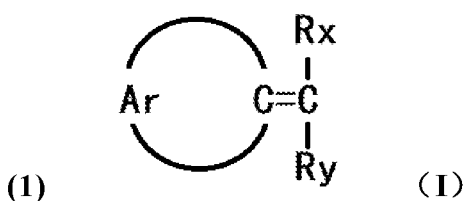


### 光化学缓存剂

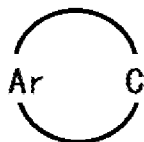
5 在根据本发明的长余辉发光材料中，光化学缓存剂是重要的。根据本发明筛选出来的光化学缓存剂能够协助参与光化学反应，在发光剂和吸光剂之间构建能量交换和存储的桥梁。在光化学反应中经过加成、重排或断键的反应步骤，激活在能级间跃迁的能量提取过程。

光化学缓存剂一般是含有烯属双键的化合物，该双键可以位于环内或者环外，但  
 10 通常与芳环、优选苯环等具有共轭结构的基团相连。另外，与该双键相连的结构中一般还有供电子的基团，使得该双键处于富电子状态。本发明的光化学缓存剂优选为非聚合的小分子化合物，分子量优选小于 2000，更优选小于 1000。所述非聚合的化合物是指化合物是非聚合性的以及不是通过常规的聚合反应得到，优选该化合物中不包含或包含不超过 2 个的重复单元。此外，光化学缓存剂的功能主要是光化学能量的转  
 15 化，与主要功能为发光的发光剂不同，缓存剂分子本身不发光或发光很弱，其分子结构中一般不包含直接能发光的基团。有关的发光分子基团可参考例如 Jeff W. Lichtman 等人的综述性论文 *Nature Methods*, 2005, 2, 910-919。特别的，根据本发明的光化学缓存剂在种类上区别于发光剂或吸光剂，尤其是本发明所列的那些发光剂或吸光剂物质。

20 特别的，适用于本发明的缓存剂选自如下的结构式 (I)、(II) 和 (III)：



其中

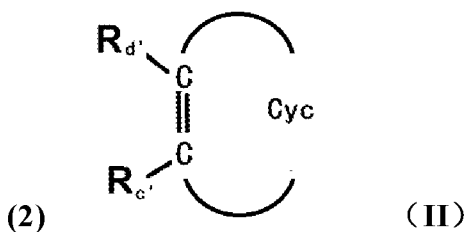


部分形成具有 5-24、优选 6-14 个环碳原子且一个或多个除连接  $R_x$  和  $R_y$  的 C=C 键中的碳原子之外的环碳原子可以被选自 N、S、Se 或 O 的杂原子代替的二价芳环或杂芳环，且所述芳环或杂芳环上任选地具有一个或多个取代基 L，

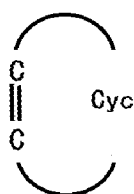
$R_x$  和  $R_y$  选自 H、羟基、羧基、氨基、巯基、酯基、硝基、磺酸基、卤素、酰胺基，或具有 1-50、优选 1-24、如 2-14 个碳原子的烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、烷氨基、芳基、芳烷基、具有 N、O 或 S 的杂芳基或杂芳烷基，或者它们的组合，其中所述芳基、芳烷基、杂芳基或杂芳烷基任选地具有一个或多个取代基 L；或者

$R_x$  和  $R_y$  共同形成具有 2-20、优选 3-15 个 C 原子的任选地具有一个或多个取代基 L 的亚烷基或亚烯基；和

L 选自羟基、羧基、氨基、巯基、酯基、硝基、磺酸基、卤素、酰胺基，或具有 1-50、优选 1-24、如 2-14 个或 6-12 个碳原子的烷基、烯基、炔基、烷氧基和烷氨基，或者它们的组合。



其中

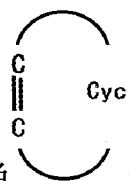



部分表示被一个或多个 L 取代或未取代的苯基或者表示五元或六元的烯属不饱和碳环中一个或多个除连接基团  $R_c'$  和  $R_d'$  的碳原子之外的环碳原子被 N、S、Se 或 O 替代而形成的杂环，其中所述杂环只允许与最

多一个被 L 取代或未取代的苯基稠合并且可以被一个或多个基团 L 或者一个或多个具有 4-24、优选 5-14、更优选 6-10 个环碳原子的芳基或杂芳基取代，

$R_c$  和  $R_d$  各自独立地具有式(I)中对于  $R_x$  和  $R_y$  给出的定义，但不共同形成二价基团，并且  $R_c$  和  $R_d$  中至少一个是所述的芳基或杂芳基；和

L 如式(I)中定义；



前提是当  部分是被一个或多个 L 取代或未取代的苯基时，则基团  $R_c$  和  $R_d$  一起形成任选地被 L 取代的二价基团  $-C(=O)-NH-NH-C(=O)-$ 。

### (3) $Ar-CR_a=CR_bR_c$ (III)

其中

Ar 表示具有 5-24、优选 6-14 个环碳原子且一个或多个环碳原子可以被选自 N、S、Se 或 O 的杂原子代替的芳基或杂芳基，优选苯基，并且所述芳基或杂芳基上任选地具有一个或多个取代基 L；

$R_a$ 、 $R_b$  和  $R_c$  各自独立地具有式(I)中对于  $R_x$  和  $R_y$  给出的定义，前提是  $R_a$ 、 $R_b$  和  $R_c$  至多一个为 H；和

L 如式(I)中定义。

在本申请上下文中，术语“碳环”表示仅由碳和氢构成的环，包括脂族和芳族的环，如环己烯、环戊烯和苯环等。该碳环上的一个或多个环碳原子如  $-CH=$  或  $-CH_2-$  被杂原子如 N、S、Se 或 O 代替则形成所谓的“杂环”。所述“碳环”或“杂环”优选具有 4-20、更优选 5-14 如 6-10 个碳原子。

在本申请上下文中，“芳基”或“芳环”表示与脂族化合物相区别的芳香族化合物形成的基团或环，它们通过一个或多个单键而直接与另一结构基团相连接或者与另一环结构稠合，因此区别于通过亚烷基或酯基等间隔基与另一结构基团相连的基团例如“芳烷基”或“芳氧基”或“芳酯基”。类似的，也适用于“杂芳基”或“杂芳环”，它们可以看做是用杂原子 N、S、Se 或 O 代替芳基或芳环上的环碳原子或用所述杂原子代替脂族环如环烯烃上的碳原子而形成的基团。此外，如无相反指示，则所述“芳基”或“杂芳基”还包括用芳基、杂芳基取代或稠合的芳基或杂芳基，如联苯基、苯基噻吩基或苯并噻唑基。另外，所述“芳基”或“杂芳基”还可以包括具有例如醚基或羰基的官能基

团的芳族或杂芳族化合物形成的基团，如蒽酮、二苯醚或噻唑酮等。有利的，根据本发明的“芳基/环”或“杂芳基/环”具有 4-30 个、更优选 5-24、例如 6-14 或 6-10 个碳原子。术语“稠合”则表示两个芳环或杂芳环具有公共的边。

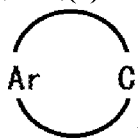
在本申请上下文中，术语“烷基”、“烷氧基”或“烷硫基”指的是直链、支化或环状的饱和的脂族烃基，其通过单键、氧基或硫基与其他基团相连接，其优选具有 1-50、更优选 1-24、如 1-18 个碳原子。术语“烯基”或“炔基”指的是直链、支化或环状的具有一个或多个 C-C 双键或三键的不饱和的脂族烃基，优选具有 2-50、更优选 2-24、如 4-18 个碳原子。

在本申请上下文中，术语“烷氨基”指的是一个或多个烷基取代的氨基，包括单烷基氨基或二烷基氨基，如甲基氨基、二甲基氨基、二乙基氨基等。

在本申请上下文中，术语“卤素”包括氟、氯、溴和碘。

此外，在本申请上下文中，所列举的各个取代基定义中的选择基团可以相互组合而形成符合价键原则的新取代基，这意味着例如由烷基、酯基与乙烯基相互组合形成的例如 C1-C6 烷基酯基乙烯基 (C<sub>1-6</sub> 烷基-O-C(=O)-C=C-) 也在相关取代基的定义中。

在式(I)的优选实施方式中：



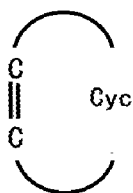
部分是被基团 L 取代或未取代的吡啶环或蒽环；

R<sub>x</sub>、R<sub>y</sub> 相互独立地选自具有 1-18、优选 2-12 个碳原子的烷基、烷氧基、烷硫基 (alkyl-S-)、烷氨基或芳基或者它们的组合，或者是优选共同形成具有 2-20、优选 3-15 个 C 原子的任选地具有一个或多个取代基 L 的亚烷基；更优选地，所述基团 R<sub>x</sub>、R<sub>y</sub> 相互独立地选自具有 1-8 个碳原子的烷基、烷氧基、烷硫基、磺酸基烷氧基、磺酸基烷硫基、苯基或具有 3-12 个 C 原子的亚烷基如亚金刚烷；

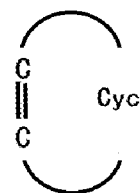
L 选自羟基，磺酸基、具有 1-12 个、更优选 1-6 个碳原子的直链或支化的烷基、烷氨基、烷氨基、氨基，或者它们的组合；和/或

所述芳基优选是被一个或多个 L 取代或未取代的苯基、联苯基或萘基，更优选苯基或萘基。

在式(II)的实施方式中：

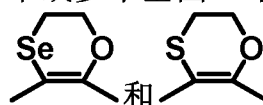


部分有利地包含不稠合的芳环或杂芳环。更优选地，

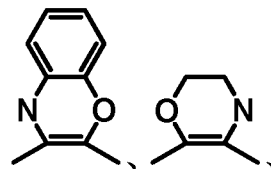


部分是被一

个或多个基团 L 取代或未取代的噻吩环、苯基噻吩环、苯环、萘环、



和，或者它们的组合；



$R_c$  和  $R_d$  各自独立地选自具有 1-18、优选 1-12 个碳原子的烷基、烷氧基、烷氨基  
5 或芳基或者它们的组合，其中所述芳基可以被一个或多个基团 L 取代并且优选是被一个  
或多个 L 取代或未取代的苯基或萘基；或  $R_c$  和  $R_d$  共同形成 -CO-NH-NH-CO-；和/  
或

L 选自羟基、磺酸基、卤素、硝基、具有 1-12 个、更优选 1-6 个碳原子的直链或  
支化的烷基、烷氨基、烷氨基、氨基，或者它们的组合。

10 在式 (III) 的实施方式中：

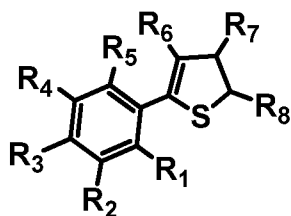
$R_a$ 、 $R_b$  和  $R_c$  各自独立地优选选自 H，羟基，具有 1-18、优选 1-12 个碳原子的直  
链或支化的烷基、烷氧基、烷氨基或芳基如苯基，或者它们的组合；

优选  $R_b$  和  $R_c$  共同形成具有 2-20、优选 3-15 个 C 原子的亚烷基，如亚金刚烷基；

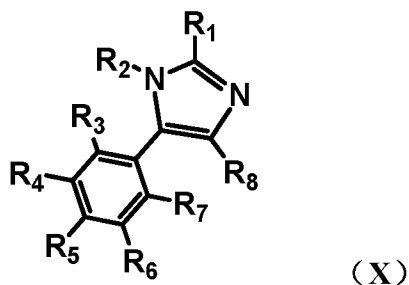
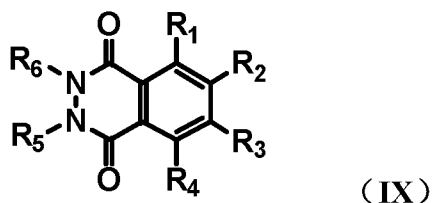
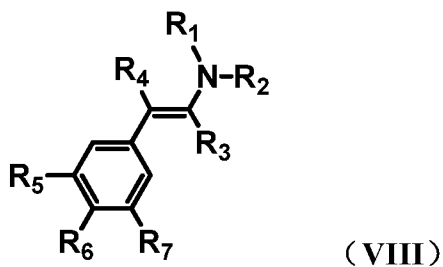
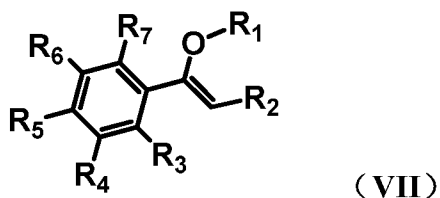
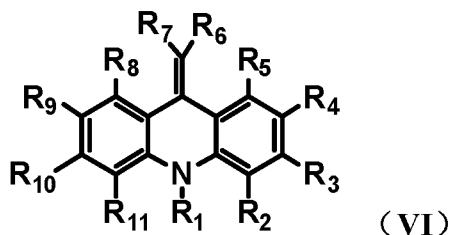
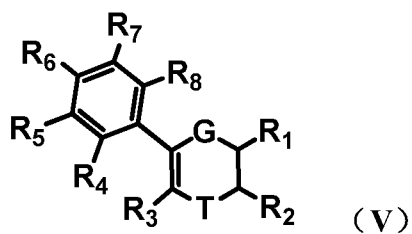
15 L 选自羟基、磺酸基、C1-C6 烷基酯基乙烯基 (C<sub>1-6</sub> 烷基-O-C(=O)-C=C-)、具  
有 1-12 个、更优选 1-6 个碳原子的直链或支化的烷基、烷氧基、烷氨基，或者它们的  
组合；和/或

所述芳基优选是被一个或多个 L 取代或未取代的苯基或萘基。

20 进一步地，根据本发明的光化学缓存剂特别地选自下式 (IV) 的苯基噻吩类化合  
物、下式 (V) 的化合物、下式 (VI) 的吡啶类化合物、下式 (VII) 的化合物、下式  
(VIII) 的化合物、下式 (IX) 的鲁米诺类化合物、下式 (X) 的苯基咪唑类化合物  
以及这些化合物的衍生物的一种或多种：



(IV)



