(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118765339 A
(43)申请公布日 2024.10.11

(21)申请号 202280092273.6
(22)申请日 2022.12.20
(30)优先权数据
63/292,197 2021.12.21 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.08.21
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2022/053543 2022.12.20
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/122108 EN 2023.06.29
(71)申请人 PT SPE塞博康有限责任公司
地址 美国马里兰州巴尔的摩
(72)发明人 罗伯特·J·威亚克
赛琳娜·托马斯·莫妮卡姆
穆罕默德·萨迪克·亚兹丹帕拉斯特
布莱恩·什霍夫斯基 付国义
皮特·克里斯托弗·古谢尔
格雷斯·E·M·麦克林托克 郑雷
泽赫拉·塞尔皮尔·高恩·威廉姆斯
穆罕默德·阿米尔莫希里
尼克尔·J·塔德罗斯
(74)专利代理机构 北京聿宏知识产权代理有限公司 11372
专利代理师 吴大建 邓树山
(51)Int.Cl.
C30B 29/16(2006.01)
C30B 29/22(2006.01)
C01G 23/08(2006.01)
C08J 5/18(2006.01)
B82Y 40/00(2006.01)

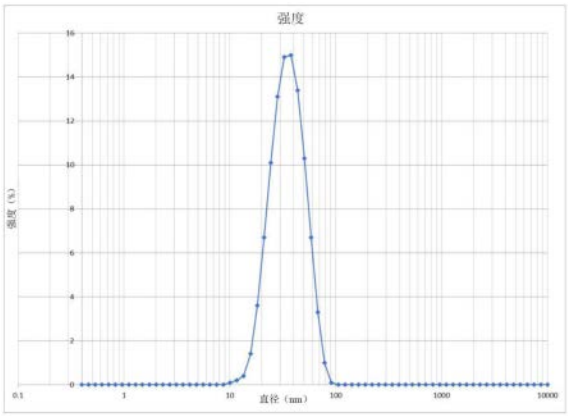
权利要求书8页 说明书74页 附图3页

(54)发明名称

高折射率纳米晶体及纳米复合材料的合成、封端和分散

(57)摘要

制备具有光催化性和热稳定性的包括金属氧化物壳的封端的金属氧化物纳米晶体及其在单体、低聚物和聚合物中的分散体,以及所得的制剂和纳米复合材料膜。这些纳米晶体是高度单分散的,具有3-100nm的纳米晶体尺寸。掺合了这些纳米晶体和基体材料的所得的制剂是高度稳定的,并且所产生的纳米复合材料具有高折射率、高度透明、在热处理或UV处理时吸收变化最小或没有变化,并且在可见波长下是光学透明的,具有非常小的散射或没有散射。



CN 118765339 A

1.具有核-壳结构的纳米晶体,包括核和外壳,其中所述核至少部分地被所述外壳包封,其中所述核包含核金属氧化物,并且所述外壳包含壳金属氧化物,其中:

所述核金属氧化物的特征在于,具有通过TEM测量的大于3nm但小于50nm的平均颗粒尺寸;并且

所述外壳的特征在于,具有通过TEM测量的0.1nm至5nm的厚度,其中所述核金属氧化物和所述壳金属氧化物相同或不同。

2.根据权利要求1所述的纳米晶体,其中通过SEM EDX测量的,所述壳金属氧化物与所述核金属氧化物的原子比小于3,诸如小于0.1、小于0.2、小于0.3、小于0.4、小于0.5、小于0.6、小于0.7、小于0.8nm、小于0.9、小于1、小于2、小于3。

3.根据权利要求1和2中任一项所述的纳米晶体,其中所述核金属氧化物具有窄的颗粒尺寸分布,其特征为:1)D90:D10的比率小于5,优选地,小于3,或小于2,诸如为约1.1至约2、约1.5至约2、约1.2至约1.8、约1.2至约3、或约1.5至约3;2)D90:D50的比率小于3,优选地,小于2,或小于1.5,诸如为约1.1至约2、约1.5至约2、约1.2至约1.5;和/或3)D50:D10的比率小于3,优选地,小于2,或小于1.5,诸如为约1.1至约2、约1.5至约2、约1.2至约1.5。

4.根据权利要求1和2中任一项所述的纳米晶体,其特征在于具有窄的颗粒尺寸分布,其特征为:1)D90:D10的比率小于5,优选地,小于3,或小于2,诸如为约1.1至约2、约1.5至约2、约1.2至约1.8、约1.2至约3、或约1.5至约3;2)D90:D50的比率小于3,优选地,小于2,或小于1.5,诸如为约1.1至约2、约1.5至约2、约1.2至约1.5;和/或3)D50:D10的比率小于3,优选地,小于2,或小于1.5,诸如为约1.1至约2、约1.5至约2、约1.2至约1.5。

5.根据权利要求1-4中任一项所述的纳米晶体,包括经无机钝化剂处理的核和/或核-壳,其中所述无机钝化剂包括NaH_2PO_2、Na_2HPO_3、NaCl、$NaNO_3$和/或$LiNO_3$。

6.根据权利要求1-5中任一项所述的纳米晶体,包括至少部分封端的纳米晶体,所述至少部分封端的纳米晶体被用至少一种封端剂封端,所述至少一种封端剂选自甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、正辛基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、间,对-乙基苯乙基三甲氧基硅烷、2-[甲氧基(聚乙烯氧基)丙基]-三甲氧基硅烷、甲氧基(三乙烯氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-(丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸基丙基三乙氧基硅烷、3-异氰酸基丙基三甲氧基硅烷、和3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、1-己烯基三甲氧基硅烷、1-辛烯基三甲氧基硅烷、N-苯基氨基丙基三甲氧基硅烷、3-(4-吡啶基乙基)硫代丙基三甲氧基硅烷、N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)吡咯、2-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基硫代)噻吩、(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)二乙烯三胺、苯基三甲氧基硅烷、((氯甲基)苯基乙基)三甲氧基硅烷、2-(二苯基膦基)乙基三乙氧基硅烷、4-苯基丁基三甲氧基硅烷、2-苯基乙基三甲氧基硅烷、4-联苯基三乙氧基硅烷、N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]烯丙胺、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、8-环氧丙氧基辛基三甲氧基硅烷、(3-环氧丙氧基丙基)三甲氧基硅烷、正硅酸乙酯、庚醇、己醇、辛醇、苯甲醇、苯酚、乙醇、丙醇、丁醇、油醇、十二醇、十八醇和三乙二醇单甲醚、(2-{2-[2-甲氧基-乙氧基]-乙氧基}-乙基)膦酸、(6-{2-[2-(2-甲氧基-乙氧基)-乙氧基]-乙氧基}-己基)膦酸、11-丙烯酰氧基十一烷基膦酸、辛酸、乙酸、丙酸、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸、油酸、苯甲酸、硬脂酸、三氟

乙酸、联苯基-4-羧酸、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸、甲基丙烯酸、单-2-(甲基丙烯酰氧基)乙基琥珀酸酯,或其任意组合。

7.根据权利要求6所述的纳米晶体,其中所述至少部分封端的纳米晶体的有机含量小于25%,诸如小于5%,或为5%至8%,或为8%至10%,或为10%至12%,或为12%至14%,或为14%至16%,或为16%至18%,或为18%至20%。

8.根据权利要求1-7中任一项所述的纳米晶体,其中所述核金属氧化物包括二氧化钛、二氧化锆和/或钛酸钡。

9.根据权利要求1-7中任一项所述的纳米晶体,其中所述壳金属氧化物包括二氧化硅、二氧化锆、二氧化铪、氧化铌、氧化铝、氧化钽、氧化钡钛,或其任意组合。

10.根据权利要求1-7中任一项所述的纳米晶体,其中所述核金属氧化物包括TiO_2,并且所述壳金属氧化物包括二氧化硅、二氧化锆、二氧化铪、氧化铌、氧化铝、氧化钽、氧化钡钛,或其任意组合。

11.根据权利要求1-10中任一项所述的纳米晶体,所述纳米晶体表现出低的光催化活性,所述光催化活性用当使用雾度仪测量包括所述核-壳结构的1um厚的膜在4mW/cm^2的光强度、在320nm-390nm的UV下暴露66h之前和之后的b*时b*的变化来测量,所述b*的变化小于50%,诸如小于1%、或小于5%、或小于10%、或小于15%、或小于20%、或小于25%、小于30%、小于40%、小于50%。

12.根据权利要求1-10中任一项所述的纳米晶体,所述纳米晶体表现出低的光催化活性,所述光催化活性用当使用雾度仪测量包括所述核-壳结构的1um厚的膜在16mW/cm^2的光强度下、在450nm或高于450nm的UV下暴露1000h之前和之后的b*或在25mW/cm^2的光强度下、在405nm或高于405nm的UV下暴露148h之前和之后的b*时b*的变化来测量,所述b*的变化小于50%,诸如小于1%、或小于5%、或小于10%、或小于15%、或小于20%、或小于25%、小于30%、小于40%、小于50%。

13.根据权利要求1-10中任一项所述的纳米晶体,所述纳米晶体表现出低的光催化活性,所述光催化活性用当使用棱镜耦合仪或椭圆偏振仪测量包含所述核-壳纳米晶体的膜在25mW/cm2的光强度下、在405nm或高于405nm的UV下暴露148h之前和之后的折射率时折射率的变化来测量,所述折射率的变化小于0.08,例如小于0.01、小于0.02、小于0.03、小于0.04、小于0.05、小于0.06、小于0.07。

14.根据权利要求1-10中任一项所述的纳米晶体,所述纳米晶体表现出低的光催化活性,所述光催化活性用当使用棱镜耦合仪或椭圆偏振仪测量包含所述核-壳纳米晶体的膜在16mW/cm^2下、在450nm或高于450nm的UV下暴露1000h之前和之后的折射率时折射率的变化来测量,所述折射率的变化小于0.08,例如小于0.01、小于0.02、小于0.03、小于0.04、小于0.05、小于0.06、小于0.07。

15.根据权利要求11-14中任一项所述的纳米晶体,其中所述核金属氧化物是氧化钛,所述壳金属氧化物包括氧化锆,并且所述纳米晶体具有通过TEM测量的小于30nm的平均颗粒尺寸。

16.根据权利要求15所述的纳米晶体,其中通过SEM EDX测量的,所述壳Zr与所述核Ti的原子比小于3,诸如小于0.1、小于0.2、小于0.3、小于0.4、小于0.5、小于0.6、小于0.7、小于0.8nm、小于0.9、小于1、小于2、小于3。

17.根据权利要求1-16中任一项所述的纳米晶体,其中所述纳米晶体的颗粒尺寸分布的特征为:当通过动态光散射(DLS)测量分散在溶剂中的5重量%的纳米晶体的体积时,D9999小于500nm。

18.一种制备核-壳结构的TiO_2纳米晶体的方法,所述核-壳TiO_2纳米晶体包括包含TiO_2纳米晶体的核和包含壳金属氧化物的壳,所述方法包括在溶剂中将所述壳金属氧化物的前体转化为至少部分包封所述包含TiO_2纳米晶体的核的所述壳金属氧化物,其中所述转化包括1)将所述外壳金属氧化物的所述前体混合于所述溶剂与所述包含TiO_2纳米晶体的核的反应混合物中,和2)在反应温度,诸如约90℃下加热所述反应混合物一段时间以提供至少部分包封所述包含TiO_2纳米晶体的核的所述壳金属氧化物。

19.根据权利要求18所述的方法,其中所述转化包括1)将所述壳金属氧化物的所述前体直接或将在水中的所述壳金属氧化物的所述前体混合到所述溶剂和所述包含TiO_2纳米晶体的核的反应混合物中,以及2)在约50℃至约90℃的反应温度下加热所述反应混合物约10min至约7天,以形成至少部分包封所述包含TiO_2纳米晶体的核的所述壳金属氧化物。

20.根据权利要求18-19中任一项所述的方法,其中所述壳金属氧化物包括氧化锆。

21.根据权利要求20所述的方法,其中所述二氧化锆的前体是锆醇盐,诸如具有式$Zr(OR)_4$的锆醇盐、具有式$Zr(OR)_xG_y$的化合物或其组合,或卤氧化锆或卤化锆,其中每个R基团可以独立地是烷基(例如,C1-C6烷基)或被取代的烷基,G基团每次出现时独立地是卤素(例如,Cl),其中x是0-4的整数,y是0-4的整数,条件是x+y为4。

22.根据权利要求18-21中任一项所述的方法,其中所述溶剂包括选自苯甲醇、苯酚、油醇、丁醇、丙醇、异丙醇、乙醇、丁氧基乙醇、丁氧基丙醇、甲醇、2-(异戊氧基)乙醇、2-丙氧基-丙醇(PnP)、2-(已氧基)乙醇、四氢呋喃、二甲醚、乙醚、二丁醚、丙二醇单甲醚(PGME)、二乙二醇丁醚、二丙二醇甲醚(DPGME)、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇、二丙二醇、丙酮、丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)、乳酸乙酯(EL)、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、乙酸丁氧基乙酯、乙酸乙酯、2-(2-丁氧基乙氧基)乙酸乙酯、苯、甲苯和水中的一种或多种溶剂。

23.根据权利要求18-22中任一项所述的方法,其中所述核-壳结构的TiO_2纳米晶体具有通过TEM测量的约3nm至约50nm的平均颗粒尺寸。

24.根据权利要求18-23中任一项所述的方法,其中通过TEM测量的,所述包含TiO_2纳米晶体的核具有3nm-50nm的平均颗粒尺寸,并且所述包含所述壳金属氧化物的壳具有0.1nm-5nm的壳厚度。

25.根据权利要求20-24中任一项所述的方法,其中所述壳金属氧化物包括ZrO_2,并且通过SEM EDX测量的,所述核TiO_2纳米晶体与所述壳ZrO_2的Zr/Ti的原子比小于3,诸如小于0.1、小于0.2、小于0.3、小于0.4、小于0.5、小于0.6、小于0.7、小于0.8nm、小于0.9、小于1、小于2、小于3。

26.根据权利要求18-25中任一项所述的方法,其中所述TiO_2纳米晶体上的至少一种金属氧化物材料的所述壳完全或部分地包封所述TiO_2纳米晶体。

27.根据权利要求18-26中任一项所述的方法,其中所述壳包含结晶和/或无定形形式的所述壳金属氧化物。

28.根据权利要求18-27中任一项所述的方法,其中根据所述方法制备的所述核-壳结

构的TiO_2纳米晶体具有窄的颗粒尺寸分布,其特征为:1)D90:D10的比率小于5,优选地,小于3,或小于2,诸如为约1.1至约2、约1.5至约2、约1.2至约1.8、约1.2至约3、或约1.5至约3;2)D90:D50的比率小于3,优选地,小于2,或小于1.5,诸如为约1.1至约2、约1.5至约2、约1.2至约1.5;和/或3)D50:D10的比率小于3,优选地,小于2,或小于1.5,诸如为约1.1至约2、约1.5至约2、约1.2至约1.5。

29.一种对具有带有包含ZrO_2的壳的包含TiO_2纳米晶体的核的核-壳结构的TiO_2纳米晶体进行封端的方法,包括在第一封端溶剂中使权利要求1-5中任一项所述的纳米晶体与第一封端剂反应以产生第一至少部分封端的核-壳结构的TiO_2纳米晶体。

30.根据权利要求29所述的方法,其中所述封端剂是甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、正辛基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、间,对-乙基苯乙基三甲氧基硅烷、2-[甲氧基(聚乙烯氧基)丙基]-三甲氧基硅烷、甲氧基(三乙烯氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-(丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸基丙基三乙氧基硅烷、3-异氰酸基丙基三甲氧基硅烷、和3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、1-己烯基三甲氧基硅烷、1-辛烯基三甲氧基硅烷、N-苯基氨基丙基三甲氧基硅烷、3-(4-吡啶基乙基)硫代丙基三甲氧基硅烷、N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)吡咯、2-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基硫代)噻吩、(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)二乙烯三胺、苯基三甲氧基硅烷、((氯甲基)苯基乙基)三甲氧基硅烷、2-(二苯基膦基)乙基三乙氧基硅烷、4-苯基丁基三甲氧基硅烷、2-苯基乙基三甲氧基硅烷、4-联苯基三乙氧基硅烷、N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]烯丙胺、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、8-环氧丙氧基辛基三甲氧基硅烷、(3-环氧丙氧基丙基)三甲氧基硅烷、正硅酸乙酯、庚醇、己醇、辛醇、苯甲醇、苯酚、乙醇、丙醇、丁醇、油醇、十二醇、十八醇和三乙二醇单甲醚、(2-{2-[2-甲氧基-乙氧基]-乙氧基}-乙基)膦酸、(6-{2-[2-(2-甲氧基-乙氧基)-乙氧基]-乙氧基}-己基)膦酸、11-丙烯酰氧基十一烷基膦酸、辛酸、乙酸、丙酸、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸、油酸、苯甲酸、硬脂酸、三氟乙酸、联苯基-4-羧酸、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸、甲基丙烯酸、单-2-(甲基丙烯酰氧基)乙基琥珀酸酯,或其任意组合中的一种或多种。

31.一种纳米晶体分散体,包含至少部分封端的核-壳结构的纳米晶体,所述至少部分封端的核-壳结构的纳米晶体包含带有包含壳金属氧化物的外壳的核金属氧化物、至少一种封端剂、和分散介质,其中:

所述核金属氧化物的特征在于,具有通过TEM或DLS测量的大于3nm但小于50nm的平均颗粒尺寸,并且所述壳的特征在于,具有通过TEM或DLS测量的0.2nm至5nm的厚度;并且

其中所述至少部分封端的核-壳结构的纳米晶体以大于所述分散体的10重量%的量存在。

32.根据权利要求31所述的纳米晶体分散体,其中所述至少部分封端的核-壳结构的纳米晶体被用至少一种封端剂进行封端,所述封端剂选自甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、正辛基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、间,对-乙基苯乙基三甲氧基硅烷、2-[甲氧基(聚乙烯氧基)丙基]-三甲氧基硅烷、甲氧基(三乙烯氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-氨基

丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-(丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸基丙基三乙氧基硅烷、3-异氰酸基丙基三甲氧基硅烷、和3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、1-己烯基三甲氧基硅烷、1-辛烯基三甲氧基硅烷、N-苯基氨基丙基三甲氧基硅烷、3-(4-吡啶基乙基)硫代丙基三甲氧基硅烷、N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)吡咯、2-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基硫代)噻吩、(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)二乙烯三胺、苯基三甲氧基硅烷、((氯甲基)苯基乙基)三甲氧基硅烷、2-(二苯基膦基)乙基三乙氧基硅烷、4-苯基丁基三甲氧基硅烷、2-苯基乙基三甲氧基硅烷、4-联苯基三乙氧基硅烷、N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]烯丙胺、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、8-环氧丙氧基辛基三甲氧基硅烷、(3-环氧丙氧基丙基)三甲氧基硅烷、正硅酸乙酯、庚醇、己醇、辛醇、苯甲醇、苯酚、乙醇、丙醇、丁醇、油醇、十二醇、十八醇和三乙二醇单甲醚、(2-{2-[2-甲氧基-乙氧基]-乙氧基}-乙基)膦酸、(6-{2-[2-(2-甲氧基-乙氧基)-乙氧基]-乙氧基}-己基)膦酸、11-丙烯酰氧基十一烷基膦酸、辛酸、乙酸、丙酸、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸、油酸、苯甲酸、硬脂酸、三氟乙酸、联苯基-4-羧酸、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸、甲基丙烯酸、单-2-(甲基丙烯酰氧基)乙基琥珀酸酯,或其任意组合。

33.根据权利要求31-32中任一项所述的纳米晶体分散体,其中所述核-壳结构的纳米晶体被用无机钝化剂处理,所述无机钝化剂包括NaH_2PO_2、Na_2HPO_3、NaCl、$NaNO_3$和/或$LiNO_3$。

34.根据权利要求31-33中任一项所述的纳米晶体分散体,其中所述至少部分封端的纳米晶体的有机含量小于25%,诸如小于5%、或小于8%、或小于10%、小于12%、或小于14%、或小于16%、或小于18%、或小于20%。

35.根据权利要求31-34中任一项所述的纳米晶体分散体,其中所述核金属氧化物包括二氧化钛、二氧化锆和/或钛酸钡。

36.根据权利要求31-35中任一项所述的纳米晶体分散体,其中所述壳金属氧化物包括二氧化硅、二氧化锆、二氧化铪、氧化铌、氧化铝、氧化钽、氧化钡钛,或其任意组合。

37.根据权利要求31-36中任一项所述的纳米晶体分散体,其中所述至少部分封端的核-壳结构的纳米晶体以等于或大于所述分散体50重量%的量存在,并且其中所述%有机物小于所述至少部分封端的核-壳结构的纳米晶体的20%。

38.根据权利要求31-37中任一项所述的纳米晶体分散体,其中所述核金属氧化物是氧化钛,所述壳金属氧化物包括氧化锆,并且通过TEM或DLS测量的,所述至少部分封端的核-壳结构的纳米晶体的平均颗粒尺寸小于30nm。

39.根据权利要求31-38中任一项所述的纳米晶体分散体,其中通过SEM EDX测量的,所述壳ZrO_2与所述核TiO_2的原子比小于3,诸如小于0.1、小于0.2、小于0.3、小于0.4、小于0.5、小于0.6、小于0.7、小于0.8nm、小于0.9、小于1、小于2、小于3。

40.根据权利要求31-39中任一项所述的纳米晶体分散体,其中所述至少部分封端的核-壳结构的纳米晶体的颗粒尺寸分布的特征为:当通过动态光散射(DLS)测量分散在溶剂中的5重量%的所述至少部分封端的核-壳结构的纳米晶体的体积时,D9999小于500nm。

41.根据权利要求31-39中任一项所述的纳米晶体分散体,其中所述至少部分封端的核-壳结构的纳米晶体的颗粒尺寸分布的特征在为:当通过动态光散射(DLS)测量分散在溶剂中的5重量%的所述至少部分封端的核-壳结构的纳米晶体的体积时,D9999小于300nm。

42.根据权利要求31-41中任一项所述的纳米晶体分散体,其中所述分散介质包括溶剂、单体、聚合物的低聚物,或其组合。

43.一种纳米复合材料制剂,包含1)具有外壳的至少部分封端的核-壳结构的TiO_2纳米晶体,所述TiO_2纳米晶体的外壳包含壳金属氧化物;2)单体、低聚物和/或聚合物;3)任选的溶剂;和4)固化剂,其中所述至少部分封端的核-壳结构的TiO_2纳米晶体以相对于所述单体、低聚物和/或聚合物大于20重量%的量存在,其中所述至少部分封端的核-壳结构的TiO_2纳米晶体的核包含结晶二氧化钛,并且被用至少一种无机钝化剂进行处理;并且其中当用DLS测量分散在PGMEA中的5%纳米晶体时,所述至少部分封端的核-壳结构的TiO_2纳米晶体的平均颗粒尺寸在3-50nm的范围内。

44.根据权利要求43所述的纳米复合材料制剂,其中通过TEM测量的,所述至少部分封端的核-壳结构的TiO_2纳米晶体具有大于3nm但小于50nm的平均颗粒尺寸和0.1nm至3nm壳厚度。

45.根据权利要求43-44中任一项所述的纳米复合材料制剂,其中所述至少部分封端的核-壳结构的TiO_2纳米晶体被用至少一种封端剂进行封端,所述封端剂选自甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、正辛基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、间,对-乙基苯乙基三甲氧基硅烷、2-[甲氧基(聚乙烯氧基)丙基]-三甲氧基硅烷、甲氧基(三乙烯氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-(丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸基丙基三乙氧基硅烷、3-异氰酸基丙基三甲氧基硅烷、和3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、1-己烯基三甲氧基硅烷、1-辛烯基三甲氧基硅烷、N-苯基氨基丙基三甲氧基硅烷、3-(4-吡啶基乙基)硫代丙基三甲氧基硅烷、N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)吡咯、2-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基硫代)噻吩、(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)二乙烯三胺、苯基三甲氧基硅烷、((氯甲基)苯基乙基)三甲氧基硅烷、2-(二苯基膦基)乙基三乙氧基硅烷、4-苯基丁基三甲氧基硅烷、2-苯基乙基三甲氧基硅烷、4-联苯基三乙氧基硅烷、N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]烯丙胺、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、8-环氧丙氧基辛基三甲氧基硅烷、(3-环氧丙氧基丙基)三甲氧基硅烷、正硅酸乙酯、庚醇、己醇、辛醇、苯甲醇、苯酚、乙醇、丙醇、丁醇、油醇、十二醇、十八醇和三乙二醇单甲醚、(2-{2-[2-甲氧基-乙氧基]-乙氧基}-乙基)膦酸、(6-{2-[2-(2-甲氧基-乙氧基)-乙氧基]-乙氧基}-己基)膦酸、11-丙烯酰氧基十一烷基膦酸、辛酸、乙酸、丙酸、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸、油酸、苯甲酸、硬脂酸、三氟乙酸、联苯基-4-羧酸、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸、甲基丙烯酸、单-2-(甲基丙烯酰氧基)乙基琥珀酸酯,或其任意组合。

46.根据权利要求43-45中任一项所述的纳米复合材料制剂,其中所述壳金属氧化物包括二氧化硅、二氧化锆、二氧化铪、氧化铌、氧化铝、氧化钽、氧化钡钛,或其任意组合。

47.根据权利要求43-46中任一项所述的纳米复合材料制剂,其中所述至少部分封端的核-壳结构的纳米晶体以相对于所述单体、低聚物和/或聚合物等于或大于50%的量存在。

48.根据权利要求43-47中任一项所述的纳米复合材料制剂,其中所述制剂的粘度在1-1000cP的范围内。

49.根据权利要求43-48中任一项所述的纳米复合材料制剂,其中所述至少部分封端的

核-壳结构的TiO_2纳米晶体具有低的光催化活性,所述光催化活性用当使用雾度仪测量包括所述核-壳结构的1um厚的膜在320nm-390nm的UV下暴露100h之前和之后的b*时b*的变化来测量,所述b*的变化小于50%,诸如小于1%、或小于5%、或小于10%、或小于15%、或小于20%、或小于25%、小于30%、小于40%、小于50%。

50.根据权利要求43-48中任一项所述的纳米复合材料制剂,所述至少部分封端的核-壳结构的TiO_2纳米晶体具有低的光催化活性,所述光催化活性用当使用雾度仪测量包括所述核-壳结构的1um厚的膜在450nm或高于450nm的UV下暴露1000h之前和之后的b*时b*的变化来测量,所述b*的变化小于50%,诸如小于1%、或小于5%、或小于10%、或小于15%、或小于20%、或小于25%、小于30%、小于40%、小于50%。

51.根据权利要求43-48中任一项所述的纳米复合材料制剂,其中所述至少部分封端的核-壳结构的TiO_2纳米晶体具有低的光催化活性,所述光催化活性用当使用棱镜耦合仪或椭圆偏振仪测量包含所述核壳纳米晶体的膜在320-390nm或高于320-390nm的UV下暴露100h之前和之后的折射率时折射率的变化来测量,所述折射率的变化小于0.08,诸如小于0.01、小于0.02、小于0.03、小于0.04、小于0.05、小于0.06、小于0.07。

52.根据权利要求43-48中任一项所述的纳米复合材料制剂,其中所述至少部分封端的核-壳结构的TiO_2纳米晶体具有低的光催化活性,所述光催化活性用当使用棱镜耦合仪或椭圆偏振仪测量包含所述核-壳纳米晶体的膜在450nm或高于450nm的UV下暴露1000h之前和之后的折射率时折射率的变化来测量,所述折射率的变化小于0.08,诸如小于0.01、小于0.02、小于0.03、小于0.04、小于0.05、小于0.06、小于0.07。

53.一种包括固化膜的纳米复合材料,所述固化膜包含带有包含壳金属氧化物的外壳的至少部分封端的核-壳结构的TiO_2纳米晶体和至少一种单体、低聚物和/或聚合物,其中所述至少部分封端的核-壳结构的TiO_2纳米晶体以大于所述纳米复合材料50重量%的量存在,其中厚度为1微米的所述膜在400nm或高于400nm的波长下的透射率大于80%,并且所述膜具有使用棱镜耦合仪或椭圆偏振仪测量的约1.60至约2.20的折射率。

54.根据权利要求53所述的纳米复合材料,其中具有<5μm厚度的所述膜在经受高于200℃的温度持续5min时是热稳定的,其中通过雾度仪测量的,b*的变化小于1%、或小于5%、或小于10%、或小于15%、或小于20%、或小于25%,并且雾度百分比的变化小于1%、或小于5%、或小于10%、或小于15%、或小于20%、或小于25%。

55.根据权利要求53和54中任一项所述的纳米复合材料膜,其中所述至少部分封端的核-壳结构的TiO_2纳米晶体具有通过TEM测量的大于3nm但小于50nm的平均颗粒尺寸和通过TEM测量的0.2nm至3nm的壳厚度。

56.根据权利要求53-55中任一项所述的纳米复合材料膜,其中所述至少部分封端的核-壳结构的TiO_2纳米晶体被用至少一种封端剂进行封端,所述封端剂选自甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、正辛基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、间,对-乙基苯乙基三甲氧基硅烷、2-[甲氧基(聚乙烯氧基)丙基]-三甲氧基硅烷、甲氧基(三乙烯氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-(丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸基丙基三乙氧基硅烷、3-异氰酸基丙基三甲氧基硅烷、和3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、烯丙

基三甲氧基硅烷、1-己烯基三甲氧基硅烷、1-辛烯基三甲氧基硅烷、N-苯基氨基丙基三甲氧基硅烷、3-(4-吡啶基乙基)硫代丙基三甲氧基硅烷、N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)吡咯、2-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基硫代)噻吩、(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)二乙烯三胺、苯基三甲氧基硅烷、((氯甲基)苯基乙基)三甲氧基硅烷、2-(二苯基膦基)乙基三乙氧基硅烷、4-苯基丁基三甲氧基硅烷、2-苯基乙基三甲氧基硅烷、4-联苯基三乙氧基硅烷、N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]烯丙胺、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、8-环氧丙氧基辛基三甲氧基硅烷、(3-环氧丙氧基丙基)三甲氧基硅烷、正硅酸乙酯、庚醇、己醇、辛醇、苯甲醇、苯酚、乙醇、丙醇、丁醇、油醇、十二醇、十八醇和三乙二醇单甲醚、(2-{2-[2-甲氧基-乙氧基]-乙氧基}-乙基)膦酸、(6-{2-[2-(2-甲氧基-乙氧基)-乙氧基]-乙氧基}-己基)膦酸、11-丙烯酰氧基十一烷基膦酸、辛酸、乙酸、丙酸、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸、油酸、苯甲酸、硬脂酸、三氟乙酸、联苯基-4-羧酸、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸、甲基丙烯酸、单-2-(甲基丙烯酰氧基)乙基琥珀酸酯,或其任意组合。

57.根据权利要求53-56中任一项所述的纳米复合材料膜,其中所述壳金属氧化物包括二氧化硅、二氧化锆、二氧化铪、氧化铌、氧化铝、氧化钽、氧化钡钛,或其任意组合。

58.根据权利要求53-57中任一项所述的纳米复合材料膜,所述至少部分封端的核-壳结构的TiO_2纳米晶体具有低的光催化活性,所述光催化活性用当使用雾度仪测量包括所述核-壳结构的1um厚的膜在320nm-390nm的UV下暴露100h之前和之后的b*时b*的变化来测量,所述b*的变化小于50%,诸如小于1%、或小于5%、或小于10%、或小于15%、或小于20%、或小于25%、小于30%、小于40%、小于50%。

59.根据权利要求53-57中任一项所述的纳米复合材料膜,其中所述至少部分封端的核-壳结构的TiO_2纳米晶体具有低的光催化活性,所述光催化活性用当使用雾度仪测量包括所述核-壳结构的1um厚的膜在450nm或高于450nm的UV下暴露1000h之前和之后的b*时b*的变化来测量,所述b*的变化小于50%,诸如小于1%、或小于5%、或小于10%、或小于15%、或小于20%、或小于25%、小于30%、小于40%、小于50%。

60.根据权利要求53-57中任一项所述的纳米复合材料膜,其中所述至少部分封端的核-壳结构的TiO_2纳米晶体具有低的光催化活性,所述光催化活性用当使用棱镜耦合仪或椭圆偏振仪测量包含所述核-壳纳米晶体的膜在320-390nm或高于320-390nm的UV下暴露100h之前和之后的折射率时折射率的变化来测量,所述折射率的变化小于0.08,诸如小于0.01、小于0.02、小于0.03、小于0.04、小于0.05、小于0.06、小于0.07。

61.根据权利要求53-57中任一项所述的纳米复合材料膜,其中所述至少部分封端的核-壳结构的TiO_2纳米晶体具有低的光催化活性,所述光催化活性用当使用棱镜耦合仪或椭圆偏振仪测量包含所述核-壳纳米晶体的膜在450nm或高于450nm的UV下暴露1000h之前和之后的折射率时折射率的变化来测量,所述折射率的变化小于0.08,诸如小于0.01、小于0.02、小于0.03、小于0.04、小于0.05、小于0.06、小于0.07。