在上述优选和例示性的式 (IV) 到 (X) 的光化学缓存剂化合物的结构式中,

G 和 T 为单键、C 或选自 O, S, Se 和 N 的杂原子, 前提是 G 和 T 不同时为单键或 C;

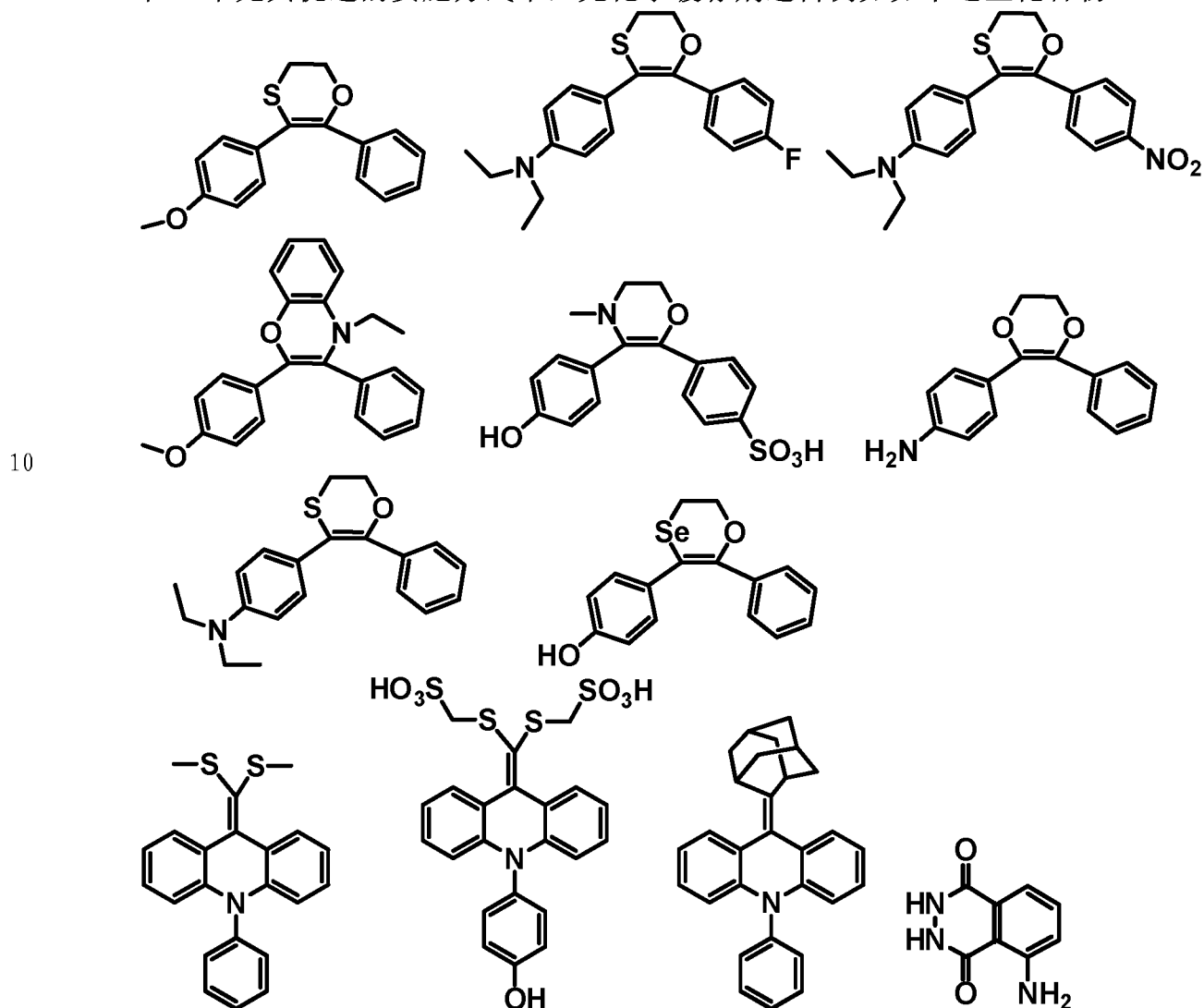
10 基团  $R_{1-11}$  表示 H、羟基、羧基、氨基、巯基、酯基、硝基、磺酸基、卤素、酰胺基, 或具有 1-50、优选 1-24、如 2-14 个碳原子的烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、烷氨基、芳基、芳烷基、具有 N、O 或 S 的杂芳基或杂芳烷基, 或者它们的组合, 其中所述芳基、芳烷基、杂芳基或杂芳烷基任选具有一个或多个取代基 L; 和

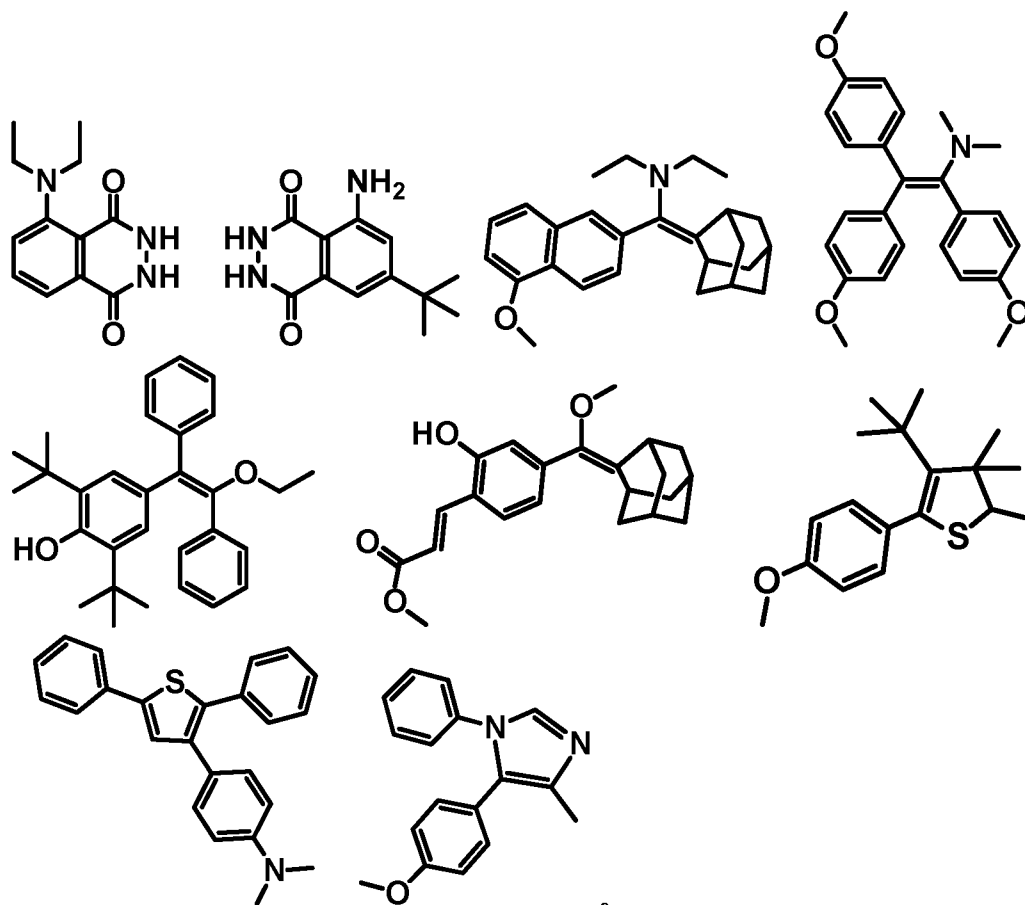
L 选自羟基、羧基、氨基、巯基、酯基、硝基、磺酸基、卤素、酰胺基，或具有 1-50、优选 1-24、如 2-14 个或 6-12 个碳原子的烷基、烯基、炔基、烷氧基和烷氨基，或者它们的组合。

其中，上述有关  $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ 、 $R_c'$ 、 $R_d$ 、 $R_x$ 、 $R_y$  和 L 的定义及其优选定义也适用于式 (IV) 到 (X) 中所述的基团  $R_{1-11}$  和 L。

更优选地，基团  $R_{1-11}$  选自甲氧基、乙氧基、二甲氨基、二乙氨基、甲基、乙基、丙基、丁基、叔丁基、苯基，或者它们的组合。

在一个尤其优选的实施方式中，光化学缓存剂选自例如如下这些化合物：





### 其他组分

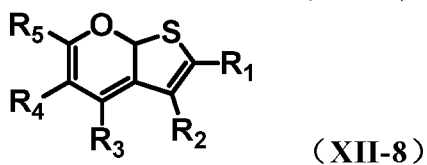
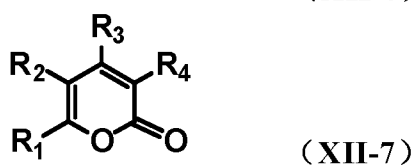
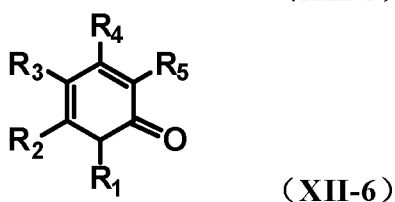
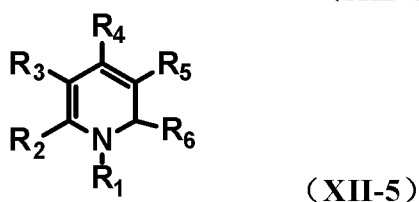
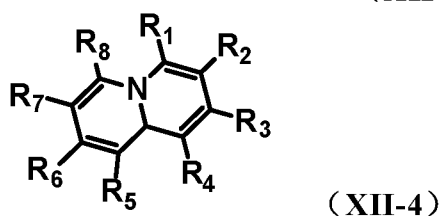
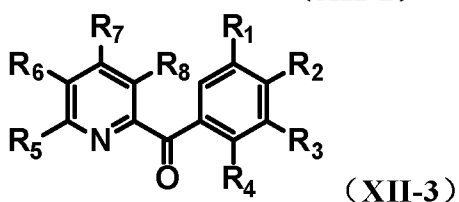
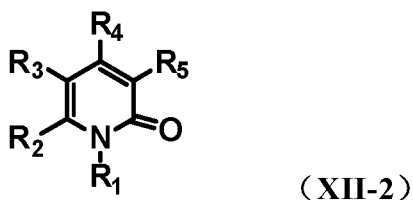
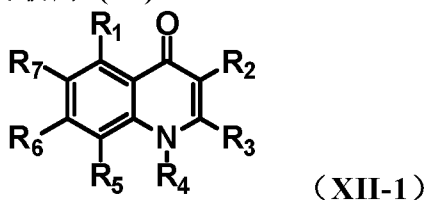
5 本发明的长余辉材料中，除了上述组分 A) 吸光剂、组分 B) 发光剂和 C) 光化学缓存剂之外，还可以含有其他组分，包括用于将长余辉材料加工成各种形式的加工助剂、溶剂等，或者进一步改善长余辉发光效果的组分。

在一个优选的实施方式中，本发明的长余辉材料可以包含光化学存储剂组分 D)。

10 与前述的光化学缓存剂一起，光化学存储剂 D) 和光化学缓存剂分别行使光化学能量的长期储存的功能和短期缓存的功能。光化学存储剂和光化学缓存剂都能够参与光化学反应。光化学存储剂的光化学反应产物较稳定，在室温条件下能够存在较长的时间，所以可以行使能量的储存功能，也就是将能量长时间地储存起来。而光化学缓存剂的光化学产物不稳定，短暂地存储后即发生断键重组，并同时实现能量转化和提取传递过程，所以行使的是能量的缓存功能，也就是将能量放入缓存待用。

15 与上文所述的光化学缓存剂不同，光化学存储剂一般选取自含有共轭双键的化合物，该共轭双键通常位于环内。

在一个优选的实施方式中，光化学存储剂可选自如下式 (XI) 所示的富勒烯或表面修饰的富勒烯化合物、多烯烃低聚物、下式 (XII-1) 到 (XII-8) 所示的化合物以及这些化合物的衍生物：

富勒烯-(R')<sub>z</sub> (XI)

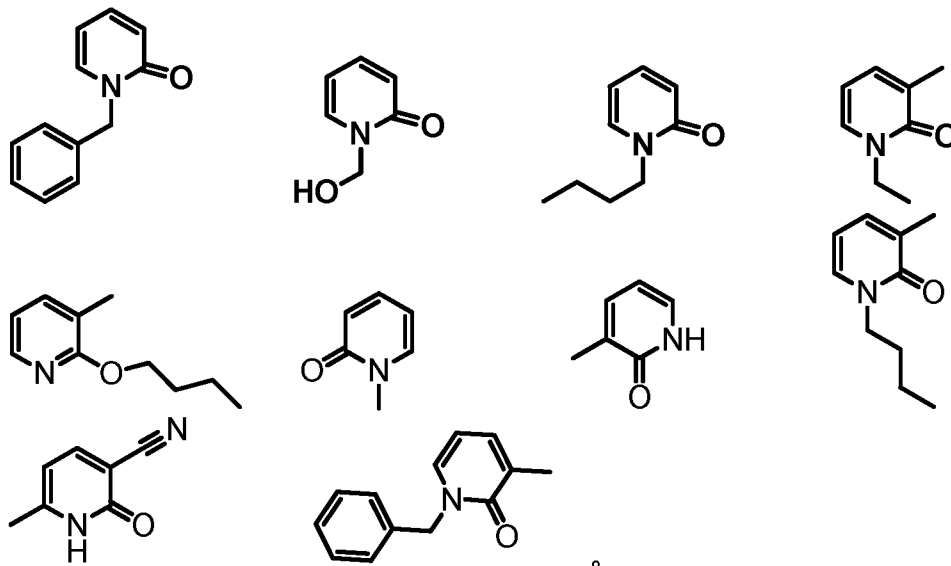
5

10 在上述这些结构中，各个取代基 R 如 R' 和 R<sub>1-11</sub> 表示 H、羟基、羧基、氨基、巯基、酯基、醛基、硝基、磺酸基、卤素，或具有 1-50 个碳原子的烷基、烯基、炔基、芳基、烷氧基、烷氨基，或它们的组合。优选地基团 R 选自烷烃、烯烃、炔烃、芳基、甲氧基、乙氧基、二甲氨基、二乙氨基、甲基、乙基、丙基、丁基、叔丁基、苯基；或者它们的组合。