62.一种包括根据权利要求53-61中任一项所述的纳米复合材料膜的装置。

高折射率纳米晶体及纳米复合材料的合成、封端和分散

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求美国申请US63/292,197的优先权。

技术领域

[0003] 本申请要求于2021年12月21日提交的美国临时申请No.63/292,197的权益,该美国临时申请的全部内容通过引用合并于本文。

[0004] 在各种实施方式中,本申请描述了具有光催化稳定和热稳定的包括金属氧化物壳的封端的ZrO_2和TiO_2的金属氧化物纳米晶体的制备,及其在单体、低聚物和/或聚合物中的分散体,以及所得到的纳米复合材料膜。这些纳米晶体是高度单分散的,纳米晶体尺寸为3-100nm。这些纳米晶体的分散体在各种溶剂、单体、低聚物和/或聚合物中形成。这些分散体通常具有高负载、高透射率和低粘度。掺合了这些纳米晶体和基体材料所得的制剂通常是高度稳定的,并且使纳米复合材料具有高折射率,是低吸收的,在热处理或UV处理时吸收率几乎没有变化,并且在可见波长下是光学透明的,具有非常小的散射或没有散射。

背景技术

[0005] 二氧化钛(TiO_2),或称钛白,由于其独特的物理和化学特性,结合其丰富且无毒性,是最广泛使用的多功能陶瓷材料之一。由于其大量特性,包括高折射率和(UV)光吸收,TiO_2已经商业化生产了数百万吨,并且通常存在于颜料、油漆、遮光剂和涂料中。除了传统应用外,钛白还被研究用于许多应用,包括光电子、光伏、催化、燃料电池、电池、智能窗、传感器和自清洁表面。

[0006] 二氧化钛,特别地亚纳米尺寸的颗粒,由于其高折射率,已在光学应用中引起了极大的兴趣。氧化钛的两个结晶相,锐钛矿和金红石,分别具有2.55和2.76的折射率。并且当与单体、低聚物或聚合物结合时,这些金属氧化物展现出高透明度和高折射率。然而,TiO_2颗粒是优异的UV吸收剂。锐钛矿和金红石的能带隙分别为3.23eV或3.06eV。由于这种大的能带隙,TiO_2具有光化学活性。当暴露于高能量波长时,电子从价带被激发到导带,产生电子-空穴对。这些电子-空穴对扩散到TiO_2的表面以产生自由基物种,这然后可能对表面有机物有害,导致其破损。表面有机物的这种分解导致聚合物的分解,从而导致缺陷,诸如粉化和黄化。

[0007] 随着对更高折射率材料的需求增加,对具有光化学稳定性和热稳定性的TiO_2的需求变得至关重要。由于可得到的有机材料选择有限,无机-有机纳米复合材料仍然是实现这种更高折射率需求的唯一选择。

发明内容

[0008] 本公开提供了一种制备具有降低的光催化活性并且在较高温度下具有热稳定性的TiO_2纳米晶体的方法。

[0009] 本公开提供了用于制备TiO_2和ZrO_2纳米晶体的方法,所述TiO_2和ZrO_2纳米晶体包

括形成具有核-壳结构的纳米晶体的结晶核和金属氧化物的薄壳。壳材料包括但不限于二氧化硅、二氧化锆、二氧化铪、氧化铌、氧化铝、氧化钽、氧化钡钛、氧化铈,或其任意组合。

[0010] 本公开包括对具有结晶核和金属氧化物外壳/涂层的核-壳纳米晶体进行封端的方法。将核-壳纳米晶体进行分离和/或纯化,并用至少一种封端剂进行封端,以产生至少部分封端的纳米晶体。可以根据本公开的方法对至少部分封端的纳米晶体进行进一步纯化和/或分离。在本公开的方法中,可以将纳米晶体和封端的纳米晶体分散在包括溶剂、单体、聚合物或其一些组合的材料中。

[0011] 本公开还包括对涂覆有金属氧化物外壳/涂层的TiO_2和ZrO_2纳米晶体进行表面钝化和用至少一种无机钝化剂进行进一步处理的方法。在用至少一种封端剂进行封端之前或之后,用至少一种无机钝化剂对本公开的核-壳纳米晶体进行处理。根据本公开的方法对经无机处理得到的至少部分封端的纳米晶体进行进一步纯化和/或分离。在本公开的方法中,将纳米晶体和封端的纳米晶体分散在包括溶剂、聚合物或其一些组合的材料中。

[0012] 本公开包括用至少一种无机钝化剂对没有外壳的TiO_2和ZrO_2纳米晶体进钝化的方法。在封端之前或之后,用至少一种无机钝化剂任选地处理本公开的TiO_2和ZrO_2纳米晶体。根据本公开的方法对经无机处理的至少部分封端的纳米晶体进一步纯化和/或分离。在本公开的方法中,将纳米晶体和封端的纳米晶体分散在包括溶剂、聚合物或其一些组合的材料中。

[0013] 本公开还包括具有核金属氧化物和至少一种壳金属氧化物外壳的核-壳纳米晶体的分散体和制剂。这些分散体可以在溶剂和制剂中,所述溶剂和制剂除了其他添加剂外包含单体、低聚物和/或聚合物。

[0014] 本公开还包括含有基体和纳米晶体的纳米复合材料,所述基体和纳米晶体已经被例如混合、搅拌或分散。根据本公开的纳米复合材料被通过例如将纳米晶体和基体材料或基体的前体进行UV固化、热固化、熔融共混、原位聚合和/或溶剂混合来制备。纳米晶体包括ZrO_2纳米晶体、TiO_2纳米晶体和核-壳纳米晶体中的一种或多种。

[0015] 本公开包括用于评价嵌入聚合物基体中的TiO_2纳米晶体的光催化活性和热稳定性的方法。

[0016] 本公开还提供了示例性实施方式,诸如在实施例部分中所示出的那些实施方式、所列举的实施方式1-42以及本文的权利要求1-62中所示出的那些实施方式。

[0017] 应当理解,上述发明内容和以下详细描述都只是示例性的和解释性的,而不是对本文中发明的限制。

附图说明

[0018] 图1:在PGMEA中5重量%的实施例6中所述的经无机钝化处理的具有ZrO_2壳的封端的氧化钛纳米晶体的示例性强度与颗粒尺寸DLS图,显示平均颗粒尺寸为37.15纳米。

[0019] 图2:在PGMEA中5重量%的实施例6中所述的经无机钝化处理的包含ZrO_2壳的封端的氧化钛纳米晶体的示例性体积与颗粒尺寸DLS图,显示平均颗粒尺寸为25.46纳米。

[0020] 图3:在实施例6中描述的具有ZrO_2壳的氧化钛纳米晶体的示例性TEM图像,显示平均粒径小于20纳米,并且Zr和Ti原子存在于相同的颗粒中。

[0021] 图4a、图4b和图4c:当连续暴露于450nm波长1000h时,1微米厚的旋涂的纳米复合

材料的示例性光学透射率,所述纳米复合材料包含具有ZrO_2壳的至少部分封端的TiO_2纳米晶体和实施例19中所述的丙烯酸单体,其中:(a)实施例5的纳米晶体,(b)实施例6的纳米晶体和(c)实施例7的纳米晶体。

[0022] 表格说明

[0023] 表1:封端之前且不包含无机处理的具有和不具有ZrO_2壳的TiO_2纳米晶体在暴露于UV照射和加速烘焙步骤时的变色等级。

[0024] 表2:不具有任何金属氧化物壳并且进行了不同的无机处理的至少部分封端的TiO_2纳米晶体在暴露于UV照射和加速烘焙步骤时的变色等级。

[0025] 表3:具有和不具有ZrO_2壳和/或进行无机处理的至少部分封端的TiO_2在被不同温度加热时的变色等级。

[0026] 表4:被使用实施例19中描述的制剂制备的纳米复合材料的光学性质。

[0027] 表5:被如实施例19中描述的工艺制备的纳米复合材料在连续暴露于320-390nm波长158h(平均强度4mW/cm^2)时的光学性质。

[0028] 表6:被如实施例19中描述的工艺制备的纳米复合材料在连续暴露于405nm波长148h(平均强度25mW/cm^2)时的光学性质。

[0029] 表7:被如实施例19中描述的工艺制备的纳米复合材料在连续暴露于450nm波长1000h(平均强度16mW/cm^2)时的光学性质。

[0030] 表8a:制剂组成和性质概述。包括具有钛白纳米晶体和钛白-氧化锆纳米晶体的样品。

[0031] 表8c:实施例21中描述的纳米复合材料在暴露于UVA光72h时的光学性质。

[0032] 表8d:实施例21中描述的纳米复合材料在暴露于QUV加速风化测试72h时的光学性质。

[0033] 表9a:实施例22中描述的制剂组成和粘度的概述。

[0034] 表9b:实施例22中描述的在玻璃基板上的纳米复合材料在暴露于405nm光150h时的光学性质。

[0035] 表10a:使用实施例23中描述的制剂制备的纳米复合材料的粘度和光学性质

[0036] 表10b:实施例23中描述的纳米复合材料在暴露于QUV加速风化测试72h时的光学性质。

[0037] 表10c:实施例23中描述的纳米复合材料在连续暴露于405nm波长148h时的光学性质

具体实施方式

[0038] 本公开中用于各种处理的氧化锆和氧化钛纳米晶体通常可以通过溶剂热法制备,其中将氧化钛或氧化锆的前体混合或溶解在至少一种溶剂中,并使其反应一定时间段。在一些情况下进行加压和/或加热。任选地通过沉降、离心、过滤和本领域已知的其它分离方法对所得TiO_2或ZrO_2纳米晶体进行分离和纯化。在溶剂热工艺中,溶剂不是水。当使用水作为大部分溶剂时,合成方法被称为水热合成。在TiO_2和ZrO_2纳米晶体的溶剂热合成中,将少量的水作为反应物而不是作为溶剂添加到反应混合物中比不添加水进行的反应更好控制颗粒尺寸和尺寸分布。用于本文中TiO_2和ZrO_2纳米晶体的合成、封端和分散的示例性有用方

法,包括在国际申请No.PCT/US2011/057822(公布为WO 2012/058271)和No.PCT/US2019/062439(公布为WO2020/106860)中描述的那些方法,所述国际申请各自的内容通过引用以其整体并入本文。

[0039] 氧化钛纳米晶体的前体通常选自以下中的一种或多种:醇盐,诸如:甲醇钛($Ti(OCH_3)_4$)、乙醇钛($Ti(OCH_2CH_3)_4$)、正丙醇钛($Ti(OCH_2CH_2CH_3)_4$)、异丙醇钛($Ti(OCH(CH_3)_2)_4$)、正丁醇钛($Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$);乙酰丙酮酸盐,诸如氧基乙酰丙酮酸钛($TiO(CH_3COCH_COCH_3)_2$);卤化物,诸如氯化钛($TiCl_4$);以及混合的卤化物和醇盐,诸如氯三异丙氧基钛($TiCl(OCH(CH_3)_2)_3$)、氯三丁氧基钛($TiCl(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_3$)、或二氯化二乙醇钛($TiCl_2(OCH_2CH_3)_2$)或其它有机金属化合物。

[0040] 氧化锆纳米晶体的前体通常选自以下中的一种或多种:醇盐,诸如:甲醇锆($Zr(OCH_3)_4$)、乙醇锆($Zr(OCH_2CH_3)_4$)、正丙醇锆($Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$)、异丙醇锆($Zr(OCH(CH_3)_2)_4$)、正丁醇锆($Zr(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$);乙酰丙酮酸盐,诸如氧基乙酰丙酮酸锆($ZrO(CH_3COCH_COCH_3)_2$);卤化物,诸如氯化锆($ZrCl_4$);以及混合的卤化物和醇盐,诸如氯三异丙氧基钛锆($ZrCl(OCH(CH_3)_2)_3$)、氯三丁氧基锆($ZrCl(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_3$)、或二氯化二乙醇锆($ZrCl_2(OCH_2CH_3)_2$)或其它有机金属化合物。

[0041] 用于合成本公开的纳米晶体的溶剂的示例通常包括以下中的一种或多种:醇,诸如:苯甲醇、苯酚、油醇、丁醇、丙醇、异丙醇、乙醇、丁氧基乙醇、丁氧基丙醇、甲醇、2-(异戊氧基)乙醇、2-丙氧基-丙醇(PnP)、2-(已氧基)乙醇;醚和环醚,诸如:四氢呋喃、二甲醚、乙醚、二丁醚、丙二醇单甲醚(PGME)、二乙二醇丁醚、二丙二醇甲醚(DPGME)、二乙二醇单甲醚和二乙二醇单乙醚;二醇,诸如:二乙二醇、二丙二醇;酮和环酮,诸如:丙酮;酯,诸如:丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)、乳酸乙酯(EL)、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、丁氧基乙基乙酸酯、乙酸乙酯、2-(2-丁氧基乙氧基)乙基乙酸酯;芳族化合物,诸如:苯、甲苯;和水及其任意组合或混合物。

[0042] 本公开的氧化钛或氧化锆通常涂覆有包含至少一种金属氧化物的外壳。涂覆外层氧化物壳的方法通常包括将氧化物壳的前体转化为围绕着氧化锆或氧化钛纳米晶体。用作壳材料的氧化物的示例包括,但不限于,二氧化硅、二氧化锆、二氧化铪、氧化铌、氧化铝、氧化钽、氧化钡钛、氧化铈或其任意组合。所述工艺包括将任选地被分离和纯化的TiO_2或ZrO_2纳米晶体混合或悬浮在溶剂中,并向溶液中加入至少一种壳金属氧化物的前体。然后使溶液反应一段时间以促进核金属氧化物和壳氧化物前体之间的反应。在反应期间任选地施加热量和/或压力。这就产生了核-壳结构的纳米晶体。将核-壳结构的纳米晶体进行任选地分离和纯化。

[0043] TiO_2或ZrO_2纳米晶体上的氧化物壳的前体的示例包括但不限于,金属醇盐、金属氧卤化物、金属卤化物、金属或其任意组合。所述金属醇盐是诸如具有式$M(OR)_4$的金属醇盐、具有式$M(OR)_xG_y$的化合物,或其组合;其中M可以是Ce、Zr、Si、Hf、NB、Al、Ta、Ti、Ba,每个R基团可以独立地是烷基(例如C1-C6烷基)或被取代的烷基,每次出现的G基团独立地是卤素(例如,Cl),其中x是0-4的整数,y是0-4的整数,条件是x+y是4。壳金属氧化物的前体的示例包括但不限于氯氧化锆、氯氧化钛、氯氧化铪、铝酸钠、异丙醇铝、正硅酸乙酯、正硅酸甲酯、氯化铈、碳酸铈或其任意组合。

[0044] 任选地,存在碱或酸以促进壳金属氧化物前体转化为TiO_2或ZrO_2纳米晶体上的氧

化物壳。本公开的碱或酸的示例包括但不限于,三甲基氢氧化铵、三乙基氢氧化铵、硝酸、氢氧化铵、三乙胺、聚乙烯亚胺、柠檬酸、盐酸、苯甲酸、乙酸或三氟乙酸。

[0045] 用于促进壳金属氧化物前体转化为TiO_2或ZrO_2纳米晶体上的氧化物壳的溶剂的示例包括但不限于水、PGMEA、PGME、乙醇、甲醇、异丙醇、苯甲醇或其任意组合。

[0046] 用于纯化的溶剂的示例包括但不限于水、THF、丙酮、庚烷、甲苯、PGMEA、PGME、乙醇、甲醇、异丙醇或其任意组合。

[0047] 任选地,存在碱或酸以促进在纯化期间存在的过量的酸或碱的中和。本公开的碱或酸的示例包括但不限于三甲基氢氧化铵、三乙基氢氧化铵、硝酸、氢氧化铵、三乙胺、聚乙烯亚胺、柠檬酸、盐酸、苯甲酸、乙酸或三氟乙酸。

[0048] 制造亚纳米尺寸的纳米晶体通常会导致团聚,这导致所产生的纳米复合材料散射和透明度性丧失。生产分散良好的纳米复合材料的关键是使用在开始与基体或介质混合之前没有聚集的纳米晶体。实现不聚集的纳米晶体的一种方法是通过引入称为封端剂的配体离子或分子来控制纳米晶体的表面化学性质。这些封端剂被添加到纳米晶体的表面以产生纳米晶体的新的有效表面。该有效表面是通过用封端剂进行完全或部分表面覆盖而产生的壳的表面。该有效表面的化学性质可以被专门制作以创建一个不同于纳米晶体的实际或初始表面的化学环境,这促进分散,同时防止或减少聚集。

[0049] 在一些实施方式中,用至少一种封端剂对本公开的核-壳结构的氧化钛或氧化锆纳米晶体的表面进行封端。封端的工艺包括将经任选地分离和纯化的核-壳结构的纳米晶体悬浮在封端溶剂中,并向称为反应混合物的该溶液中添加封端剂。使反应混合物反应一段时间。在反应期间任选地施加热量和/或压力。任选地,将碱或酸添加到溶液中以促进反应。任选地,将第二封端剂添加到反应混合物中并使其反应一段时间。在反应期间任选地施加热量和/或压力。对所得的封端产物进行任选地分离和纯化,以产生至少部分封端的核-壳结构的纳米晶体。任选地,将经分离和纯化的至少部分封端的核-壳结构的纳米晶体进行干燥,然后分散在溶剂中。

[0050] 在一个实施方式中,可以用无机钝化试剂对本公开的至少部分封端的核-壳结构的纳米晶体进行进一步处理。处理工艺包括将经分离和纯化的所合成的核-壳结构的纳米晶体悬浮在封端溶剂中,并向该溶液中添加封端剂。在反应期间任选地施加热量和/或压力,并使溶液反应一段时间。任选地将碱或酸添加到溶液中以促进反应。在设定的反应时间段之后,将至少一种无机钝化剂添加到溶液中。在反应期间任选地施加热量和/或压力。对所得产物进行任选地分离和纯化,以产生进行了无机处理的至少部分封端的所合成的核-壳结构的纳米晶体。任选地,将封端的无机处理过的材料进行分离、纯化、干燥,然后分散在溶剂中。

[0051] 在另一个实施方式中,在用至少一种封端剂进行封端之前,用无机钝化剂处理本公开的核-壳结构的氧化钛或氧化锆纳米晶体的表面。处理的工艺通常包括将经任选地分离和纯化的核-壳结构的纳米晶体悬浮在溶剂中,并向悬浮液中添加至少一种无机钝化剂。将悬浮液混合一段时间。之后,将纳米晶体分离、纯化并重新悬浮在封端溶剂中。将至少一种封端剂添加悬浮液中并使其反应一段时间。在反应期间任选地施加热量和/或压力。任选地,将碱或酸添加到溶液中以促进反应。任选地,将第二封端剂添加到反应混合物中并使其反应一段时间。在反应期间任选地施加热量和/或压力。将所得的封端产物进行任选地分离

和纯化,以产生进行了无机处理的至少部分封端的核-壳结构的纳米晶体。任选地,将进行了无机处理的经分离和纯化的至少部分封端的核-壳结构的纳米晶体进行干燥,然后分散在溶剂中。

[0052] 合适的封端剂的示例包括但不限于硅烷、醇、含磷酸基团的化合物或含羧酸基团的化合物。本公开的硅烷的示例包括但不限于甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、正辛基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、间,对-乙基苯乙基三甲氧基硅烷、2-[甲氧基(聚乙烯氧基)丙基]-三甲氧基硅烷、甲氧基(三乙烯氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-(丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸基丙基三乙氧基硅烷、3-异氰酸基丙基三甲氧基硅烷、和3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、1-己烯基三甲氧基硅烷、1-辛烯基三甲氧基硅烷、N-苯基氨基丙基三甲氧基硅烷、3-(4-吡啶基乙基)硫代丙基三甲氧基硅烷、N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)吡咯、2-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基硫代)噻吩、(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)二乙烯三胺、苯基三甲氧基硅烷、((氯甲基)苯基乙基)三甲氧基硅烷、2-(二苯基膦基)乙基三乙氧基硅烷、4-苯基丁基三甲氧基硅烷、2-苯基乙基三甲氧基硅烷、4-联苯基三乙氧基硅烷、N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]烯丙胺、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、8-环氧丙氧基辛基三甲氧基硅烷、(3-环氧丙氧基丙基)三甲氧基硅烷、正硅酸乙酯,或其任意组合。

[0053] 醇的示例包括但不限于庚醇、己醇、辛醇、苯甲醇、苯酚、乙醇、丙醇、丁醇、油醇、十二醇、十八醇和三乙二醇单甲醚或其任意组合。

[0054] 含磷酸基团的封端剂的示例包括但不限于(2-{2-[2-甲氧基-乙氧基]-乙氧基}-乙基)膦酸、(6-{2-[2-(2-甲氧基-乙氧基)-乙氧基]-乙氧基}-己基)膦酸、11-丙烯酰氧基十一烷基膦酸,或其任意组合。

[0055] 含羧酸基团的化合物的示例包括但不限于辛酸、乙酸、丙酸、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸、油酸、苯甲酸、硬脂酸、三氟乙酸、联苯基-4-羧酸、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸、甲基丙烯酸、单-2-(甲基丙烯酰氧基)乙基琥珀酸酯,或其任意组合。

[0056] 任选地,硅烷封端剂可以形成包含二氧化硅的第二外部金属氧化物层,该二氧化硅包封包括第一金属氧化物壳的氧化钛或氧化锆纳米晶体。第一金属氧化物壳材料的示例包括但不限于二氧化硅、二氧化锆、二氧化铪、氧化铌、氧化铝、氧化钽、氧化钡钛、氧化铈或其任意组合。

[0057] 任选地,硅烷封端剂可以与外部金属氧化物壳材料混合以形成壳,该壳包含二氧化硅和包封氧化钛或氧化锆纳米晶体的其它金属氧化物的混合物。其它金属氧化物壳材料的示例包括但不限于,二氧化硅、二氧化锆、二氧化铪、氧化铌、氧化钽、氧化铝、氧化钡钛、氧化铈或其任意组合。

[0058] 封端溶剂的示例包括但不限于,醇,诸如:苯甲醇、苯酚、油醇、丁醇、丙醇、异丙醇、乙醇、丁氧基乙醇、丁氧基丙醇、甲醇;醚和环醚,诸如:四氢呋喃、二甲醚、乙醚、二丁醚、丙二醇单甲醚(PGME)、二乙二醇丁醚、二丙二醇甲醚(DPGME)、二乙二醇单甲醚和二乙二醇单乙醚;二醇,诸如:二乙二醇、二丙二醇;酮和环酮,诸如:丙酮;酯,诸如:丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)、乳酸乙酯(EL)、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇单

丁醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、丁氧基乙基乙酸酯、乙酸乙酯,2-(2-丁氧基乙氧基)乙基乙酸酯;芳族化合物,诸如:苯、甲苯;和水及其任意组合或混合物。

[0059] 本公开的碱或酸的示例包括,但不限于,三甲基氢氧化铵、三乙基氢氧化铵、硝酸、氢氧化铵、三乙胺、聚乙烯亚胺、柠檬酸、盐酸、苯甲酸、乙酸或三氟乙酸。

[0060] 用于纯化的溶剂的示例包括但不限于水、THF、丙酮、庚烷、甲苯、异丙醇、丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇单甲醚(PGME)、乙醇、甲醇、甲苯、苯甲醇或其任意组合。

[0061] 用于分散的溶剂的示例包括但不限于THF、丙酮、庚烷、苯甲醇、苯酚、油醇、丁醇、丙醇、异丙醇、乙醇、丁氧基乙醇、丁氧基丙醇、甲醇、四氢呋喃、二甲醚、乙醚、二丁醚、丙二醇单甲醚(PGME)、二乙二醇丁醚、二丙二醇甲基醚(DPGME)、二乙二醇单甲醚和二乙二醇单乙醚、二乙二醇、二丙二醇、丙酮;酯,诸如:丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)、乳酸乙酯(EL)、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、丁氧基乙基乙酸酯、乙酸乙酯,2-(2-丁氧基乙氧基)乙基乙酸酯、苯、甲苯和水及其任意组合或混合物。

[0062] 无机钝化试剂的示例包括但不限于聚磷酸钠、硝酸锂、次氯酸钠、次磷酸钠、亚磷酸钠、氯化锂、硝酸钠、氯化钠、磷酸铝钠、六偏磷酸钠或其任意组合。

[0063] 任选地,无机钝化试剂可以结合到氧化钛或氧化锆纳米晶体的外部金属氧化物层上。

[0064] 在另一个实施方式中,在用外部金属氧化物壳涂覆之前,用无机钝化剂处理本公开的氧化钛或氧化锆。处理的工艺通常包括将经任选地分离和纯化的氧化钛或氧化锆悬浮在溶剂中,并向悬浮液中添加至少一种无机钝化剂。将悬浮液混合一段时间。之后,将经无机钝化剂处理的纳米晶体分离、纯化并重新悬浮在溶剂中用于涂覆。涂覆外层氧化物壳的方法通常包括将氧化物壳的前体转化为围绕着氧化锆或氧化钛纳米晶体。涂覆的工艺包括将经任选地分离和纯化的TiO_2或ZrO_2纳米晶体混合或悬浮在溶剂中,并将至少一种壳金属氧化物的前体添加到溶液中。然后使溶液反应一段时间以促进TiO_2或ZrO_2纳米晶体与壳氧化物前体之间的反应。在反应期间任选地施加热量和/或压力。这产生了合成的经无机处理的核-壳结构的纳米晶体。将所合成的经无机处理的核-壳结构的纳米晶体进行任选地分离和纯化。

[0065] 在一些实施方式中,用至少一种封端剂对本公开的经无机处理的核-壳结构的氧化钛或氧化锆纳米晶体的表面进行封端。封端的工艺包括将经任选地分离和纯化的核-壳结构的纳米晶体悬浮在封端溶剂中,并向称为反应混合物的溶液中添加封端剂。使反应混合物反应一段时间。在反应期间任选地施加热量和/或压力。任选地,将碱或酸添加到溶液中以促进反应。任选地,将第二封端剂添加到反应混合物中并使其反应一段时间。在反应期间任选地施加热量和/或压力。对所得的封端产物进行任选地分离和纯化,以产生至少部分封端的核-壳结构的纳米晶体。任选地,将进行了无机处理的经分离和纯化的至少部分封端的核-壳结构的纳米晶体进行干燥,然后分散在溶剂中。

[0066] 无机钝化剂的示例包括但不限于聚磷酸钠、硝酸锂、次氯酸钠、次磷酸钠、亚磷酸钠、氯化锂、硝酸钠、氯化钠、磷酸铝钠、次磷酸铝、六偏磷酸钠、次磷酸钙或其任意组合。

[0067] 用于无机处理的溶剂的示例包括但不限于苯甲醇、苯酚、油醇、丁醇、丙醇、异丙醇、乙醇、丁氧基乙醇、丁氧基丙醇、甲醇和水及其任意组合或混合物。

[0068] 用作壳材料的氧化物的示例包括但不限于,二氧化硅、二氧化锆、二氧化铪、氧化铌、氧化铝、氧化钽、氧化钡钛、氧化铈或其任意组合。

[0069] 壳金属氧化物的前体的示例包括但不限于氯氧化锆、氯氧化钛和氯氧化铪、氯化铈、碳酸铈或其任意组合。

[0070] 存在以促进壳金属氧化物前体转化为TiO_2或ZrO_2纳米晶体上的氧化物壳的碱或酸的示例包括,但不限于,三甲基氢氧化铵、三乙基氢氧化铵、硝酸、氢氧化铵、三乙胺、聚乙烯亚胺、柠檬酸、盐酸、苯甲酸、乙酸或三氟乙酸。用于促进壳金属氧化物前体转化为TiO_2或ZrO_2纳米晶体上的氧化物壳的溶剂的示例包括但不限于水、PGMEA、PGME、乙醇、甲醇、苯甲醇或其任意组合。

[0071] 用于纯化的溶剂的示例包括但不限于水、THF、丙酮、庚烷、甲苯、PGMEA、PGME、乙醇、甲醇、甲苯或其任意组合。

[0072] 任选地,存在碱或酸以促进在纯化期间存在的过量的酸或碱的中和。本公开的碱或酸的示例包括,但不限于,三甲基氢氧化铵、三乙基氢氧化铵、硝酸、氢氧化铵、三乙胺、聚乙烯亚胺、柠檬酸、盐酸、苯甲酸、乙酸或三氟乙酸。

[0073] 封端溶剂的示例包括但不限于,醇,诸如:苯甲醇、苯酚、油醇、丁醇、丙醇、异丙醇、乙醇、丁氧基乙醇、丁氧基丙醇、甲醇;醚和环醚,诸如:四氢呋喃、二甲醚、乙醚、二丁醚、丙二醇单甲醚(PGME)、二乙二醇丁醚、二丙二醇甲醚(DPGME)、二乙二醇单甲醚和二乙二醇单乙醚;二醇,诸如:二乙二醇、二丙二醇;酮和环酮,诸如:丙酮;酯,诸如:丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)、乳酸乙酯(EL)、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、丁氧基乙基乙酸酯、乙酸乙酯,2-(2-丁氧基乙氧基)乙基乙酸酯;芳族化合物,诸如:苯、甲苯;和水及其任意组合或混合物。

[0074] 封端剂的示例包括,但不限于,硅烷、醇、含磷酸基团的化合物或含羧酸基团的化合物。本公开的硅烷的示例包括但不限于甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、正辛基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、间,对-乙基苯乙基三甲氧基硅烷、2-[甲氧基(聚乙烯氧基)丙基]-三甲氧基硅烷、甲氧基(三乙烯氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-(丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸基丙基三乙氧基硅烷、3-异氰酸基丙基三甲氧基硅烷、和3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、1-己烯基三甲氧基硅烷、1-辛烯基三甲氧基硅烷、N-苯基氨基丙基三甲氧基硅烷、3-(4-吡啶基乙基)硫代丙基三甲氧基硅烷、N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)吡咯、2-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基硫代)噻吩、(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)二乙烯三胺、苯基三甲氧基硅烷、((氯甲基)苯基乙基)三甲氧基硅烷、2-(二苯基膦基)乙基三乙氧基硅烷、4-苯基丁基三甲氧基硅烷、2-苯基乙基三甲氧基硅烷、4-联苯基三乙氧基硅烷、N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]烯丙胺、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、8-环氧丙氧基辛基三甲氧基硅烷、(3-环氧丙氧基丙基)三甲氧基硅烷、正硅酸乙酯,或其任意组合。

[0075] 醇的示例包括但不限于庚醇、己醇、辛醇、苯甲醇、苯酚、乙醇、丙醇、丁醇、油醇、十二醇、十八醇和三乙二醇单甲醚或其任意组合。

[0076] 含磷酸基团的封端剂的示例包括但不限于(2-{2-[2-甲氧基-乙氧基]-乙氧基}-

乙基)膦酸、(6-{2-[2-(2-甲氧基-乙氧基)-乙氧基]-乙氧基}-己基)膦酸、11-丙烯酰氧基十一烷基膦酸,或其任意组合。

[0077] 含羧酸基团的化合物的示例包括,但不限于,辛酸、乙酸、丙酸、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸、油酸、苯甲酸、硬脂酸、三氟乙酸、联苯基-4-羧酸、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸、甲基丙烯酸、单-2-(甲基丙烯酰氧基)乙基琥珀酸酯,或其任意组合。

[0078] 碱或酸的示例包括但不限于三甲基氢氧化铵、三乙基氢氧化铵、硝酸、氢氧化铵、三乙胺、聚乙烯亚胺、柠檬酸、盐酸、苯甲酸、乙酸或三氟乙酸。

[0079] 用于纯化的溶剂的示例包括但不限于水、THF、丙酮、庚烷、甲苯、丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA/PGA)、丙二醇单甲醚(PGME)、乙醇、甲醇、甲苯、苯甲醇或其任意组合。

[0080] 用于分散的溶剂的示例包括但不限于THF、丙酮、庚烷、苯甲醇、苯酚、油醇、丁醇、丙醇、异丙醇、乙醇、丁氧基乙醇、丁氧基丙醇、甲醇、四氢呋喃、二甲醚、乙醚、二丁醚、丙二醇单甲醚(PGME)、二乙二醇丁醚、二丙二醇甲基醚(DPGME)、二乙二醇单甲醚和二乙二醇单乙醚、二乙二醇、二丙二醇、丙酮;酯,如:丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)、乳酸乙酯(EL)、乙酸甲酯、乙酸乙酯(ETA)、乙酸丁酯、乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、丁氧基乙基乙酸酯、乙酸乙酯、2-(2-丁氧基乙氧基)乙酸乙酯、苯、甲苯和水及其任意组合或混合物。

[0081] 任选地,硅烷封端剂可以形成包含二氧化硅的第二外部金属氧化物层,该二氧化硅包封包括第一金属氧化物壳的氧化钛或氧化锆纳米晶体。第一金属氧化物壳材料的示例包括,但不限于,二氧化硅、二氧化锆、二氧化铪、氧化铌、氧化铝、氧化钽、氧化钡钛、氧化铈或其任意组合。

[0082] 任选地,硅烷封端剂可以与外部金属氧化物壳材料混合以形成壳,该壳包含二氧化硅和包封氧化钛或氧化锆纳米晶体的其它金属氧化物的混合物。其它金属氧化物壳材料的示例包括,但不限于,二氧化硅、二氧化锆、二氧化铪、氧化铌、氧化钽、氧化铝、氧化钡钛或其任意组合。