$z$  表示多于 1 的整数。

在一个有利的实施方式中，多烯烃低聚物包括具有至少 2 个烯属不饱和键的 C4-C30、优选 C4-C20 的烯烃的低聚物，其重复单元小于 100、更优选小于 50。

在一个更有利的实施方式中，示例性的优选的光化学存储剂包括例如如下这些化合物：



此外，根据本发明的长余辉材料可以进一步包含用于溶解、分散或吸附组分 A) 到 C) 的载体介质组分 E)，优选选自有机溶剂、水相溶剂、聚合分散介质、蛋白质、磷脂类脂质体、吸附性粒子。该载体介质组分 E) 还可以为有机分子骨架，在其上通过化学键连接其他组分。载体介质组分 E) 取决于所要获得的长余辉材料的性质和形式。

所述组分 E) 可以为有机溶剂、水相介质、聚合物分散介质、蛋白质、磷脂类脂质体等，其中物理溶解或分散包裹其他组分。其中，常见的有机溶剂都能够作为本发明的长余辉发光体系的介质。在一种优选的方案中，有机溶剂包括以下的一种或多种的混合物：①芳香烃类：苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、苯甲醇等；②脂肪烃类：戊烷、己烷、辛烷、石油醚等；③脂环烃类：环己烷、环己酮、甲苯环己酮等；④卤化烃类：氯苯、二氯苯、二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳等；⑤醇类：甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、乙二醇、丙三醇等；⑥醚类：乙醚、环氧丙烷等；⑦酯类：醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸丙酯等；⑧酮类：丙酮、甲基丁酮、甲基异丁酮等；⑨二醇衍生物：乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚等；⑩其他：N, N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、乙腈、吡啶、苯酚、油酸、亚油酸、亚麻酸、十八烯、油胺、液体石蜡等。有利的，混合溶剂中包含不同溶剂的种类数目为 1-100 种，各不同溶剂的体积比具有较大的可

调范围如 0.01%–100%。

水相溶剂是自然界重要的溶剂，可以作为根据本发明的长余辉发光体系的介质。在一种优选的方案中，水相介质包括纯净水、矿泉水、蒸馏水、去离子水、汽水、河流湖泊水、海水、含有可溶解充分的水体、含有盐或蛋白的血清血浆血液、水蒸气等。在水相介质中，包含不同溶解物质的种类数目可以为 0–100，其中水占的质量百分数为 0.01%–100%。

聚合分散介质是自然界重要的基质，也可以作为基于光化学机制的长余辉发光体系的载体介质。在一种优选的方案中，聚合分散基质包括塑料、橡胶和纤维等高分子材料。塑料包括热塑性塑料（如聚乙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯等）和热固性塑料（如酚醛树脂、环氧树脂、不饱和聚酯树脂等）两大类。前者为线型结构的高分子，受热时可以软化和流动，可以反复多次塑化成型，次品和废品可以回收利用，再加工成产品。后者为体型结构的高分子，一经成型便发生固化，不能再加热软化，不能反复加工成型。塑料的共同特点是有较好的机械强度（尤其是体形结构的高分子），作结构材料使用。纤维包括天然纤维和化学纤维，其中化学纤维包括人造纤维（如粘胶纤维、醋酸纤维等）和合成纤维（如尼龙、涤纶等）。人造纤维是用天然高分子（如短棉绒、竹、木、毛发等）经化学加工处理、抽丝而成的，合成纤维是用低分子原料合成的。纤维的特点是能抽丝成型，有较好的强度和挠曲性能，作纺织材料使用。橡胶包括天然胶和合成橡胶，橡胶的特点是具有良好的高弹性能，作弹性材料使用。聚合物分散介质可以具有不同的链段结构和功能性质，以及较宽的分子量范围如 1000–1000000 Da。

蛋白质也可以作为基于光化学机制的长余辉发光体系的载体介质。在一种优选的方案中，蛋白质包括乳类中的酪蛋白、乳白蛋白，蛋类中的卵白蛋白、卵磷蛋白，肉类中的白蛋白、肌蛋白，大豆中的大豆蛋白，小麦中的麦谷蛋白、麦胶蛋白，玉米中的谷蛋白、玉米胶蛋白，豌豆中的豆球蛋白，动物结缔组织和肉皮中的胶质蛋白，血液中的血红蛋白、血清白蛋白等。蛋白质可以具有不同的外形结构和功能性质，以及较宽的分子量范围如 1 KDa–3000 KDa。

组分 E) 还可以为有机分子骨架，在其上通过化学键连接其他组分。在一种优选方案中，骨架结构包括有机碳链、碳笼、石墨烯、碳纳米管、寡聚高分子链段、磷脂双分子层等。化学键连接方式为配位键、共价键等，如通过氨基与羧基官能团的作用将分子连接在有机骨架上。有机骨架可以具有多种官能团连接位点，以及较宽的分子

量变化范围如 50–50000 Da，连接位点的个数可以为例如 3–1000 个。

组分 E) 还可以为吸附粒子，在其上吸附其他的组分。在一种优选方案中，粒子载体包括乳胶粒子、硅球、碳管、金属粒子、磁性粒子、过渡金属氧化物或硫化物粒子、聚合物粒子、量子点等。纳米粒子的大小范围可以约为 1 nm–1 mm。优选地组分 E) 可以为纳米粒子，其大小范围可以为约 1 nm–1000 nm。在一种更优选的方案中，纳米粒子载体包括乳胶纳米球、硅纳米球、碳纳米管、金纳米粒子、磁性纳米粒子、过渡金属氧化物或硫化物纳米粒子、聚合物纳米球、量子点等。如上所述，粒子可以是有机的或无机的、可膨胀的或不可膨胀的、多孔的或非多孔的。粒子优选具有接近水的密度，一般是大约  $0.7 \text{ g mL}^{-1}$  到大约  $1.5 \text{ g mL}^{-1}$ ，并且包含可透明的、部分透明的或不透明的材料。

组分 E) 也可以是生物材料，例如动物、植物和微生物、细胞器、血管、气管、导管、筛管、皮肤、瓣膜、红细胞、白细胞、淋巴细胞、杂交瘤、链球菌(streptococcus)、金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*)、大肠杆菌(*E. coli*)、病毒、叶绿体、细胞膜、细胞壁、脂质体、磷脂囊泡、乳糜微粒、脂蛋白等。

有利的，根据本发明的长余辉发光体系是固态或液态的外观形态，优选为液体或聚合物膜。在一种优选方案中，将根据本发明的长余辉材料组合物中的组分 A)、B)、C) 和任选的 D) 在所述组分 E)，特别是有机溶剂中均匀混合后，利用加热挥发等形式除去载体介质组分 E)，从而获得不含有组分 E) 的光化学长余辉发光体系。

当根据本发明的长余辉材料组合物包含载体介质组分 E) 时，在一个有利的实施方案中，吸光剂组分 A) 的用量范围可以为  $1 \text{ ng g}^{-1}$ – $100 \text{ mg g}^{-1}$ ，光化学缓存剂组分 C) 的用量范围可以为  $1 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ – $200 \text{ mg g}^{-1}$ ，和/或发光剂组分 B) 的用量范围可以为  $1 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ – $700$  或  $500 \text{ mg g}^{-1}$ ；在一种更有利的方案中，吸光剂组分 A) 的用量范围可以为  $50 \text{ ng g}^{-1}$ – $50 \text{ mg g}^{-1}$ ，光化学缓存剂组分 C) 的用量范围可以为  $50 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ – $100 \text{ mg g}^{-1}$ ，和/或发光剂组分 B) 的用量范围可以为  $50 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ – $300 \text{ mg g}^{-1}$ ；在一种优选的方案中，吸光剂组分 A) 的用量范围可以为  $0.1 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ – $10 \text{ mg g}^{-1}$ ，光化学缓存剂组分 C) 的用量范围可以为  $100 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ – $20 \text{ mg g}^{-1}$ ，和/或发光剂组分 B) 的用量范围可以为  $50 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ – $100 \text{ mg g}^{-1}$ ；在一种更优选的方案中，吸光剂组分 A) 的用量范围可以为  $0.5 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ – $5 \text{ mg g}^{-1}$ 。光化学缓存剂组分 C) 的用量范围可以为  $150 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ – $10 \text{ mg g}^{-1}$ ，和/或发光剂组分 B) 的用量范围可以为  $100 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ – $50 \text{ mg g}^{-1}$ 。在本申请全文中有关这些用量的说明中，采用的是相对质量浓度的描述，例如“组分 B) 的用量为  $1 \text{ ng g}^{-1}$ ”意味着：在 1 g 的载体

介质组分 E) 中, 组分 B) 用量为 1 ng。并且, 上述各个组分的用量范围只是示意性的, 因此可以任意组合。

另外, 在根据本发明的长余辉材料组合中, 调整吸光剂与发光剂的摩尔比例在合适的范围内能够进一步改善长余辉的效果。在一个有利的实施方式中, 吸光剂与发光剂的摩尔比在 1:1.1 到 1:10000, 优选 1:10 到 1:8000 或 1:50 到 1:6000, 更优选 1:100 到 1:4000 或 1:200 到 1:2000。此外, 在一个有利的实施方式中, 根据本发明的长余辉材料中含有例如以组分 A) 到 D) 的总重量计大于 0.01 重量%的光化学存储剂。在一个有利的实施方式中, 光化学缓存剂以材料三个组分 A) 到 C) 和任选的 D) 总重量计, 其含量可以为 0.1%到 80%, 优选 0.3%到 60%, 更优选 0.5%到 40%, 最优选 1%到 20%。此外, 在一个有利的实施方式中, 本发明的长余辉材料由上述的组分 A) 到 C) 和任选的组分 D) 以及任选的组分 E) 组成。

当吸收剂比例过高时, 会产生长余辉发光被吸收剂吸收而减弱的不良影响。当吸收剂比例过低时, 吸收的激发光能量比较有限, 也会导致长余辉发光较弱。另外, 当光化学缓存剂过少时, 能量缓存能力较弱, 导致长余辉发光的性能受到不利影响, 例如影响到长余辉发光的稳定性和发光亮度等。当体系中添加的缓存剂过多时, 会阻碍各组分之间的碰撞传能, 缓存的能量无法有效地传输出去而被耗散掉, 使得长余辉发光性能降低。

根据本发明的长余辉发光材料, 根据上述的载体介质及各组分的性质不同, 能够以晶体、纳米颗粒、粉末、薄膜、块体、金属有机框架、复合物、有机溶剂体系、离子液体、水溶液、气雾浮尘以及凝胶溶胶的状态或形式存在, 同时在这些形式或状态下能够实现高效的长余辉发光。

本发明的长余辉发光材料, 由于形式及形态上不受限制的灵活性, 在材料结构上能够实现从微观小尺度到宏观大尺度的变化。形态的大小可以根据需求自由选择, 加工方式多样且不受限制, 使得该长余辉发光材料的制备工艺简便多样, 同时赋予该材料优异的加工性能。例如, 本发明的长余辉材料可以从溶液直接加工, 或者作为纳米结构的原材料方便地加工成任意形态大小的目标元件。

本发明的长余辉发光材料, 在以上各种状态或形式的有效存在状态中, 具有多种环境或生物友好的形态: 均一相的水溶液、微米管封装的溶液体系、水分散的纳米体系、或柔性聚合物薄膜。

本发明的长余辉发光材料, 体系的激发与发射波长容易调控, 可以覆盖紫、蓝、

绿、黄、红和近红外的光谱区域。长余辉发光既可以为基于上转换机制的发光，也可以为基于下转换机制的发光，还可以为无斯托克斯位移的发光。通过选取吸光剂的种类和必要时适当的结构修饰，使得吸光剂的吸收波长范围可以涵盖 200 nm–2000 nm，在该范围内都能够实现基于光化学机制的长余辉发光体系的激发。通过选取发光剂的种类和必要时合适的结构修饰，使得发光剂的发光波长范围可以大约涵盖 300 nm–1700 nm，在该范围内都能够实现基于光化学机制的长余辉发光体系的发射。由于激发和发射的可操作范围都非常宽，所以实际的激发与发射性质的组合非常丰富。当使用波段为  $\lambda_1$  的光 ( $200 \text{ nm} < \lambda_1 < 2000 \text{ nm}$ ) 进行激发，长余辉发光的发射光波段  $\lambda_2$  灵活分布 ( $300 \text{ nm} < \lambda_2 < 1700 \text{ nm}$ )，长余辉发光可以涵盖紫外可见到近红外的所有波段。当  $\lambda_1 < \lambda_2$  时，较短波长的光激发而实现较长波长的光发射，即是激发光波长比发射光波长红移，属于常规的下转换发光模式；当  $\lambda_1 > \lambda_2$  时，较长波长的光激发而实现较短波长的光发射，即是激发光波长比发射光波长蓝移，属于上转换发光模式；当  $\lambda_1 = \lambda_2$  时，即是激发光波长与发射光波长处于相同波段，属于无斯托克斯位移的发光模式。

本发明的长余辉发光材料，发光过程高度可控，一方面能够调控发光材料的发光时间，另一方面也可以调控发光衰减曲线的形状。在一种优选的操控策略中，电磁场、压力、温度、气压、声音、光、湿度、化学反应等都可以用于长余辉发光衰减曲线的调控。在这些操控方式中，一部分方式能够超快或即时的响应，一部分能够快速响应，一部分具有延迟响应的特性。控制的进程具有多样性、灵活性和任意性，可以按特定的需求对所施加的操控方式进行程序化管理。在一种更优的策略中选取温度调控的手段，温度的调控操作简便快捷，结果能够实现各种样式的衰减曲线，这些形状可以为一次线性、二次线性、阶梯状、平稳直线、波浪线、不规则跳跃状等形状中的一种或任意形状的组合。

本发明的长余辉发光材料，在以上发光颜色及时间可控的基础上，长余辉发光强度也能够灵活地进行控制。例如，调控输入能量的多少以及输出能量的进程，就能够调控长余辉的发光强度。根据本发明的长余辉材料的发光强度可以达到商业化无机长余辉粉体  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  的水平。