[0083] 任选地,无机钝化试剂可以结合到氧化钛或氧化锆纳米晶体的外部金属氧化物层上。

[0084] 在另一个实施方式中,用无机钝化剂处理本公开的不具有任何外壳的氧化钛或氧化锆,然后进行封端。处理的工艺通常包括将经任选地分离和纯化的氧化钛或氧化锆悬浮在溶剂中,并向悬浮液中添加至少一种无机钝化剂。将悬浮液混合一段时间。之后,将经无机处理的纳米晶体进行分离、纯化并重新悬浮在封端溶剂中。将至少一种封端剂添加悬浮液中并使其反应一段时间。在反应期间任选地施加热量和/或压力。任选地,将碱或酸添加到溶液中以促进反应。任选地,将第二封端剂添加到反应混合物中并使其反应一段时间。在反应期间任选地施加热量和/或压力。对所得的封端产物进行任选地分离和纯化,以产生进行了无机处理的至少部分封端的纳米晶体。任选地,将进行了无机处理的经分离和纯化的至少部分封端的纳米晶体进行干燥,然后分散在溶剂中。

[0085] 无机钝化剂的示例包括但不限于聚磷酸钠、硝酸锂、次氯酸钠、次磷酸钠、亚磷酸钠、氯化锂、硝酸钠、氯化钠、磷酸铝钠、次磷酸铝、六偏磷酸钠、次磷酸钙或其任意组合。

[0086] 用于无机处理的溶剂的示例包括但不限于苯甲醇、苯酚、油醇、丁醇、丙醇、异丙醇、乙醇、丁氧基乙醇、丁氧基丙醇、甲醇和水及其任意组合或混合物。

[0087] 用于纯化的溶剂的示例包括但不限于水、THF、丙酮、庚烷、甲苯、PGMEA、PGME、乙醇、甲醇、甲苯或其任意组合。

[0088] 任选地，存在碱或酸以促进在纯化期间存在的过量的酸或碱的中和。本公开的碱或酸的示例包括，但不限于，三甲基氢氧化铵、三乙基氢氧化铵、硝酸、氢氧化铵、盐酸、苯甲酸、乙酸或三氟乙酸。

[0089] 封端溶剂的示例包括但不限于，醇，诸如：苯甲醇、苯酚、油醇、丁醇、丙醇、异丙醇、乙醇、丁氧基乙醇、丁氧基丙醇、甲醇；醚和环醚，诸如：四氢呋喃、二甲醚、乙醚、二丁醚、丙二醇单甲醚(PGME)、二乙二醇丁醚、二丙二醇甲醚(DPGME)、二乙二醇单甲醚和二乙二醇单乙醚；二醇，诸如：二乙二醇、二丙二醇；酮和环酮，诸如：丙酮；酯，诸如：丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)、乳酸乙酯(EL)、乙酸甲酯、乙酸乙酯(ETA)、乙酸丁酯、乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、丁氧基乙基乙酸酯、乙酸乙酯，2-(2-丁氧基乙氧基)乙基乙酸酯；芳族化合物，诸如：苯、甲苯；和水及其任意组合或混合物。

[0090] 合适的封端剂的示例包括，但不限于，硅烷、醇、含磷酸基团的化合物或含羧酸基团的化合物。本公开的硅烷的示例包括但不限于甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、正辛基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、间，对-乙基苯乙基三甲氧基硅烷、2-[甲氧基(聚乙烯氧基)丙基]-三甲氧基硅烷、甲氧基(三乙烯氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-(丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸基丙基三乙氧基硅烷、3-异氰酸基丙基三甲氧基硅烷、和3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、1-己烯基三甲氧基硅烷、1-辛烯基三甲氧基硅烷、N-苯基氨基丙基三甲氧基硅烷、3-(4-吡啶基乙基)硫代丙基三甲氧基硅烷、N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)吡咯、2-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基硫代)噻吩、(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)二乙烯三胺、苯基三甲氧基硅烷、((氯甲基)苯基乙基)三甲氧基硅烷、2-(二苯基膦基)乙基三乙氧基硅烷、4-苯基丁基三甲氧基硅烷、2-苯基乙基三甲氧基硅烷、4-联苯基三乙氧基硅烷、N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]烯丙胺、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、8-环氧丙氧基辛基三甲氧基硅烷、(3-环氧丙氧基丙基)三甲氧基硅烷、正硅酸乙酯，或其任意组合。

[0091] 醇的示例包括，但不限于，庚醇、己醇、辛醇、苯甲醇、苯酚、乙醇、丙醇、丁醇、油醇、十二醇、十八醇和三乙二醇单甲醚或其任意组合。

[0092] 含磷酸基团的封端剂的示例包括，但不限于，(2-{2-[2-甲氧基-乙氧基]-乙氧基}-乙基)膦酸、(6-{2-[2-(2-甲氧基-乙氧基)-乙氧基]-乙氧基}-己基)膦酸、11-丙烯酰氧基十一烷基膦酸，或其任意组合。

[0093] 含羧酸基团的化合物的示例包括，但不限于，辛酸、乙酸、丙酸、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸、油酸、苯甲酸、硬脂酸、三氟乙酸、联苯基-4-羧酸、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸、甲基丙烯酸、单-2-(甲基丙烯酰氧基)乙基琥珀酸酯，或其任意组合。

[0094] 碱或酸的示例包括但不限于三甲基氢氧化铵、三乙基氢氧化铵、硝酸、氢氧化铵、三乙胺、聚乙烯亚胺、柠檬酸、盐酸、苯甲酸、乙酸或三氟乙酸。

[0095] 用于纯化的溶剂的示例包括但不限于水、THF、丙酮、庚烷、甲苯、丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇单甲醚(PGME)、乙醇、甲醇、甲苯、苯甲醇或其任意组合。

[0096] 用于分散的溶剂的示例包括但不限于THF、丙酮、庚烷、苯甲醇、苯酚、油醇、丁醇、丙醇、异丙醇、乙醇、丁氧基乙醇、丁氧基丙醇、甲醇、四氢呋喃、二甲醚、乙醚、二丁醚、丙二醇单甲醚(PGME)、二乙二醇丁醚、二丙二醇甲基醚(DPGME)、二乙二醇单甲醚和二乙二醇单乙醚、二乙二醇、二丙二醇、丙酮;酯,如:丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)、乳酸乙酯(EL)、乙酸甲酯、乙酸乙酯(ETA)、乙酸丁酯、乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、丁氧基乙基乙酸酯、乙酸乙酯、2-(2-丁氧基乙氧基)乙酸乙酯、苯、甲苯和水及其任意组合或混合物。

[0097] 任选地,硅烷封端剂可以形成外部金属氧化物层,该外部金属氧化物包含包封氧化钛或氧化锆纳米晶体的二氧化硅。

[0098] 任选地,无机钝化试剂可以结合到氧化钛或氧化锆纳米晶体的外部金属氧化物层上。

[0099] TiO_2和ZrO_2纳米晶体的合成工艺

[0100] 本文中用于对TiO_2和ZrO_2纳米晶体进行合成、封端和分散的示例性方法包括在国际申请No.PCT/US2011/057822(公布为WO 2012/058271)和No.PCT/US2019/062439(公布为WO2020/106860)中描述的那些方法,所述国际申请各自的内容通过引用以其整体并入本文。

[0101] 在一个示例性方法中,氧化钛纳米晶体是通过溶剂热工艺由丁醇钛(IV)、水和苯甲醇的混合物在密封的高压釜内的惰性气氛中制备得到的。丁醇钛(IV)与水的比例范围为1:0.1-1:10,诸如1:0.1-1:05、1:0.5-1:1、1:1-1:1.5、1:1.5-1:2、1:2-1:2.5、1:2.5-1:3、1:3-1:3.5、1:3.5to 1:4、1:4-1:4.5、1:4.5-1:5、1:5-1:5.5、1:5.5-1:6、1:6-1:6.5、1:6.5-1:7、1:7-1:7.5、1:7.5-1:8、1:8-1:8.5、1:8.5-1:9、1:9-1:9.5或1:9.5-1:10。丁醇钛(IV)与苯甲醇的比例范围为1:0.1-1:100,诸如1:0.1-1:5、1:5-1:10、1:10-1:15、1:15-1:20、1:20-1:25、1:25-1:30、1:30-1:35、1:35-1:40、1:40-1:45、1:45-1:50、1:50-1:55、1:55-1:60、1:60-1:65、1:65-1:70、1:70-1:75、1:75-1:80、1:80-1:85、1:85-1:90、1:90-1:95、或1:95-1:100。以0.1-5℃/min,诸如0.1-0.5、0.5-1、1-1.5、1.5-2、2-2.5、2.5-3、3-3.5、2.5-4、4-4.5或4.5-5℃/min的加热速率将反应混合物加热至140-300℃,诸如140-150、150-160、160-170、170-180、180-190、190-200、200-210、210-220、220-230、230-240、240-250、250-260、260-270、270-280、280-290或290-300℃的温度。一旦反应混合物达到所需温度,则将温度保持1-120min,诸如1-10、10-20、20-30、30-40、40-50、50-60、60-70、70-80、80-90、90-100或100-120min。在反应器被冷却至室温后,收集合成的TiO_2纳米晶体的白色乳状溶液。反应的压力达到50至150psi。

[0102] 在一个示例性方法中,氧化锆纳米晶体是通过溶剂热工艺由丁醇锆(IV)、水和苯甲醇的混合物在密封的高压釜内的惰性气氛中制备得到的。丁醇锆(IV)与水的比例范围为1:0.1-1:10,诸如1:0.1-1:05、1:0.5-1:1、1:1-1:1.5、1:1.5-1:2、1:2-1:2.5、1:2.5-1:3、1:3-1:3.5、1:3.5-1:4、1:4-1:4.5、1:4.5-1:5、1:5-1:5.5、1:5.5-1:6、1:6-1:6.5、1:6.5-1:7、1:7-1:7.5、1:7.5-1:8、1:8-1:8.5、1:8.5-1:9、1:9-1:9.5或1:9.5-1:10。丁醇锆(IV)与苯甲醇的比例范围为1:0.1-1:100,诸如1:0.1-1:5、1:5-1:10、1:10-1:15、1:15-1:20、1:20-1:25、1:25-1:30、1:30-1:35、1:35-1:40、1:40-1:45、1:45-1:50、1:50-1:55、1:55-1:60、1:60-1:65、1:65-1:70、1:70-1:75、1:75-1:80、1:80-1:85、1:85-1:90、1:90-1:95或1:

95-1:100。以0.1-5℃/min,诸如0.1-0.5、0.5-1、1-1.5、1.5-2、2-2.5、2.5-3、3-3.5、2.5-4、4-4.5或4.5-5℃/min的加热速率将反应混合物加热至140-350℃,诸如140-150、150-160、160-170、170-180、180-190、190-200、200-210、210-220、220-230、230-240、240-250、250-260、260-270、270-280、280-290或290-300℃或300-350℃的温度。一旦混合物达到所需温度,则将温度保持1-120min,诸如1-10、10-20、20-30、30-40、40-50、50-60、60-70、70-80、80-90、90-100或100-120min。在反应器被冷却至室温后,收集合成的ZrO_2纳米晶体的白色乳状溶液。反应的压力达到100至500psi。

[0103] 核壳涂覆工艺

[0104] 在一个示例性方法中,通过以100-9000rpm,诸如100-500、500-1000、100-1500、1500-2000、2000-2500、2500-3000rpm、3000-3500、3500-4000、4000-4500、4500-5000、5000-5500、5500-6000、6000-6500、6500-7000、7000-7500、7500-8000、8000-8500或8500-9000rpm离心0-60min,诸如0-5、5-10、10-15、15-20、30-25、25-30、30-35、35-40、40-45、45-50、50-55或55-60min,从反应混合物中获得TiO_2或ZrO_2纳米晶体。然后倾析上清液,被纯化的TiO_2或ZrO_2纳米晶体在离心瓶的底部上以湿滤饼状形成。将溶剂添加到湿滤饼中,并将离心步骤重复1-10次,诸如1-2、2-3、3-4、4-5、5-6、6-7、7-8、8-9或9-10次。以湿滤饼相对于溶剂按重量计为5%-50%,诸如湿滤饼对于溶剂按重量计为5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%或50%将湿滤饼分散到溶剂中。将至少一种壳金属氧化物前体以前体相对于湿滤饼按重量计为0.1-500%,诸如前体相对于湿滤饼按重量计为0.1-5%、5-10%、10-15%、15-20%、20-25%、25%-30%、30%-35%、35%-40%、40%-45%、45%-50%、50%-55%、55%-60%、60%-70%、70%-80%、80%-90%、90%-100%、100%-110%、110%-120%、120%-130%、130%-140%、140%-150%,150%-200%、200%-300%或300%-500%添加到纳米晶体悬浮液中。然后将该混合物加热至50-130℃,诸如50-60、60-70、70-80、80-90、90-100、100-110、110-120或120-130℃,持续1-400h,诸如1-10、10-20、20-30、30-40、40-50、50-60、60-70、70-80,80-90、90-100、100-120、120-150、150-200、200-250、250-300、300-350或340-400h。完成后将反应混合物冷却至室温。第二和相继的壳金属氧化物的至少一种其它前体可以与第一壳金属氧化物前体同时添加,或者在加热第一前体一段时间之后添加。可以在添加第二壳体材料之后重复进行加热和/或施加压力。

[0105] 通过使用溶剂或溶剂混合物从反应混合物中沉淀纳米晶体以形成乳状悬浮液来对具有至少一个壳氧化物涂层的氧化钛或氧化锆纳米晶体进行纯化。以100-9000rpm,诸如100-500、500-1000、100-1500、1500-2000、2000-2500、2500-3000rpm、3000-3500、3500-4000、4000-4500、4500-5000、5000-5500、5500-6000、6000-6500、6500-7000、7000-7500、7500-8000、8000-8500或8500-9000rpm离心0-60min,诸如0-5、5-10、10-15、15-20、30-25、25-30、30-35、35-40、40-45、45-50、50-55或55-60min。然后倾析上清液,在离心瓶的底部上形成经纯化的核-壳结构的氧化钛或氧化锆的湿滤饼。将溶剂添加到湿滤饼中,并将离心步骤重复1-10次,诸如1-2、2-3、3-4、4-5、5-6、6-7、7-8、8-9或9-10次,以产生经纯化的核-壳结构的氧化钛或氧化锆纳米晶体。任选地,存在碱或酸以促进存在的过量的酸或碱的中和。

[0106] 核壳结构的TiO_2或ZrO_2的封端

[0107] 在一个示例性方法中,在溶剂中用至少一种封端剂对经纯化的核-壳结构的TiO_2或ZrO_2纳米晶体进行封端。在圆底烧瓶中将作为湿滤饼获得的经纯化的核-壳结构的氧化

钛纳米晶体分散在选择用于封端的溶剂中。以封端溶剂相对于湿滤饼按重量计为5-80％，诸如以湿滤饼相对于溶剂按重量计为5％、10％、15％、20％、25％、30％、35％、40％、45％、50％、55％、60％、65％、70％、75％或80％将湿滤饼分散在封端溶剂中。以封端剂相对于湿滤饼按重量计为0.1-100％，诸如以封端剂相对于湿滤饼按重量计为0.1-5％、5-10％、10-15％、15-20％、20-25％、25％-30％、30％-35％、35％-40％、40％-45％、45％-50％、50％-55％、55％-60％、60％-70％、70％-80％、80％-90％、90％-100％将至少一种封端剂添加到湿滤饼中。将悬浮液在25-60℃，诸如25℃、或30℃、或35℃、或40℃、或45℃、或50℃、或55℃或60℃下混合5min至3h，诸如5min、10min、15min、20min、25min或30min、45min、1h、2h或3h。以湿滤饼相对于溶剂按重量计为5-30重量％，诸如以湿滤饼相对于溶剂按重量计为5％、10％、15％、20％、25％，或30％将碱添加到悬浮液中。将悬浮液在50-130℃，诸如50-60、60-70、70-80、80-90、90-100、100-110、110-120或120-130℃下加热15-300min，诸如15-30min、30-60min、60-90min、90-120min、120-150min、150-180min、180-210min、210-240min、240-270min或270-300min。

[0108] 在一些实施方式中，以封端剂相对于湿滤饼按重量计为0.1-100％，诸如以封端剂相对于湿滤饼按重量计为0.1-5％、5-10％、10-15％、15-20％、20-25％、25％-30％、30％-35％、35％-40％、40％-45％、45％-50％、50％-55％、55％-60％、60％-70％、70％-80％、80％-90％或90％-100％将第二封端剂添加到反应混合物中。将悬浮液在50-130℃，诸如50-60、60-70、70-80、80-90、90-100、100-110、110-120、120-130℃下继续加热15-300min，诸如15-30min、30-60min、60-90min、90-120min、120-150min、150-180min、180-210min、210-240min、240-270min或270-300min。

[0109] 在一些实施方式中，在第一或第二封端剂的添加步骤之后，以无机钝化剂相对于湿滤饼按重量计为0.1-50％，诸如以无机钝化剂相对于湿滤饼按重量计为0.1-5％、5-10％、10-15％、15-20％、20-25％、25％-30％、30％-35％、35％-40％、40％-45％或45％-50％将无机钝化剂添加到反应混合物中。将悬浮液在50-130℃，诸如50-60、60-70、70-80、80-90、90-100、100-110、110-120或120-130℃下继续加热15-300min，诸如15-30min、30-60min、60-90min、90-120min、120-150min、150-180min、180-210min、210-240min、240-270min或270-300min。

[0110] 然后将反应混合物冷却至室温以提供至少部分封端的核-壳结构的纳米晶体。通过在溶剂或溶剂组合物中重复沉淀以去除过量的封端剂和其它副产物来对封端的核-壳结构的纳米晶体进行纯化。通过以0.1:1-3:1的溶剂与反应混合物重量比，诸如0.1:1-1:1、1:1-1.25:1、1.25:1-1.5:1、1.5:1-1.75:1、1.75:1-2:1、2:1-2.25:1、2.25:1-2.5:1、2.5:1-2.75:1或2.75:1-3:1的溶剂与混合物重量比添加称为反溶剂的溶剂或溶剂组合物，从反应混合物中沉淀封端的核-壳结构的纳米晶体。反溶剂是与纳米晶体不相容并导致纳米晶体从溶液中沉淀出来的溶剂或溶剂组合物。将该沉淀物以100-9000rpm，诸如100-500、500-1000、100-1500、1500-2000、2000-2500、2500-3000rpm、3000-3500、3500-4000、4000-4500、4500-5000、5000-5500、5500-6000、6000-6500、6500-7000、7000-7500、7500-8000、8000-8500、8500-9000rpm离心0-60min，诸如0-5、5-10、10-15、15-20、30-25、25-30、30-35、35-40、40-45、45-50、50-55、55-60min。将所得上清液倾析并丢弃。然后将从离心步骤收集的固体分散在与封端的纳米晶体相容的溶剂中。然后用反溶剂以0.1:1-3:1的反溶剂与溶剂重

量比,诸如0.1:1-1:1、1:1-1.25:1、1.25:1-1.5:1、1.5:1-1.75:1、1.75:1-2:1、2:1-2.25:1、2.25:1-2.5:1、2.5:1-2.75:1或2.75:1-3:1的反溶剂与溶剂的重量比将分散的固体进行沉淀。通过以100-9000rpm,诸如100-500、500-1000、100-1500、1500-2000、2000-2500、2500-3000rpm、3000-3500、3500-4000、4000-4500、4500-5000、5000-5500、5500-6000、6000-6500、6500-7000、7000-7500、7500-8000、8000-8500或8500-9000rpm离心0-60min,诸如0-5、5-10、10-15、15-20、30-25、25-30、30-35、35-40、40-45、45-50、50-55、55-60min来收集该沉淀物。将所得上清液倾析并丢弃。如有必要,重复该过程。然后将固体置于真空烘箱中以干燥过夜。

[0111] 以1:1的固体与溶剂(诸如PGMEA、PGME、ETA或乙醇)比例将干燥的固体再分散,以产生50重量%负载的分散体。将所得分散体通过0.45微米绝对或标称过滤器过滤,然后通过0.2微米绝对或标称过滤器过滤。

[0112] 对核-壳结构的TiO_2或ZrO_2进行无机处理,然后进行封端

[0113] 在本公开中,诸如无机处理、无机钝化、碱金属化合物处理和无机盐的术语可互换使用,并且是指在用包括聚磷酸钠、硝酸锂、次氯酸钠、次磷酸钠、亚磷酸钠、氯化锂、硝酸钠、氯化钠、磷酸铝钠、次磷酸铝、六偏磷酸钠、次磷酸钙、或其任何水合物或其任意组合的化合物中至少一种化合物进行封端之前或之后处理核金属氧化物或核壳金属氧化物纳米晶体的工艺。

[0114] 在一个示例性方法中,在封端之前用无机钝化剂处理经纯化的核-壳结构的TiO_2或ZrO_2纳米晶体。在圆底烧瓶中将作为湿滤饼获得的经纯化的核-壳结构的纳米晶体分散在选择用于无机处理的溶剂中。以湿滤饼相对于溶剂按重量计为5-80%,诸如以湿滤饼相对于溶剂按重量计为5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、60%、70%或80%将湿滤饼分散在溶剂中,以得到白色浆料。以无机钝化剂相对于湿滤饼按重量计为0.1-100%,诸如以无机钝化剂相对于湿滤饼按重量计为0.1-5%、5-10%、10-15%、15-20%、20-25%、25%-30%、30%-35%、35%-40%、40%-45%、45%-50%、50%-55%、55%-60%、60%-70%、70%-80%、80%-90%或90%-100%将至少一种无机钝化剂添加到浆料中。将浆料在25-60℃,诸如25℃、或30℃、或35℃、或40℃、或45℃、或50℃、或55℃或60℃下混合0.1-12h,诸如0.1-1h、1-2h、2-3h、3-4h、4-5h、5-6h、6-7h、7-8h、8-9h、9-10h、10-11h或11-12h。通过离心从浆料中收集经处理的纳米晶体。将浆料以100-9000rpm,诸如100-500、500-1000、100-1500、1500-2000、2000-2500、2500-3000rpm、3000-3500、3500-4000、4000-4500、4500-5000、5000-5500、5500-6000、6000-6500、6500-7000、7000-7500、7500-8000、8000-8500或8500-9000rpm离心0-60min,诸如0-5、5-10、10-15、15-20、30-25、25-30、30-35、35-40、40-45、45-50、50-55或55-60min。将所得上清液倾析并丢弃。将通过离心步骤收集的固体悬浮在溶剂或溶剂组合物中并再次离心。将此过程重复两次。在圆底烧瓶中将所得固体悬浮在选择用于封端的溶剂中。以湿滤饼相对于溶剂按重量计为5-80重量%,例如以湿滤饼相对于溶剂按重量计为5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、60%、70%或80重量%将湿滤饼分散在封端溶剂中。以封端剂相对于湿滤饼按重量计为0.1-100%,诸如以封端剂相对于湿滤饼按重量计为0.1-5%、5-10%、10-15%、15-20%、20-25%、25%-30%、30%-35%、35%-40%、40%-45%、45%-50%、50%-55%、55%-60%、60%-70%、70%-80%、80%-90%或90%-100%的将第一封端剂添加到纳米晶体悬

浮液中。将悬浮液在25-60℃,诸如25℃、或30℃、或35℃、或40℃、或45℃、或50℃、或55℃、或60℃下混合5min至3h,诸如5min、10min、15min、20min、25min或30min、45min、1h、2h,或3h。以湿滤饼相对于溶剂按重量计为5-30%,诸如以湿滤饼相对于溶剂按重量计为5%、10%、15%、20%、25%或30%将碱添加到悬浮液中。将悬浮液在50-300℃,诸如50-60、60-70、70-80、80-90、90-100、100-110、110-120、120-130℃下加热15-30min、30-60min、60-90min、90-120min、120-150min、150-180min、180-210min、210-240min、240-270min或270-300min。

[0115] 在一些实施方式中,以封端剂相对于湿滤饼按重量计为0.1-100%,诸如以封端剂相对于湿滤饼按重量计为0.1-5%、5-10%、10-15%、15-20%、20-25%、25%-30%、30%-35%、35%-40%、40%-45%、45%-50%、50%-55%、55%-60%、60%-70%、70%-80%、80%-90%或90%-100%将第二封端剂添加到反应混合物中。将悬浮液在50-130℃,诸如50-60、60-70、70-80、80-90、90-100、100-110、110-120、120-130℃下继续加热15-300min,诸如15-30min、30-60min、60-90min、90-120min、120-150min、150-180min、180-210min、210-240min、240-270min或270-300min。

[0116] 在一些实施方式中,在第一或第二封端剂的添加步骤之后,以无机钝化剂相对于湿滤饼按重量计为0.1-50%,诸如以无机钝化剂相对于湿滤饼按重量计为0.1-5%、5-10%、10-15%、15-20%、20-25%、25%-30%、30%-35%、35%-40%、40%-45%或45%-50%将无机钝化剂添加到反应混合物中。将悬浮液在50-130℃,诸如50-60、60-70、70-80、80-90、90-100、100-110、110-120或120-130℃下继续加热15-300min,诸如15-30min、30-60min、60-90min、90-120min、120-150min、150-180min、180-210min、210-240min、240-270min或270-300min。

[0117] 然后将反应混合物冷却至室温以提供至少部分封端的经无机处理的核-壳结构的纳米晶体。通过在溶剂或溶剂组合物中重复沉淀以去除过量的封端剂和其它副产物来对封端的经无机处理的核-壳结构的纳米晶体进行纯化。通过以0.1:1-3:1的溶剂与反应混合物重量比,诸如0.1:1-1:1、1:1-1.25:1、1.25:1-1.5:1、1.5:1-1.75:1、1.75:1-2:1、2:1-2.25:1、2.25:1-2.5:1、2.5:1-2.75:1或2.75:1-3:1的溶剂与混合物重量比添加称为反溶剂的溶剂或溶剂组合物,从反应混合物中沉淀封端的经无机处理的核-壳结构的纳米晶体。反溶剂是与纳米晶体不相容并导致纳米晶体从溶液中沉淀出来的溶剂或溶剂组合物。将该沉淀物以100-9000rpm,诸如100-500、500-1000、100-1500、1500-2000、2000-2500、2500-3000rpm、3000-3500、3500-4000、4000-4500、4500-5000、5000-5500、5500-6000、6000-6500、6500-7000、7000-7500、7500-8000、8000-8500、8500-9000rpm离心0-60min,诸如0-5、5-10、10-15、15-20、30-25、25-30、30-35、35-40、40-45、45-50、50-55、55-60min。将所得上清液倾析并丢弃。然后将从离心步骤收集的固体分散在与封端的纳米晶体相容的溶剂中。然后用反溶剂以0.1:1-3:1的反溶剂与溶剂重量比,诸如0.1:1-1:1、1:1-1.25:1、1.25:1-1.5:1、1.5:1-1.75:1、1.75:1-2:1、2:1-2.25:1、2.25:1-2.5:1、2.5:1-2.75:1或2.75:1-3:1的反溶剂与溶剂的重量比将分散的固体进行沉淀。通过以100-9000rpm,诸如100-500、500-1000、100-1500、1500-2000、2000-2500、2500-3000rpm、3000-3500、3500-4000、4000-4500、4500-5000、5000-5500、5500-6000、6000-6500、6500-7000、7000-7500、7500-8000、8000-8500或8500-9000rpm离心0-60min,诸如0-5、5-10、10-15、15-20、30-25、25-30、30-

35、35-40、40-45、45-50、50-55、55-60min来收集该沉淀物。将所得上清液倾析并丢弃。如有必要,重复该过程。然后将固体置于真空烘箱中以干燥过夜。

[0118] 以1:1的固体与溶剂(诸如PGMEA、PGME、ETA或乙醇)比例将干燥的固体再分散,以产生50重量%负载的分散体。将所得分散体通过0.45微米绝对或标称过滤器过滤,然后通过0.2微米绝对或标称过滤器过滤。

[0119] 对无壳结构的纳米晶体进行无机处理,然后进行核-壳工艺

[0120] 在一个示例性方法中,在用金属氧化物涂覆之前,用无机钝化剂处理经纯化的TiO_2或ZrO_2纳米晶体(没有其它金属氧化物壳)。在圆底烧瓶中将作为湿滤饼获得的经纯化的纳米晶体分散在选择用于无机处理的溶剂中。以湿滤饼相对于溶剂按重量计为5-80%,诸如以湿滤饼相对于溶剂按重量计为5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、60%、70%或80%将湿滤饼分散在溶剂中,以得到白色浆料。以无机钝化剂相对于湿滤饼按重量计为0.1-100%,诸如以无机钝化剂相对于湿滤饼按重量计为0.1-5%、5-10%、10-15%、15-20%、20-25%、25%-30%、30%-35%、35%-40%、40%-45%、45%-50%、50%-55%、55%-60%、60%-70%、70%-80%、80%-90%或90%-100%将至少一种无机钝化剂添加到浆料中。将浆料在25-60℃,诸如25℃、或30℃、或35℃、或40℃、或45℃、或50℃、或55℃或60℃下混合0.1-12h,诸如0.1-1h、1-2h、2-3h、3-4h、4-5h、5-6h、6-7h、7-8h、8-9h、9-10h、10-11h或11-12h。通过离心从浆料中收集经处理的纳米晶体。将浆料以100-9000rpm,诸如100-500、500-1000、100-1500、1500-2000、2000-2500、2500-3000rpm、3000-3500、3500-4000、4000-4500、4500-5000、5000-5500、5500-6000、6000-6500、6500-7000、7000-7500、7500-8000、8000-8500或8500-9000rpm离心0-60min,诸如0-5、5-10、10-15、15-20、30-25、25-30、30-35、35-40、40-45、45-50、50-55或55-60min。将所得上清液倾析并丢弃。将通过离心步骤收集的固体悬浮在溶剂或溶剂组合物中并再次离心。将此过程重复两次。将所得固体或湿滤饼悬浮在选择用于氧化物壳形成工艺的溶剂中。

[0121] 对于涂覆工艺,以湿滤饼相对于溶剂按重量计为5-50%,诸如以湿滤饼相对于溶剂按重量计为5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%或50%将湿滤饼分散到溶剂中。以前体相对于湿滤饼按重量计为0.1-500%,诸如以前体相对于湿滤饼按重量计为0.1-5%、5-10%、10-15%、15-20%、20-25%、25%-30%、30%-35%、35%-40%、40%-45%、45%-50%、50%-55%、55%-60%、60%-70%、70%-80%、80%-90%、90%-100%、100%-110%、110%-120%、120%-130%、130%-140%、140%-150%,150%-200%、200%-300%或300%-500%将所述至少一种壳金属氧化物前体添加到纳米晶体悬浮液中。然后将该混合物加热至50-130℃,诸如50-60、60-70、70-80、80-90、90-100、100-110、110-120、120-130℃,持续1-400h,诸如1-10、10-20、20-30、30-40、40-50、50-60、60-70、70-80、80-90、90-100、100-120、120-150、150-200、200-250、250-300、300-350,或340-400h。完成后将反应混合物冷却至室温。

[0122] 通过使用溶剂或溶剂混合物从反应混合物中沉淀纳米晶体以形成乳状悬浮液来对具有至少一个氧化物壳的经无机处理的纳米晶体进行纯化。以100-9000rpm,诸如100-500、500-1000、100-1500、1500-2000、2000-2500、2500-3000rpm、3000-3500、3500-4000、4000-4500、4500-5000、5000-5500、5500-6000、6000-6500、6500-7000、7000-7500、7500-8000、8000-8500或8500-9000rpm将从沉淀获得的乳状悬浮液离心0-60min,诸如0-5、5-10、

10-15、15-20、30-25、25-30、30-35、35-40、40-45、45-50、50-55或55-60min。然后倾析上清液，并在离心瓶的底部形成具有氧化物壳的经纯化的经无机处理的纳米晶体的湿滤饼。将溶剂添加到湿滤饼中，并将离心步骤重复1-10次，诸如1-2、2-3、3-4、4-5、5-6、6-7、7-8、8-9或9-10次，以产生经纯化的经无机处理的核壳结构的纳米晶体。

[0123] 任选地，存在碱或酸以促进存在的过量的酸或碱的中和。

[0124] 在一些实施方式中，按照在“核壳结构合成的TiO_2或ZrO_2的封端”中所述的工艺，用封端剂对来自该工艺的纳米晶体进行至少部分地封端。

[0125] 经无机处理的纳米晶体的封端(非核壳)

[0126] 在一个示例性方法中，在用金属氧化物涂覆之前，用无机钝化剂处理经纯化的TiO_2或ZrO_2纳米晶体(没有金属氧化物壳)。在圆底烧瓶中将作为湿滤饼获得的经纯化的纳米晶体分散在选择用于无机处理的溶剂中。以湿滤饼相对于溶剂按重量计为5-80％，诸如以湿滤饼相对于溶剂按重量计为5％、10％、15％、20％、25％、30％、35％、40％、45％、50％、60％、70％或80％将湿滤饼分散在溶剂中，以得到白色浆料。以无机钝化剂相对于湿滤饼按重量计为0.1-100％，诸如以无机钝化剂相对于湿滤饼按重量计为0.1-5％、5-10％、10-15％、15-20％、20-25％、25％-30％、30％-35％、35％-40％、40％-45％、45％-50％、50％-55％、55％-60％、60％-70％、70％-80％、80％-90％或90％-100％将至少一种无机钝化剂添加到浆料中。将浆料在25-35℃，诸如25℃或30℃或35℃下混合0.1-12h，诸如0.1-1h、1-2h、2-3h、3-4h、4-5h、5-6h、6-7h、7-8h、8-9h、9-10h、10-11h或11-12h。通过离心从浆料中收集经处理的纳米晶体。将浆料以100-9000rpm，诸如100-500、500-1000、100-1500、1500-2000、2000-2500、2500-3000rpm、3000-3500、3500-4000、4000-4500、4500-5000、5000-5500、5500-6000、6000-6500、6500-7000、7000-7500、7500-8000、8000-8500或8500-9000rpm离心0-60min，诸如0-5、5-10、10-15、15-20、30-25、25-30、30-35、35-40、40-45、45-50、50-55或55-60min。将所得上清液倾析并丢弃。将通过离心步骤收集的固体悬浮在溶剂或溶剂组合物中并再次离心。将此过程重复两次。在圆底烧瓶中将所得固体或湿滤饼悬浮于选择用于封端的溶剂中。按照在“核壳结构的TiO_2或ZrO_2的封端”中所述的工艺，用封端剂对来自该工艺的纳米晶体进行至少部分地封端。

[0127] 核-壳结构的TiO_2和ZrO_2纳米晶体

[0128] 通过X射线粉末衍射分析本公开中描述的纳米晶体的结晶度。包括金属氧化物壳的氧化钛和氧化锆纳米晶体的XRD图谱分别与原始锐钛矿相和四方相匹配，表明壳层工艺和封端工艺尚未改变原始相。

[0129] 本公开的包括金属氧化物壳和/或用无机钝化剂处理过的至少部分封端的二氧化钛纳米晶体具有通过TEM测量的小于30nm的平均颗粒尺寸。优选地，如通过TEM测量的，颗粒尺寸为1-4nm、或4-6nm、或6-8nm、或8-10nm、或10-12nm、或12-14nm、或14-16nm、或16-18nm、或18-20nm、或20-25nm、或25-30nm。

[0130] 本公开的包括金属氧化物壳和/或用无机钝化剂处理过的至少部分封端的氧化锆纳米晶体具有通过TEM测量的小于30nm的平均颗粒尺寸。优选地，如通过TEM测量的，颗粒尺寸为1-4nm、或4-6nm、或6-8nm、或8-10nm、或10-12nm、或12-14nm、或14-16nm、或16-18nm、或18-20nm、或20-25nm、或25-30nm。

[0131] 本公开的包括金属氧化物壳和/或用无机钝化剂处理过的至少部分封端的二氧化

钛纳米晶体,其中通过TEM测量的,金属氧化物壳的厚度小于5nm。优选地,壳的厚度为0.05-0.1nm、0.1-0.2nm、0.2-0.3nm、0.3-0.4nm、0.4-0.5nm、0.5-0.6nm、0.6-0.7nm、0.7-0.8nm、0.8-0.9nm、0.9-1.0nm、1.0-1.2nm、1.2-1.4nm、1.4-1.6nm、1.6-1.8nm、1.8-2.0nm、2.0-2.2nm、2.2-2.4nm、2.4-2.6nm、2.6-2.8nm、2.8-3.0nm、3.0-3.2nm、3.2-3.4nm、3.4-3.6nm、3.6-3.8nm、3.8-4.0nm、4.0-4.2nm、4.2-4.4nm、4.4nm-4.6nm、4.6-4.8nm、4.8-5.0nm。

[0132] 本公开的包括金属氧化物壳和/或用无机钝化剂处理过的至少部分封端的氧化锆纳米晶体,其中通过TEM测量的,金属氧化物壳的厚度小于5nm。优选地,壳的厚度为0.05-0.1nm、0.1-0.2nm、0.2-0.3nm、0.3-0.4nm、0.4-0.5nm、0.5-0.6nm、0.6-0.7nm、0.7-0.8nm、0.8-0.9nm、0.9-1.0nm、1.0-1.2nm、1.2-1.4nm、1.4-1.6nm、1.6-1.8nm、1.8-2.0nm、2.0-2.2nm、2.2-2.4nm、2.4-2.6nm、2.6-2.8nm、2.8-3.0nm、3.0-3.2nm、3.2-3.4nm、3.4-3.6nm、3.6-3.8nm、3.8-4.0nm、4.0-4.2nm、4.2-4.4nm、4.4nm-4.6nm、4.6-4.8nm、4.8-5.0nm。

[0133] 在一些实施方式中,本公开的包括金属氧化物壳和/或用无机钝化剂处理过的至少部分封端的氧化钛或氧化锆纳米晶体的特征可以在于,核金属氧化物具有窄的颗粒尺寸分布,其特征为:1)D90:D10的比率小于5,优选地,小于3,或小于2,诸如为约1.1至约2、约1.5至约2、约1.2至约1.8、约1.2至约3、或约1.5至约3;2)D90:D50的比率小于3,优选地,小于2,或小于1.5,诸如为约1.1至约2、约1.5至约2、约1.2至约1.5;和/或3)D50:D10的比率小于3,优选地,小于2,或小于1.5,诸如为约1.1至约2、约1.5至约2、约1.2至约1.5

[0134] 在一些实施方式中,本公开的包括金属氧化物壳和/或用无机钝化剂处理过的至少部分封端的氧化钛或氧化锆纳米晶体的特征可以在于,核-壳金属氧化物具有窄的颗粒尺寸分布,其特征为:1)D90:D10的比率小于5,优选地,小于3,或小于2,诸如为约1.1至约2、约1.5至约2、约1.2至约1.8、约1.2至约3、或约1.5至约3;2)D90:D50的比率小于3,优选地,小于2,或小于1.5,诸如为约1.1至约2、约1.5至约2、约1.2至约1.5;和/或3)D50:D10的比率小于3,优选地,小于2,或小于1.5,诸如为约1.1至约2、约1.5至约2、约1.2至约1.5。

[0135] 在一些实施方式中,本公开的至少部分封端的核壳纳米晶体和/或用无机钝化剂处理过的纳米晶体的特征可以在于,通过SEM EDX测量的,壳金属氧化物与核金属氧化物的原子比小于0.1、小于0.2、小于0.3、小于0.4、小于0.5、小于0.6、小于0.7、小于0.8、小于0.9、小于1、小于2、小于3。

[0136] 在一些实施方式中,本公开的包含ZrO_2壳和/或用无机钝化剂处理过的至少部分封端的二氧化钛纳米晶体的特征可以在于,通过SEM EDX测量的,具有ZrO_2材料壳的核TiO_2纳米晶体的Zr/Ti的原子比小于0.1、小于0.2、小于0.3、小于0.4、小于0.5、小于0.6、小于0.7、小于0.8、小于0.9、小于1、小于2、小于3。

[0137] 在一些实施方式中,本公开的包括金属氧化物壳和/或用无机钝化剂处理过的至少部分封端的二氧化钛纳米晶体的特征可以在于,金属氧化物壳包含ZrO_2并完全或部分地包封TiO_2核。

[0138] 在一些实施方式中,本公开的包括金属氧化物壳和/或用无机钝化剂处理过的至少部分封端的二氧化锆纳米晶体的特征可以在于,金属氧化物壳包含ZrO_2并完全或部分地包封ZrO_2核。

[0139] 在一些实施方式中,本公开的包括金属氧化物壳和/或用无机钝化剂处理过的至少部分封端的二氧化钛纳米晶体的特征可以在于,壳金属氧化物包含ZrO_2并包封1个或多

个核TiO_2纳米晶体以形成单个颗粒。

[0140] 在一些实施方式中,本公开的包括金属氧化物壳和/或用无机钝化剂处理过的至少部分封端的二氧化锆纳米晶体的特征可以在于,壳金属氧化物包含ZrO_2并包封1个或多个核ZrO_2纳米晶体以形成单个颗粒。

[0141] 在一些实施方式中,本公开的包括金属氧化物壳和/或用无机钝化剂处理过的至少部分封端的二氧化钛纳米晶体的特征可以在于,金属氧化物壳包含可以是结晶的或无定形的的ZrO_2材料。

[0142] 在一些实施方式中,本公开的包括金属氧化物壳和/或用无机钝化剂处理过的至少部分封端的二氧化锆纳米晶体的特征可以在于,金属氧化物壳包含可以是结晶的或无定形的ZrO_2材料。

[0143] 在一些实施方式中,本公开的纳米晶体具有核-壳结构,包括核和外壳,其中核是TiO_2纳米晶体,并且被包含金属氧化物的外壳至少部分地包封和/或用无机钝化剂处理,另外表现出UV稳定性。当暴露于320nm或高于320nm、或340nm或高于340nm、或365nm或高于365nm、或390nm或高于390nm、或405nm或高于405nm、或450nm或高于450nm、或500nm或高于500nm的UV照射1-2min、2-5min、5-10min、或10-30min、或30-60min、或1-2h、2-8h、8-48h、48-72h、72-100h、100-200h、200-300h、300-400h、400-500h、500-600h、600-700h、700-800h、800-900h、900-1000h或>1000h时,与不具有氧化物壳的纳米晶体相比,包括金属氧化物壳的TiO_2纳米晶体的光学性质和折射率变化较小。当在UV暴露之前和之后使用雾度仪测量包含核壳纳米晶体的膜的b*时,这些纳米晶体显示出b*的变化小于5%、小于10%、小于15%、小于20%、小于30%、小于40%或小于50%。对于小于1微米厚度、或1-2微米厚度、或2-4微米厚度、或4-6微米厚度、或6-8微米厚度、或8-10微米厚度、或10-20微米厚度、或20-30微米厚度的膜,在UV暴露之前和之后通过棱镜耦合仪或椭圆偏振仪测量的,这些纳米晶体显示出在520nm处的折射率的变化小于0.001、或小于0.002、或小于0.004、或小于0.006、或小于0.008、或小于0.01、或小于0.012、或小于0.015、或小于0.018、或小于0.02、或小于0.022、或小于0.025、或小于0.028、或小于0.03、或小于0.035、或小于0.04、或小于0.045、或小于0.05、或小于0.055、或小于0.06、或小于0.065、或少于0.07、或小于0.075、或小于0.08、或小于0.085、或小于0.09、或小于0.095、或小于0.1。对于包含这些纳米晶体的小于1微米厚度、或1-2微米厚度、或2-4微米厚度、或4-6微米厚度、或6-8微米厚度、或8-10微米厚度、或10-20微米厚度、或20-30微米厚度的膜,在UV暴露之前和之后通过雾度仪测量的,这些纳米晶体还显示出膜厚度的百分比变化小于0.1、或小于0.2、或小于0.3、或小于0.4、或小于0.5、或小于0.6、或小于0.7、或小于0.8、或小于0.9、或小于1.0、或小于1.5、或小于2.0、或小于2.5、或小于3.0、或小于3.5、或小于4.0、或小于4.5、或小于5、或小于10、或小于15、或小于20、或小于25、或小于50,且%雾度变化小于0.001、或小于0.002、或小于0.004、或小于0.006、或小于0.008、或小于0.01、或小于0.012、或小于0.015、或小于0.018、或小于0.02、或小于0.022、或小于0.025、或小于0.028、或小于0.03、或小于0.035、或小于0.04、或小于0.045、或小于0.05、或小于0.055、或小于0.06、或小于0.065、或少于0.07、或小于0.075、或小于0.08、或小于0.085、或小于0.09、或小于0.095、或小于0.1。

[0144] 在一些实施方式中,本公开的包括金属氧化物壳和/或用无机钝化剂处理过的包含TiO_2纳米晶体的核-壳纳米晶体还表现出热稳定性。当在空气、氮气或真空下暴露于低于

120℃、或120℃-175℃、或175℃-200℃、或200℃-250℃、或250℃-300℃、或高于300℃的温度下持续5min以上、或10min以上、或30min以上、或60min以上或120min以上时，与不具有氧化物壳或无机处理的纳米晶体相比，核壳纳米晶体经历较少的变色。在0-6的变色等级中，其中“0”表示没有变色，“6”表示变色最多(诸如棕色)，与显示出“6”的变色的无外壳/无机处理的纳米晶体相比，所述纳米晶体显示出0-1、1-2、2-3的变色。

[0145] TiO_2纳米晶体分散体

[0146] 本公开提供了一种组合物，其包含封端的氧化钛或氧化锆纳米晶体和包括金属氧化物壳的封端的核壳TiO_2和ZrO_2纳米晶体和封端的二氧化钛或氧化锆的纳米晶体和用无机钝化试剂处理的核壳纳米晶体中的任一种在溶剂中的的分散体或至少一种单体。封端的纳米晶体在溶剂中以小于总分散体的10重量％、或10重量％-20重量％、或20重量％-30重量％、或30重量％-40重量％、或40重量％-50重量％、或50重量％-60重量％、或60重量％-70重量％、或70重量％-80重量％、或80重量％-90重量％、或90重量％-95重量％的量存在。溶剂包括醇，诸如苯甲醇、苯酚、油醇、丁醇、丙醇、异丙醇、乙醇、丁氧基乙醇、丁氧基丙醇、甲醇、2-(异戊氧基)乙醇、2-丙氧基-丙醇(PnP)、2-(已氧基)乙醇；醚和环醚，诸如：四氢呋喃、二甲醚、乙醚、二丁醚、丙二醇单甲醚(PGME)、二乙二醇丁醚、二丙二醇甲醚(DPGME)、二乙二醇单甲醚和二乙二醇单乙醚；二醇，诸如：二乙二醇、二丙二醇；酮和环酮，诸如：丙酮；酯，诸如：丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)、乳酸乙酯(EL)、乙酸甲酯、乙酸乙酯(ETA)、乙酸丁酯、乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、丁氧基乙基乙酸酯、乙酸乙酯，2-(2-丁氧基乙氧基)乙基乙酸酯；芳族化合物，诸如：苯、甲苯；和水及其任意组合或混合物。

[0147] 表征分散体中纳米晶体的尺寸和尺寸分布的一种常见技术是动态光散射(DLS)。DLS通常测量分散在对测量波长透明的液体中的纳米晶体。在该技术中，将具有适当浓度的液体样品保持在塑料、玻璃或熔融二氧化硅样品池中，激光束从液体样品散射开，并且测量作为纳米晶体的布朗运动的结果的散射激光的时间依赖性，并且可以计算纳米晶体的尺寸和尺寸分布。结果通常是以等效直径作为x轴、y轴可以表示散射强度的纳米晶体的尺寸分布，散射纳米晶体的体积或散射纳米晶体的数量。测量的尺寸通常包括纳米晶体的尺寸、封端剂和/或溶剂基团和/或前体基团随同溶剂的薄层(溶剂壳)的尺寸，因此实际的纳米晶体尺寸通常小于通过DLS测量的尺寸。在本公开中，除注明为“通过DLS测量”外，所有提及的纳米晶体尺寸和尺寸分布均指通过TEM测量的纳米晶体尺寸，而不是纳米晶体尺寸加封端剂和/或溶剂基团和/或前体基团或纳米晶体加封端剂和/或溶剂基团和/或前体基团加溶剂壳。D9999被定义为测量的分散体中99.99％颗粒的颗粒尺寸小于按体积测量的报告值(以纳米计)。有多种DLS光谱仪可用，每个供应商通常开发自己的专有方法和算法，结果可能不可互换，本公开中具体用于获取数据的模型是Malvern Zetasizer Nano SDLS。

[0148] 按纳米晶体分散体的强度或体积计的颗粒尺寸和尺寸分布的典型DLS测量值是当5重量％纳米晶体在溶剂中时被采集的。

[0149] 通过动态光散射测量的，当以5重量％分散在溶剂中时，本公开中所述的封端的氧化钛或氧化锆纳米晶体以及核壳结构的和/或经无机处理的TiO_2和ZrO_2纳米晶体中的任一种的按强度计测量的平均颗粒尺寸小于100nm。优选地，通过DLS测量的，颗粒尺寸为1-4nm、或4-6nm、或6-8nm、或8-10nm、或10-12nm、或12-14nm、或14-16nm、或16-18nm、或18-20nm、或

20-25nm、或25-30nm、或30-35nm、或35-40nm、或40-45nm、或45-50nm、或50-55nm、或55-60nm、或60-65nm、或65-70nm、或75-80nm、或80-85nm、或85-90nm、或90-95nm、或95-100nm。

[0150] 通过动态光散射测量的,当以5重量%分散在溶剂中时,本公开中所述的封端的氧化钛或氧化锆纳米晶体以及核壳结构的和/或经无机处理的TiO_2和ZrO_2纳米晶体中的任一种的按体积计测量的平均颗粒尺寸小于100nm。优选地,通过DLS测量的,颗粒尺寸为1-4nm、或4-6nm、或6-8nm、或8-10nm、或10-12nm、或12-14nm、或14-16nm、或16-18nm、或18-20nm、或20-25nm、25-30、或30-35nm、或35-40nm、或40-45nm、或45-50nm、或50-55nm、或55-60nm、或60-65nm、或65-70nm、或75-80nm、或80-85nm、或85-90nm、或90-95nm、或95-100nm。

[0151] 通过动态光散射测量的,当以5重量%分散在溶剂中时,本公开中描述的封端的氧化钛、氧化锆纳米晶体、核-壳纳米晶体、经无机处理的纳米晶体、核-壳结构的且经无机经处理的纳米晶体的按体积计测量的D9999<500nm。优选地,通过DLS测量的,D9999为<20、<30、<40、<50、<60、<70、＜<80、<90、<100、<110、<120、<130、<140、<150、<160、<170、<180、<190、<200、<220、<150、<240、<260、<280、<300、<400或<500nm。

[0152] 在一个实施方式中,本公开的包含核TiO_2或ZrO_2纳米晶体和包括ZrO_2的金属氧化物壳和/或用无机钝化剂处理的至少部分封端的核壳纳米晶体具有窄的颗粒尺寸分布,其特征为:D9999<20、<30、<40、<50、<60、<70、<80、<90、<100、<110、<120、<130、<140、<150、<160、<170、<180、<190、<200。

[0153] 表征纳米晶体分散体或纳米晶体制剂中的%固体、%无机物和%有机物的一种常见技术是热重分析(TGA)。本公开中的纳米晶体制剂是包含本公开中描述的任何封端的纳米晶体、单体、低聚物、聚合物和其它添加剂的任何分散体。任选地,该制剂将包含溶剂或溶剂的组合。在该技术中,将纳米晶体分散体或纳米晶体聚合物纳米复合材料保持在坩埚中,并从室温加热至约800℃,同时监测重量。有机溶剂、聚合物和封端剂将在高温下分解,通常在不同的温度下分解,只留下无机纳米晶体。可以获得原始样品中各种成分的相对重量百分比。TGA结果通常生成以温度为x轴、以相对重量百分比为y轴的图。有各种TGA仪器可用,它们都基于相似的原理,并且当操作适当时,结果是可互换的。在本公开中具体用于获取数据的模型是TA Instrument TGA Q500。

[0154] 使用TA Instrument Q500热重分析仪(TGA)分析本公开的分散体,以确定封端的纳米晶体分散体的有机含量、无机含量和固体含量。在200℃(M200℃)时相对于初始质量的质量百分比被视为分散体中存在的封端的纳米晶体,在700℃(M700℃)时相对于初始质量的质量百分比被视为封端的纳米晶体的无机部分,即无机固体含量。封端的纳米晶体的有机含量定义为在200℃和700℃时的质量百分比之间的差值除以在200℃时的质量百分比,即%有机物＝(M200℃-M700℃)/M200℃。

[0155] 使用TA InstrumentQ500热重分析仪(TGA)对本公开的制剂进行分析。在纳米晶体分散体在沸点<200℃的溶剂中时运行TGA,以确定封端的纳米晶体的有机含量。在200℃时相对于初始质量的质量百分比被视为封端的纳米晶体,700℃时相对初始质量的重量百分比被视为封端的纳米晶体的无机部分,即无机固体含量。封端的纳米晶体的有机物百分比(%Org)被定义为在200℃(M200℃)和700℃(M700℃)时的质量百分比之差除以在200℃时的质量百分比:

[0156] %Org＝(M200℃-M700℃)/M200℃x 100%

[0157] 对于纳米复合材料或制剂,固体百分比(%S)由在溶剂中测量的纳米复合材料的无机含量和封端的纳米晶体的有机含量计算:

[0158] %S=M700℃/(100%-%Org)x 100%

[0159] 通过TGA测量的,包含有封端的氧化钛、氧化锆纳米晶体、包括金属氧化物壳的核壳TiO_2和ZrO_2纳米晶体以及经无机处理的纳米晶体的本公开的分散体的固体含量通常为0-93%,诸如0-10%、或10-20%、或20-30%、或30-40%、或40-50%、或50-60%、或60-70%、或70-80%、或80-90%、或90-93%。

[0160] 通过TGA测量的,包含有封端的氧化钛、氧化锆纳米晶体、包括金属氧化物壳的核壳TiO_2和ZrO_2纳米晶体以及经无机处理的纳米晶体的本公开的分散体的无机固体含量通常为0-93%,诸如0-10%、或10-20%、或20-30%、或30-40%、或40-50%、或50-60%、或60-70%、或70-80%、或80-90%、或90-93%。

[0161] 通过TGA测量的,包含有封端的氧化钛、氧化锆纳米晶体、包括金属氧化物壳的核壳TiO_2和ZrO_2纳米晶体以及经无机处理的纳米晶体的本公开的分散体的有机含量通常为封端的纳米晶体的0-25%,诸如0-5%、或5-10%、或10-15%、或15-20%、或20-25%、或小于5%、或小于8%或小于10%、小于12%、或小于14%或小于16%、小于18%、或小于20%或小于20%、小于25%。

[0162] 通过TGA测量的,封端的氧化钛、氧化锆纳米晶体、包括金属氧化物壳的核壳TiO_2和ZrO_2纳米晶体以及经无机处理的纳米晶体的有机含量通常为封端的纳米晶体的0-25%,诸如0-5%、或5-10%、或10-15%、或15-20%、或20-25%、或小于5%、或小于8%或小于10%、小于12%、或小于14%或小于16%、小于18%、或小于20%或小于20%、小于25%。

[0163] 当将分散体储存在18-25℃的范围的温度下而不故意振荡或混合分散体时,分散在溶剂、单体、聚合物中或作为制剂的本公开的氧化钛或氧化锆纳米晶体以及核壳TiO_2和ZrO_2纳米晶体可稳定储存至少1周、2周、3周、4周、3个月、或至少5个月、或至少6个月、或至少7个月、或至少8个月、或至少9个月、或至少10个月、或至少11个月、或至少1年、或至少2年或至少3年。

[0164] 制剂组分和性质

[0165] 本公开提供了一种含溶剂和/或不含溶剂、可纳米压印、可喷墨且可旋涂、高透明度、高RI的制剂,其包含分散在单体、低聚物、聚合物或其混合物中的包括金属氧化物壳层和/或被用无机钝化剂处理的至少部分封端的二氧化钛或氧化锆纳米晶体。所述制剂任选地包含溶剂、固化剂、增粘剂、润湿剂、流平剂、分散剂、粘度调节剂、有机掺杂剂和抗氧化剂。这些制剂使生产具有高折射率和高光学透明度的纳米复合材料和薄膜涂层成为可能。

[0166] 本公开制剂的丙烯酸单体、低聚物和/或聚合物可以包括苯甲基(甲基)丙烯酸酯(BA和BMA)、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯(TMPTA和TMPTMA)、三羟甲基丙烷乙氧基化物三(甲基)丙烯酸酯(EOTMPTA和EOTMPTMA)、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯(HDDA和HDDMA)、二(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯(DEGDA和DEGDMA)、乙二醇二丙烯酸酯、1,3-二甘油酸酯二丙烯酸酯、三(丙二醇)二丙烯酸酯、1,6-己二醇乙氧基化物二丙烯酸酯、乙二醇苯基醚(甲基)丙烯酸酯(PEA和PEMA)、2-羟基-3-苯氧基丙基丙烯酸酯(HPPA)、2-羟基-3-苯氧基丙基甲基丙烯酸酯(HPPMA)、2-苯氧基苯甲基丙烯酸酯(PBA)、甲基丙烯酸联苯酯(BPMA)、丙烯酸异冰片酯(IBA)、2-苯基苯酚甲基丙烯酸酯(PPMA)、丙烯酸异丁酯(IBA)、2-苯乙基丙烯酸酯(2-

PEA)、2-(苯硫基)乙基丙烯酸酯(PTEA)、三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯(THEICTA或M370)、双酚A甘油酸酯二甲基丙烯酸酯、丙烯酸的酯(OPPEOA)、在OPPEOA(HR6042)中的9,9-双[4-(2-丙烯酰氧基乙氧基)苯基]芴或双芴二丙烯酸酯、双酚A乙氧基化物二丙烯酸酯、双酚A丙氧基化物二丙烯酸酯、双酚F乙氧基化物(2EO/苯酚)二丙烯酸酯、双酚A甘油酸酯二丙烯酸酯、双酚A乙氧基化物二甲基丙烯酸酯、乙氧基(4)双酚A二丙烯酸酯(SR-601)、双酚A乙氧基化物二丙烯酸酯(SR-349)、三(2-丙烯酰氧基)乙基}异氰脲酸酯、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯、甲酚酚醛环氧丙烯酸酯(CN112C60)、三(乙二醇)二丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、聚(乙二醇)二丙烯酸酯、1,3-二甘油酸酯二丙烯酸酯及其组合。

[0167] 在一些优选的实施方式中,单体、低聚物和/或聚合物可以选自丙烯酸2-苯基乙酯(2-PEA)、甲基丙烯酸联苯酯(BPMA)、丙烯酸2-苯氧基苯甲酯(PBA)、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯(TMPTA和TMPTMA)、三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯(THEICTA)、在OPPEOA(HR6042)中的9,9-双[4-(2-丙烯酰氧基乙氧基)苯基]芴或双芴二丙烯酸酯及其组合。

[0168] 本公开的制剂的乙烯基单体、低聚物和/或聚合物可以包括N-乙烯基吡咯烷酮(NVP)、苯基降冰片烯、苯乙烯(STY)、4-甲基苯乙烯、4-乙烯基苯甲醚、二乙烯基苯或其组合。

[0169] 封端的纳米晶体以小于单体、低聚物和聚合物总重量的10重量%、或10重量%-20重量%、或20重量%-30重量%、或30重量%-40重量%、或40重量%-50重量%、或50重量%-60重量%、或60重量%-70重量%、或70重量%-80重量%、或80重量%-90重量%、或90重量%-95重量%的量存在于单体中。

[0170] 本公开的制剂任选地包含有机掺杂剂以增大膜或涂层的折射率。有机掺杂剂(如果存在)包括菲(PhA)、9-氰基菲、三苯基甲烷、苯并喹啉、9-乙烯基咔唑及其组合。

[0171] 本公开的制剂的固化剂通常包括光聚合引发剂。倘若其不限制纳米复合材料的光学和物理性能,任何光聚合引发剂就可以使用,只要其能够产生活性物质,诸如具有光能(UV)的自由基。光聚合引发剂固化剂的示例包括:胺诸如Ebecryl®P115、或二苯甲酮及其衍生物诸如Eberryl®P39、二苯甲酮、SpeedCure BEM(Lambson USA Ltd,美国康涅狄格州卢瑟福(Rutherford,CT,USA))或有机膦诸如二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-氧化膦(TPO)、Irgacure®819或Irgacure®184(美国巴斯夫,美国新泽西州弗洛勒姆帕克(BASF USA,Florham Park,NJ,USA)))。该制剂包含单一的光聚合引发剂或其任意组合。尽管本文所述的制剂侧重于UV辐射在固化中的应用,但在适当的热引发剂,诸如2,2-偶氮双(2-甲基丙腈)(AIBN)的情况下,热固化是完全可能的。

[0172] 本领域技术人员已知,在某些情况下,多于一种固化剂的组合是有利的。

[0173] 本公开的制剂的固化剂的量通常为以小于单体、低聚物和/或聚合物的总重量的0.5%,或单体、低聚物和/或聚合物的总重量0.5%-1%,或单体、低聚物和/或聚合物的总重量的1%-2%,或单体、低聚物和/或聚合物总重量的2%-3%,或单体、低聚物和/或聚合物的总重量的3%-4%,或单体、低聚物和/或聚合物的总重量的4%-5%,或单体、低聚物和/或聚合物的总重量的5%-6%,或单体、低聚物和/或聚合物的总重量的6%-7%,或单体、低聚物和/或聚合物的总重量的7%-8%,或单体、低聚物和/或聚合物的总重量的8%-15%的量。

[0174] 增粘剂(如果存在)选自有机金属化合物,诸如有机官能硅烷,或选自官能化的单

体和低聚物。一些合适的有机官能硅烷增粘剂含有氨基或甲基丙烯酰氧基。示例性的硅烷增粘剂包括,但不限于,3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-[(甲基丙烯酰氧基)丙基]三甲氧基硅烷、脲基丙基三甲氧基硅烷和三甲氧基[3-(甲基氨基)丙基]硅烷、AP3000(Dow Chemical)。官能化的单体和低聚物增粘剂包括,但不限于,CN820、CN146(Sartomer Americas,Exton,PA,USA)、SR9051、SR9053(Sartomer Americas,Exton,PA,USA)和Ebecryl 171(Allnex USA Inc.,Wallingford,CT,USA)。

[0175] 本公开的制剂的增粘剂的存在量可以以小于单体、低聚物和/或聚合物的0.5重量%,或单体、低聚物和/或聚合物的0.5-1重量%,或单体、低聚物和/或聚合物的1-5重量%,或单体、低聚物和/或聚合物的5-10重量%,或单体、低聚物和/或聚合物的10-15重量%,或单体、低聚物和/或聚合物的15-30重量%的量。

[0176] 在一些实施方式中,存在可作为润湿剂、流平剂、消泡剂和分散剂的表面活性剂以降低制剂的表面张力,从而改善制剂的流动性能,从而产生更均匀的干燥的涂覆表面。表面活性剂是非离子的、阴离子的或其组合。合适的润湿剂的代表性示例包括但不限于硅氧烷表面活性剂,诸如BYK-331、BYK-333、BYK-377、BYK-378(BYK Chemie,GMBH);和氟表面活性剂,诸如Novec 4430、Novec 4432和Novec 4434(3M,St.Paul,MN,USA)和Capstone FS-3100(The Chemours Company,Wilmington,DE,USA)。

[0177] 流平剂(如果存在)的示例是聚丙烯酸酯化合物,诸如BYK-352、BYK-353、BYK-356和BYK-361N;芳烷基改性的聚甲基烷基硅氧烷,诸如BYK-322、BYK-323和BYK-350(BYK Chemie,GMBH),以及聚醚改性的丙烯酰基官能硅氧烷,诸如BYK-UV3530。分散剂的示例包括,但不限于,聚亚烷基二醇及其酯、聚氧化烯、多元醇酯氧化烯加成产物、醇氧化烯加成产物、磺酸酯、磺酸盐、羧酸酯、羧酸盐、烷基酰胺氧化烯加成产物、烷基胺等,并且可以单独使用或作为两种或多种的混合物使用。商用的分散剂的示例包括但不限于DISPERBYK-101、DISPERBYK-130、DISPERBYK-140、DISPERBYK-160、DISPERBYK-161、DISPERBYK-162、DISPERBYK-163、DISPERBYK-164、DISPERBYK-165、DISPERBYK-166、DISPERBYK-170、DISPERBYK-171、DISPERBYK-182、DISPERBYK-2000、DISPERBYK-2001(BYK Chemie,GMBH)、Solsperse 32000、Solsperse 36000、Solsperse 28000、Solsperse 20000、Solsperse 41000和Solsperse 45000(Lubrizol,Wickliffe,OH,USA)。

[0178] 在一些实施方式中,为了改善润湿性能,本公开的制剂的表面活性剂的量以小于总制剂的0.05重量%,或总制剂的0.05-0.1重量%,或总制剂的0.1-0.5重量%、或总制剂重量的0.5-1重量%、或总制剂重量的1-2%、或总制剂重量的2-5%的量。为了有助于分散的目的,本公开的制剂的表面活性剂的量取决于被分散的材料而变化。分散剂的量小于被分散材料的3重量%、或被分散材料3-5重量%、或被分散材料5-10重量%、或被分散材料的10-20重量%、或被分散材料的20-40重量%、或被分散材料的40-60重量%、或被分散材料的60-80重量%、或被分散材料的80-100重量%、或被分散材料的100-150重量%。

[0179] 本公开的制剂的抗氧化剂(如果存在)可以包括至少一种主要的抗氧化剂。该主要的抗氧化剂通常选自空间位阻酚,诸如Irganox 1010、Irganox 1076、SongNox®1076、SongNox®2450,或酚的亚磷酸盐,诸如SongNox®1680,或膦化合物,诸如Irgaphos 168(BASF USA,Florham Park,NJ,USA),或芳族仲胺或受阻胺,诸如Song Light®6220(Songwon Americas,Friendwood,TX,USA)。

[0180] 本公开的制剂任选地包含UV吸收剂,诸如TINUVIN 405(T405)、用于涂层的固体三嗪系UV吸收剂和Tinuvin 400。本公开的制剂的UV吸收剂的量通常小于总制剂的0.5重量%、或总制剂的0.5重量%-1重量%、或总制剂的1重量%-2重量%、或总制剂的2重量%-3重量%、或总制剂的3重量%-4重量%、或总制剂的4重量%-5重量%、或总制剂的5重量%-6重量%、或总制剂的6重量%-7重量%、或总制剂的7重量%-8重量%、或总制剂的8重量%-10重量%。

[0181] 本公开的制剂任选地含有至少一种次要的抗氧化剂。该次要的抗氧化剂优选地选自包含至少一个由连接到两个碳原子的硫原子形成的单元的化合物。次要的抗氧化剂的代表性示例是二(叔丁基)羟基苯基氨基双辛基硫代三嗪和Irganox PS800(BASF USA,Florham Park,NJ,USA)。