可以使用多种光源对本发明的长余辉发光材料激发充能。常见的光源照明设备、点光源、环形光源、室内及室外自然光照，都可以对基于光化学机制的长余辉发光体系进行激发充能。在一种优选的方案中，这些光源包括固体激光、气体激光、半导体

激光、光电二极管、D65 标准光源、有机发光二极管、紫外灯、手电筒、闪光灯、氙灯、钠灯、汞灯、钨丝灯、白炽灯、日光灯和自然太阳光，以及这些光源的组合。在一种更优选的方案中，激光器、发光二极管被用作激发光源，这些光源输出光的单色性较好、发光亮度较高，能够选择性地快速激发充能，在实际应用中光源发射出的光可以为聚焦、发散、环形、准直的光束。激发光源的光输出强度可以具有很宽的功率密度范围（ $1 \mu\text{W cm}^{-2}$ – $1000 \text{ W cm}^{-2}$ ），激发时间也具有很宽的动态范围（ $1 \mu\text{s}$ – $1 \text{ h}$ ）。另外，光源输出的激发光可以是连续光、脉冲光或组合模式的输出模式，其中脉冲光是可调制的且具有很宽的调制频率范围（ $0.001 \text{ Hz}$ – $100 \text{ KHz}$ ）。

此外，在一种应用场景中，长余辉发光材料可能被无色透明的物质覆盖包裹，此时激发光可以直接照射并激发长余辉发光材料，激发光几乎不受阻挡物质的影响，这种情况下激发光性质的选取不需要考虑阻挡物质的性质。而在另一种应用场景中，长余辉发光材料可能被有色或非透明物质覆盖包裹，此时阻挡物质会吸收或散射激发光，阻碍激发光照射和激发长余辉发光材料，在这种情况下激发光性质的选取需要考虑阻挡物质的性质。例如，当阻挡物质是有色物质时，激发光的波长尽量避开有色物质的吸收光波区域。例如，当阻挡物质是生物组织等情况时，激发光的波长尽量选择较长波长，同时激发光的强度不宜太高，可以降低功率密度或以脉冲光替代连续光照射，避免生物组织的光或热损伤等问题发生。

本发明的长余辉材料基于以上独特优异的性质而具有广阔的应用前景，作为光源、发光技术和荧光调控的平台，能够实现多领域的应用。主要应用包括上转换发光、生物成像、手术导航、均相检测、侧向层析、催化合成、光化学反应、植物研究、单粒子示踪、发光探针、指示、显示、防伪、信息加密、信息存储、量子传输、超微测距和光化学隐形等。

### 附图说明

图 1 为根据本发明的光化学长余辉发光材料的原理示意图。

图 2 为长余辉材料的发光图片，激发光关闭后于黑暗中拍摄。左边为本发明实施例 1 的材料，右边为商业化无机长余辉粉体  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  材料。

图 3 为实施例 1 的长余辉材料的发光衰减曲线。

图 4 为实施例 15 的长余辉发光纳米材料的透射电镜图像。

图 5 为实施例 16 的长余辉材料的发光光谱图。

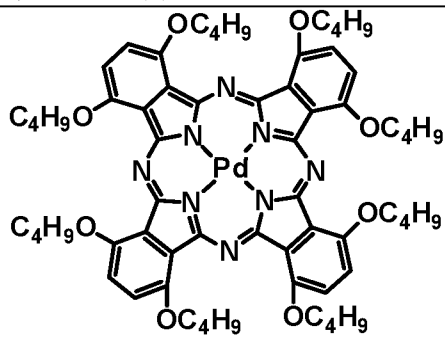
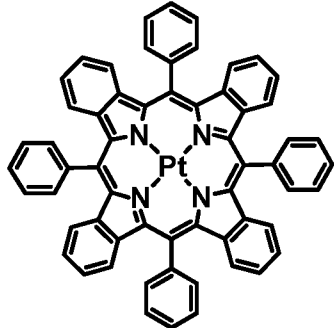
## 实施例

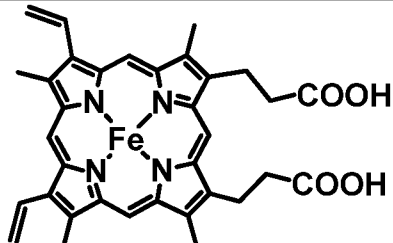
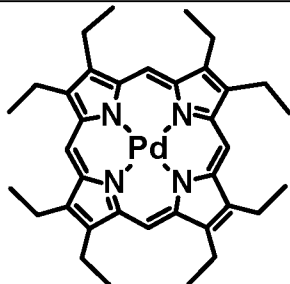
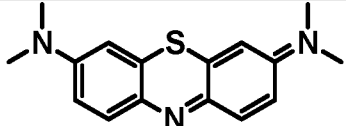
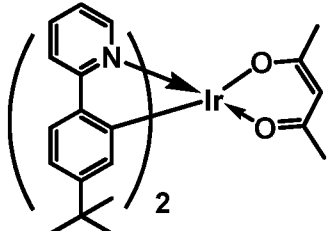
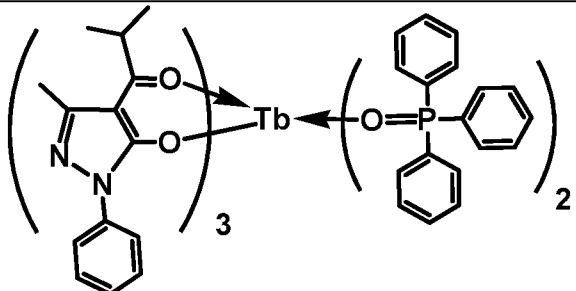
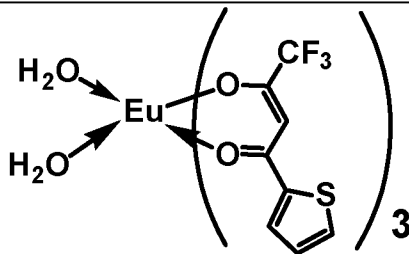
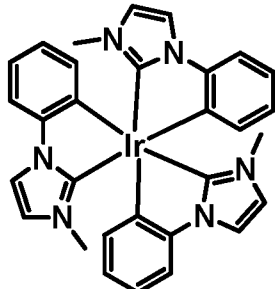
### 1、性能测试方法

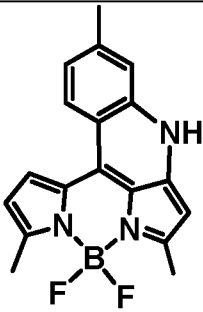
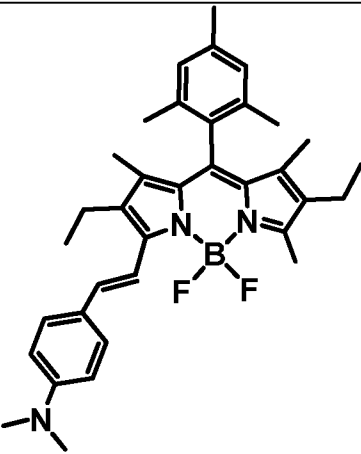
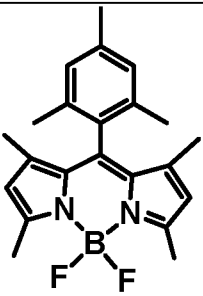
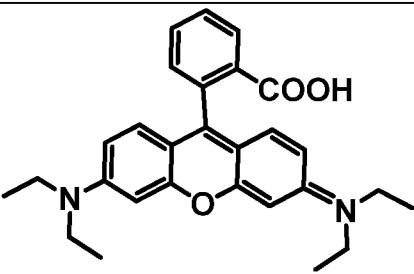
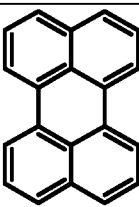
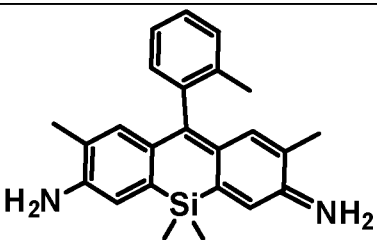
在本发明的长余辉发光测试中，使用了领域内专业的仪器设备。激发光源使用美国 **Opotek, Inc.** 公司波长可调谐的激光器 (**Opolette 355**)，激发光的功率密度保持在  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ 。特定波长的激发光照射样品进行充能，照射充能的时间为 **3 s**。充能结束后关闭激光，开始测试发光性能。使用英国爱丁堡仪器公司的荧光光谱仪 (**Edinburgh FLS-920**) 进行长余辉发光强度的测试，温度保持在 **25 摄氏度** 的室温水平。使用北京奥博迪光电技术有限公司的长余辉测试系统 (**OPT-2003**) 进行长余辉发光时间的测试。

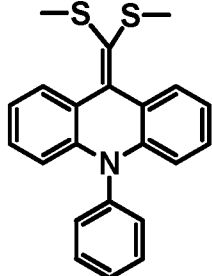
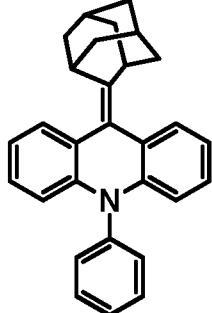
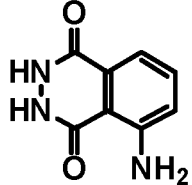
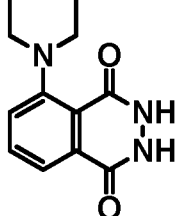
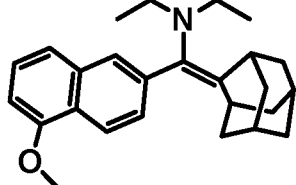
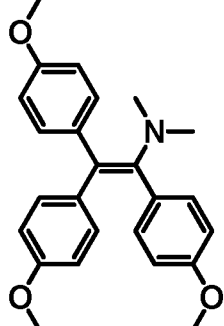
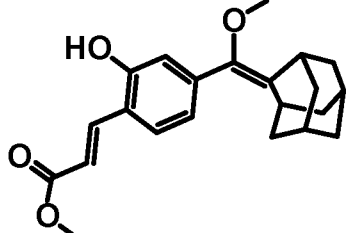
本文使用的短语“肉眼可见”是长余辉发光材料领域的专业名词，意味着材料的发光亮度大于或等于  $0.32 \text{ mcd cm}^{-2}$  (单位 **mcd** 是毫坎特拉)，可见光在处于该亮度的辐射水平及以上时通常能够被肉眼看见。本文使用的短语“发光时间”是长余辉发光材料领域的专业名词，表示材料的发光亮度衰减到肉眼可见水平时所经历的时间。本文使用的短语“蓝色长余辉发光”是对材料的长余辉发光颜色的表述，意味着在蓝色的波长区间内有明显的长余辉发光产生；同理，该描述对应地也适用于本文使用的对其他颜色的描述。在实际的情况中，由于观察方法上的不同或受到个体差异的影响，发光颜色或发光时间等观测结果可能会存在误差。

### 2、所用原料列表

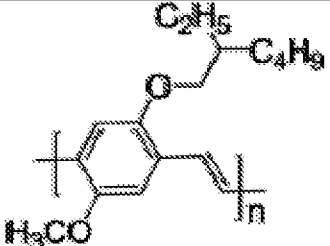
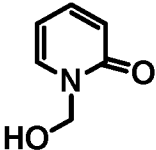
组分	化合物名称或编号	来源或结构
A	<b>PdPc</b>	
A	<b>PtTPBP</b>	

<p>A</p>	<p>Hemin</p>	
<p>A</p>	<p>PdOEP</p>	
<p>A</p>	<p>亚甲基蓝 (MB-1)</p>	
<p>A</p>	<p>PbS 量子点 (PbS)</p>	<p>苏州星烁纳米科技有限公司</p>
<p>A</p>	<p>石墨烯量子点 (GQDs)</p>	<p>江苏先丰纳米材料科技有限公司</p>
<p>B</p>	<p>铱配合物 (Ir-1)</p>	
<p>B</p>	<p>铽配合物 (Tb-1)</p>	
<p>B</p>	<p>铕配合物 (Eu-1)</p>	
<p>B</p>	<p>铱配合物 (Ir-2)</p>	

B	BDP-1	
B	BDP-2	
B	BDP-3	
B	罗丹明 B (RhB)	
B	茈 (Perylene)	
B	硅罗丹明 (Rh-1)	

C	Acridin-1	
C	Acridin-2	
C	鲁米诺化合物 (Luminol-1)	
C	鲁米诺化合物 (Luminol-2)	
C	EA-1	
C	EA-2	
C	OA-1	

C	OA-2	
C	BT-1	
C	BT-2	
C	CA-1	
C	CA-2	
C	CA-3	
C	CA-4	
C	PN-1	

C	WO2019/027370A1 中使用的 MEHPPV	
D	PyD-1	

### 3、长余辉材料组合物的制备

#### 实施例 1

将光化学长余辉材料的各个组分按照表 1 所示的比例混合在甲苯溶剂中，使用超声波辅助各组分的溶解，最后形成均匀透明的溶液。在该溶液中，光化学缓存剂的摩尔浓度为  $3 \text{ mmol L}^{-1}$ ，发光剂的浓度为  $1 \text{ mmol L}^{-1}$ 。首先，使用  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  的  $730 \text{ nm}$  光照  $3 \text{ s}$  进行充能，充能完成后关闭激光，获得了肉眼可见的绿色长余辉发光。然后，分别使用荧光光谱仪和长余辉测试系统对所得产品的长余辉发光强度及发光时间进行测量，测试结果如表 1 所示。

#### 实施例 2-4

重复实施例 1 的操作，区别仅在于使用按照下表 1 所列的各个组分及其含量等。

#### 对比实施例 1-6

重复实施例 1 的操作，区别仅在于使用按照下表 1 所列的各个组分及其含量等。

#### 对比实施例 7

将光化学长余辉材料的各个组分按照表 2 所示的比例混合在甲苯溶剂中，使用超声波辅助各组分的溶解，最后形成均匀透明的溶液。在该溶液中，光化学缓存剂的摩尔浓度为  $0 \text{ mmol L}^{-1}$ ，发光剂的浓度为  $1 \text{ mmol L}^{-1}$ 。首先，使用  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  的  $730 \text{ nm}$  光照  $3 \text{ s}$  进行充能，充能完成后关闭激光，获得了肉眼可见的绿色长余辉发光。然后，分别使用荧光光谱仪和长余辉测试系统对所得产品的长余辉发光强度及发光时间进行测量，测试结果如表 2 所示。