[0182] 目前公开的制剂的抗氧化剂的量通常小于总制剂的0.5重量%、或总制剂的0.5重量%-1重量%、或总制剂的1重量%-2重量%、或总制剂的2重量%-3重量%、或总制剂的3重量%-4重量%、或总制剂的4重量%-5重量%、或总制剂的5重量%-6重量%、或总制剂的6重量%-7重量%、或总制剂的7重量%-8重量%、或总制剂的8重量%-10重量%。

[0183] 本公开的制剂还包含增塑剂、增韧剂、增稠剂、稀释剂、分散剂或软化剂,或其它功能添加剂。

[0184] 任选地,本公开的制剂还包含溶剂。溶剂的选择完全取决于包括金属氧化物壳和/或用无机钝化剂处理的至少部分封端的二氧化钛或氧化锆,以及制剂的所选择的单体、低聚物和聚合物。从低沸点到高沸点范围的溶剂的示例包括醇、二醇、乙酸甲酯、乙酸乙酯、酯、酮、二醇醚、二醇酯,诸如丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇单甲醚(PGME)、乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇丁醚、二乙二醇单乙醚乙酸酯、二丙二醇甲醚乙酸酯、丁氧基乙醇、丁氧基丙醇、乙氧基乙基乙酸酯、丁氧基乙基乙酸酯、2-(异戊氧基)乙醇、2-(己氧基)乙醇、二乙二醇、二乙醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、三乙二醇、三乙二醇单甲醚、二丙二醇、二丙二醇单甲醚和二丙二醇单乙醚、乙酸乙酯、THF、丙酮及其任意组合。

[0185] 本公开的制剂的溶剂的量小于总制剂的0.5重量%、或总制剂的0.5重量%-1重量%、或总制剂的1重量%-2重量%、或总制剂的2重量%-3重量%、或总制剂的3重量%-4重量%、或总制剂的4重量%-5重量%、或总制剂的5重量%-6重量%、或总制剂的6重量%-7重量%、或总制剂的7重量%-8重量%、或总制剂的8重量%-10重量%、或总制剂的10重量%-20重量%、或总制剂的20重量%-30重量%、或总制剂的30重量%-40重量%、或总制剂的40重量%-50重量%、或总制剂的50重量%-60重量%、或总制剂的60重量%-70重量%、或总制剂的70重量%-80重量%、或总制剂的80重量%-90重量%、或总制剂的90重量%-95重量%。

[0186] 制剂性质

[0187] 通过TGA测量的,本公开的制剂的固体含量通常为0-93%,诸如0-10%、或10-20%、或20-30%、或30-40%、或40-50%、或50-60%、或60-70%、或70-80%、或80-90%、或90-93%。

[0188] 通过TGA测量的,本公开的制剂的无机含量通常为0-93%,诸如0-10%、或10-20%、或20-30%、或30-40%、或40-50%、或50-60%、或60-70%、或70-80%、或80-90%、或90-93%。

[0189] 本公开制剂的封端的纳米晶体占总制剂的小于10重量%、或总制剂的10重量%-20重量%、或总制剂的20重量%-30重量%、或总制剂的30重量%-40重量%、或总制剂的40重量%-50重量%、或总制剂的50重量%-60重量%、或总制剂的60重量%-70重量%、或总制剂的70重量%-80重量%、或总制剂的80重量%-90重量%、或总制剂的90重量%-93重量%。

[0190] 本公开的纳米复合材料的封端纳米晶体占总纳米复合材料的小于10重量%、或总纳米复合材料的10重量%-20重量%、或总纳米复合材料的20重量%-30重量%、或总纳米复合材料的30重量%-40重量%、或总纳米复合材料的40重量%-50重量%、或总纳米复合材料的50重量%-60重量%、或总纳米复合材料的60重量%-70重量%、或总纳米复合材料的70重量%-80重量%、或总纳米复合材料的80重量%-90重量%、或总纳米复合材料的90重量%-93重量%。

[0191] 表征纳米晶体制剂和/或纳米复合材料的光学透射率和吸收率的一种常见技术是UV-Vis分光光度计(UV-Vis)。UV-Vis技术测量样品在200nm-900nm波长范围内的相对于入射光的透射光。

[0192] 在给定波长下样品的透射率定义为：$T = \frac{I}{I_0}$，其中I是透射光强度，I_0是入射光强度，两者都处于相同波长下。在给定波长下的样品吸收率定义为：

[0193] $$A = \frac{I_0 - I}{I_0}$$

[0194] 在给定波长下样品的吸光度，即光密度(OD)，定义为：

[0195] $$OD = -\log_{10}\frac{I}{I_0}$$

[0196] 通常使用参考样品来去除来自样品中其它材料的影响。对于薄膜样品，通常涉及多次反射，可以应用建模和算法来获取实际透射率、吸收率和吸光度。

[0197] 为了测量纳米晶体制剂，通常将样品保持在具有10mm光路的塑料、玻璃或熔融二氧化样品池中。对照包含被保持在相同或相同类型的样品池中的分散体中使用的相同的溶剂、单体、聚合物的参考物测量样品，以去除来自比色皿和溶剂、单体、聚合物的影响。为了测量纳米晶体聚合物纳米复合材料，将纳米复合材料旋转浇注在玻璃或熔融二氧化硅晶片上以形成均匀的薄膜，可以对照包括相同晶片和/或被旋转浇注在具有相同厚度的晶片上的相同聚合物的参考物测量样品，以去除来自晶片和聚合物的影响。可以应用建模和算法来获取纳米复合材料的精确透射率、吸收率和吸光度。

[0198] 有多种UV-Vis分光光度仪可用，它们都基于相同的原理，并且当操作得当时，结果可以互换。在本公开中具体用于获取数据的模型是Perkin Elmer Lambda 850。

[0199] 当在具有1cm路径长度的样品池中测量时，包含有本公开中所述的包括金属氧化物壳的至少部分封端的氧化钛纳米晶体和/或经无机处理的纳米晶体中的任一种的本公开的制剂在450nm下的透光率在99%-95%、或95%-90%、或90%-85%、或85%-80%、或80%-75%、或75%-70%、70%-65%、或65%-60%、或60%-55%、或55%-50%、或50%-45%、或45%-40%、或40%-35%、或35%-30%、或30%-25%、或25%-20%、或20%-15%、或15%-10%、10%-5%、或5%-3%、或3%-2%、或2%-1%的范围内。

[0200] 当在具有1cm路径长度的样品池中测量时,包含有本公开中所述的包括金属氧化物壳的至少部分封端的氧化钛纳米晶体和/或经无机处理的纳米晶体中的任一种的本公开的制剂在500nm下的透光率在99%-95%、或95%-90%、或90%-85%、或85%-80%、或80%-75%、或75%-70%、70%-65%、或65%-60%、或60%-55%、或55%-50%、或50%-45%、或45%-40%、或40%-35%、或35%-30%、或30%-25%、或25%-20%、或20%-15%、或15%-10%、10%-5%、或5%-3%、或3%-2%、或2%-1%的范围内。

[0201] 当在具有1cm路径长度的样品池中测量时,包含有本公开中所述的包括金属氧化物壳的至少部分封端的氧化锆纳米晶体和/或经无机处理的纳米晶体中的任一种的本公开的制剂在450nm下的透光率在99%-95%、或95%-90%、或90%-85%、或85%-80%、或80%-75%、或75%-70%、70%-65%、或65%-60%、或60%-55%、或55%-50%、或50%-45%、或45%-40%、或40%-35%、或35%-30%、或30%-25%、或25%-20%、或20%-15%、或15%-10%、10%-5%、或5%-3%、或3%-2%、或2%-1%的范围内。

[0202] 当在具有1cm路径长度的样品池中测量时,包含有本公开中所述的包括金属氧化物壳的至少部分封端的氧化锆纳米晶体和/或经无机处理的纳米晶体中的任一种的本公开的制剂在500nm下的透光率在99%-95%、或95%-90%、或90%-85%、或85%-80%、或80%-75%、或75%-70%、70%-65%、或65%-60%、或60%-55%、或55%-50%、或50%-45%、或45%-40%、或40%-35%、或35%-30%、或30%-25%、或25%-20%、或20%-15%、或15%-10%、10%-5%、或5%-3%、或3%-2%、或2%-1%的范围内。

[0203] 本公开的制剂具有可调的粘度,和/或可由制剂的一种或多种组分控制的粘度。可以控制制剂的粘度的参数包括,但不限于,单体、低聚物和/或聚合物的平均长度和分子量;以及溶剂的存在和溶剂的浓度、增稠剂(即粘度改性组分)的存在和增稠剂的浓度、制剂中存在的组分的颗粒尺寸、温度及其组合。

[0204] 当用Brookfield RVDVII+锥板粘度计测量时,本文所述的制剂还可以具有在约1cp至约1000cp,诸如约1cP-2cP、约2cP-5cP、约5cP-10cP、约10cP-15cP、约15cP-20cP、约20cP-25cP、约25cP-30cP、约30cP-40cP、约40cp-50cP、约50cP-60cP、约60cP-75cP、约75cP-100cP、约100cP-200cP、约200cP-500cP、或约500cp-1000cp、或约1000cp-2000cp、约2000cp-3000cp、或约3000cp-4000cp、或约4000cp-5000cp、或约5000cp-6000cp、或约6000cp-7000cp、或约7000cp-8000cp、或约8000cp-9000cp、或约9000cp-10000cp、或>10000cp范围内的可调粘度。

[0205] 本公开的制剂稳定超过1周、或超过2周、或超过3周、或超过6周、或超过8周、或超过3个月、或超过6个月、或超过12个月、或超过36个月,其中粘度没有显著增大。封端的纳米晶体没有可见的沉淀,并且制剂粘度的变化小于1%、或小于2%、或小于3%、或小于4%、或小于5%、或小于10%、或小于20%、或小于30%、或小于40%。此外,制剂的透光率变化小于0.5%、小于1%、或小于2%、或小于3%、或小于4%、或小于5%、或小于10%、或小于20%、或小于30%、或小于40%(450nm)。

[0206] 用于喷墨印刷应用的制剂对喷墨喷嘴面板润湿具有很强的耐性,并且对所需基板具有适当的润湿性。液体润湿到特定的固体表面,一旦液体达到平衡,就会形成接触角。非常低的接触角的值通常小于10°,并且液体与所述表面具有高润湿性。在高润湿性的情况下,可以实现均匀的涂层。接触角大于45°表示部分润湿或未润湿的情况。对于此类情况,不

规则表面和可能的柔版印刷是可能的结果,并且通常指示低表面能表面上的高表面张力液体。

[0207] 对于喷墨印刷应用,本公开的制剂的喷射稳定超过1h、超过8h、超过1天、或超过1周,其中粘度没有显著增大。制剂不会通过干燥或固化的方式凝固而导致打印头喷嘴堵塞。

[0208] 制备不含溶剂或含溶剂的制剂的方法

[0209] 1.一种制备包含直接分散体(将纳米晶体直接分散在介质中)的不含溶剂的制剂的方法,其中将本公开的至少部分封端的纳米晶体与溶剂分离并在真空下干燥,直到溶剂含量小于5%以形成干燥的纳米晶体;通过浸泡、搅拌、快速混合、微流体化或其它混合方法将至少部分封端的氧化物纳米晶体的干燥的纳米晶体混合在至少一种单体、低聚物、聚合物或其混合物中。

[0210] 方法1可以进一步包括过滤所述制剂以去除团聚体或其它污染物。

[0211] 2.另一种制备不含溶剂的制剂的方法,包括通过浸泡、搅拌、快速混合、微流体化或其它混合方法将本公开的至少部分封端的氧化物纳米晶体的干粉混合在至少一种溶剂中以提供纳米晶体溶剂分散体;将所述分散体与至少一种单体、低聚物和/或聚合物或混合物或单体、低聚物和/或聚合物混合,以提供含溶剂的制剂;通过蒸发或其它溶剂去除方法诸如旋转蒸发去除所述溶剂。

[0212] 方法2可以进一步包括过滤所述含有溶剂或不含溶剂的制剂以去除团聚体或其它污染物。

[0213] 残留在最终的不含溶剂的制剂中的溶剂量可以被称为残留溶剂。在不含溶剂的制剂中,残留溶剂通常小于总制剂的10%,优选地小于5%。

[0214] 方法2的溶剂包括乙酸乙酯(ETA)、甲基乙基酮或其它低沸点溶剂。

[0215] 3.一种制备含溶剂的制剂的方法,包括通过浸泡、搅拌、快速混合、微流体化或其它混合方法将本公开的至少部分封端的氧化物纳米晶体的干粉混合在至少一种溶剂中以提供纳米晶体溶剂分散体;将所述分散体与至少一种单体、低聚物和/或聚合物或混合物或单体、低聚物和/或聚合物混合,以提供含溶剂的制剂。

[0216] 纳米复合材料

[0217] 纳米复合材料是基板或独立结构上的膜、涂层、层、晶状体。本公开提供了一种纳米复合材料,其包含包括金属氧化物壳的至少部分封端的二氧化钛或氧化锆纳米晶体和/或用无机钝化剂处理的纳米晶体和可聚合基体的混合物,其中封端的纳米晶体以纳米复合材料的20-95重量%的量存在于纳米复合材料中。

[0218] 使用TA instrument Q500热重分析仪(TGA)分析本公开的纳米复合材料涂层或膜的无机固体含量。程序与先前描述的相同。在700℃下相对于初始质量的百分比被视为制剂的无机部分,即固体含量。

[0219] 本公开的纳米复合材料涂层的无机固体含量通过TGA测量为0.1-10%、或通过TGA测量为10-20%、或通过TGA测量为20-30%、或通过TGA测量为30-40%、或通过TGA测量为40-50%、或通过TGA测量为50-60%、或通过TGA测量为60-70%、或通过TGA测量为70-80%、或通过TGA测量为80-90%、或通过TGA测量为90-93%。

[0220] 纳米复合材料膜具有中等至高的固化度、对预期基板的良好粘附性和良好的膜均匀性。本公开的封端的纳米晶体在聚合物或单体基体中保持分散性或保持无团聚。本公开

材料的此类物理特性不仅减少了光散射,而且改善了加工性。

[0221] 根据本公开的膜的透射率可以是用Perkin-Elmer UV-Vis Lambda 850分光光度计测量的正常透射率,其中将膜涂覆在光学透明的基板,诸如熔融二氧化硅或玻璃基板上,并且将相同类型和厚度的空白基板用作参考。光谱中的波纹是入射光和反射光干涉的结果,它通常指示高膜质量,即高平滑度、高均匀性和高透明度。

[0222] 对于小于20微米厚的膜,通过Perkin-Elmer UV-Vis Lambda 850分光光度计在400nm下测量的,本公开的纳米复合材料具有99.9%-99%、或99%-98%、或98%-97%、或97%-96%、或96%-95%、或95%-90%、或90%-85%、或85%-80%、80%-75%、或75%-70%、或70%-65%、或65%-60%、或60%-55%、或55%-50%、或50%-45%、或45%-40%、或40%-35%、或35%-30%、或30%-25%、或25%-20%、或20%-15%、或15%-10%的高透光率。根据本公开的膜的透射率是用Perkin-Elmer UV-Vis Lambda 850分光光度计测量的正常透射率,其中将纳米复合材料膜涂覆在光学透明的基板,诸如熔融二氧化硅或玻璃基板上,并且将相同类型和厚度的空白基板用作参考。

[0223] 对于小于20微米厚的膜,通过Perkin-Elmer UV-Vis Lambda 850分光光度计在450nm下测量的,本公开的纳米复合材料具有99.9%-99%、或99%-98%、或98%-97%、或97%-96%、或96%-95%、或95%-90%、或90%-85%、或85%-80%、80%-75%、或75%-70%、或70%-65%、或65%-60%、或60%-55%、或55%-50%、或50%-45%、或45%-40%、或40%-35%、或35%-30%、或30%-25%、或25%-20%、或20%-15%、或15%-10%的高透光率。

[0224] 对于小于20微米厚的膜,通过Perkin-Elmer UV-Vis Lambda 850分光光度计在650nm下测量的,本公开的纳米复合材料具有99.9%-99%、或99%-98%、或98%-97%、或97%-96%、或96%-95%、或95%-90%、或90%-85%、或85%-80%、80%-75%、或75%-70%、或70%-65%、或65%-60%、或60%-55%、或55%-50%、或50%-45%、或45%-40%、或40%-35%、或35%-30%、或30%-25%、或25%-20%、或20%-15%、或15%-10%的高透光率。

[0225] 对于小于1微米厚的膜,通过Perkin-Elmer UV-Vis Lambda 850分光光度计在400nm下测量的,本公开的纳米复合材料具有99.9%-99%、或99%-98%、或98%-97%、或97%-96%、或96%-95%、或95%-90%、或90%-85%、或85%-80%、80%-75%、或75%-70%、或70%-65%、或65%-60%、或60%-55%、或55%-50%、或50%-45%、或45%-40%、或40%-35%、或35%-30%、或30%-25%、或25%-20%、或20%-15%或15%-10%的高透光率。

[0226] 对于小于1微米厚的膜,通过Perkin-Elmer UV-Vis Lambda 850分光光度计在450nm下测量的,本公开的纳米复合材料具有99.9%-99%、或99%-98%、或98%-97%、或97%-96%、或96%-95%、或95%-90%、或90%-85%、或85%-80%、80%-75%、或75%-70%、或70%-65%、或65%-60%、或60%-55%、或55%-50%、或50%-45%、或45%-40%、或40%-35%、或35%-30%、或30%-25%、或25%-20%、或20%-15%、或15%-10%的高透光率。

[0227] 对于小于1微米厚的膜,通过Perkin-Elmer UV-Vis Lambda 850分光光度计在650nm下测量的,本公开的纳米复合材料具有99.9%-99%、或99%-98%、或98%-97%、或

97％-96％、或96％-95％、或95％-90％、或90％-85％、或85％-80％、80％-75％、或75％-70％、或70％-65％、或65％-60％、或60％-55％、或55％-50％、或50％-45％、或45％-40％、或40％-35％、或35％-30％、或30％-25％、或25％-20％、或20％-15％、或15％-10％的高透光率。

[0228] 当纳米晶体负载量为0.1-10％、或10-20％、或20-30％、或30-40％、或40-50％、或50-60％、或60-70％、或70-80％、或80-90％、或90-93％时;对于小于20微米厚的膜,通过Perkin-Elmer UV-Vis Lambda 850分光光度计在450nm下测量的,本公开的纳米复合材料具有99.9％-99％、或99％-98％、或98％-97％、或97％-96％、或96％-95％、或95％-90％、或90％-85％、或85％-80％、80％-75％、或75％-70％、或70％-65％、或65％-60％、或60％-55％、或55％-50％、或50％-45％、或45％-40％、或40％-35％、或35％-30％、或30％-25％、或25％-20％、或20％-15％、或15％-10％的高透光率。

[0229] 当纳米晶体负载量为0.1-10％、或10-20％、或20-30％、或30-40％、或40-50％、或50-60％、或60-70％、或70-80％、或80-90％、或90-93％时;对于小于1微米厚的膜,通过Perkin-Elmer UV-Vis Lambda 850分光光度计在450nm下测量的,本公开的纳米复合材料具有99.9％-99％、或99％-98％、或98％-97％、或97％-96％、或96％-95％、或95％-90％、或90％-85％、或85％-80％、80％-75％、或75％-70％、或70％-65％、或65％-60％、或60％-55％、或55％-50％、或50％-45％、或45％-40％、或40％-35％、或35％-30％、或30％-25％、或25％-20％、或20％-15％或15％-10％的高透光率。

[0230] 当纳米晶体负载量为0.1-10％、或10-20％、或20-30％、或30-40％、或40-50％、或50-60％、或60-70％、或70-80％、或80-90％、或90-93％时;对于小于20微米厚的膜,通过Perkin-Elmer UV-Vis Lambda 850分光光度计在520nm下测量的,本公开的纳米复合材料具有99.9％-99％、或99％-98％、或98％-97％、或97％-96％、或96％-95％、或95％-90％、或90％-85％、或85％-80％、80％-75％、或75％-70％、或70％-65％、或65％-60％、或60％-55％、或55％-50％、或50％-45％、或45％-40％、或40％-35％、或35％-30％、或30％-25％、或25％-20％、或20％-15％或15％-10％的高透光率。

[0231] 当纳米晶体负载量为0.1-10％、或10-20％、或20-30％、或30-40％、或40-50％、或50-60％、或60-70％、或70-80％、或80-90％、或90-93％时;对于小于1微米厚的膜,通过Perkin-Elmer UV-Vis Lambda 850分光光度计在520nm下测量的,本公开的纳米复合材料具有99.9％-99％、或99％-98％、或98％-97％、或97％-96％、或96％-95％、或95％-90％、或90％-85％、或85％-80％、80％-75％、或75％-70％、或70％-65％、或65％-60％、或60％-55％、或55％-50％、或50％-45％、或45％-40％、或40％-35％、或35％-30％、或30％-25％、或25％-20％、或20％-15％或15％-10％的高透光率。

[0232] 表征纳米复合材料颜色的一种常见技术是使用比色分光光度计量化透射过纳米复合材料的红色波长、绿色波长和蓝色波长的强度,其中每个波长的光强度与发光体相乘,得到被称为CIE颜色坐标的X、Y、Z颜色值。本公开中报告的颜色坐标是使用Hunterlab的Vista雾度仪测量的,该雾度仪通过一系列方程将CIE X、Y、Z颜色坐标转换为三维矩形颜色空间,以给出L*、a*、b*颜色空间值。在颜色空间中,“L*”位于“y轴”上并表示样本的亮度,“a*”是“x轴”并表示红-绿偏移,“b*”表示蓝-黄偏移并位于“z轴”上。通常,当纳米复合材料发生降解时,颜色从透明或白色变为黄色,这种变化是根据“b*”的变化来测量的。此外,可

以通过从ΔL*、a*和b*计算ΔE*来监测膜在颜色空间的所有方面的降解。

[0233] $\Delta E^* = [(L^*_{最终} - L^*_{初始})^2 + (a^*_{最终} - a^*_{初始})^2 + (b^*_{最终} - b^*_{初始})^2]^{1/2}$

[0234] 除了颜色之外,Hunterlab的Vista雾度仪还用于量化光学透明纳米复合材料的雾度或透明度。

[0235] 本公开的纳米复合材料通常具有非常低的b*,这表明膜的着色最小,并且对于小于1微米厚度的膜,通过Hunterlab Vista雾度仪所测量的,b*在0.01-0.05、或0.05-0.1、或0.1-0.5、或0.5-1.0、或1.0-1.5、或1.5-2.0的范围内。纳米复合材料的雾度值和b*值可能受到基板类型、基板雾度、基板与膜之间的RI失配以及膜厚度的影响。例如,由相同制剂制成的纳米复合材料当涂覆在PET基板上时显示出比当涂覆在玻璃基板上时更高的b*和雾度。除非另有说明,否则所报告的b*值针对玻璃基板上的膜。

[0236] 本公开的纳米复合材料通常具有非常低的%雾度,这表明膜的高透明度,并且对于小于1微米厚的膜,通过Hunterlab Vista雾度仪测量的,%雾度在0.0-0.02、或0.02-0.04、或0.04-0.06、或0.06-0.08、或0.08-0.1、或0.1-0.14、或0.14-0.18、或0.18-0.20、或0.20-0.25、或0.25-0.30、或0.30-0.35、或0.35-0.40、或0.40-0.45、或0.45-0.50的范围内。

[0237] 本公开的纳米复合材料通常具有非常低的b*,这表明膜的着色最小,并且对于小于20微米厚的膜,通过Hunterlab Vista雾度仪测量的,b*在0.01-0.05、或0.05-0.1、或0.1-0.5、或0.5-1.0、或1.0-1.5、或1.5-2.0、2.0-2.5或2.5-3.0的范围内。

[0238] 本公开的纳米复合材料通常具有非常低的b*,这表明膜的着色最小,并且对于涂覆在PET基板上的小于20微米厚的膜,通过Hunterlab Vista雾度仪测量的,b*在0.01-0.05、或0.05-0.1、或0.1-0.5、或0.5-1.0、或1.0-1.5、或1.5-2.0、2.0-2.5、或2.5-3.0、或3.0-3.5、或3.5-4.0、或4.0-4.5、或4.5-5.0的范围内。

[0239] 本公开的纳米复合材料通常具有非常低的雾度%,这表明膜的高透明度,并且对于小于20微米厚的膜,通过Hunterlab Vista雾度仪测量的,雾度%在0.0-0.02、或0.02-0.04、或0.04-0.06、或0.06-0.08、或0.08-0.1、或0.1-0.14、或0.14-0.18、或0.18-0.20、或0.20-0.25、或0.25-0.30、或0.30-0.35、或0.35-0.40、或0.40-0.45、或0.45-0.50的范围内。

[0240] 表征测量折射率的一种常见技术是使用Metricon的2010/M型号棱镜耦合仪。使用Metricon的配备有448nm和635nm激光束的2010/M型号棱镜耦合仪,可以计算同一材料在第三波长下的估计折射率。在550nm下的折射率的计算基于柯西方程的2-term版本:

[0241] $$RI(w) = A + \frac{B}{w^2}$$

[0242] A和B参数取决于在特定波长下测量的RI值,所述特定波长被选择为448和635nm。通过用RI(448nm)和RI(635nm)表示参数A和B,下面的方程允许计算RI(550nm):

[0243] $$RI(550\ nm) = \frac{1}{3}RI(448\ nm) + \frac{2}{3}RI(635\ nm)$$

[0244] 可以使用相同的方程来计算其它波长的RI值。

[0245] 另一种测量折射率的方法是通过椭圆偏振仪。用椭圆偏振仪可以测量作为波长的函数的折射率。使用JA Woollam M2000椭圆率仪进行一些折射率测量。

[0246] 本公开的纳米复合材料在448nm下通常具有1.54-1.56、1.56-1.58、1.58-1.60、1.60-1.62、或1.62-1.64、1.64-1.66、或1.66-1.68、或1.68-1.70、或1.70-1.72、或1.72-1.74、或1.74-1.76、或1.76-1.78、或1.78-1.80、或1.80-1.82、或1.82-1.84、或1.84-1.86、或1.86-1.88、或1.88-1.90、或1.90-1.92、或1.92-1.94、或1.94-1.96、或1.96-1.98、或1.98-2.00、或2.00-2.02、或2.02-2.04、或2.04-2.06、或2.06-2.08、或2.08-2.10、或2.10-2.12、或2.12-2.14、或2.14-2.16、或2.16-2.18、或2.18-2.20、或2.20-2.22、或2.22-2.24、或2.24-2.26、或2.26-2.28、或2.28-2.30、或2.30-2.32、或2.32-2.34、或2.34-2.36、或2.36-2.38、或2.38-2.40、或2.40-2.42、或2.42-2.44、或2.44-2.46、或2.46-2.48、或2.48-2.50、或2.50-2.52、或2.52-2.54、或2.54-2.56、或2.56-2.58、或2.58-2.60的折射率。

[0247] 本公开的纳米复合材料在520nm下通常具有1.54-1.56、1.56-1.58、1.58-1.60、1.60-1.62、或1.62-1.64、1.64-1.66、或1.66-1.68、或1.68-1.70、或1.70-1.72、或1.72-1.74、或1.74-1.76、或1.76-1.78、或1.78-1.80、或1.80-1.82、或1.82-1.84、或1.84-1.86、或1.86-1.88、或1.88-1.90、1.90-1.92、或1.92-1.94、或1.94-1.96、或1.96-1.98、或1.98-2.00、或2.00-2.02、或2.02-2.04、或2.04-2.06、或2.06-2.08、或2.08-2.10、或2.10-2.12、或2.12-2.14、或2.14-2.16、或2.16-2.18、或2.18-2.20、或2.20-2.22、或2.22-2.24、或2.24-2.26、或2.26-2.28、或2.28-2.30、或2.30-2.32、或2.32-2.34、或2.34-2.36、或2.36-2.38、或2.38-2.40、或2.40-2.42、或2.42-2.44、或2.44-2.46、或2.46-2.48、或2.48-2.50、或2.50-2.52、或2.52-2.54、或2.54-2.56、或2.56-2.58、或2.58-2.60的折射率。

[0248] 本公开的纳米复合材料在589nm下通常具有1.54-1.56、1.56-1.58、1.58-1.60、1.60-1.62、或1.62-1.64、1.64-1.66、或1.66-1.68、或1.68-1.70、或1.70-1.72、或1.72-1.74、或1.74-1.76、或1.76-1.78、或1.78-1.80、或1.80-1.82、或1.82-1.84、或1.84-1.86、或1.86-1.88、或1.88-1.90、1.90-1.92、或1.92-1.94、或1.94-1.96、或1.96-1.98、或1.98-2.00、或2.00-2.02、或2.02-2.04、或2.04-2.06、或2.06-2.08、或2.08-2.10、或2.10-2.12、或2.12-2.14、或2.14-2.16、或2.16-2.18、或2.18-2.20、或2.20-2.22、或2.22-2.24、或2.24-2.26、或2.26-2.28、或2.28-2.30、或2.30-2.32、或2.32-2.34、或2.34-2.36、或2.36-2.38、或2.38-2.40、或2.40-2.42、或2.42-2.44、或2.44-2.46、或2.46-2.48、或2.48-2.50、或2.50-2.52、或2.52-2.54、或2.54-2.56、或2.56-2.58、或2.58-2.60的折射率。

[0249] 本公开的纳米复合材料在635nm下通常具有1.54-1.56、1.56-1.58、1.58-1.60、1.60-1.62、或1.62-1.64、1.64-1.66、或1.66-1.68、或1.68-1.70、或1.70-1.72、或1.72-1.74、或1.74-1.76、或1.76-1.78、或1.78-1.80、或1.80-1.82、或1.82-1.84、或1.84-1.86、或1.86-1.88、或1.88-1.90、1.90-1.92、或1.92-1.94、或1.94-1.96、或1.96-1.98、或1.98-2.00、或2.00-2.02、或2.02-2.04、或2.04-2.06、或2.06-2.08、或2.08-2.10、或2.10-2.12、或2.12-2.14、或2.14-2.16、或2.16-2.18、或2.18-2.20、或2.20-2.22、或2.22-2.24、或2.24-2.26、或2.26-2.28、或2.28-2.30、或2.30-2.32、或2.32-2.34、或2.34-2.36、或2.36-2.38、或2.38-2.40、或2.40-2.42、或2.42-2.44、或2.44-2.46、或2.46-2.48、或2.48-2.50、或2.50-2.52、或2.52-2.54、或2.54-2.56、或2.56-2.58、或2.58-2.60的折射率。

[0250] 用纳米压痕法测量的,本公开的纳米复合材料通常具有100-150MPa、或150-200MPa、或200-250MPa、250-300MPa、或300-350MPa、或350-400MPa的硬度值。

[0251] 用纳米压痕法测量的,本公开的纳米复合材料通常具有3.0-3.5GPa、或3.5-

4.0GPa、或4.0-4.5GPa、4.5-5.0GPa、5.0-5.5GPa、5.5-6.0GPa、6.0-6.5GPa、6.5-7.0GPa、7.0-7.5GPa、7.5-8.0GPa、8.0-8.5GPa、8.5-9.0GPa、9.0-9.5GPa、9.5-10.0GPa、10.0-15.0GPa的模量值。

[0252] 本公开的纳米复合材料另外在低于120℃、或120-175℃、或175-200℃、或200-250℃、或250-300℃、或300-400℃的温度下表现出热稳定性。热稳定性是通过在指定温度下将纳米复合材料在空气、氮气或真空中放置10s-5min、或5-10min、或10-30min、或30-60min、或60-120min、或长于120min而没有视觉上可观察到的着色、开裂或分层来测量的,并且对于小于1微米厚度、或小于2微米厚度、或小于3微米厚度、或小于4微米厚度、或小于5微米厚度、或小于10um、或5-10um厚度、或1-2um厚度、或小于1um厚度、或>10um厚度的膜,通过Hunterlab Vista雾度仪测量的,b*的变化小于初始b*的1%、或小于5%、或小于10%、或小于15%、或小于20%、或小于25%、或小于50%。

[0253] 本公开的纳米复合材料另外在低于120℃、或120-175℃、或175-200℃、或200-250℃、或250-300℃、或300-400℃的温度下表现出热稳定性。热稳定性是通过在指定温度下将纳米复合材料在空气、氮气或真空中放置10s-5min、或5-10min、或10-30min、或30-60min、或60-120min、或长于120min而没有视觉上可观察到的着色、开裂或分层来测量的,并且对于1微米厚度、或小于2微米厚度、或小于3微米厚度、或小于4微米厚度、或小于5微米厚度、或小于10um、或5-10um厚度、或1-2um厚度、或小于1um厚度、或>10um厚度的膜,通过Hunterlab Vista雾度仪测量的,%雾度变化小于初始雾度的1%、或小于5%、或小于10%、或小于15%、或小于20%、或小于25%、或小于50%。

[0254] 本公开的纳米复合材料另外在低于120℃、或120-175℃、或175-200℃、或200-250℃、或250-300℃、或300-400℃的温度下表现出热稳定性。热稳定性是通过在指定温度下将纳米复合材料在空气、氮气或真空中放置10s-5min、或5-10min、或10-30min、或30-60min、或60-120min、或长于120min而没有视觉上可观察到的着色、开裂或分层来测量的,并且对于1微米厚度、或小于2微米厚度、或小于3微米厚度、或小于4微米厚度、或小于5微米厚度、或小于10um、或5-10um厚度、或1-2um厚度、或小于1um厚度、或>10um厚度的膜,通过Perkin Elmer UV-Vis Lambda 850分光光度计测量的,在400nm下透射率降低小于10%、或透射率降低小于20%、或透射率降低小于30%、或透射率降低小于40%、或透射率降低小于50%。

[0255] 在各种实施方式中,本公开涉及本文中的纳米晶体、分散体、制剂和/或纳米复合材料的各种性质。鉴于本公开,除非另有规定或与上下文相反,否则根据本领域普通技术人员已知的行业标准来测量这些性质。此外,除非另有规定或与上下文相反,否则当给定纳米晶体、分散体、制剂或纳米复合材料的两种或更多种测试方法针对所记载的性质提供不同的结果时,应理解,只要(1)在根据本文实施例部分中所示的相关方法的一种测试方法下,结果在针对纳米晶体、分散体、制剂或纳米复合材料的性质所描述的范围或定义内,则这种给定的纳米晶体、分散体、制剂或纳米复合材料就被认为在本文所定义的范围内(例如,权利要求、列举的实施方式等);例如,可以通过使用本文实施例部分中的示例性组合物来验证这一种测试方法,其应提供在本领域普通技术人员普遍接受的实验误差范围内与本文报告的结果相同的结果;或(2)如果在实施例部分中没有示出相关的方法,则鉴于本公开,在本领域普通技术人员可接受的任何测试方法下,结果在针对纳米晶体、分散体、制剂或纳米复合材料的性质所描述的范围或定义内。

[0256] QUV加速风化测试:

[0257] 在一些实施方式中,本公开的经无机处理和不经无机处理的核-壳纳米晶体、由这些纳米晶体制成的分散体、制剂和纳米复合材料在暴露于UV照射时表现出低的光催化活性。Q Lab QUV加速风化测试仪使用具有受控辐照度的商用装置。QUV风化测试具有两个组成部分,UV步骤和湿度步骤。对于步骤1,UV为以0.89mW/cm^2的强度设定的340nm UV,温度设定为60℃,持续4h。步骤2为在50℃下不暴露于UV的冷凝,持续4h。将此循环重复9次,总持续时间为72h。将QUV测试中使用的膜沉积在玻璃基板或由玻璃基板支撑的PET基板上。使膜侧向下将样品插入样品支架中,并装载到QUV加速风化测试仪中。使用Metricon Model 2010/M棱镜耦合仪测量采样器的折射率和膜厚度,并使用HunterLab雾度仪测量颜色和雾度参数。在暴露之前和之后进行测量,以计算由于风化测试引起的光学性能变化。

[0258] UVA:

[0259] 对于UVA设置,设置了两个250瓦的UV-A泛光灯(320-390nm范围),其与圆形旋转样品台的高度差为15cm,使灯泡和固定装置彼此尽可能靠近。然后以径向方式组织具有薄膜的2.5英寸玻璃基板,从灯泡下面的一点开始绕圆,并避开旋转板的中心,以确保在台旋转时所有膜都同等地暴露于UV-A灯泡。每72h运行前检查灯泡强度。

[0260] 将膜放置在托盘上,面朝下,从而允许UV-A波长穿过玻璃基板然后到达膜。为了开始测试,在旋转板上沿以上指定取向组织膜,打开灯,并运行测试72-158h。由于灯泡会变热,如果需要,可以每12-24h将灯泡关闭1h,但总暴露时间应为72h。将平均强度保持在4mW/cm^2。

[0261] 测试完成后,使用Metricon Model 2010/M棱镜耦合仪测量采样器的折射率和膜厚度,并使用HunterLab雾度仪测量颜色和雾度参数。在暴露之前和之后进行测量,以计算由于风化测试引起的光学性能变化。

[0262] 在一些实施方式中,还测试了本公开的纳米复合材料对405nm和450nm波长的光稳定性。该装置类似于所述的UVA测试装置,包括所需波长的灯和放置在转台上的扁平铝托盘。将灯悬挂在面向经涂覆基板的水平表面上方6-12英寸处。将涂覆在诸如玻璃、硅片的基板或诸如PET的塑料基板上的膜或纳米复合材料平放在铝托盘上,使膜表面朝上。然后以慢速旋转铝托盘,同时将膜暴露在光下达所需的持续时间。将纳米复合材料分别暴露于405nm(平均强度为25mW/cm^2)和450nm(平均强度为16mW/cm^2)波长下148h(总UV用量为13000J/cm^2)和1000h(总UV用量为57600J/cm^2)。测量并记录总曝光之前和之后的纳米复合材料膜性质的光学性质,如b*、%雾度、RI和膜厚度。

[0263] 在一些实施方式中,本公开的纳米复合材料在波长320-390nm、或390-420nm、或420-450nm、或高于450nm的UV下暴露时表现出低的光催化活性,因此具有高的光稳定性。光催化稳定性是通过以下测量的:在0.5-1.0mJ/cm^2.s、或1.0-2.0mJ/cm^2.s、或2.0-3.0mJ/cm^2.s、或3.0-4.0mJ/cm^2.s、或4.0-5.0mJ/cm^2.s、或5.0-8.0mJ/cm^2.s、或8.0-10.0mJ/cm^2.s、或10.0-12.0mJ/cm^2.s、或12.0-14.0mJ/cm^2.s、或14.0-16.0mJ/cm^2.s、或16.0-18.0mJ/cm^2.s、或18.0-20.0mJ/cm^2.s、或20.0-25.0mJ/cm^2.s、或25.0-30.0mJ/cm^2.s、或30.0-35.0mJ/cm^2.s、或35.0-40.0mJ/cm^2.s、或40.0-45.0mJ/cm^2.s、或45.0-50.0mJ/cm^2.s的强度范围内将纳米复合材料暴露在指定的暴露波长下持续30s以上、1min以上、2min以上、3min以上、4min以上、5min以上、或10min以上、或30min以上、或60min以上、或2h以上、或6h以上、

或12h以上、或24h以上、或48h以上、或72h以上、或100h以上、或120h以上、或158h以上、或192h以上、或240h以上、或288h以上、或336h以上、或384h以上、或432h以上、或500h以上、或600h以上、或700h以上、或800h以上、或900h以上、或1000h以上,其中没有视觉上可观察到的着色、开裂或分层并且通过Hunterlab Vista雾度仪测量的,对于小于1微米厚度、或1-5um厚度、或5-10um厚度、或10-20um厚度的膜,b*的变化小于初始b*的1%、或小于5%、或小于10%、或小于15%、或小于20%、或小于25%、小于30%、小于40%、小于50%。

[0264] 在一些实施方式中,本公开的纳米复合材料在波长320-390nm、或390-420nm、或420-450nm、或高于450nm下的UV暴露时表现出低的光催化活性,因此具有高的光稳定性。光催化稳定性是通过以下测量的:在0.5-1.0mJ/cm^2.s、或1.0-2.0mJ/cm^2.s、或2.0-3.0mJ/cm^2.s、或3.0-4.0mJ/cm^2.s、或4.0-5.0mJ/cm^2.s、或5.0-8.0mJ/cm^2.s、或8.0-10.0mJ/cm^2.s、或10.0-12.0mJ/cm^2.s、或12.0-14.0mJ/cm^2.s、或14.0-16.0mJ/cm^2.s、或16.0-18.0mJ/cm^2.s、或18.0-20.0mJ/cm^2.s、或20.0-25.0mJ/cm^2.s、或25.0-30.0mJ/cm^2.s、或30.0-35.0mJ/cm^2.s、或35.0-40.0mJ/cm^2.s、或40.0-45.0mJ/cm^2.s、或45.0-50.0mJ/cm^2.s的强度范围内将纳米复合材料暴露在指定的暴露波长下持续30s以上、1min以上、2min以上、3min以上、4min以上、5min以上、或10min以上、或30min以上、或60min以上、或2h以上、或6h以上、或12h以上、或24h以上、或48h以上、或72h以上、或96h以上、或120h以上、或158h以上、或192h以上、或240h以上、或288h以上、或336h以上、或384h以上、或432h以上、或500h以上、或600h以上、或700h以上、或800h以上、或900h以上、或1000h以上,其中没有视觉上可观察到的着色、开裂或分层并且通过Hunterlab Vista雾度仪测量的,对于小于1微米厚度的膜,%雾度的变化小于初始雾度的1%、或小于5%、或小于10%、或小于15%、或小于20%、或小于25%、小于30%、小于40%、小于50%。通过Perkin-Elmer UV-Vis-Lambda 850分光光度计测量的,对于小于1微米厚度、或1-5um厚度、或5-10um厚度、或10-20um厚度的膜,这些膜在400nm、或450nm、或520nm、或550nm下也显示出透射率降低小于10%、或透射率降低小于20%、或透射率降低小于30%、或透射率降低小于40%、或透射率降低小于50%。

[0265] 在一些实施方式中,本公开的纳米复合材料在波长320-390nm、或390-420nm、或420-450nm、或高于450nm下的UV暴露时表现出低的光催化活性,因此具有高的光稳定性。光催化稳定性是通过以下测量的:在0.5-1.0mJ/cm^2.s、或1.0-2.0mJ/cm^2.s、或2.0-3.0mJ/cm^2.s、或3.0-4.0mJ/cm^2.s、或4.0-5.0mJ/cm^2.s、或5.0-8.0mJ/cm^2.s、或8.0-10.0mJ/cm^2.s、或10.0-12.0mJ/cm^2.s、或12.0-14.0mJ/cm^2.s、或14.0-16.0mJ/cm^2.s、或16.0-18.0mJ/cm^2.s、或18.0-20.0mJ/cm^2.s、或20.0-25.0mJ/cm^2.s、或25.0-30.0mJ/cm^2.s、或30.0-35.0mJ/cm^2.s、或35.0-40.0mJ/cm^2.s、或40.0-45.0mJ/cm^2.s、或45.0-50.0mJ/cm^2.s的强度范围内将纳米复合材料暴露在指定的暴露波长下持续30s以上、1min以上、2min以上、3min以上、4min以上、5min以上、或10min以上、或30min以上、或60min以上、或2h以上、或6h以上、或12h以上、或24h以上、或48h以上、或72h以上、或96h以上、或120h以上、或158h以上、或192h以上、或240h以上、或288h以上、或336h以上、或384h以上、或432h以上、或500h以上、或600h以上、或700h以上、或800h以上、或900h以上、或1000h以上,其中折射率没有显著变化,其中通过棱镜或椭圆偏振仪测量的,对于小于1微米厚度、或1-5um厚度、或5-10um厚度、或10-20um厚度的膜,在520nm处,折射率变化小于0.001、或小于0.002、或小于0.004、或小于0.006、或小于.008、或小于0.01、或小于0.012、或小于0.015、或小于0.018、或小于0.02、或

小于0.022、或小于0.025、或小于0.028、或小于0.03、或小于0.035、或小于0.04、或小于0.045、或小于0.05、或小于0.055、或小于0.06、或小于0.065、或小于0.07、或小于0.075、或小于0.08、或小于0.085、或小于0.09、或小于0.095、或小于0.1。

[0266] 在一些实施方式中,本公开的纳米复合材料在波长390-420nm、或420-450nm、或高于450nm下的UV暴露时展现出低的光催化活性,因此具有高的光稳定性。光催化稳定性是通过以下测量的:在0.5-1.0mJ/cm^2.s、或1.0-2.0mJ/cm^2.s、或2.0-3.0mJ/cm^2.s、或3.0-4.0mJ/cm^2.s、或4.0-5.0mJ/cm^2.s、或5.0-8.0mJ/cm^2.s、或8.0-10.0mJ/cm^2.s、或10.0-12.0mJ/cm^2.s、或12.0-14.0mJ/cm^2.s、或14.0-16.0mJ/cm^2.s、或16.0-18.0mJ/cm^2.s、或18.0-20.0mJ/cm^2.s、或20.0-25.0mJ/cm^2.s、或25.0-30.0mJ/cm^2.s、或30.0-35.0mJ/cm^2.s、或35.0-40.0mJ/cm^2.s、或40.0-45.0mJ/cm^2.s、或45.0-50.0mJ/cm^2.s的强度范围内将纳米复合材料暴露在指定的暴露波长下持续30s以上、1min以上、2min以上、3min以上、4min以上、5min以上、或10min以上、或30min以上、或60min以上、或2h以上、或6h以上、或12h以上、或24h以上、或48h以上、或72h以上、或96h以上、或120h以上、或158h以上、或192h以上、或240h以上、或288h以上、或336h以上、或384h以上、或432h以上、或500h以上、或600h以上、或700h以上、或800h以上、或900h以上、或1000h以上,其中没有视觉上可观察到的着色、开裂或分层并且通过Hunterlab Vista雾度仪测量的,对于小于1微米厚度的膜,%雾度的变化小于初始雾度的1%、或小于5%、或小于10%、或小于15%、或小于20%、或小于25%、小于30%、小于40%、小于50%。通过Perkin-Elmer UV-Vis-Lambda 850分光光度计测量的,对于小于1微米厚度、或1-5um厚度、或5-10um厚度、或10-20um厚度的膜,这些膜在400nm、或450nm、或520nm、或550nm下也显示出透射率降低小于10%、或透射率降低小于20%、或透射率降低小于30%、或透射率降低小于40%、或透射率降低小于50%。

[0267] 在一些实施方式中,本公开的纳米复合材料在波长390-420nm、或420-450nm、或高于450nm下的UV暴露时表现出低的光催化活性,因此具有高的光稳定性。光催化稳定性是通过以下测量的:在0.5-1.0mJ/cm^2.s、或1.0-2.0mJ/cm^2.s、或2.0-3.0mJ/cm^2.s、或3.0-4.0mJ/cm^2.s、或4.0-5.0mJ/cm^2.s、或5.0-8.0mJ/cm^2.s、或8.0-10.0mJ/cm^2.s、或10.0-12.0mJ/cm^2.s、或12.0-14.0mJ/cm^2.s、或14.0-16.0mJ/cm^2.s、或16.0-18.0mJ/cm^2.s、或18.0-20.0mJ/cm^2.s、或20.0-25.0mJ/cm^2.s、或25.0-30.0mJ/cm^2.s、或30.0-35.0mJ/cm^2.s、或35.0-40.0mJ/cm^2.s、或40.0-45.0mJ/cm^2.s、或45.0-50.0mJ/cm^2.s的强度范围内将纳米复合材料暴露在指定的暴露波长下持续30s以上、1min以上、2min以上、3min以上、4min以上、5min以上、或10min以上、或30min以上、或60min以上、或2h以上、或6h以上、或12h以上、或24h以上、或48h以上、或72h以上、或96h以上、或120h以上、或158h以上、或192h以上、或240h以上、或288h以上、或336h以上、或384h以上、或432h以上、或500h以上、或600h以上、或700h以上、或800h以上、或900h以上、或1000h以上,其中折射率没有显著变化,其中通过或椭圆偏振仪测量的,对于小于1微米厚度、或1-5um厚度、或5-10um厚度、或10-20um厚度的膜,在520nm处,折射率变化小于0.001、或小于0.002、或小于0.004、或小于0.006、或小于.008、或小于0.01、或小于0.012、或小于0.015、或小于0.018、或小于0.02、或小于0.022、或小于0.025、或小于0.028、或小于0.03、或小于0.035、或小于0.04、或小于0.045、或小于0.05、或小于0.055、或小于0.06、或小于0.065、或小于0.07、或小于0.075、或小于0.08、或小于0.085、或小于0.09、或小于0.095、或小于0.1。

[0268] 一种制备纳米复合材料的方法

[0269] 本公开提供了使用本公开的制剂制备纳米复合材料的方法。本文描述了包含固化或部分固化的本公开的制剂的纳米复合材料膜。所述纳米复合材料通过本领域普通技术人员已知的UV或热固化技术被固化或部分固化。

[0270] 本公开提供了如本文所述的纳米复合材料膜,其中所述膜通过旋涂、槽模涂覆、丝网印刷、喷墨印刷、浸涂、拉杆涂覆、辊对辊印刷、喷涂、压印、纳米压印、模制或其任意组合来制备。

[0271] 装置

[0272] 本公开提供了一种LED、有机LED、微型LED、触摸屏、显示器、传感器、增强现实透镜、虚拟现实透镜、光学透镜或包括有源部件的太阳能电池装置,所述有源部件包含或含有本公开的纳米复合材料。

[0273] 优选的实施方式包括以下列举的实施方式1-42:

[0274] 1.具有核-壳结构的纳米晶体,包括核和外壳,其中所述核至少部分地被所述外壳包封,其中所述核包含核金属氧化物,并且所述外壳包含壳金属氧化物,其中所述核金属氧化物的特征在于,具有通过TEM测量的大于3nm但小于50nm的平均颗粒尺寸;并且所述外壳的特征在于,具有通过TEM测量的0.1nm至5nm的厚度,其中所述核金属氧化物和所述壳金属氧化物相同或不同。

[0275] 2.实施方式1所述的纳米晶体,其中通过SEM EDX测量的,所述壳金属氧化物与所述核金属氧化物的原子比小于3,诸如小于0.1、小于0.2、小于0.3、小于0.4、小于0.5、小于0.6、小于0.7、小于0.8nm、小于0.9、小于1、小于2、小于3。优选地,所述壳金属氧化物与所述核金属氧化物的原子比小于0.5。

[0276] 3.实施方式1和2中任一项所述的纳米晶体,其中所述核金属氧化物和核-壳金属氧化物纳米晶体具有窄的颗粒尺寸分布,其特征为:1)D90:D10的比率小于5,优选地,小于3,或小于2,诸如为约1.1至约2、约1.5至约2、约1.2至约1.8、约1.2至约3、或约1.5至约3;2)D90:D50的比率小于3,优选地,小于2,或小于1.5,诸如为约1.1至约2、约1.5至约2、约1.2至约1.5;和/或3)D50:D10的比率小于3,优选地,小于2,或小于1.5,诸如为约1.1至约2、约1.5至约2、约1.2至约1.5。

[0277] 4.实施方式1-3中任一项所述的纳米晶体,包括经无机钝化剂处理的核和/或核-壳,其中所述无机钝化剂包括聚磷酸钠、硝酸锂、次氯酸钠、次磷酸钠、亚磷酸钠、氯化锂、硝酸钠、氯化钠、磷酸铝钠、六偏磷酸钠或其任意组合中的至少一种。优选地,无机钝化剂包括NaH_2PO_2。

[0278] 5.实施方式1-4中任一项所述的纳米晶体,包括至少部分封端的纳米晶体,所述至少部分封端的纳米晶体被用至少一种封端剂封端,所述至少一种封端剂选自甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、正辛基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、间,对-乙基苯乙基三甲氧基硅烷、2-[甲氧基(聚乙烯氧基)丙基]-三甲氧基硅烷、甲氧基(三乙烯氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-(丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸基丙基三乙氧基硅烷、3-异氰酸基丙基三甲氧基硅烷、和3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、烯丙

基三甲氧基硅烷、1-己烯基三甲氧基硅烷、1-辛烯基三甲氧基硅烷、N-苯基氨基丙基三甲氧基硅烷、3-(4-吡啶基乙基)硫代丙基三甲氧基硅烷、N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)吡咯、2-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基硫代)噻吩、(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)二乙烯三胺、苯基三甲氧基硅烷、((氯甲基)苯基乙基)三甲氧基硅烷、2-(二苯基膦基)乙基三乙氧基硅烷、4-苯基丁基三甲氧基硅烷、2-苯基乙基三甲氧基硅烷、4-联苯基三乙氧基硅烷、N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]烯丙胺、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、8-环氧丙氧基辛基三甲氧基硅烷、(3-环氧丙氧基丙基)三甲氧基硅烷、正硅酸乙酯、庚醇、己醇、辛醇、苯甲醇、苯酚、乙醇、丙醇、丁醇、油醇、十二醇、十八醇和三乙二醇单甲醚、(2-{2-[2-甲氧基-乙氧基]-乙氧基}-乙基)膦酸、(6-{2-[2-(2-甲氧基-乙氧基)-乙氧基]-乙氧基}-己基)膦酸、11-丙烯酰氧基十一烷基膦酸、辛酸、乙酸、丙酸、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸、油酸、苯甲酸、硬脂酸、三氟乙酸、联苯基-4-羧酸、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸、甲基丙烯酸、单-2-(甲基丙烯酰氧基)乙基琥珀酸酯,或其任意组合。优选地,所述封端剂是甲基三甲氧基硅烷,苯基三甲氧基硅烷、间,对乙基苯乙基三甲氧基硅烷、2-[甲氧基(聚乙烯氧基)丙基]-三甲氧基硅烷、甲氧基(三乙烯氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-(丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、(2-{2-[2-甲氧基-乙氧基]-乙氧基}-乙基)膦酸、(6-{2-[2-(2-甲氧基-乙氧基)-乙氧基]-乙氧基}-己基)膦酸、11-丙烯酰氧基十一烷基膦酸、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸,或其任意组合中的一种或多种。

[0279] 6.实施方式5所述的纳米晶体,其中所述至少部分封端的纳米晶体的有机含量小于所述至少部分封端的纳米晶体的25%,诸如小于5%,或为5%至8%,或为8%至10%,或为10%至12%,或为12%至14%,或为14%至16%,或为16%至18%,或为18%至20%。

[0280] 7.实施方式1-6中任一项所述的纳米晶体,其中所述核金属氧化物包括二氧化钛、二氧化锆和/或钛酸钡,并且其中所述壳金属氧化物包括二氧化硅、二氧化锆、二氧化铪、氧化铌、氧化铝、氧化钽、氧化钡钛、氧化铈,或其任意组合。

[0281] 8.实施方式1-6中任一项所述的纳米晶体,其中所述核金属氧化物包括TiO_2,并且所述壳金属氧化物包括二氧化硅、二氧化锆、二氧化铪、氧化铌、氧化铝、氧化钽、氧化铈、氧化钡钛,或其任意组合。

[0282] 9.实施方式1-6中任一项所述的纳米晶体,其中所述核金属氧化物包括TiO_2,并且所述壳金属氧化物包括二氧化硅、二氧化锆、氧化铈,或其任意组合。

[0283] 10.实施方式1-9中任一项所述的纳米晶体表现出低的光催化活性,所述光催化活性用当使用雾度仪测量包括所述核-壳结构的1um厚的膜在UV暴露之前和之后的b*时b*的变化来测量,所述b*的小于50%,诸如小于1%、或小于5%、或小于10%、或小于15%、或小于20%、或小于25%、小于30%、小于40%、小于50%;并且当使用棱镜耦合仪或椭圆偏振仪测量包含所述核-壳纳米晶体的膜在4mW/cm2的光强度下、在320-390nm或高于320-390nm UV下暴露66h之前和之后的折射率时折射率的变化来测量,所述折射率的变化小于0.08,诸如小于0.01、小于0.02、小于0.03、小于0.04、小于0.05、小于0.06、小于0.07。

[0284] 11.实施方式1-9中任一项所述的纳米晶体表现出低的光催化活性,所述光催化活性用当使用雾度仪测量包括所述核-壳结构的1um厚的膜在UV暴露之前和之后的b*时b*的变化来测量,所述b*的变化小于50%,诸如小于1%、或小于5%、或小于10%、或小于15%、

或小于20％、或小于25％、小于30％、小于40％、小于50％;并且当使用棱镜耦合仪或椭圆偏振仪测量包含所述核-壳纳米晶体的膜在16mW/cm^{2}的光强度下、在450nm或高于450nm UV下暴露1000h或在25mW/cm^{2}的光强度下、在405nm或高于405nm UV下暴露148h之前和之后的折射率时折射率的变化来测量,所述折射率的变化小于0.08,诸如小于0.01、小于0.02、小于0.03、小于0.04、小于0.05、小于0.06、小于0.07。

[0285] 12.实施方式10-11中任一项所述的纳米晶体,其中所述核金属氧化物是氧化钛,所述壳金属氧化物包括氧化锆,并且所述纳米晶体具有通过TEM测量的小于30nm的平均颗粒尺寸;其中通过SEM EDX测量的,所述壳Zr与所述核Ti的原子比小于3,诸如小于0.1、小于0.2、小于0.3、小于0.4、小于0.5、小于0.6、小于0.7、小于0.8nm、小于0.9、小于1、小于2、小于3。

[0286] 13.实施方式5-12中任一项所述的封端的纳米晶体,其中所述纳米晶体的颗粒尺寸分布的特征为:当通过动态光散射(DLS)测量分散在溶剂中的5重量％的纳米晶体的体积时,D9999小于500nm。

[0287] 14.一种制备核-壳结构的TiO_2纳米晶体的方法,所述核-壳TiO_2纳米晶体包括包含TiO_2纳米晶体的核和包含壳金属氧化物的壳,所述方法包括在溶剂中将所述壳金属氧化物的前体转化为至少部分包封所述包含TiO_2纳米晶体的核的所述壳金属氧化物,其中所述转化包括1)将所述外壳金属氧化物的所述前体混合于所述溶剂与所述包含TiO_2纳米晶体的核的反应混合物中,和2)在反应温度,诸如约90℃下加热所述反应混合物一段时间以提供至少部分包封所述包含TiO_2纳米晶体的核的所述壳金属氧化物。

[0288] 15.实施方式14所述的方法,其中所述转化包括1)将所述壳金属氧化物的所述前体直接或将在水中的所述壳金属氧化物的所述前体混合到所述溶剂和所述包含TiO2纳米晶体的核的反应混合物中,以及2)在约50℃至约90℃的反应温度下加热所述反应混合物约10min至约7天,优选地约1h至24h,以形成至少部分包封所述包含TiO2纳米晶体的核的所述壳金属氧化物。

[0289] 16.实施方式14-15中任一项所述的方法,其中所述壳金属氧化物包括氧化锆,并且其中所述二氧化锆的前体是锆醇盐,诸如具有式$Zr(OR)_4$的锆醇盐、具有式$Zr(OR)_xG_y$的化合物或其组合,或卤氧化锆或卤化锆,其中每个R基团可以独立地是烷基(例如,C1-C6烷基)或被取代的烷基,G基团每次出现时独立地是卤素(例如,Cl),其中x是0-4的整数,y是0-4的整数,条件是x+y为4;卤氧化锆是优选的。通过SEM EDX测量的,所述核TiO_2纳米晶体和所述壳ZrO_2的Zr/Ti的原子比小于3,诸如小于0.1、小于0.2、小于0.3、小于0.4、小于0.5、小于0.6、小于0.7、小于0.8nm、小于0.9、小于1、小于2、小于3。优选地,所述核TiO_2纳米晶体和所述壳ZrO_2的Zr/Ti的原子比小于1。

[0290] 17.实施方式14-16中任一项所述的方法,其中所述溶剂包括选自苯甲醇、苯酚、油醇、丁醇、丙醇、异丙醇、乙醇、丁氧基乙醇、丁氧基丙醇、甲醇、2-(异戊氧基)乙醇、2-丙氧基-丙醇(PnP)、2-(己氧基)乙醇、四氢呋喃、二甲醚、乙醚、二丁醚、丙二醇单甲醚(PGME)、二乙二醇丁醚、二丙二醇甲醚(DPGME)、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇、二丙二醇、丙酮、丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)、乳酸乙酯(EL)、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、乙酸丁氧基乙酯、乙酸乙酯、2-(2-丁氧基乙氧基)乙酸乙酯、苯、甲苯和水中的一种或多种溶剂。优选地,所述溶剂

包括水。

[0291] 18.实施方式14-17中任一项所述的方法,其中所述核-壳结构的TiO_2纳米晶体具有通过TEM测量的约3nm至约50nm,或通过TEM测量的4nm至30nm的平均颗粒尺寸。优选地,具有包含所述壳金属氧化物的所述壳的核-壳纳米晶体具有通过TEM测量的0.1nm至5nm的壳厚度。优选地,所述TiO_2纳米晶体上的至少一种金属氧化物材料的所述壳完全或部分地包封所述TiO_2纳米晶体。此外,所述壳包含结晶和/或无定形形式的所述壳金属氧化物。根据实施方式14-18的方法制备的所述核-壳结构的TiO_2纳米晶体具有窄的颗粒尺寸分布,其特征为:1)D90:D10的比率小于5,优选地,小于3,或小于2,诸如为约1.1至约2、约1.5至约2、约1.2至约1.8、约1.2至约3、或约1.5至约3;2)D90:D50的比率小于3,优选地,小于2,或小于1.5,诸如为约1.1至约2、约1.5至约2、约1.2至约1.5;和/或3)D50:D10的比率小于3,优选地,小于2,或小于1.5,诸如为约1.1至约2、约1.5至约2、约1.2至约1.5。

[0292] 19.一种对具有带有包含ZrO_2的壳的包含TiO_2纳米晶体的核的核-壳结构的TiO_2纳米晶体进行封端的方法,包括在第一封端溶剂中使实施方式1-5中任一项所述的纳米晶体与第一封端剂反应以产生第一至少部分封端的核-壳结构的TiO_2纳米晶体。所述封端剂是甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、正辛基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、间,对-乙基苯乙基三甲氧基硅烷、2-[甲氧基(聚乙烯氧基)丙基]-三甲氧基硅烷、甲氧基(三乙烯氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-(丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸基丙基三乙氧基硅烷、3-异氰酸基丙基三甲氧基硅烷、和3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、1-己烯基三甲氧基硅烷、1-辛烯基三甲氧基硅烷、N-苯基氨基丙基三甲氧基硅烷、3-(4-吡啶基乙基)硫代丙基三甲氧基硅烷、N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)吡咯、2-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基硫代)噻吩、(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)二乙烯三胺、苯基三甲氧基硅烷、((氯甲基)苯基乙基)三甲氧基硅烷、2-(二苯基膦基)乙基三乙氧基硅烷、4-苯基丁基三甲氧基硅烷、2-苯基乙基三甲氧基硅烷、4-联苯基三乙氧基硅烷、N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]烯丙胺、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、8-环氧丙氧基辛基三甲氧基硅烷、(3-环氧丙氧基丙基)三甲氧基硅烷、正硅酸乙酯、庚醇、己醇、辛醇、苯甲醇、苯酚、乙醇、丙醇、丁醇、油醇、十二醇、十八醇和三乙二醇单甲醚、(2-{2-[2-甲氧基-乙氧基]-乙氧基}-乙基)膦酸、(6-{2-[2-(2-甲氧基-乙氧基)-乙氧基]-乙氧基}-己基)膦酸、11-丙烯酰氧基十一烷基膦酸、辛酸、乙酸、丙酸、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸、油酸、苯甲酸、硬脂酸、三氟乙酸、联苯基-4-羧酸、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸、甲基丙烯酸、单-2-(甲基丙烯酰氧基)乙基琥珀酸酯,或其任意组合中的一种或多种。优选地,所述封端剂是甲基三甲氧基硅烷,苯基三甲氧基硅烷、间,对乙基苯乙基三甲氧基硅烷、2-[甲氧基(聚乙烯氧基)丙基]-三甲氧基硅烷、甲氧基(三乙烯氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-(丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、(2-{2-[2-甲氧基-乙氧基]-乙氧基}-乙基)膦酸、(6-{2-[2-(2-甲氧基-乙氧基)-乙氧基]-乙氧基}-己基)膦酸、11-丙烯酰氧基十一烷基膦酸、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸,或其任意组合中的一种或多种。

[0293] 20.一种纳米晶体分散体,包含至少部分封端的核-壳结构的纳米晶体,所述至少部分封端的核-壳结构的纳米晶体包含带有包含壳金属氧化物的外壳的核金属氧化物、至少一种封端剂、和分散介质,其中所述核金属氧化物的特征在于,具有通过TEM或DLS测量的大于3nm但小于50nm的平均颗粒尺寸,并且所述壳的特征在于,具有通过TEM或DLS测量的0.1nm至5nm的厚度;并且其中所述至少部分封端的核-壳结构的纳米晶体以大于所述分散体的10重量%、或大于20重量%、或大于30重量%、或大于40重量%、或大于50重量%、或大于60重量%、或大于70重量%、或大于80重量%的量存在。用至少一种封端剂对至少部分封端的核-壳结构的纳米晶体进行封端,所述至少一种封端剂选自甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、正辛基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、间,对-乙基苯乙基三甲氧基硅烷、2-[甲氧基(聚乙烯氧基)丙基]-三甲氧基硅烷、甲氧基(三乙烯氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-(丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸基丙基三乙氧基硅烷、3-异氰酸基丙基三甲氧基硅烷、和3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、1-己烯基三甲氧基硅烷、1-辛烯基三甲氧基硅烷、N-苯基氨基丙基三甲氧基硅烷、3-(4-吡啶基乙基)硫代丙基三甲氧基硅烷、N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)吡咯、2-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基硫代)噻吩、(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)二乙烯三胺、苯基三甲氧基硅烷、((氯甲基)苯基乙基)三甲氧基硅烷、2-(二苯基膦基)乙基三乙氧基硅烷、4-苯基丁基三甲氧基硅烷、2-苯基乙基三甲氧基硅烷、4-联苯基三乙氧基硅烷、N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]烯丙胺、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、8-环氧丙氧基辛基三甲氧基硅烷、(3-环氧丙氧基丙基)三甲氧基硅烷、正硅酸乙酯、庚醇、己醇、辛醇、苯甲醇、苯酚、乙醇、丙醇、丁醇、油醇、十二醇、十八醇和三乙二醇单甲醚、(2-{2-[2-甲氧基-乙氧基]-乙氧基}-乙基)膦酸、(6-{2-[2-(2-甲氧基-乙氧基)-乙氧基]-乙氧基}-己基)膦酸、11-丙烯酰氧基十一烷基膦酸、辛酸、乙酸、丙酸、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸、油酸、苯甲酸、硬脂酸、三氟乙酸、联苯基-4-羧酸、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸、甲基丙烯酸、单-2-(甲基丙烯酰氧基)乙基琥珀酸酯,或其任意组合。优选地,所述封端剂是甲基三甲氧基硅烷,苯基三甲氧基硅烷、间,对乙基苯乙基三甲氧基硅烷、2-[甲氧基(聚乙烯氧基)丙基]-三甲氧基硅烷、甲氧基(三乙烯氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-(丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、(2-{2-[2-甲氧基-乙氧基]-乙氧基}-乙基)膦酸、(6-{2-[2-(2-甲氧基-乙氧基)-乙氧基]-乙氧基}-己基)膦酸、11-丙烯酰氧基十一烷基膦酸、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸,或其任意组合中的一种或多种。