#### 实施例 5-10

重复对比实施例 7 的操作，区别仅在于使用按照下表 2 所列的各个组分及其含量。

#### 对比实施例 8

重复对比实施例 7 的操作，区别仅在于使用按照下表 2 所列的各个组分及其含量。

### 实施例 11

将光化学长余辉材料的各个组分按照表 3 的比例混合在二氯甲烷溶剂中，使用超声波辅助各组分的溶解，最后形成均匀透明的溶液。在该溶液中，光化学缓存剂的摩尔浓度为  $2 \text{ mmol L}^{-1}$ ，发光剂的浓度为  $1 \text{ mmol L}^{-1}$ 。首先，使用  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  的  $730 \text{ nm}$  光照  $3 \text{ s}$  进行充能，充能完成后关闭激光，获得了肉眼可见的蓝色长余辉发光。然后，分别使用荧光光谱仪和长余辉测试系统对所得产品的长余辉发光强度及发光时间进行测量，测试结果如表 3 所示。

### 实施例 12

重复实施例 11 的操作，区别仅在于使用按照下表 3 所列的各个组分及其含量。

### 实施例 13

将光化学长余辉材料的各个组分按照表 3 的比例混合在二氯甲烷溶剂中，使用超声波辅助各组分的溶解，最后形成均匀透明的溶液。在该溶液中，光化学缓存剂的摩尔浓度为  $2 \text{ mmol L}^{-1}$ ，发光剂的浓度为  $1 \text{ mmol L}^{-1}$ 。然后除去其中的二氯甲烷，得到无溶剂介质的长余辉粉末。首先，使用  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  的  $730 \text{ nm}$  光照  $3 \text{ s}$  进行充能，充能完成后关闭激光，获得了肉眼可见的绿色长余辉发光。然后，分别使用荧光光谱仪和长余辉测试系统对所得产品的长余辉发光强度及发光时间进行测量，测试结果如表 3 所示。

### 实施例 14

将光化学长余辉材料的各个组分按照表 3 的比例混合在甲苯溶剂中，使用超声波辅助各组分的溶解，最后形成均匀透明的溶液。在该溶液中，光化学缓存剂的摩尔浓度为  $2 \text{ mmol L}^{-1}$ ，发光剂的浓度为  $1 \text{ mmol L}^{-1}$ 。然后按质量比 1:2 的比例分别加入亚甲基双(4-环己基异氰酸酯)和聚酯多元醇，所加入的两种物质的总体积与上述甲苯溶液的体积相等。将混合液搅拌均匀，并除去其中的甲苯和溶解的气泡，然后放在  $60$  摄氏度烘箱中，避光烘干固化后形成无色透明的聚氨酯薄膜。首先，使用  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  的  $730 \text{ nm}$  光照  $3 \text{ s}$  进行充能，充能完成后关闭激光，获得了肉眼可见的绿色长余辉发光。然后，分别使用荧光光谱仪和长余辉测试系统对所得产品的长余辉发光强度及发光时间进行测量，测试结果如表 3 所示。

### 实施例 15

将光化学长余辉材料的各个组分按照表 3 的比例混合在液体石蜡溶剂中，使用超声波辅助各组分的溶解，最后形成均匀透明的溶液。在该溶液中，光化学缓存剂的摩

尔浓度为  $2 \text{ mmol L}^{-1}$ ，发光剂的浓度为  $1 \text{ mmol L}^{-1}$ 。随后，加入十倍体积的含有牛血清白蛋白(BSA)的水溶液，其中 BSA 的浓度为  $10 \text{ mg mL}^{-1}$ 。使用超声波(Sonics VC750, Sonics & Materials, Inc) 在室温下将混合物预乳化 10 分钟， 然后立即使用高压纳米均质机器 (FB-110Q, LiTu Mechanical equipment Engineering Co., Ltd) 继续乳  
5 化 20 分钟。将乳液在 90 摄氏度下加热 1 小时。待乳液冷却到室温后，通过梯度离心和过滤得到水中均匀分散的长余辉纳米颗粒。首先，使用  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  的 635 nm 光照 3 s 进行充能，充能完成后关闭激光，获得了肉眼可见的蓝色长余辉发光。然后，分别使用荧光光谱仪和长余辉测试系统对所得产品的长余辉发光强度及发光时间进行测量，测试结果如表 3 所示。

#### 10 实施例 16-18

重复实施例 15 的操作，区别仅在于使用按照下表 3 所列的各个组分及其含量等实验条件。

#### 实施例 19

按照实施例 15 制备水中均匀分散的长余辉纳米颗粒。随后，向上述水溶液中加入硅酸钠，在 pH 为 8.0 的条件下静置一天，利用硅酸钠的水解制备硅水凝胶，得到  
15 长余辉水凝胶。首先，使用  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  的 730 nm 光照 3 s 进行充能，充能完成后关闭激光，获得了肉眼可见的绿色长余辉发光。然后，分别使用荧光光谱仪和长余辉测试系统对所得产品的长余辉发光强度及发光时间进行测量，测试结果如表 3 所示。

#### 实施例 20

将光化学长余辉材料的各个组分按照表 3 的比例混合在去离子水中，使用超声波辅助各组分的溶解，最后形成均匀透明的溶液。在该溶液中，光化学缓存剂的摩尔浓度为  $1 \text{ mmol L}^{-1}$ ，发光剂的浓度为  $1 \text{ mmol L}^{-1}$ 。然后除去其中的二氯甲烷，得到无溶剂介质的长余辉粉末。首先，使用  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  的 635 nm 光照 3 s 进行充能，充能完成后关闭激光，获得了肉眼可见的黄色长余辉发光。然后，分别使用荧光光谱仪和长  
25 余辉测试系统对所得产品的长余辉发光强度及发光时间进行测量，测试结果如表 3 所示。

#### 实施例 21

将光化学长余辉材料的各个组分按照表 4 的比例混合在甲苯中，使用超声波辅助各组分的溶解，最后形成均匀透明的溶液。在该溶液中，光化学缓存剂的摩尔浓度为  
30  $2 \text{ mmol L}^{-1}$ ，发光剂的浓度为  $2 \text{ mmol L}^{-1}$ 。首先，使用  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  的 635 nm 光照 3 s

进行充能，充能完成后关闭激光，获得了肉眼可见的绿色长余辉发光。然后，分别使用荧光光谱仪和长余辉测试系统对所得产品的长余辉发光强度及发光时间进行测量，测试结果如表 4 所示。

**实施例 22-28**

- 5 重复实施例 21 的操作，区别仅在于使用按照下表 4 所列的各个组分及其含量等实验条件。

表 1

组分	Ex 1	Ex 2	Ex 3	Ex 4	C1	C2	C3	C4	C5	C6
A	PdPc	PdPc	PdPc	PdPc	PdPc	PdPc	PdPc	Ir-1	PdPc	RhB
B	Ir-1	Ir-1	Ir-1	Ir-1	Ir-1	Ir-1	Ir-1		MB-1	Perylene
C	CA-1	CA-1	CA-1	CA-1	CA-1	CA-1	MEHPPV	CA-1	CA-1	CA-1
D	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无
E	甲苯	甲苯	甲苯	甲苯	甲苯	甲苯	甲苯	甲苯	甲苯	甲苯
A/B 的摩尔比	1:500	1:1500	1:5000	1:8000	2:1	1:15000	1:500	—	1:500	1:500
激发波长 (nm)	730	730	730	730	730	730	730	365	730	532
性能测试										
发光强度 (a.u.)	305870	98370	29080	17530	130	670	220	3410	330	1260
发光时间 (s)	20.1	15.3	10.5	8.2	n.m.	n.m.	n.m.	1.6	n.m.	n.m.

n.m.: 因亮度太低而无法测出

表 2

组分	C7	Ex 5	Ex 6	Ex 7	Ex 8	Ex 9	C8	Ex 10
A	PdPc	PdPc	PdPc	PdPc	PdPc	PdPc	PdPc	PdPc
B	Ir-1	Ir-1	Ir-1	Ir-1	Ir-1	Ir-1	Ir-1	Ir-1
C	无	CA-1	CA-1	CA-1	CA-1	CA-1	CA-1	CA-1
C 的摩尔浓度 (mmol L <sup>-1</sup> )	0	0.5	1	3	5	10	20	3
D	无	无	无	无	无	无	无	PyD-1
D 的含量 (%)	0	0	0	0	0	0	0	0.01
E	甲苯	甲苯	甲苯	甲苯	甲苯	甲苯	甲苯	甲苯
A/B 的摩尔比	1:500	1:500	1:500	1:500	1:500	1:500	1:500	1:500
性能测试								
发光强度 (a.u.)	0	57170	121520	306230	237690	92460	5530	273580
发光时间 (s)	n.m.	13.0	15.9	20.1	18.3	14.9	2.9	23.6

n.m.: 因亮度太低而无法测出

表 3

组分	Ex11	Ex 12	Ex 13	Ex 14	Ex 15	Ex 16	Ex 17	Ex 18	Ex 19	Ex20
A	PdPc	PdPc	PtTPBP	PbS	PdPc	GQDs	PdPc	PdPc	PdPc	MB-1
B	BDP-1	RhB	Ir-1	Tb-1	Perylene	Tb-1	BDP-2	Ir-1	Ir-1	RhB
C	EA-1	Luminol-1	BT-1	CA-1	Acridin-1	CA-1	OA-1	CA-1	CA-1	CA-2
E	二氯甲烷	乙醇	二氯甲烷	聚氨酯膜	纳米蛋白	纳米蛋白	纳米蛋白	纳米蛋白	水凝胶	水
A/B 的摩尔比	1:500	1:500	1:500	1:500	1:500	1:500	1:500	1:500	1:500	1:500
激发波长 (nm)	730	730	635	808	730	532	730	730	730	635
性能测试										
发光颜色	蓝色	黄色	绿色	绿色	蓝色	绿色	红色	蓝色	绿色	黄色
发光强度 (a.u.)	12500	9560	21690	102680	37570	73160	6580	56520	43270	3790
发光时间 (s)	186.5	5.9	68.7	15.2	11.1	14.9	260.2	12.8	11.7	2.1

表 4

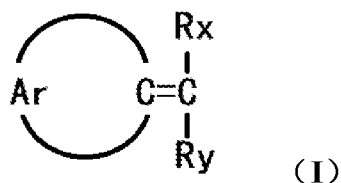
组分	Ex21	Ex 22	Ex 23	Ex 24	Ex 25	Ex 26	Ex 27	Ex 28
<b>A</b>	PdOEP	Hemin	PtTPBP	PtTPBP	PtTPBP	PtTPBP	PtTPBP	PtTPBP
<b>B</b>	BDP-3	Eu-1	Ir-2	Rh-1	Eu-1	Eu-1	Eu-1	Eu-1
<b>C</b>	EA-2	Luminol-2	BT-2	CA-3	Acridin-2	CA-4	OA-2	PN-1
<b>E</b>	甲苯	乙醇	二氯甲烷	二氯甲烷	二氯甲烷	二氯甲烷	二氯甲烷	二氯甲烷
A/B 的摩尔比	1:400	1:400	1:400	1:400	1:400	1:400	1:400	1:400
激发波长 (nm)	532	532	635	635	635	635	635	635
性能测试								
发光颜色	绿色	红色	蓝色	红色	红色	红色	红色	红色
发光强度 (a.u.)	13690	52130	32950	218270	273640	480650	7150	102890
发光时间 (s)	320.1	31.6	81.1	18.4	14.5	21.6	351.9	38.4

## 权 利 要 求

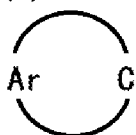
1. 长余辉发光材料，其包含

- A) 至少一种吸光剂，
- B) 至少一种发光剂，和
- C) 至少一种光化学缓存剂；

其中，所述吸光剂与发光剂是结构不同的化合物，并且所述缓存剂选自式 (I)、(II) 和/或 (III) 的一种或多种化合物：



其中

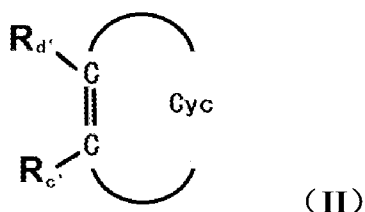


部分形成具有 5-24、优选 6-14 个环碳原子且一个或多个除连接  $R_x$  和  $R_y$  的  $C=C$  键中的碳原子之外的环碳原子可以被选自 N、S、Se 或 O 的杂原子代替的二价芳环或杂芳环，且所述芳环或杂芳环上任选地具有一个或多个取代基 L，

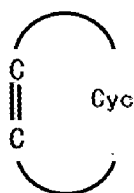
$R_x$  和  $R_y$  彼此独立地选自 H、羟基、羧基、氨基、巯基、酯基、硝基、磺酸基、卤素、酰胺基，或具有 1-50、优选 1-24、如 2-14 个碳原子的烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、烷氨基、芳基、芳烷基、具有 N、O 或 S 的杂芳基或杂芳烷基，或者它们的组合，其中所述芳基、芳烷基、杂芳基或杂芳烷基任选具有一个或多个取代基 L；或者

$R_x$  和  $R_y$  共同形成具有 2-20、优选 3-15 个 C 原子的任选地具有一个或多个取代基 L 的亚烷基或亚烯基；和

L 选自羟基、羧基、氨基、巯基、酯基、硝基、磺酸基、卤素、酰胺基，或具有 1-50、优选 1-24、如 2-14 个或 6-12 个碳原子的烷基、烯基、炔基、烷氧基和烷氨基，或者它们的组合；



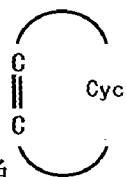
其中



部分表示被一个或多个 L 取代或未取代的苯基或者表示五元或六元的烯属不饱和碳环中一个或多个除连接基团  $R_c$  和  $R_d$  的碳原子之外的环碳原子被 N、S、Se 或 O 替代而形成的杂环，其中所述杂环只允许与最多一个被一个或多个 L 取代或未取代的苯基稠合，并且可以被一个或多个基团 L 或者一个或多个具有 4-24、优选 5-14、更优选 6-10 个环碳原子的芳基或杂芳基取代，