[0294] 21.实施方式20所述的纳米晶体分散体,其中用无机钝化剂处理所述核-壳结构的纳米晶体,所述无机钝化剂包括聚磷酸钠、硝酸锂、次氯酸钠、次磷酸钠、亚磷酸钠、氯化锂、硝酸钠、氯化钠、磷酸铝钠、六偏磷酸钠或其任意组合。优选地,所述无机钝化剂包括NaH_2PO_2。

[0295] 22.实施方式20-21中任一项所述的纳米晶体分散体,其中通过TGA测量的,所述至少部分封端的纳米晶体的有机含量通常为所述封端的纳米晶体的0-25%,诸如0-5%、或5-10%、或10-15%、或15-20%、或20-25%、或小于5%、或小于8%或小于10%、小于12%、或

小于14％或小于16％、小于18％、或小于20％或小于20％、小于25％。

[0296] 23.实施方式20-22中任一项所述的纳米晶体分散体,其中所述核金属氧化物包括二氧化钛、二氧化锆和/或钛酸钡,并且所述壳金属氧化物包括二氧化硅、二氧化锆、二氧化铪、氧化铌、氧化铝、氧化钽、氧化钡钛、氧化铈,或其任意组合。优选的核-壳结构的纳米晶体包括TiO_2核和ZrO_2壳金属氧化物。

[0297] 24.实施方式20-23中任一项所述的纳米晶体分散体,其中所述至少部分封端的核-壳结构的纳米晶体以等于或大于所述分散体50重量％的量存在,并且其中所述％有机物小于所述至少部分封端的核-壳结构的纳米晶体的20％,并且所述核金属氧化物是氧化钛,所述壳金属氧化物包括氧化锆,并且通过TEM或DLS测量的,所述至少部分封端的核-壳结构的纳米晶体的平均颗粒尺寸小于30nm。通过SEM EDX测量的,所述壳Zr与所述核Ti的原子比小于3,诸如小于0.1、小于0.2、小于0.3、小于0.4、小于0.5、小于0.6、小于0.7、小于0.8nm、小于0.9、小于1、小于2、小于3。优选地,所述壳Zr与所述核Ti的原子比小于1。

[0298] 25.实施方式20-24中任一项所述的纳米晶体分散体,其中所述至少部分封端的核-壳结构的纳米晶体的颗粒尺寸分布的特征为:当通过动态光散射(DLS)测量分散在溶剂中的5重量％的所述至少部分封端的核-壳结构的纳米晶体的体积时,D9999小于500nm。优选地,D9999小于300nm。

[0299] 26.实施方式20-25中任一项所述的纳米晶体分散体,其中所述分散介质包括溶剂、单体、聚合物的低聚物,或其组合。用于分散的溶剂的示例包括但不限于THF、丙酮、庚烷、苯甲醇、苯酚、油醇、丁醇、丙醇、异丙醇、乙醇、丁氧基乙醇、丁氧基丙醇、甲醇、四氢呋喃、二甲醚、乙醚、二丁醚、丙二醇单甲醚(PGME)、二乙二醇丁醚、二丙二醇甲醚(DPGME)、二乙二醇单甲醚和二乙二醇单乙醚、二乙二醇、二丙二醇、丙酮;酯,诸如:丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)、乳酸乙酯(EL)、乙酸甲酯、乙酸乙酯(ETA)、乙酸丁酯、乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、丁氧基乙基乙酸酯、乙酸乙酯、2-(2-丁氧基乙氧基)乙基乙酸酯、苯、甲苯和水及其任意组合或混合物。优选的溶剂包括:THF、异丙醇、乙醇、二丙二醇甲醚(DPGME)、丙二醇单甲醚(PGME)、丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)、乙酸乙酯、甲苯及其任意组合或混合物。单体包括苯甲基(甲基)丙烯酸酯(BA和BMA)、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯(TMPTA和TMPTMA)、三羟甲基丙烷乙氧基化物三(甲基)丙烯酸酯(EOTMPTA和EOTMPTMA)、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯(HDDA和HDDMA)、二(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯(DEGDA和DEGDMA)、乙二醇二丙烯酸酯、1,3-二甘油酸酯二丙烯酸酯、三(丙二醇)二丙烯酸酯、1,6-己二醇乙氧基化物二丙烯酸酯、乙二醇苯基醚(甲基)丙烯酸酯(PEA和PEMA)、2-羟基-3-苯氧基丙基丙烯酸酯(HPPA)、2-羟基-3-苯氧基丙基甲基丙烯酸酯(HPPMA)、2-苯氧基苯甲基丙烯酸酯(PBA)、甲基丙烯酸联苯酯(BPMA)、丙烯酸异冰片酯(IBA)、2-苯基苯酚甲基丙烯酸酯(PPMA)、丙烯酸异丁酯(IBA)、2-苯基乙基丙烯酸酯(2-PEA)、2-(苯硫基)乙基丙烯酸酯(PTEA)、三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯(THEICTA或M370)、双酚A甘油酸酯二甲基丙烯酸酯、丙烯酸的酯(OPPEOA)、在OPPEOA(HR6042)中的9,9-双[4-(2-丙烯酰氧基乙氧基)苯基]芴或双芴二丙烯酸酯、双酚A乙氧基化物二丙烯酸酯、双酚A丙氧基化物二丙烯酸酯、双酚F乙氧基化物(2EO/苯酚)二丙烯酸酯、双酚A甘油酸酯二丙烯酸酯、双酚A乙氧基化物二甲基丙烯酸酯、乙氧基(4)双酚A二丙烯酸酯(SR-601)、双酚A乙氧基化物二丙烯酸酯(SR-349)、三(2-丙烯酰氧基)乙基}异氰脲酸酯、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯、甲酚酚醛

环氧丙烯酸酯(CN112C60)、三(乙二醇)二丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、聚(乙二醇)二丙烯酸酯、1,3-二甘油酸酯二丙烯酸酯和和N-乙烯基吡咯烷酮(NVP)、苯基降冰片烯、苯乙烯(STY)、4-甲基苯乙烯、4-乙烯基苯甲醚、二乙烯基苯及其组合。在一些优选的实施方式中,单体、低聚物和/或聚合物可以选自2-苯基乙基丙烯酸酯(2-PEA)、甲基丙烯酸联苯酯(BPMA)、2-苯氧基苯甲基丙烯酸酯(PBA)、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯(TMPTA和TMPTMA)、三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯(THEICTA)、在OPPEOA(HR6042)中的9,9-双[4-(2-丙烯酰氧基乙氧基)苯基]芴或双芴二丙烯酸酯及其组合。用Brookfield RVDV II+锥板粘度计测量时,本文所述的分散体还可以具有在约1cp至约1000cp,诸如约1cP-2cP、约2cP-5cP、约5cP-10cP、约10cP-15cP、约15cP-20cP、约20cP-25cP、约25cP-30cP、约30cP-40cP、约40cp-50cP、约50cP-60cP、约60cP-75cP、约75cP-100cP、约100cP-200cP、约200cP-500cP、或约500cp-1000cp、或约1000cp-2000cp、约2000cp-3000cp、或约3000cp-4000cp、或约4000cp-5000cp、或约5000cp-6000cp、或约6000cp-7000cp、或约7000cp-8000cp、或约8000cp-9000cp、或约9000cp-10000cp、或>10000cp范围内的可调粘度。

[0300] 27.一种纳米复合材料制剂,包含1)具有外壳的至少部分封端的核-壳结构的TiO_2纳米晶体,所述TiO_2纳米晶体的外壳包含壳金属氧化物;2)单体、低聚物和/或聚合物;3)任选的溶剂;和4)固化剂,其中所述至少部分封端的核-壳结构的TiO_2纳米晶体以相对于所述单体、低聚物和/或聚合物大于20重量%的量存在,其中所述至少部分封端的核-壳结构的TiO_2纳米晶体的核包含结晶二氧化钛,并且被用至少一种无机钝化剂进行处理;并且其中当用DLS测量分散在PGMEA中的5%纳米晶体时,所述至少部分封端的核-壳结构的TiO_2纳米晶体的平均颗粒尺寸在3-50nm的范围内,并且通过TEM测量的壳厚度在0.1nm和3nm之间。用至少一种封端剂对所述至少部分封端的核-壳TiO_2纳米晶体进行封端,所述至少一种封端剂选自甲基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、间,对乙基苯乙基三甲氧基硅烷、2-[甲氧基(聚乙烯氧基)丙基]-三甲氧基硅烷、甲氧基(三乙烯氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-(丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、(2-{2-[2-甲氧基-乙氧基]-乙氧基}-乙基)膦酸、(6-{2-[2-(2-甲氧基-乙氧基)-乙氧基]-乙氧基}-己基)膦酸、11-丙烯酰氧基十一烷基膦酸、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸,或其任意组合。

[0301] 28.实施方式27的纳米复合材料制剂,其中所述壳金属氧化物包括二氧化硅、二氧化锆、二氧化铪、氧化铌、氧化铝、氧化钽、氧化钡钛、氧化铈,或其任意组合。优选地,所述壳金属氧化物包括二氧化硅、氧化铈和/或氧化锆。

[0302] 29.实施方式27-28中任一项所述的纳米复合材料制剂,其中所述至少部分封端的核-壳结构的纳米晶体以相对于所述单体、低聚物和/或聚合物等于或大于35重量%的量存在,并且所述制剂的粘度在1-10000cP的范围内。优选地,所述制剂的粘度在1-3000cP的范围内。

[0303] 30.实施方式27-29中任一项所述的纳米复合材料制剂,其中所述至少部分封端的核-壳结构的TiO2纳米晶体具有低的光催化活性,所述光催化活性用当使用雾度仪测量由包含核-壳纳米晶体的所述制剂制成的1-10um厚的膜在4mW/cm^2下在320nm-390nm UV下暴露66h、或在16mW/cm^2下在450nm或高于450nm UV下暴露1000h、或在25mW/cm^2强度下在405nm或高于405nm UV下暴露148h、或在0.89mW/cm^2强度下在340nmUV下暴露72h之前和之后的b*

时b*的变化来测量,所述b*的变化小于50%,诸如小于1%、或小于5%、或小于10%、或小于15%、或小于20%、或小于25%、小于30%、小于40%、小于50%。根据实施方式27-29中任一项所述的纳米复合材料制剂,其中所述至少部分封端的核-壳结构的TiO2纳米晶体具有低的光催化活性,所述光催化活性用当使用雾度仪测量由包含核-壳纳米晶体的所述制剂制成的1-10um厚的膜在4mW/cm^2下在320nm-390nm UV下暴露66h、或在16mW/cm^2下在450nm或高于450nm UV下暴露1000h、或在25mW/cm^2强度下在405nm或高于405nm UV下暴露148h、或在0.89mW/cm^2强度下在340nm UV下暴露72h之前和之后的E*时E*的变化来测量,所述E*的变化小于50%,诸如小于1%、或小于5%、或小于10%、或小于15%、或小于20%、或小于25%、小于30%、小于40%、小于50%。

[0304] 31.实施方式27-30中任一项所述的纳米复合材料制剂,其中所述至少部分封端的核-壳结构的TiO2纳米晶体具有低的光催化活性,所述光催化活性用当使用棱镜耦合仪或椭圆偏振仪测量包含所述核-壳纳米晶体的膜在4mW/cm^2下在320nm-390nm UV下暴露66h、或在16mW/cm^2下在450nm或高于450nm UV下暴露1000h、或在25mW/cm^2强度下在405nm或高于405nm UV下暴露148h、或在0.89mW/cm^2强度下在340nm UV下暴露72h之前和之后的折射率时折射率的变化来测量,所述折射率的变化小于0.08,诸如小于0.01、小于0.02、小于0.03、小于0.04、小于0.05、小于0.06、小于0.07、小于0.08、小于0.09、小于0.1。

[0305] 32.一种包括固化膜的纳米复合材料,所述固化膜包含带有包含壳金属氧化物的外壳的至少部分封端的核-壳结构的TiO_2纳米晶体和至少一种单体、低聚物和/或聚合物,其中所述至少部分封端的核-壳结构的TiO_2纳米晶体以大于所述纳米复合材料35重量%的量存在,其中厚度为1微米的所述膜在400nm以上的波长下的透射率大于80%,并且所述膜具有使用棱镜耦合仪或椭圆偏振仪测量的约1.55至约2.20的折射率。

[0306] 33.实施方式32所述的纳米复合材料膜,其中所述至少部分封端的核-壳结构的TiO_2纳米晶体具有通过TEM测量的大于3nm但小于50nm的平均颗粒尺寸和通过TEM测量的0.1nm至3nm的壳厚度。通过SEM EDX测量的,所述壳金属氧化物/Ti的原子比小于0.1、小于0.2、小于0.3、小于0.4、小于0.5、小于0.6、小于0.7、小于0.8、小于0.9、小于1。用至少一种封端剂对所述至少部分封端的核-壳结构的TiO_2纳米晶体进行封端,所述至少一种封端剂选自甲基三甲氧基硅烷,苯基三甲氧基硅烷、间,对乙基苯乙基三甲氧基硅烷、2-[甲氧基(聚乙烯氧基)丙基]-三甲氧基硅烷、甲氧基(三乙烯氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-(丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、(2-{2-[2-甲氧基-乙氧基]-乙氧基}-乙基)膦酸、(6-{2-[2-(2-甲氧基-乙氧基)-乙氧基]-乙氧基}-己基)膦酸、11-丙烯酰氧基十一烷基膦酸、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸,或其任意组合。所述壳金属氧化物包括二氧化硅、二氧化锆、二氧化铪、氧化铌、氧化铝、氧化钽、氧化铈、氧化钡钛,或其任意组合。

[0307] 34.实施方式32-33中任一项所述的纳米复合材料,其包含单体,所述单体选自(甲基)丙烯酸苯甲酯(BA和BMA)、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯(TMPTA和TMPTMA)、三羟甲基丙烷乙氧基化物三(甲基)丙烯酸酯(EOTMPTA和EOTMPTMA)、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯(HDDA和HDDMA)、二(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯(DEGDA和DEGDMA)、乙二醇二丙烯酸酯、1,3-二甘油酸酯二丙烯酸酯、三(丙二醇)二丙烯酸酯、1,6-己二醇乙氧基化物二丙烯酸酯、乙二

醇苯基醚(甲基)丙烯酸酯(PEA和PEMA)、2-羟基-3-苯氧基丙基丙烯酸酯(HPPA)、2-羟基-3-苯氧基丙基甲基丙烯酸酯(HPPMA)、2-苯氧基苯甲基丙烯酸酯(PBA)、甲基丙烯酸联苯酯(BPMA)、丙烯酸异冰片酯(IBA)、2-苯基苯酚甲基丙烯酸酯(PPMA)、丙烯酸异丁酯(IBA)、2-苯基乙基丙烯酸酯(2-PEA)、2-(苯硫基)乙基丙烯酸酯(PTEA)、三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯(THEICTA或M370)、双酚A甘油酸酯二甲基丙烯酸酯、丙烯酸的酯(OPPEOA)、在OPPEOA(HR6042)中的9,9-双[4-(2-丙烯酰氧基乙氧基)苯基]芴或双芴二丙烯酸酯、双酚A乙氧基化物二丙烯酸酯、双酚A丙氧基化物二丙烯酸酯、双酚F乙氧基化物(2EO/苯酚)二丙烯酸酯、双酚A甘油酸酯二丙烯酸酯、双酚A乙氧基化物二甲基丙烯酸酯、乙氧基(4)双酚A二丙烯酸酯(SR-601)、双酚A乙氧基化物二丙烯酸酯(SR-349)、三(2-丙烯酰氧基)乙基}异氰脲酸酯、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯、甲酚酚醛环氧丙烯酸酯(CN112C60)、三(乙二醇)二丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、聚(乙二醇)二丙烯酸酯、1,3-二甘油酸酯二丙烯酸酯和和N-乙烯基吡咯烷酮(NVP)、苯基降冰片烯、苯乙烯(STY)、4-甲基苯乙烯、4-乙烯基苯甲醚、二乙烯基苯及其组合。在一些优选的实施方式中,单体、低聚物和/或聚合物可以选自2-苯基乙基丙烯酸酯(2-PEA)、甲基丙烯酸联苯酯(BPMA)、2-苯氧基苯甲基丙烯酸酯(PBA)、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯(TMPTA和TMPTMA)、三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯(THEICTA)、在OPPEOA(HR6042)中的9,9-双[4-(2-丙烯酰氧基乙氧基)苯基]芴或双芴二丙烯酸酯及其组合。

[0308] 35.一种示例性制剂,包含选自HR6042和BPMA的丙烯酸单体中的至少一种、至少部分封端的氧化钛纳米晶体(例如,本文所述的那些中的任一种,诸如本文优选或例举的那些中的任一种)、或包含TiO_2作为核和ZrO_2作为壳金属氧化物的至少部分封端的核壳纳米晶体(例如,本文所述的那些中的任一种,诸如本文优选或例举的那些中的任一种),其中所述纳米晶体与单体的组合重量的重量比为0.5:1至3:1。所述制剂还可以包含光引发剂、TPO和至少一种溶剂(例如,本文所述的那些中的任一种,诸如本文优选或例举的那些中的任一种)。所述制剂可以通过旋涂被涂布于表面,并且是可纳米压印的。通过将该制剂涂布于表面而形成的纳米复合材料膜在膜厚度为40nm至30um时优选地具有大于80%、或大于90%、或大于93%的透射率。所述纳米复合材料在520nm下具有在1.6至2.2的范围内,诸如在1.6-1.7、或1.7-1.8、或1.8-1.9或1.9-2.0的范围内的RI。优选地,所述RI在1.8-2.0的范围内。所述纳米复合材料还具有小于1%的低的雾度和小于1的b*。

[0309] 36.另一示例性制剂包含包括PBA和/或THEICTA的丙烯酸单体,和至少部分封端的氧化钛纳米晶体(例如,本文所述的那些中的任一种,诸如本文优选或例举的那些中的任一种)或包含TiO_2作为核和ZrO_2作为壳金属氧化物的至少部分封端的核壳纳米晶体(例如,本文所述的那些中的任一种,诸如本文优选或例举的那些中的任一种),其中至少部分封端的纳米晶体在相对于总制剂的20重量%至60重量%的范围内存在,单体在相对于所述总制剂的3重量%至25重量%的范围内存在,使得纳米晶体与单体的比例为3:7至8:2。所述制剂还可以包含相对于所述总制剂在0.5-2.5重量%范围内存在的光引发剂(例如,本文所述的那些中的任一种,诸如本文优选或例举的那些中的任一种)和相对于所述总制剂的在20-40重量%范围内存在的溶剂(例如,本文所述的那些中的任一种,诸如本文优选或例举的那些中的任一种)。所述制剂可以通过旋涂被涂布于表面,并且是可纳米压印的。通过将该制剂涂布于表面而形成的纳米复合材料膜在膜厚度为40nm至30um时优选地具有大于80%、或大于

90％、或大于93％的透射率。所述纳米复合材料在520nm下具有在1.6至2.2的范围内,诸如在1.6-1.7、或1.7-1.8、或1.8-1.9或1.9-2.0的范围内的RI。优选地,所述RI在1.7-1.9的范围内。所述纳米复合材料还具有小于1％的低的雾度和小于1的b*。

[0310] 37.另一种示例性制剂包含至少部分封端的纳米晶体、核壳纳米晶体或经无机处理的核壳纳米晶体(例如,本文所述的那些中的任一种,诸如本文优选或例举的那些中的任一种)以及至少一种单体,其中所述核壳纳米晶体包括TiO_2核和ZrO_2壳。纳米晶体在相对于总制剂的35-80重量％,优选地65-75重量％的范围内存在。单体优选地包括2-PEA、PTEA、PEA、PBA和/或IBA中的至少一种,其相对于总制剂在3-18重量％的范围内存在,并且TEICHTA相对于总制剂在1-10重量％的范围内存在。制剂任选地含有相对于总制剂在0.5-2.5重量％的范围内存在的添加剂,诸如Tinivin 405、Irganox 1010,和/或相对于总制剂在0.5-2.5重量％的范围内的光引发剂(例如,本文所述的那些中的任一种,诸如本文优选或例举的那些中的任一种)。所述制剂通常含有少于6.5％的溶剂。具有纳米晶体负载量为65-75％的制剂显示出500-5000cP、优选地1000-3000cP的低粘度。通过将所述制剂涂布于表面形成的纳米复合材料膜在膜厚度为40nm至30um时具有大于80％、或大于90％或大于93％的透射率。在520nm时,纳米复合材料的RI在1.6至2.2的范围内,诸如在1.6-1.7、或1.7-1.8、或1.8-1.9或1.9-2.0的范围内。优选地,所述RI在1.75-1.9的范围内。纳米复合材料在约10um的厚度下也具有小于5％的低雾度和小于2的b*。

[0311] 38.另一种示例性制剂包含至少部分封端的纳米晶体、核壳纳米晶体或经无机处理的核壳纳米晶体(例如,本文所述的那些,诸如本文优选或例举的那些中的任一种)以及至少一种单体,其中所述核壳纳米晶体包括TiO_2核和ZrO_2壳。所述纳米晶体在相对于总制剂的20-60重量的范围存在,包含BA、BPMA和/或DVE中的至少一种的单体共混物以相对于总制剂的40-80重量％的范围存在;制剂任选地含有在相对于总制剂的0.5-5重量％的范围存在的稀释剂,诸如STY或乙酸乙酯,光引发剂和光敏剂中的至少一种选自Irgacure 819、ITX和Esacure1001M,其在相对于总制剂的0.5-2.5重量％的范围内存在。所述制剂的溶剂含量相对于总制剂小于6.5重量％。所述制剂可以如本公开的方法2中所述进行制备。具有纳米晶体负载量为20-50％的制剂显示出10-100cP,优选地10-40cP的低粘度。所述制剂是可喷墨印刷的。通过将该制剂涂布于表面形成的纳米复合材料膜在膜厚度为40nm至30um时的透射率大于80％、或大于90％或大于93％。在589nm时,所述纳米复合材料的RI在1.6至1.9范围内,例如在1.6-1.7、1.7-1.8或1.8-1.9的范围内。优选地,所述RI在1.6-1.8的范围内。所述纳米复合材料在约10um的厚度下也具有小于2％的低雾度和小于3的b*。

[0312] 39.实施方式32-38中任一项所述的纳米复合材料,其中具有<5um厚度的所述膜在经受高于200℃的温度持续5min时是热稳定的,其中通过雾度仪测量的,相对于初始b*,b*的变化小于1％、或小于5％、或小于10％、或小于15％、或小于20％、或小于25％,并且％雾度的变化小于1％、或小于5％、或小于10％、或小于15％、或小于20％、或小于25％。

[0313] 40.实施方式32-39中任一项所述的纳米复合材料膜,其中所述至少部分封端的核-壳结构的TiO2纳米晶体具有低的光催化活性,所述光催化活性用当使用雾度仪测量由包含核-壳结构的1um厚的膜在4mW/cm^2下在320nm-390nm UV下暴露66h、或在16mW/cm^2下在450nm或高于450nm UV下暴露1000h、或在25mW/cm^2强度下在405nm或高于405nm UV下暴露148h、或在0.89mW/cm^2强度下在340nm UV下暴露72h之前和之后的b*时b*的变化来测量,所

所述b*的变化小于50％,诸如小于1％、或小于5％、或小于10％、或小于15％、或小于20％、或小于25％、小于30％、小于40％、小于50％。实施方式32-39中任一项所述的纳米复合材料膜,其中所述至少部分封端的核-壳结构的TiO2纳米晶体具有低的光催化活性,所述光催化活性用当使用雾度仪测量由包含核-壳纳米晶体的所述制剂制成的1-10um厚的膜在4mW/cm^2下在320nm-390nm UV下暴露66h、或在16mW/cm^2下在450nm或高于450nm UV下暴露1000h、或在25mW/cm^2强度下在405nm或高于405nm UV下暴露148h、或在0.89mW/cm^2强度下在340nm UV下暴露72h之前和之后的E*时E*的变化来测量,所述E*的变化小于50％,诸如小于1％、或小于5％、或小于10％、或小于15％、或小于20％、或小于25％、小于30％、小于40％、小于50％。此外,％雾度的变化小于初始雾度的1％、或小于5％、或小于10％、或小于15％、或小于20％、或小于25％、小于30％、小于40％、小于50％。

[0314] 41.实施方式32-40中任一项所述的纳米复合材料膜,其中所述至少部分封端的核-壳结构的TiO2纳米晶体具有低的光催化活性,所述光催化活性用当使用棱镜耦合仪或椭圆偏振仪仪测量包含所述核-壳纳米晶体的膜在4mW/cm^2下在320nm-390nm UV下暴露66h、或在16mW/cm^2下在450nm或高于450nm UV下暴露1000h、或在25mW/cm^2强度下在405nm或高于405nm UV下暴露148h、或在0.89mW/cm^2强度下在340nm UV下暴露72h之前和之后的折射率时折射率的变化来测量,所述折射率的变化小于0.08,诸如小于0.01、小于0.02、小于0.03、小于0.04、小于0.05、小于0.06、小于0.07。此外,膜膜厚度的百分比变化小于0.1、或小于0.2、或小于0.3、或小于0.4、或小于0.5、或小于0.6、或小于0.7、或小于0.8、或小于0.9、或小于1.0、或小于1.5、或小于2.0、或小于2.5、或小于3.0、或小于3.5、或小于4.0、或小于4.5、或小于5、或小于10、或小于15、或小于20、或小于25、或小于50％。

[0315] 42.一种包括实施方式32-41中任一项所述的纳米复合材料膜的装置。

[0316] 实施例

[0317] 实施例1:氧化钛(TiO_2)纳米晶体的合成:

[0318] 由前体诸如甲醇钛(IV)、乙醇钛(IV)、丙醇钛(IV)、异丙醇钛(IV)、丁醇钛(IV)或氧乙酰基丙酮钛(Ⅳ)制备尺寸在1-30nm范围内的氧化钛纳米晶体。取决于所需最终产物,正丁醇钛、氯三异丙氧基钛(IV)、正丙醇钛、氯化钛(IV)、三正丁醇氯化钛、或二丙醇二氯化钛将有利地用作前体。

[0319] 在一个示例性方法中,将钛醇盐前体,诸如但不限于正丁醇钛、正丙醇钛、异丙醇钛或乙醇钛与用作试剂的水以及溶剂或溶剂混合物(包括苯甲醇、苯酚、油醇、丁醇、丙醇、异丙醇、四氢呋喃、乙醇、甲醇、乙腈、甲苯、PGMEA、丙二醇丙基醚(PGPE)、PGME、2-甲基-1-丙醇或三乙二醇单甲醚)混合,并密封在高压釜内。将反应混合物加热至140-300℃的温度,优选地加热至180℃-250℃的温度。一旦反应混合物达到设定温度,就将温度保持20min至24h,优选地30min至2h范围的时长,这部分取决于溶剂或溶剂混合物和/或反应温度。获得作为白色乳状悬浮液的氧化钛纳米晶体。通过离心从悬浮液中分离TiO_2。将乳状悬浮液转移到离心瓶中,并以4500rpm离心10min。离心步骤使TiO_2收集在瓶的底部,其中在顶部有澄清的上清液。将澄清的上清液倾析并丢弃,得到瓶底处的白色固体。这种固体被称为“湿滤饼”,因为所述固体去除了大部分溶剂,但仍呈湿的形式。

[0320] 在一个优选的方法中,将879g的100％(w/w)正丁醇钛(IV)与3550g的苯甲醇和116.3g的水在经惰性化的2加仑Parr反应器中混合。将所述装置在惰性条件诸如氮气气氛

下密封,以防止氧气污染。然后将Parr反应器加热至200℃,同时以600rpm搅拌,并在该温度下保持1h。反应后,将反应器冷却至室温,并收集所合成的氧化钛纳米晶体的白色乳状溶液。将乳状悬浮液转移到离心瓶中,并以4500rpm离心10min,收集湿滤饼。

[0321] 实施例2:氧化锆(ZrO_2)纳米晶体的合成:

[0322] 使用正丁醇锆作为前体的一个示例性合成方法如下:将21.58g在1-丁醇溶液中的80%(w/w)正丁醇锆(IV)(含有17.26g或45mmol正丁醇锆)与300ml的苯甲醇混合,然后将其转移到高压釜中。任选地,以锆前体的0.1至2摩尔%的量添加水作为反应物。将所述装置在惰性气氛下密封以防止氧气和水分污染。然后将高压釜加热至325℃。在该温度下保持1h,然后冷却至室温。收集所合成的氧化锆纳米晶体的白色乳状溶液。

[0323] 将正丁醇锆作为在1-丁醇(80%w/w)的溶液接收。可以在合成之前在真空和/或加热(30-50℃)下、在合成期间通过在温度达到约100℃时释放高压釜的压力或在反应完成之后将1-丁醇从前体中除去。纳米晶体呈球形,直径为约5nm。

[0324] 实施例3:TiO_2上的高温ZrO_2壳形成和随后的表面改性

[0325] 将来自实施例1的TiO_2湿滤饼(450g)与苯甲醇(1240g)混合。将得到的乳状白色悬浮液以4500rpm离心10min。倾析上清液,纳米晶体作为湿滤饼沉降在离心瓶的底部。然后将湿滤饼再次再分散到苯甲醇(3400g)中,并将浆料转移到2加仑的反应器中。将反应器是关闭并密封。然后将340g的丁醇锆(在正丁醇中为80%)填装到反应器中,随后添加200g的苯甲醇。将反应器用氮气惰性化并搅拌20min。然后将反应器加热至205℃并在该温度下保持4h。冷却至室温后,将物料排出。

[0326] 通过以4500rpm离心10min从反应混合物中分离得到的经处理的TiO_2。然后将固体物料分散到剧烈振荡的PGMEA中,然后通过以45000rpm离心10min进行收集,其中将PGMEA倾析掉。然后将物料(46g)转移到烧瓶中并分散到PGMEA(85g)中。然后添加甲氧基(三乙氧基)丙基三甲氧基硅烷(6.9g),并将反应混合物在70℃下加热40min。然后添加3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷(13.8)并再在70℃下加热30min。然后将水(2.3)添加到反应混合物中,并将反应混合物在70℃下加热另外的30min以形成封端的纳米晶体。

[0327] 通过使用庚烷(700ml)沉淀纳米晶体,将封端的纳米晶体从反应混合物中分离。通过离心收集固体并且倾析掉液体。然后将固体物料分散到100ml的二甲苯中持续2min,然后添加200ml的THF,然后添加700ml的庚烷。通过离心收集固体并且倾析掉液体。然后将该固体分散到300ml THF中,并使用庚烷(700ml)沉淀。通过离心收集固体,并倾析掉液体。然后将固体在真空烘箱中干燥过夜。然后将干燥的物料以50重量%负载量分散到PGMEA中,然后进行过滤。

[0328] 实施例4:在TiO_2上形成ZrO_2壳以产生TiO_2-ZrO_2纳米晶体

[0329] 将作为湿滤饼收集的来自实施例1的TiO_2分散到丙酮中并用氧化锆珠均质化。通过以4500rpm离心10min将经均质化的TiO_2从反应混合物中分离。倾析上清液,纳米晶体作为湿滤饼沉降在离心瓶的底部。重复该过程。然后使用氧化锆珠将获得的湿滤饼(湿固体)分散到水中,直到获得均匀的混合物。通过以4500rpm离心10min再次收集TiO_2。倾析上清液,纳米晶体作为湿滤饼沉降在离心瓶的底部。再次重复该过程。然后将经纯化的TiO_2湿滤饼转移到三颈烧瓶中,并将水添加到湿滤饼中(水与TiO_2湿滤饼重量比为10:1)。搅拌混合物直到混合物变得均质化。然后将$ZrOCl_2.8H_2O$(相对于TiO_2湿滤饼为30重量%)添加到反应

混合物中。然后将反应混合物在90℃下加热24h。在冷却至室温之后,在ZrO_2壳形成过程之后得到的反应混合物是在水中的透明分散体。

[0330] 实施例5:TiO_2-ZrO_2核壳纳米晶体的封端

[0331] 以反应混合物与THF的重量比为1:4通过使用THF进行沉淀来纯化来自实施例4的TiO_2-ZrO_2核-壳纳米晶体。将得到的乳状白色悬浮液以4500rpm离心10min。倾析上清液,纳米晶体作为湿滤饼沉降在离心瓶的底部。将湿滤饼以湿滤饼与水的重量比为1:1再分散在水中,并用THF以纳米晶体分散体与THF的重量比为1:4进行沉淀。将得到的乳状白色悬浮液以4500rpm离心10min,并倾析上清液。将收集的湿滤饼再分散在水中,在THF中再沉淀,并进行离心以收集经纯化的湿滤饼。将该湿滤饼以湿滤饼与水的重量比为1:1分散在乙醇中,并用丙酮以纳米晶体分散体与丙酮的重量比为1:4进行沉淀。将纳米晶体分散体以4500rpm离心10min。倾析上清液并在瓶底处收集湿滤饼。将该分散、沉淀和离心过程再重复两次。