$R_c$  和  $R_d$  各自独立地具有式(I)中对于  $R_x$  和  $R_y$  给出的定义，但不共同形成二价基团，并且  $R_c$  和  $R_d$  中至少一个是芳基或杂芳基；和

L 如式(I)中定义；



前提是当 部分是被一个或多个 L 取代或未取代的苯基时，则基团  $R_c$  和  $R_d$  一起形成任选被 L 取代的二价基团  $-C(=O)-NH-NH-C(=O)-$ ；



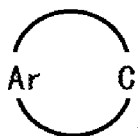
其中

Ar 表示具有 5-24、优选 6-14 个环碳原子且一个或多个环碳原子可以被选自 N、S、Se 或 O 的杂原子代替的芳基或杂芳基，优选苯基，并且所述芳基或杂芳基上任选地具有一个或多个取代基 L；

$R_a$ 、 $R_b$  和  $R_c$  各自独立地具有式(I)中对于  $R_x$  和  $R_y$  给出的定义，前提是  $R_a$ 、 $R_b$  和  $R_c$  至多一个为 H；和

L 如式(I)中定义。

2. 根据权利要求 1 所述的长余辉发光材料，其特征在于，在式 (I) 中：



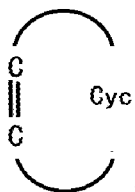
部分是基团 L 取代或未取代的吡啶环或噁环；

$R_x$ 、 $R_y$  相互独立地选自具有 1-18、优选 2-12 个碳原子的烷基、烷氧基、烷硫基 (alkyl-S-)、烷氨基或芳基，或者是优选共同形成具有 2-20、优选 3-15 个 C 原子的任选地具有一个或多个取代基 L 的亚烷基，或者它们的组合；更优选地，所述基团  $R_x$ 、 $R_y$  相互独立地选自具有 1-8 个碳原子的烷基、烷氧基、烷硫基、磺酸基烷氧基、磺酸基烷硫基、苯基或具有 3-12 个 C 原子的亚烷基如亚金刚烷；

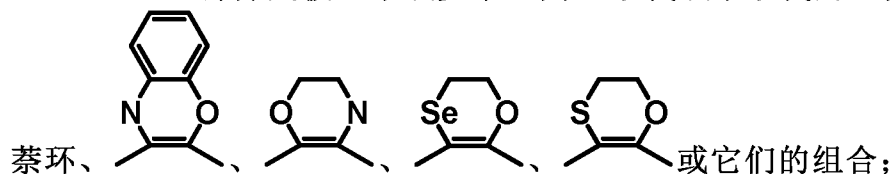
L 选自羟基、磺酸基、具有 1-12 个、更优选 1-6 个碳原子的直链或支化的烷基、烷氨基、氨基、或它们的组合；和/或

所述芳基优选是 L 取代或未取代的苯基、联苯基或萘基，更优选苯基或萘基。

3. 根据权利要求 1 所述的长余辉发光材料，其特征在于，在式 (II) 中：



部分是基团 L 取代或未取代的噻吩环、苯基噻吩环、苯环、



萘环、或它们的组合；

$R_c$  和  $R_d$  各自独立地选自具有 1-18、优选 1-12 个碳原子的烷基、烷氧基、烷氨基或芳基，或它们的组合，其中所述芳基可以被一个或多个基团 L 取代并且优选是被 L 取代或未取代的苯基或萘基；或  $R_c$  和  $R_d$  共同形成 -CO-NH-NH-CO- 基团；

和/或

L 选自羟基、磺酸基、卤素、硝基、具有 1-12 个、更优选 1-6 个碳原子的直链或支化的烷基、烷氨基、氨基、或它们的组合。

4. 根据权利要求 1 所述的长余辉发光材料，其特征在于，在式 (III) 中：

$R_a$ 、 $R_b$  和  $R_c$  各自独立地优选选自 H，羟基，具有 1-18、优选 1-12 个碳原子的直链或支化的烷基、烷氧基、烷氨基或芳基如苯基，或者它们的组合；

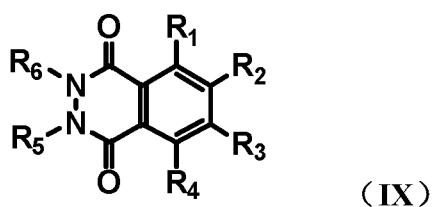
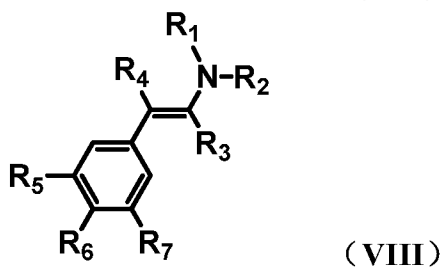
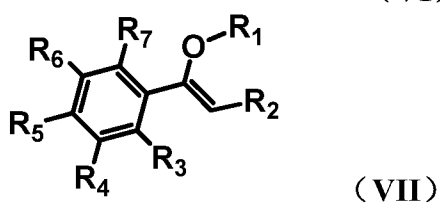
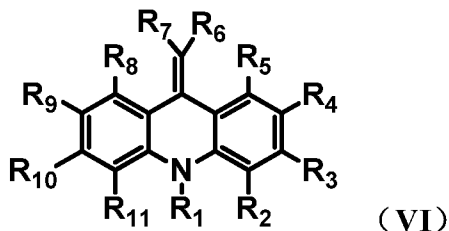
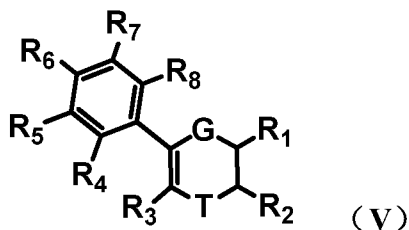
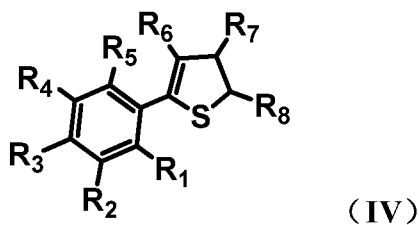
优选  $R_b$  和  $R_c$  共同形成具有 2-20、优选 3-15 个 C 原子的亚烷基，如亚金刚烷基；

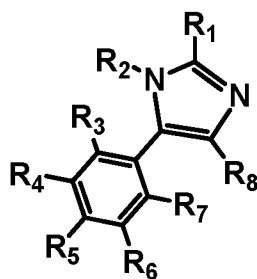
L 选自羟基、磺酸基、C1-C6 烷基酯基乙烯基 (C<sub>1-6</sub> 烷基-O-C(=O)-C=C-)、具

有 1-12 个、更优选 1-6 个碳原子的直链或支化的烷基、烷氧基、烷氨基，或者它们的组合；和/或

所述芳基优选是被 L 取代或未取代的苯基或萘基。

5. 根据权利要求 1 所述的长余辉发光材料，其特征在于，所述光化学缓存剂选自下式 (IV) 的苯基噻吩类化合物、下式 (V) 的化合物、下式 (VI) 的吡啶类化合物、下式 (VII) 的化合物、下式 (VIII) 的化合物、下式 (IX) 的鲁米诺类化合物、下式 (X) 的苯基咪唑类化合物以及这些化合物的衍生物的一种或多种：





(X)

其中

G 和 T 为单键、C 或选自 O, S, Se 和 N 的杂原子，前提是 G 和 T 不同时为单键或 C；

基团 R<sub>1-11</sub> 表示 H、羟基、羧基、氨基、巯基、酯基、硝基、磺酸基、卤素、酰胺基，或具有 1-50、优选 1-24、如 2-14 个碳原子的烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、烷氨基、芳基、芳烷基、具有 N、O 或 S 的杂芳基或杂芳烷基，或者它们的组合，其中所述芳基、芳烷基、杂芳基或杂芳烷基任选具有一个或多个取代基 L；和

L 选自羟基、羧基、氨基、巯基、酯基、硝基、磺酸基、卤素、酰胺基，或具有 1-50、优选 1-24、如 2-14 个或 6-12 个碳原子的烷基、烯基、炔基、烷氧基和烷氨基。

6. 根据权利要求 1 所述的长余辉发光材料，其特征在于，所述光化学缓存剂是非聚合的化合物，其分子量优选小于 2000，更优选小于 1000。

7. 根据前述权利要求任一项所述的长余辉发光材料，其特征在于，所述吸光剂与发光剂的摩尔比在 1:1.1 到 1:10000，优选 1:10 到 1:8000 或 1:50 到 1:6000，更优选 1:100 到 1:4000 或 1:200 到 1:2000 的范围内。

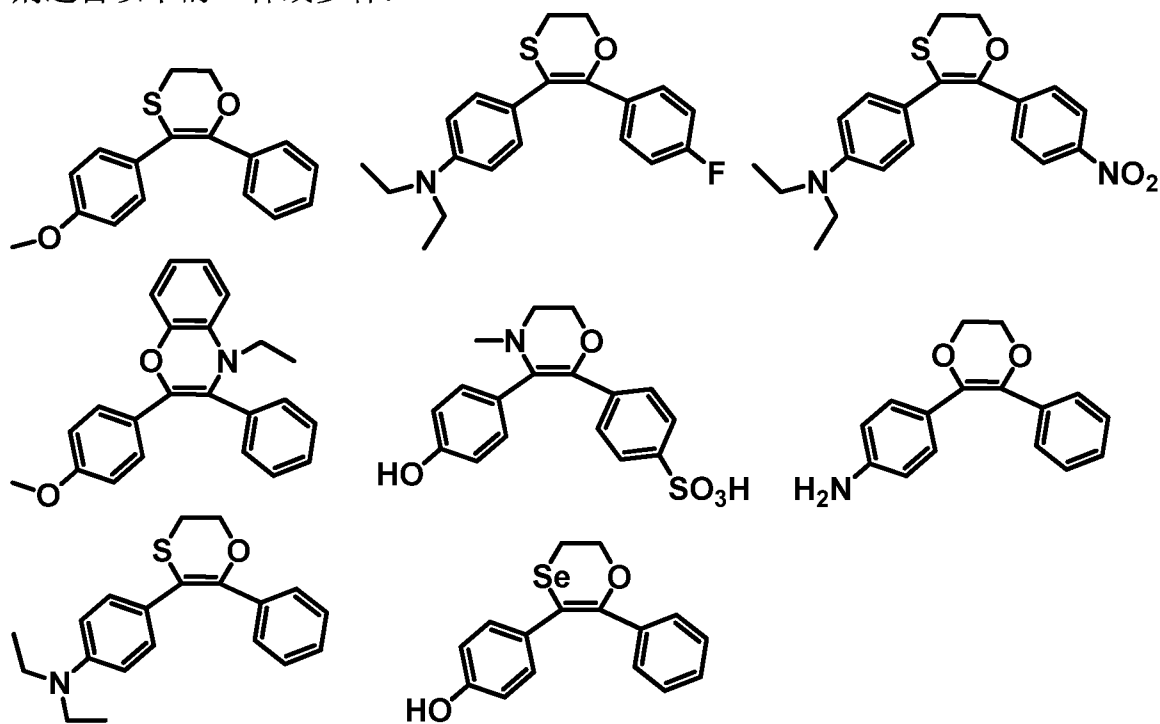
8. 根据前述权利要求任一项所述的长余辉发光材料，其特征在于，所述光吸收剂和发光剂分别是选自如下列表的不同种类的至少一种化合物：多甲川菁染料、卟啉和酞菁类染料及其配合物、亚甲蓝类化合物、藻红蛋白、竹红菌素、二苯甲酮类化合物、有机-金属框架 (MOFs)、量子点 (QDs)、石墨烯、碳纳米管、二氧化钛类半导体、铈配合物、稀土配合物、聚芴类化合物、香豆素类化合物、萘酰亚胺类化合物、三并苯及更高级并苯类化合物、罗丹明类化合物、荧光素类化合物、氟硼二吡咯类化合物 (BODIPY)、试卤灵类化合物、吡啶啉类化合物、三苯胺类化合物、咪唑类化合物、绿色荧光蛋白、Bimane 类化合物、钙钛矿类化合物、TADF 类化合物、以及这些化合

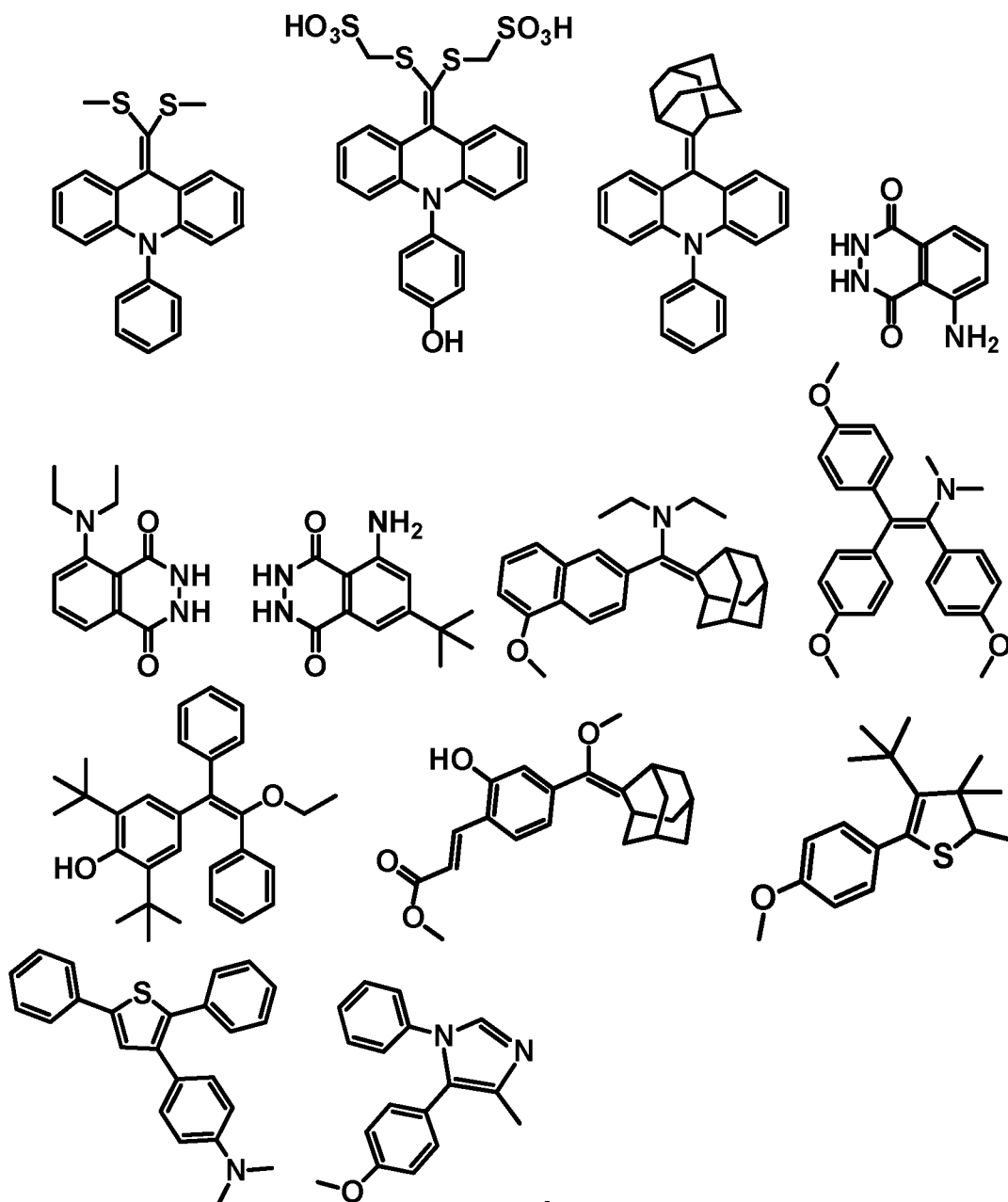
物的衍生物和共聚物。

9. 根据前述权利要求任一项所述的长余辉发光材料，其特征在于，所述吸光剂选自多甲川菁染料、卟啉和酞菁类染料及其配合物、亚甲蓝类化合物、藻红蛋白、竹红菌素、二苯甲酮类化合物、有机-金属框架（MOFs）、量子点（QDs）、石墨烯、碳纳米管、二氧化钛类半导体、以及这些化合物的衍生物和共聚物。

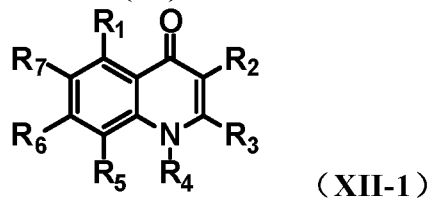
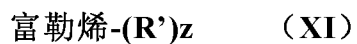
10. 根据前述权利要求任一项所述的长余辉发光材料，其特征在于，所述发光剂选自铈配合物、稀土配合物、聚芴类化合物、香豆素类化合物、萘酰亚胺类化合物、三并苯或更高级并苯类化合物、罗丹明类化合物、荧光素类化合物、氟硼二吡咯类化合物（BODIPY）、试卤灵类化合物、吡啶啉类化合物、三苯胺类化合物、咪唑类化合物、绿色荧光蛋白、Bimane 类化合物、钙钛矿发光纳米材料、TADF 类化合物、以及这些化合物的衍生物和共聚物。

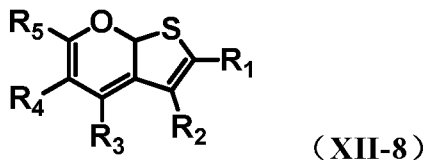
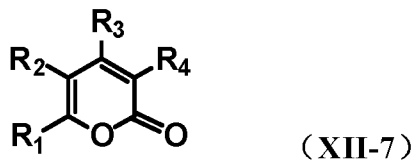
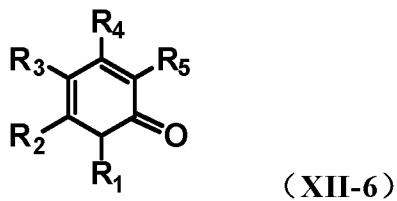
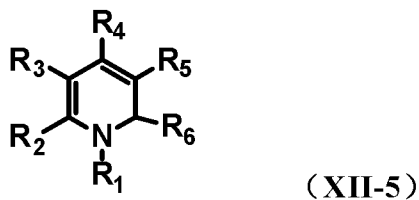
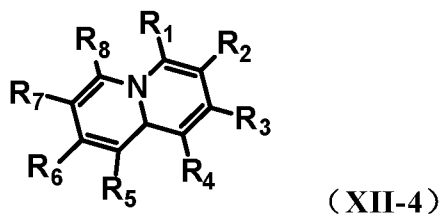
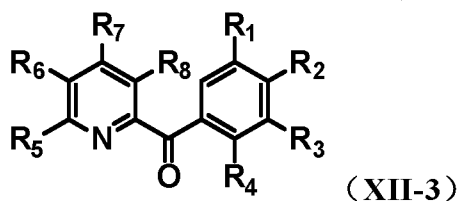
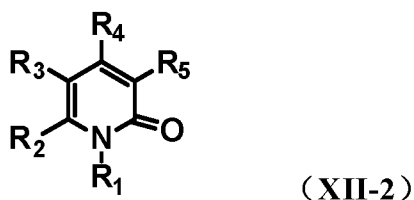
11. 根据前述权利要求任一项所述的长余辉发光材料，其特征在于，所述光化学缓存剂选自以下的一种或多种：





12. 根据前述权利要求任一项所述的长余辉发光材料，其特征在于，所述长余辉材料进一步包含光化学存储剂组分 D)，其选自如下式 (XI) 所示的富勒烯或表面修饰的富勒烯化合物、多烯烃低聚物、下式 (XII-1) 到 (XII-8) 所示的化合物以及这些化合物的衍生物：





在上述这些结构中，各个取代基 R 如 R' 和 R<sub>1-11</sub> 表示 H、羟基、羧基、氨基、巯基、酯基、醛基、硝基、磺酸基、卤素，或具有 1-50 个碳原子的烷基、烯基、炔基、芳基、烷氧基、烷氨基。优选地基团 R 选自烷烃、烯烃、炔烃、芳基、甲氧基、乙氧基、二甲氨基、二乙氨基、甲基、乙基、丙基、丁基、叔丁基、苯基；或者它们的组合。

z 表示多于 1 的整数。

13. 根据权利要求 11 所述的长余辉发光材料，其特征在于，所述光化学缓释剂以三个组分 A) 到 C) 和任选的 D) 总质量计，其含量为 0.1% 到 80%，优选 0.3% 到 60%，

更优选 0.5%到 40%，最优选 1%到 20%。

14. 根据前述权利要求任一项所述的长余辉发光材料，其特征在于，所述长余辉材料进一步包含用于溶解、分散或吸附组分 A) 到 C) 的载体介质组分 E)，其优选选自有机溶剂、水相溶剂、聚合分散介质、蛋白质、磷脂类脂质体、吸附性粒子。

15. 根据前述权利要求任一项所述的长余辉发光材料，其特征在于，所述材料以晶体、纳米颗粒、粉末、薄膜、块体、金属有机框架、复合物、有机溶剂体系、离子液体、水溶液、气雾浮尘以及凝胶溶胶的状态或形式存在。

16. 根据前述权利要求任一项所述的长余辉发光材料，其特征在于，所述材料包含基于材料混合物计不超过 0.1 重量%、优选不超过 0.01 重量%、更优选不超过 0.001 重量%或 0.0001 重量%、最优选不包含稀土掺杂的无机发光纳米粒子。

17. 根据前述权利要求 1 至 16 任一项所述的长余辉发光材料的用途，作为光源、发光技术和荧光调控的平台，用于上转换发光、生物成像、手术导航、均相检测、侧向层析、催化合成、光化学反应、植物研究、单粒子示踪、发光探针、指示、显示、防伪、信息加密、信息存储、量子传输、超微测距和光化学隐形等。

18. 制备根据前述权利要求 1 至 16 任一项所述的长余辉材料的方法，其包括：(1) 提供组分 A) 到 C) 和任选的 D)，和(2)将组分 A) 到 C) 和任选的 D) 混合或者将它们与用于溶解、分散或吸附组分 A) 到 C) 的载体介质组分 E) 混合得到混合物。

19. 根据权利要求 18 的方法，其特征在于，将所述混合物制成晶体、纳米颗粒、粉末、薄膜、块体、金属有机框架、复合物、有机溶剂体系、离子液体、水溶液、气雾浮尘以及凝胶溶胶的状态或形式。

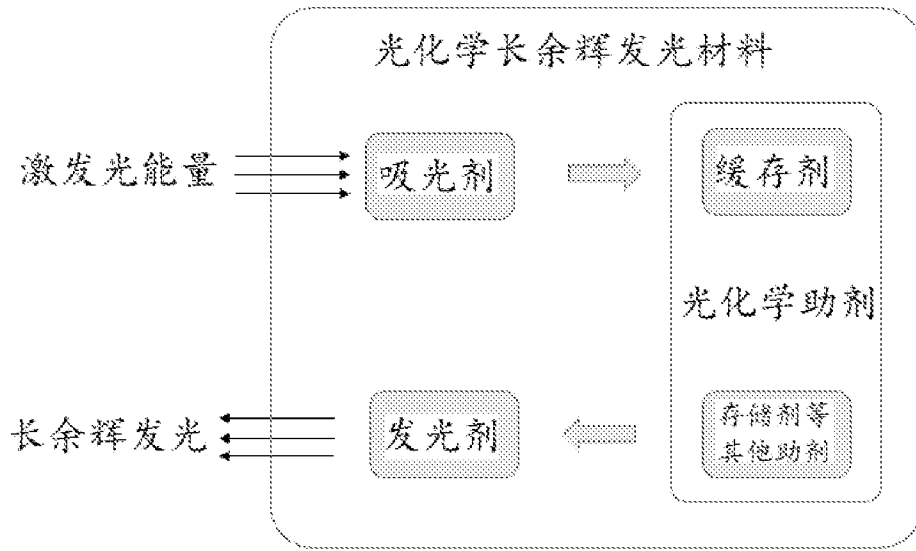


图 1

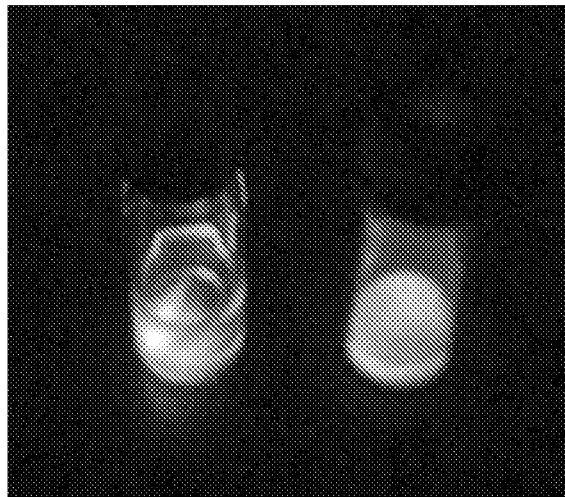


图 2

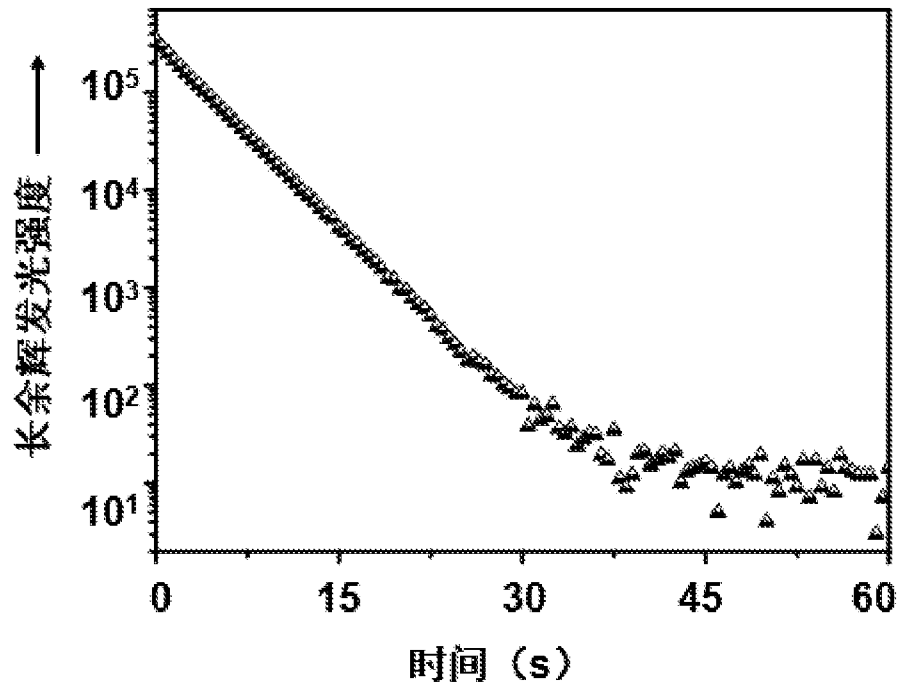


图 3

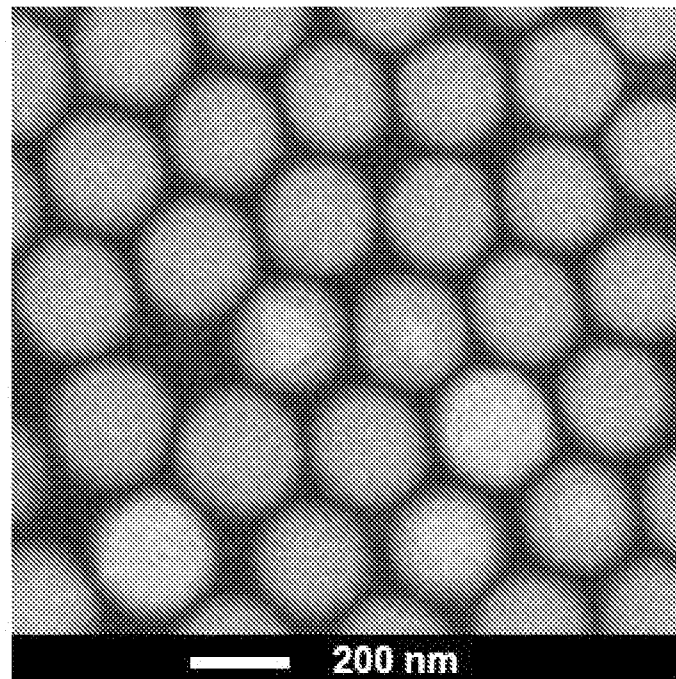


图 4

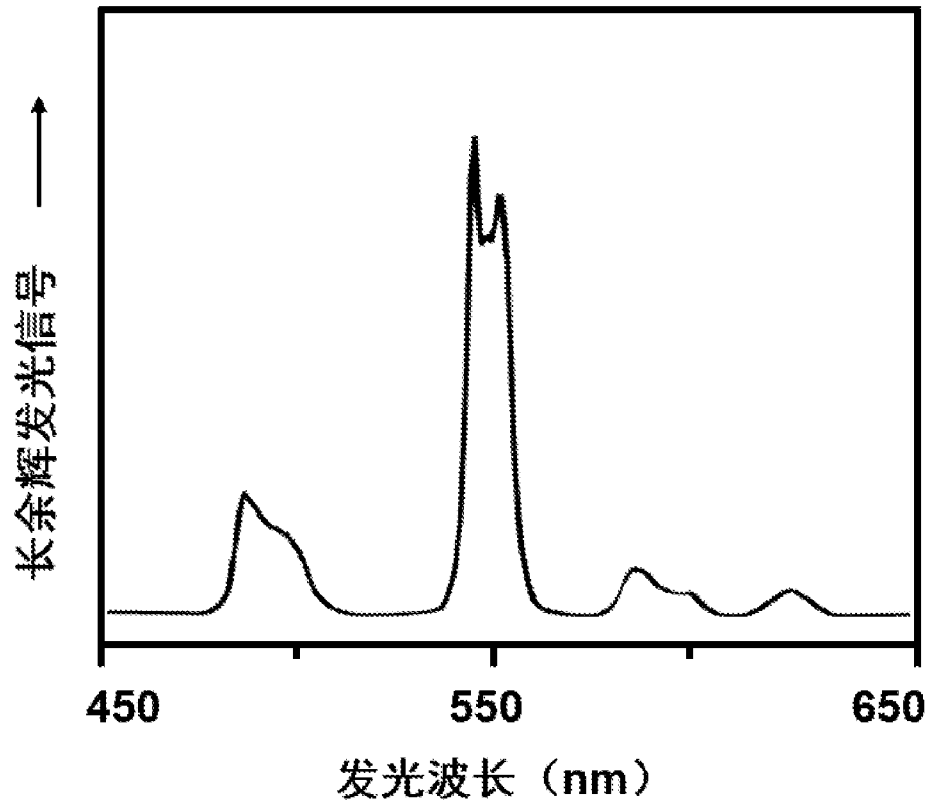


图 5

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/081491

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
C09K 11/06(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
C09K11		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
VEN; CNABS; CNTXT; USTXT; EPTXT; WOTXT; ISI_Web of Science: 余辉, 发光, 吸光, 缓存, 电子, 载子, 捕获, 光致发光, 噻吩, 吡啶, 鲁米诺, 咪唑, 延迟荧光, 有机, afterglow, after, glow, emit+, absorb+, +luminol+, +thiophene+, +Imidazole+, +acridin+		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 108603108 A (KYUSHU UNIVERSITY, NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION) 28 September 2018 (2018-09-28) entire document	1-19
A	CN 105636949 A (KYUSHU UNIVERSITY, NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION; NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEMICAL CO., LTD.; DYDEN CORPORATION) 01 June 2016 (2016-06-01) entire document	1-19
A	CN 107987061 A (NANJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 04 May 2018 (2018-05-04) entire document	1-19
A	CN 108586441 A (SHANGHAI TIANMA ORGANIC LUMINESCENT DISPLAY TECHNOLOGY CO., LTD.) 28 September 2018 (2018-09-28) entire document	1-19
A	WO 2019027370 A1 (NANYANG TECHNOLOGICAL UNIVERSITY) 07 February 2019 (2019-02-07)	1-19
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
27 November 2019		14 January 2020
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
<b>China National Intellectual Property Administration</b> <b>No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing</b> <b>100088</b> <b>China</b>		
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/CN2019/081491**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 104610957 A (NANTONG HUALUN CHEMICAL FIBER CO., LTD.) 13 May 2015 (2015-05-13) entire document	1-19
A	CN 105580153 A (KYUSHU UNIVERSITY, NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION) 11 May 2016 (2016-05-11) entire document	1-19
A	CN 108285452 A (HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 17 July 2018 (2018-07-17) entire document	1-19
A	US 2015267108 A1 (LI COR INC.) 24 September 2015 (2015-09-24) entire document	1-19
A	JP 2007217397 A (MITSUBISHI CHEM CORP.) 30 August 2007 (2007-08-30) entire document	1-19
A	CN 106883163 A (NANJING UNIVERSITY OF POSTS AND TELECOMMUNICATIONS) 23 June 2017 (2017-06-23) entire document	1-19

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/CN2019/081491**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	108603108	A	28 September 2018	US	10301540	B2	28 May 2019
				KR	20180096792	A	29 August 2018
				EP	3553151	A1	16 October 2019
				KR	20190111160	A	01 October 2019
				TW	201833299	A	16 September 2018
				US	2018346807	A1	06 December 2018
				TW	I650401	B	11 February 2019
				WO	2018105633	A1	14 June 2018
CN	105636949	A	01 June 2016	JP	WO2015019725	A1	02 March 2017
				TW	201842162	A	01 December 2018
				TW	201509934	A	16 March 2015
				US	9957260	B2	01 May 2018
				TW	I664268	B	01 July 2019
				CN	105636949	B	20 November 2018
				US	2016185765	A1	30 June 2016
				EP	3031805	A1	15 June 2016
				WO	2015019725	A1	12 February 2015
				TW	I641603	B	21 November 2018
				KR	20160042065	A	18 April 2016
				EP	3031805	A4	29 March 2017
				JP	6542122	B2	10 July 2019
CN	107987061	A	04 May 2018	None			
CN	108586441	A	28 September 2018	US	2018370957	A1	27 December 2018
WO	2019027370	A1	07 February 2019	None			
CN	104610957	A	13 May 2015	CN	104610957	B	03 October 2017
CN	105580153	A	11 May 2016	CN	105580153	B	02 January 2018
				US	10014487	B2	03 July 2018
				KR	20160055822	A	18 May 2016
				JP	2019091906	A	13 June 2019
				US	2016248036	A1	25 August 2016
				WO	2015041157	A1	26 March 2015
				EP	3059775	A4	19 April 2017
				JP	6470181	B2	13 February 2019
				JP	WO2015041157	A1	02 March 2017
				TW	201515297	A	16 April 2015
				TW	I640111	B	01 November 2018
EP	3059775	A1	24 August 2016				
CN	108285452	A	17 July 2018	None			
US	2015267108	A1	24 September 2015	US	9845430	B2	19 December 2017
				US	2018079954	A1	22 March 2018
JP	2007217397	A	30 August 2007	JP	5017954	B2	05 September 2012
CN	106883163	A	23 June 2017	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/081491

<p><b>A. 主题的分类</b></p> <p>C09K 11/06 (2006.01) i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																										
<p><b>B. 检索领域</b></p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>C09K11</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>VEN;CNABS;CNTXT;USTXT;EPTXT;WOTXT;ISI_Web of Science: 余辉, 发光, 吸光, 缓存, 电子, 载子, 捕获, 光致发光, 噤吩, 吡啶, 鲁米诺, 咪唑, 延迟荧光, 有机, afterglow, after, glow, emit+, absorb+, +luminol+, +thiophene+, +Imidazole+, +acridin+</p>																										
<p><b>C. 相关文件</b></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>CN 108603108 A (国立大学法人九州大学) 2018年 9月 28日 (2018 - 09 - 28) 全文</td> <td>1-19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105636949 A (国立大学法人九州大学 新日铁住金化学株式会社 大电株式会社) 2016年 6月 1日 (2016 - 06 - 01) 全文</td> <td>1-19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 107987061 A (南京工业大学) 2018年 5月 4日 (2018 - 05 - 04) 全文</td> <td>1-19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 108586441 A (上海天马有机发光显示技术有限公司) 2018年 9月 28日 (2018 - 09 - 28) 全文</td> <td>1-19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2019027370 A1 (UNIV NANYANG TECH) 2019年 2月 7日 (2019 - 02 - 07)</td> <td>1-19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104610957 A (南通华纶化纤有限公司) 2015年 5月 13日 (2015 - 05 - 13) 全文</td> <td>1-19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105580153 A (国立大学法人九州大学) 2016年 5月 11日 (2016 - 05 - 11) 全文</td> <td>1-19</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	CN 108603108 A (国立大学法人九州大学) 2018年 9月 28日 (2018 - 09 - 28) 全文	1-19	A	CN 105636949 A (国立大学法人九州大学 新日铁住金化学株式会社 大电株式会社) 2016年 6月 1日 (2016 - 06 - 01) 全文	1-19	A	CN 107987061 A (南京工业大学) 2018年 5月 4日 (2018 - 05 - 04) 全文	1-19	A	CN 108586441 A (上海天马有机发光显示技术有限公司) 2018年 9月 28日 (2018 - 09 - 28) 全文	1-19	A	WO 2019027370 A1 (UNIV NANYANG TECH) 2019年 2月 7日 (2019 - 02 - 07)	1-19	A	CN 104610957 A (南通华纶化纤有限公司) 2015年 5月 13日 (2015 - 05 - 13) 全文	1-19	A	CN 105580153 A (国立大学法人九州大学) 2016年 5月 11日 (2016 - 05 - 11) 全文	1-19
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
A	CN 108603108 A (国立大学法人九州大学) 2018年 9月 28日 (2018 - 09 - 28) 全文	1-19																								
A	CN 105636949 A (国立大学法人九州大学 新日铁住金化学株式会社 大电株式会社) 2016年 6月 1日 (2016 - 06 - 01) 全文	1-19																								
A	CN 107987061 A (南京工业大学) 2018年 5月 4日 (2018 - 05 - 04) 全文	1-19																								
A	CN 108586441 A (上海天马有机发光显示技术有限公司) 2018年 9月 28日 (2018 - 09 - 28) 全文	1-19																								
A	WO 2019027370 A1 (UNIV NANYANG TECH) 2019年 2月 7日 (2019 - 02 - 07)	1-19																								
A	CN 104610957 A (南通华纶化纤有限公司) 2015年 5月 13日 (2015 - 05 - 13) 全文	1-19																								
A	CN 105580153 A (国立大学法人九州大学) 2016年 5月 11日 (2016 - 05 - 11) 全文	1-19																								
<p><input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <p>* 引用文件的具体类型:                      “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件                      “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利                      “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)                      “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件                      “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件                      “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件                      “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性                      “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性                      “&amp;” 同族专利的文件</p>																										
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2019年 11月 27日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2020年 1月 14日</p>																								
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>单英敏</p> <p>电话号码 010-62085543</p>																								

C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 108285452 A (华中科技大学) 2018年 7月 17日 (2018 - 07 - 17) 全文	1-19
A	US 2015267108 A1 (LI COR INC) 2015年 9月 24日 (2015 - 09 - 24) 全文	1-19
A	JP 2007217397 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 2007年 8月 30日 (2007 - 08 - 30) 全文	1-19
A	CN 106883163 A (南京邮电大学) 2017年 6月 23日 (2017 - 06 - 23) 全文	1-19

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/081491

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	108603108	A	2018年 9月 28日	US	10301540	B2	2019年 5月 28日
				KR	20180096792	A	2018年 8月 29日
				EP	3553151	A1	2019年 10月 16日
				KR	20190111160	A	2019年 10月 1日
				TW	201833299	A	2018年 9月 16日
				US	2018346807	A1	2018年 12月 6日
				TW	1650401	B	2019年 2月 11日
				WO	2018105633	A1	2018年 6月 14日
CN	105636949	A	2016年 6月 1日	JP	W02015019725	A1	2017年 3月 2日
				TW	201842162	A	2018年 12月 1日
				TW	201509934	A	2015年 3月 16日
				US	9957260	B2	2018年 5月 1日
				TW	1664268	B	2019年 7月 1日
				CN	105636949	B	2018年 11月 20日
				US	2016185765	A1	2016年 6月 30日
				EP	3031805	A1	2016年 6月 15日
				WO	2015019725	A1	2015年 2月 12日
				TW	1641603	B	2018年 11月 21日
				KR	20160042065	A	2016年 4月 18日
				EP	3031805	A4	2017年 3月 29日
				JP	6542122	B2	2019年 7月 10日
CN	107987061	A	2018年 5月 4日	无			
CN	108586441	A	2018年 9月 28日	US	2018370957	A1	2018年 12月 27日
WO	2019027370	A1	2019年 2月 7日	无			
CN	104610957	A	2015年 5月 13日	CN	104610957	B	2017年 10月 3日
CN	105580153	A	2016年 5月 11日	CN	105580153	B	2018年 1月 2日
				US	10014487	B2	2018年 7月 3日
				KR	20160055822	A	2016年 5月 18日
				JP	2019091906	A	2019年 6月 13日
				US	2016248036	A1	2016年 8月 25日
				WO	2015041157	A1	2015年 3月 26日
				EP	3059775	A4	2017年 4月 19日
				JP	6470181	B2	2019年 2月 13日
				JP	W02015041157	A1	2017年 3月 2日
				TW	201515297	A	2015年 4月 16日
				TW	1640111	B	2018年 11月 1日
				EP	3059775	A1	2016年 8月 24日
CN	108285452	A	2018年 7月 17日	无			
US	2015267108	A1	2015年 9月 24日	US	9845430	B2	2017年 12月 19日
				US	2018079954	A1	2018年 3月 22日
JP	2007217397	A	2007年 8月 30日	JP	5017954	B2	2012年 9月 5日
CN	106883163	A	2017年 6月 23日	无			