[0332] 在最后的离心和倾析步骤之后,借助于PGMEA将所得湿滤饼转移到1.0L圆底烧瓶中,以制备在PGMEA中的湿滤饼为25重量%的最终悬浮液。将混合物在室温下搅拌15min以得到均质的悬浮液。然后将甲氧基(三乙烯氧基)丙基三甲氧基硅烷以硅烷相对于湿滤饼为17重量%添加到反应烧瓶中。然后将该混合物在室温下搅拌15min。将氢氧化铵在水中的溶液(28-30%)以碱相对于湿滤饼为15重量%小心地添加到烧瓶中的反应混合物中。将混合物加热至120℃持续100min。当反应完成时,混合物将具有半透明的外观。

[0333] 然后将反应混合物冷却至室温并洗涤以除去过量的封端剂和杂质。将反应混合物在反溶剂诸如庚烷中以庚烷与反应混合物的重量比为4:1沉淀。将悬浮液以4500rpm离心10min。将所得上清液去析并丢弃。然后将获得的固体以THF与湿滤饼的重量比为2:1分散在THF中。将经分散的固体再次在反溶剂诸如庚烷中以庚烷与反应混合物的重量比为4:1沉淀。将该悬浮液以4500rpm离心10min。将所得上清液倾析并丢弃。以THF与湿滤饼的重量比为2:1将获得的固体再次分散在THF中。将经分散的固体再次在反溶剂诸如庚烷中以庚烷与反应混合物的重量比为4:1沉淀。将该沉淀物以4500rpm离心10min。将所得上清液倾析并丢弃。然后将固体置于真空烘箱中以干燥过夜。

[0334] 以固体与溶剂的重量比为1:1将经干燥的固体再分散在PGMEA中,以产生50重量%的负载的分散体。将所得的分散体通过0.45微米绝对过滤器过滤,然后通过0.2微米绝对过滤器过滤。

[0335] 以5重量%分散在PGMEA中的具有ZrO_2壳的封端的氧化钛纳米晶体的DLS表现出34.30nm(按强度计)和25.67nm(按体积计)的平均颗粒尺寸,其中窄尺寸分布显示D9999为84.3。

[0336] 实施例6:对TiO_2-ZrO_2核壳纳米晶体进行封端,然后用无机钝化剂处理

[0337] 以反应混合物与THF的重量比为1:4通过使用THF进行沉淀来纯化来自实施例4的TiO_2-ZrO_2核壳纳米晶体。将得到的乳状白色悬浮液以4500rpm离心10min。倾析上清液,纳米晶体作为湿滤饼沉降在离心瓶的底部。将湿滤饼以湿滤饼与水的重量比为1:1再分散在水中,并用THF以纳米晶体分散体与THF的重量比为1:4进行沉淀。将得到的乳状白色悬浮液以4500rpm离心10min,并倾析上清液。将收集的湿滤饼再分散在水中,在THF中再沉淀,并进行离心以收集经纯化的湿滤饼。将该湿滤饼以湿滤饼与水的重量比为1:1分散在乙醇中,并用丙酮以纳米晶体分散体与丙酮的重量比为1:4进行沉淀。将纳米晶体分散体以4500rpm离心

10min。倾析上清液并在瓶底处收集湿滤饼。将该分散、沉淀和离心过程再重复两次。

[0338] 在最后的离心和倾析步骤之后,借助于乙醇将所得湿滤饼转移到1.0L圆底烧瓶中,以制备在乙醇中的湿滤饼为25重量%的最终悬浮液。将混合物在室温下搅拌15min以得到均质的悬浮液。然后将甲氧基(三乙烯氧基)丙基三甲氧基硅烷以硅烷相对于湿滤饼为30重量%添加到反应烧瓶中。然后将该混合物在室温下搅拌15min。将氢氧化铵在水中的溶液(28-30%)以碱相对于湿滤饼为30重量%小心地添加到烧瓶中的反应混合物中。将混合物加热至70℃持续30min。在30min的保持时间后,称取相对于湿滤饼的重量为3重量%的次磷酸钠一水合物粉末,并缓慢添加到反应混合物中。将混合物在70℃下加热另外的30min。当反应完成时,混合物将具有半透明的外观。

[0339] 然后将反应混合物冷却至室温并洗涤以除去过量的封端剂和杂质。以反应混合物与THF的比例为1:2将反应混合物稀释在THF中,并在反溶剂诸如庚烷中以庚烷与反应混合物-THF的重量比为4:1进行沉淀。将悬浮液以4500rpm离心10min。将所得上清液倾析并丢弃。然后将获得的固体以乙醇与湿滤饼的重量比为2:1分散在THF中。将经分散的固体再次在反溶剂诸如庚烷中以庚烷与反应混合物的重量比为4:1沉淀。将该悬浮液以4500rpm离心10min。将所得上清液倾析并丢弃。将获得的固体以乙醇与湿滤饼的重量比为2:1再次分散在乙醇中。将经分散的固体再次在反溶剂诸如庚烷中以庚烷与反应混合物的重量比为4:1沉淀。将该沉淀物以4500rpm离心10min。将所得上清液倾析并丢弃。然后将固体置于真空烘箱中以干燥过夜。

[0340] 以固体与溶剂的重量比为1:1将经干燥的固体再分散在PGMEA中,以产生50重量%的负载的分散体。将所得的分散体通过0.45微米绝对过滤器过滤,然后通过0.2微米绝对过滤器过滤。

[0341] 在图1中示出了在PGMEA中以5重量%分散的具有ZrO_2壳的封端的氧化钛纳米晶体的DLS图。该图示出了强度相对于颗粒尺寸作为量度的DLS图,示出了37.15nm的平均颗粒尺寸,具有窄的尺寸分布。

[0342] 在图2中示出了在PGMEA中以5重量%分散的具有ZrO_2壳的封端的氧化钛纳米晶体的DLS图。该图示出了体积相对于颗粒尺寸作为量度的DLS图,示出了25.46nm的平均颗粒尺寸,具有窄的尺寸分布。该分散体的D9999为91.1。

[0343] Ti和Zr的具有元素图谱的高分辨率TEM图像在图3中示出。图示出了相同粒子的两个图像。

[0344] 实施例7:封端前对TiO_2-ZrO_2核壳纳米晶体进行无机表面钝化

[0345] 以反应混合物与THF的重量比为1:4通过使用THF进行沉淀来纯化来自实施例4的TiO_2-ZrO_2核壳纳米晶体。将得到的乳状白色悬浮液以4500rpm离心10min。倾析上清液,纳米晶体作为湿滤饼沉降在离心瓶的底部。将湿滤饼以湿滤饼与水的重量比为1:1再分散在水中,并用THF以纳米晶体分散体与THF的重量比为1:4进行沉淀。将得到的乳状白色悬浮液以4500rpm离心10min,并倾析上清液。将收集的湿滤饼再分散在水中,在THF中再沉淀,并进行离心以收集经纯化的白色湿滤饼。将该湿滤饼以湿滤饼与水的重量比为1:1再分散在乙醇中,并用丙酮以纳米晶体分散体与丙酮的重量比为1:4进行沉淀。将纳米晶体分散体以4500rpm离心10min。倾析上清液并在瓶底处收集湿滤饼。将分散、沉淀和离心的过程再重复两次。

[0346] 在最后的离心和倾析步骤之后,将所得湿滤饼再分散在50重量%的乙醇中,并在室温下搅拌15min,以使固体在溶剂中均质地分布。将次磷酸钠一水合物粉末以相对于湿滤饼重量为3重量%小心地添加到纳米晶体悬浮液中。将该混合物在室温下搅拌12h。在所需的持续时间后,通过以4500rpm离心10min将固体部分与液体分离。倾析掉所得的上清液,从而在离心瓶的底部留下白色湿固体滤饼。然后以溶剂与湿滤饼的重量比为2.75:1用乙醇漂洗该湿滤饼,然后进行剧烈搅拌。然后将该悬浮液再次以4500rpm离心10min,并将所得的上清液从顶部倾析掉。将该漂洗步骤重复两次。在漂洗步骤结束时,获得白色湿固体滤饼。

[0347] 然后借助于乙醇将湿滤饼转移到1.0L圆底烧瓶中,以制备在乙醇中的湿滤饼为25重量%的最终悬浮液。将混合物在室温下搅拌15min以得到均质的悬浮液。然后将甲氧基(三乙烯氧基)丙基三甲氧基硅烷以硅烷相对于湿滤饼为30重量%添加到反应烧瓶中。然后将该混合物在室温下搅拌15min。将氢氧化铵在水中的溶液(28-30%)以碱相对于湿滤饼为30重量%小心地添加到烧瓶中的反应混合物中。将混合物加热至70℃持续45min。当反应完成时,混合物将具有半透明的外观。

[0348] 然后将反应混合物冷却至室温并洗涤以除去过量的封端剂和杂质。以反应混合物与THF的比例为1:2将反应混合物稀释在THF中,并在反溶剂诸如庚烷中以庚烷与反应混合物-THF的重量比为4:1进行沉淀。将悬浮液以4500rpm离心10min。将所得上清液倾并丢弃。然后将获得的固体以乙醇与湿滤饼的重量比2:1分散在THF中。将经分散的固体再次在反溶剂诸如庚烷中以庚烷与反应混合物的重量比为4:1沉淀。将该悬浮液以4500rpm离心10min。将所得上清液倾析并丢弃。以乙醇与湿滤饼的重量比为2:1将获得的固体再次分散在乙醇中。将经分散的固体再次在反溶剂诸如庚烷中以庚烷与反应混合物的重量比为4:1沉淀。将该沉淀物以4500rpm离心10min。将所得上清液倾析并丢弃。然后将固体置于真空烘箱中以干燥过夜。

[0349] 以固体与溶剂的重量比为1:1将经干燥的固体再分散在PGMEA中,以产生50重量%的负载的分散体。将所得的分散体通过0.45微米绝对过滤器过滤,然后通过0.2微米绝对过滤器过滤。

[0350] 以5重量%分散在PGMEA中的具有ZrO_2壳的封端的氧化钛纳米晶体的DLS表现出相对于颗粒尺寸按强度计和相对于颗粒尺寸按体积计分别为41.37nm和26.47nm的平均颗粒尺寸,具有窄的尺寸分布。该分散体的D9999为102。

[0351] 实施例8:对先经无机表面钝化然后用无机试剂进行另外的处理的TiO_2-ZrO_2核壳纳米晶体进行封端;

[0352] 以反应混合物与THF的重量比为1:4通过使用THF进行沉淀来纯化来自实施例4的TiO_2-ZrO_2核壳纳米晶体。将得到的乳状白色悬浮液以4500rpm离心10min。倾析上清液,纳米晶体作为湿滤饼沉降在离心瓶的底部。将湿滤饼以湿滤饼与水的重量比为1:1再分散在水中,并用THF以纳米晶体分散体与THF的重量比为1:4进行沉淀。将得到的乳状白色悬浮液以4500rpm离心10min,并倾析上清液。将收集的湿滤饼再分散在水中,在THF中再沉淀,并进行离心以收集经纯化的白色湿滤饼。将该湿滤饼以湿滤饼与水的重量比为1:1再分散在乙醇中,并用丙酮以纳米晶体分散体与丙酮的重量比为1:4进行沉淀。将纳米晶体分散体以4500rpm离心10min。倾析上清液并在瓶底处收集湿滤饼。将分散、沉淀和离心的过程再重复两次。

[0353] 在最后的离心和倾析步骤之后,将所得湿滤饼再分散在50重量%的乙醇中,并在室温下搅拌15min,以使固体在溶剂中均质地分布。将次磷酸钠一水合物粉末以相对于湿滤饼重量为3重量%小心地添加到纳米晶体悬浮液中。将该混合物在室温下搅拌12h。在所需的持续时间后,通过以4500rpm离心10min将固体部分与液体分离。倾析掉所得的上清液,从而在离心瓶的底部留下白色湿固体滤饼。然后以溶剂与湿滤饼的重量比为2.75:1用乙醇漂洗该湿滤饼,然后进行剧烈搅拌。然后将该悬浮液再次以4500rpm离心10min,并将所得的上清液从顶部倾析掉。将该漂洗步骤重复两次。在漂洗步骤结束时,获得白色湿固体滤饼。

[0354] 然后借助于乙醇将湿滤饼转移到1.0L圆底烧瓶中,以制备在乙醇中的湿滤饼为25重量%的最终悬浮液。将混合物在室温下搅拌15min以得到均质的悬浮液。然后将甲氧基(三乙烯氧基)丙基三甲氧基硅烷以硅烷相对于湿滤饼为30重量%添加到反应烧瓶中。然后将该混合物在室温下搅拌15min。将氢氧化铵在水中的溶液(28-30%)以碱相对于湿滤饼为30重量%小心地添加到烧瓶中的反应混合物中。将混合物加热至70℃持续45min。在30min的保持时间结束时,将次磷酸钠一水合物粉末以相对于湿滤饼的重量为3重量%小心地添加到纳米晶体悬浮液中。将反应混合物在70℃下保持另外的30min。当反应完成时,混合物将具有半透明的外观。

[0355] 然后将反应混合物冷却至室温并洗涤以除去过量的封端剂和杂质。以反应混合物与THF的比例为1:2将反应混合物稀释在THF中,并在反溶剂诸如庚烷中以庚烷与反应混合物-THF的重量比为4:1进行沉淀。将悬浮液以4500rpm离心10min。将所得上清液倾析并丢弃。然后将获得的固体以乙醇与湿滤饼的重量比为2:1分散在THF中。将经分散的固体再次在反溶剂诸如庚烷中以庚烷与反应混合物的重量比为4:1沉淀。将该悬浮液以4500rpm离心10min。将所得上清液倾析并丢弃。以乙醇与湿滤饼的重量比为2:1将获得的固体再次分散在乙醇中。将经分散的固体再次在反溶剂诸如庚烷中以庚烷与反应混合物的重量比为4:1沉淀。将该沉淀物以4500rpm离心10min。将所得上清液倾析并丢弃。然后将固体置于真空烘箱中以干燥过夜。

[0356] 以固体与溶剂的重量比为1:1将经干燥的固体再分散在PGMEA中,以产生50重量%的负载的分散体。将所得的分散体通过0.45微米绝对过滤器过滤,然后通过0.2微米绝对过滤器过滤。

[0357] 实施例9:在涂覆ZrO_2壳之前对TiO_2进行无机处理,然后进行封端

[0358] 将来自实施例1的TiO_2纳米晶体再分散在50重量%的乙醇中,并在室温下搅拌15min,以使固体在溶剂中均质地分布。将次磷酸钠一水合物粉末以相对于湿滤饼重量为3重量%小心地添加到纳米晶体悬浮液中。将该混合物在室温下搅拌12h。在所需的持续时间后,通过以4500rpm离心10min将固体部分与液体分离。倾析掉所得的上清液,从而在离心瓶的底部留下白色湿固体滤饼。然后以溶剂与湿滤饼的重量比为2.75:1用乙醇漂洗该湿滤饼,然后进行剧烈搅拌。然后将该悬浮液再次以4500rpm离心10min,并将所得的上清液从顶部倾析掉。将该漂洗步骤重复两次。在漂洗步骤结束时,获得白色湿固体滤饼。

[0359] 然后将湿滤饼以水相对于TiO_2湿滤饼的重量比为10:1分散到水中。搅拌混合物直到混合物变得均质。将$ZrOCl_2.8H_2O$添加到反应混合物中(相对于TiO_2湿滤饼为30重量%)。然后将反应混合物在90℃下加热24h。在冷却至室温之后,在ZrO_2壳形成过程之后得到的反应混合物是在水中的透明分散体。

[0360] 通过使用THF在相对于THF以1:4的重量比的反应混合物进行沉淀来纯化来自实施例的TiO_2-ZrO_2纳米晶体。将得到的乳状白色悬浮液以4500rpm离心10min。倾析上清液,纳米晶体作为湿滤饼沉降在离心瓶的底部。将湿滤饼以湿滤饼与水的重量比为1:1再分散在水中,并用THF以纳米晶体分散体与THF的重量比为1:4进行沉淀。将得到的乳状白色悬浮液以4500rpm离心10min,并倾析上清液。将收集的湿滤饼再分散在水中,在THF中再沉淀,并进行离心以收集经纯化的湿滤饼。将该湿滤饼以湿滤饼与水的重量比为1:1分散在乙醇中,并用丙酮以纳米晶体分散体与丙酮的重量比为1:4进行沉淀。将纳米晶体分散体以4500rpm离心10min。倾析上清液并在瓶底处收集湿滤饼。将该分散、沉淀和离心过程再重复两次。

[0361] 在最后的离心和倾析步骤之后,借助于乙醇将所得的湿滤饼转移到1.0L圆底烧瓶中,以制备在乙醇中的湿滤饼为25重量%的最终悬浮液。将混合物在室温下搅拌15min以得到均质的悬浮液。然后将甲氧基(三乙烯氧基)丙基三甲氧基硅烷以硅烷相对于湿滤饼为30重量%添加到反应烧瓶中。然后将该混合物在室温下搅拌15min。将氢氧化铵在水中的溶液(28-30%)以碱相对于湿滤饼为30重量%小心地添加到烧瓶中的反应混合物中。将混合物加热至70℃持续30min。当反应完成时,混合物将具有半透明的外观。

[0362] 然后将反应混合物冷却至室温并洗涤以除去过量的封端剂和杂质。以反应混合物与THF的比例1:2将反应混合物稀释在THF中,并在反溶剂诸如庚烷中以庚烷与反应混合物-THF的重量比为4:1进行沉淀。将悬浮液以4500rpm离心10min。将所得上清液倾析并丢弃。然后将获得的固体以乙醇与湿滤饼的重量比为2:1分散在THF中。将经分散的固体再次在反溶剂诸如庚烷中以庚烷与反应混合物的重量比为4:1沉淀。将该悬浮液以4500rpm离心10min。将所得上清液倾析并丢弃。以乙醇与湿滤饼的重量比为2:1将获得的固体再次分散在乙醇中。将经分散的固体再次在反溶剂诸如庚烷中以庚烷与反应混合物的重量比为4:1沉淀。将该沉淀物以4500rpm离心10min。将所得上清液去析并丢弃。然后将固体置于真空烘箱中以干燥过夜。

[0363] 以固体与溶剂的重量比为1:1将经干燥的固体再分散在PGMEA中,以产生50重量%的负载的分散体。将所得的分散体通过0.45微米绝对过滤器过滤,然后通过0.2微米绝对过滤器过滤。

[0364] 实施例10:对没有金属氧化物壳的TiO_2纳米晶体进行无机处理,随后进行封端

[0365] 将来自实施例1的合成的TiO_2纳米晶体以50重量%再分散在乙醇中,并在室温下搅拌15min,以使固体在溶剂中均质地分布。将次磷酸钠一水合物粉末以相对于湿滤饼重量为3重量%小心地添加到纳米晶体悬浮液中。将该混合物在室温下搅拌12h。在所需的持续时间后,通过以4500rpm离心10min将固体部分与液体分离。倾析掉所得的上清液,从而在离心瓶的底部留下白色湿固体滤饼。然后以溶剂与湿滤饼的重量比为2.75:1用乙醇漂洗该湿滤饼,然后进行剧烈搅拌。然后将该悬浮液再次以4500rpm离心10min,并将所得的上清液从顶部倾析掉。将该漂洗步骤重复两次。在漂洗步骤结束时,获得白色湿固体滤饼。

[0366] 借助于乙醇将湿滤饼转移到1.0L圆底烧瓶中,以制备在乙醇中的湿滤饼为30重量%的最终悬浮液。将混合物在室温下搅拌15min以得到均质的悬浮液。然后将甲氧基(三乙烯氧基)丙基三甲氧基硅烷以硅烷相对于湿滤饼为30重量%添加到反应烧瓶中。然后将该混合物在室温下搅拌15min。将氢氧化铵在水中的溶液(28-30%)以碱相对于湿滤饼为30重量%小心地添加到烧瓶中的反应混合物中。将混合物加热至70℃持续45min。当反应完成

时,混合物将具有半透明的外观。

[0367] 然后将反应混合物冷却至室温并洗涤以除去过量的封端剂和杂质。以反应混合物与THF的比例为1:2将反应混合物稀释在THF中,并在反溶剂诸如庚烷中以庚烷与反应混合物-THF的重量比为4:1进行沉淀。将悬浮液以4500rpm离心10min。将所得上清液倾去并丢弃。然后将获得的固体以乙醇与湿滤饼的重量比为2:1分散在THF中。将经分散的固体再次在反溶剂诸如庚烷中以庚烷与反应混合物的重量比为4:1沉淀。将该悬浮液以4500rpm离心10min。将所得上清液倾析并丢弃。以乙醇与湿滤饼的重量比为2:1将获得的固体再次分散在乙醇中。将经分散的固体再次在反溶剂诸如庚烷中以庚烷与反应混合物的重量比为4:1沉淀。将该沉淀物以4500rpm离心10min。将所得上清液倾析并丢弃。然后将固体置于真空烘箱中以干燥过夜。

[0368] 以固体与溶剂的重量比为1:1将经干燥的固体再分散在PGME中,以产生50重量%的负载的分散体。将所得的分散体通过0.45微米绝对过滤器过滤,然后通过0.2微米绝对过滤器过滤。

[0369] 实施例11:对具有ZrO_2壳并进行无机表面钝化的TiO_2纳米晶体进行封端

[0370] 将作为湿滤饼收集的来自实施例1的TiO_2分散到丙酮中并用氧化锆珠均质化。通过以4500rpm离心10min将经均质化的TiO_2从反应混合物中分离。倾析上清液,纳米晶体作为湿滤饼沉降在离心瓶的底部。然后将经纯化的TiO_2湿滤饼转移到三颈烧瓶中,并将水添加到湿滤饼中(TiO_2湿滤饼与水的重量比为1:4)。搅拌混合物直到混合物变得均质化。然后将$ZrOCl_2.8H_2O$(相对于TiO_2湿滤饼为30重量%)添加到反应混合物中。然后将反应混合物在90℃下加热8h。在冷却至室温之后,在ZrO_2壳形成过程之后得到的反应混合物是在水中的透明分散体。

[0371] 实施例11A:

[0372] 以反应混合物与丙酮的重量比为1:4通过使用丙酮对来自母液的NC进行沉淀来纯化所得的TiO_2-ZrO_2核壳纳米晶体。将得到的乳状白色悬浮液以4500rpm离心10min。倾析上清液,纳米晶体作为湿滤饼沉降在离心瓶的底部。将湿滤饼以湿滤饼与乙醇的重量比为1:1再分散在乙醇中,并用丙酮以纳米晶体分散体与丙酮的重量比为1:4进行沉淀。将得到的乳状白色悬浮液以4500rpm离心10min,倾析上清液并收集湿滤饼。

[0373] 然后借助于乙醇将所得的湿滤饼转移到1.0L圆底烧瓶中,以制备在乙醇中的湿滤饼为25重量%的最终悬浮液。将其在室温下搅拌15min以得到固体在溶剂中的均质的分布。在所需的持续时间后,将甲氧基(三乙烯氧基)丙基三甲氧基硅烷以硅烷相对于湿滤饼为30重量%添加到反应烧瓶中。然后将该混合物在室温下搅拌30min。将氢氧化铵在水中的溶液(28-30%)以碱相对于湿滤饼为30重量%小心地添加到烧瓶中的反应混合物中。将混合物加热至70℃持续45min。在45min的保持时间结束时,将次磷酸钠一水合物粉末以相对于湿滤饼的重量为3重量%小心地添加到反应混合物中,并继续在70℃下保持另外的30min。当反应完成时,混合物将具有浅色的乳状外观。将混合物在室温下搅拌1h。

[0374] 然后将反应混合物冷却至室温并洗涤以除去过量的封端剂和杂质。以反应混合物与THF的比例为1:2将反应混合物稀释在THF中,并在反溶剂诸如庚烷中以庚烷与反应混合物-THF的重量比为4:1进行沉淀。将悬浮液以4500rpm离心10min。将所得上清液倾析并丢弃。然后将获得的固体以乙醇与湿滤饼的重量比为2:1分散在THF中。将经分散的固体再次

在反溶剂诸如庚烷中以庚烷与反应混合物的重量比为4:1沉淀。将该悬浮液以4500rpm离心10min。将所得上清液倾析并丢弃。以乙醇与湿滤饼的重量比为2:1将获得的固体再次分散在乙醇中。将经分散的固体再次在反溶剂诸如庚烷中以庚烷与反应混合物的重量比为4:1沉淀。将该沉淀物以4500rpm离心10min。将所得上清液倾析并丢弃。然后将固体置于真空烘箱中以干燥过夜。

[0375] 以固体与溶剂的重量比为1:1将经干燥的固体再分散在ETA(乙酸乙酯)中,以产生50重量%的负载的分散体。将所得的分散体通过0.45微米绝对过滤器过滤,然后通过0.2微米绝对过滤器过滤。

[0376] 以50重量%分散在ETA中的具有ZrO_2壳的封端的氧化钛纳米晶体具有11.32的%有机物。

[0377] 实施例11B:

[0378] 以反应混合物与丙酮的重量比为1:4通过使用丙酮对来自母液的NC进行沉淀来纯化所得的TiO_2-ZrO_2核壳纳米晶体。将得到的乳状白色悬浮液以4500rpm离心10min。倾析上清液,纳米晶体作为湿滤饼沉降在离心瓶的底部。将湿滤饼以湿滤饼与乙醇的重量比为1:1再分散在乙醇中,并用丙酮以纳米晶体分散体与丙酮的重量比为1:4进行沉淀。将得到的乳状白色悬浮液以4500rpm离心10min,倾析上清液并收集湿滤饼。

[0379] 在最后的离心和倾析步骤之后,然后借助于乙醇将所得的湿滤饼转移到1.0L圆底烧瓶中,以制备在乙醇中的湿滤饼为25重量%的最终悬浮液。将其在室温下搅拌15min以得到固体在溶剂中的均质的分布。将次磷酸钠一水合物粉末以相对于湿滤饼的重量为3重量%小心地添加到纳米晶体悬浮液中。将混合物在室温下搅拌1h。在所需的持续时间后,将甲氧基(三乙烯氧基)丙基三甲氧基硅烷以硅烷相对于湿滤饼为30重量%添加到反应烧瓶中。然后将该混合物在室温下搅拌30min。将氢氧化铵在水中的溶液(28-30%)以碱相对于湿滤饼为15重量%小心地添加到烧瓶中的反应混合物中。将混合物加热至70℃持续45min。在45min的保持时间结束时,将3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷以相对于湿滤饼的重量为10重量%小心地添加到纳米晶体悬浮液中。将反应混合物在70℃下保持另外的30min。当反应完成时,混合物将呈现浅色的乳状外观。

[0380] 然后将反应混合物冷却至室温并洗涤以除去过量的封端剂和杂质。以反应混合物与THF的比例为1:2将反应混合物稀释在THF中,并在反溶剂诸如庚烷中以庚烷与反应混合物-THF的重量比为4:1进行沉淀。将悬浮液以4500rpm离心10min。将所得上清液倾析并丢弃。然后将获得的固体以乙醇与湿滤饼的重量比为2:1分散在乙醇中。将经分散的固体再次在反溶剂诸如庚烷中以庚烷与反应混合物的重量比为4:1沉淀。将该悬浮液以4500rpm离心10min。将所得上清液倾析并丢弃。以乙醇与湿滤饼的重量比为2:1将获得的固体再次分散在乙醇中。将经分散的固体再次在反溶剂诸如庚烷中以庚烷与反应混合物的重量比为4:1沉淀。将该沉淀物以4500rpm离心10min。将所得上清液倾析并丢弃。然后将固体置于真空烘箱中以干燥过夜。

[0381] 以固体与溶剂的重量比为1:1将经干燥的固体再分散在PGMEA或ETA(乙酸乙酯)中,以产生50重量%的负载的分散体。将所得的分散体通过0.45微米绝对过滤器过滤,然后通过0.2微米绝对过滤器过滤。

[0382] 以50重量%分散在ETA中的具有ZrO_2壳的封端的氧化钛纳米晶体分别具有9.93和

9.55的%有机物。

[0383] 以5重量%分散在ETA中的具有ZrO_2壳的封端的氧化钛纳米晶体的DLS表现出相对于颗粒按强度计为33.850nm和相对于颗粒尺寸按体积计为24.42nm的平均颗粒尺寸,具有窄的尺寸分布。该分散体的D9999为85.5。

[0384] 实施例11C:

[0385] 以反应混合物与丙酮的重量比为1:4通过使用丙酮对来自母液的NC进行沉淀来纯化所得的TiO_2-ZrO_2核壳纳米晶体。将得到的乳状白色悬浮液以4500rpm离心10min。倾析上清液,纳米晶体作为湿滤饼沉降在离心瓶的底部。将湿滤饼以湿滤饼与乙醇的重量比为1:1再分散在乙醇中,并用丙酮以纳米晶体分散体与丙酮的重量比为1:4进行沉淀。将得到的乳状白色悬浮液以4500rpm离心10min,倾析上清液并收集湿滤饼。

[0386] 将所得的湿滤饼以湿滤饼与PGMEA的重量比为1:4再分散在PGMEA中。将得到的乳状白色悬浮液以4500rpm离心10min,并倾析上清液。然后借助于PGMEA将所得的湿滤饼转移到1.0L圆底烧瓶中,以制备在PGMEA中的湿滤饼为25重量%的最终悬浮液。将其在室温下搅拌15min以得到固体在溶剂中的均质的分布。在所需的持续时间后,将甲氧基(三乙烯氧基)丙基三甲氧基硅烷以硅烷相对于湿滤饼为17重量%添加到反应烧瓶中。然后将该混合物在室温下搅拌30min。将氢氧化铵在水中的溶液(28-30%)以碱相对于湿滤饼为15重量%小心地添加到烧瓶中的反应混合物中。将混合物加热至100℃持续45min。在45min的保持时间结束时,将3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷以相对于湿滤饼的重量为30重量%小心地添加到纳米晶体悬浮液中。将反应混合物在100℃下保持另外的30min。此后,将次磷酸钠一水合物粉末以相对于湿滤饼的重量为1重量%小心地添加到反应混合物中,并继续在70℃下保持另外的30min。当反应完成时,混合物将呈现浅色的乳状外观。

[0387] 然后将反应混合物冷却至室温并洗涤以除去过量的封端剂和杂质。以反应混合物与THF的比例为1:2将反应混合物稀释在THF中,并在反溶剂诸如庚烷中以庚烷与反应混合物-THF的重量比为4:1进行沉淀。将悬浮液以4500rpm离心10min。将所得上清液倾析并丢弃。然后将获得的固体以乙醇与湿滤饼的重量比为2:1分散在乙醇中。将经分散的固体再次在反溶剂诸如庚烷中以庚烷与反应混合物的重量比为4:1沉淀。将该悬浮液以4500rpm离心10min。将所得上清液倾析并丢弃。以乙醇与湿滤饼的重量比为2:1将获得的固体再次分散在乙醇中。将经分散的固体再次在反溶剂诸如庚烷中以庚烷与反应混合物的重量比为4:1沉淀。将该沉淀物以4500rpm离心10min。将所得上清液倾析并丢弃。然后将固体置于真空烘箱中以干燥过夜。

[0388] 以固体与溶剂的重量比为1:1将经干燥的固体再分散在PGMEA或ETA(乙酸乙酯)中,以产生50重量%的负载的分散体。将所得的分散体通过0.45微米绝对过滤器过滤,然后通过0.2微米绝对过滤器过滤。

[0389] 以50重量%分散在ETA中的具有ZrO_2壳的封端的氧化钛纳米晶体具有13.99的%有机物。

[0390] 以5重量%分散在ETA中的具有ZrO_2壳的封端的氧化钛纳米晶体的DLS表现出相对于颗粒尺寸按强度计为29.81nm和相对于颗粒尺寸按体积计为15.11nm的平均颗粒尺寸,具有窄的尺寸分布。该分散体的D9999为88.5。

[0391] 实施例11D:

[0392] 以反应混合物与丙酮的重量比为1:4通过使用丙酮对来自母液的NC进行沉淀来纯化所得的TiO_2-ZrO_2核壳纳米晶体。将得到的乳状白色悬浮液以4500rpm离心10min。倾析上清液,纳米晶体作为湿滤饼沉降在离心瓶的底部。将湿滤饼以湿滤饼与水的重量比为1:1再分散在水中,并用丙酮以纳米晶体分散体与丙酮的重量比为1:4进行沉淀。将得到的乳状白色悬浮液以4500rpm离心10min,倾析上清液并收集湿滤饼。

[0393] 在最后的离心和倾析步骤之后,然后借助于水将所得的湿滤饼转移到1.0L圆底烧瓶中,以制备在水中的湿滤饼为15重量%的最终悬浮液。将其在室温下搅拌15min以得到固体在溶剂中的均质的分布。将次磷酸钠一水合物粉末以相对于湿滤饼的重量为3重量%小心地添加到纳米晶体悬浮液中。将混合物在室温下搅拌1h。在所需的持续时间后,将甲氧基(三乙烯氧基)丙基三甲氧基硅烷以硅烷相对于湿滤饼为30重量%添加到反应烧瓶中。然后将该混合物在室温下搅拌30min。将氢氧化铵在水中的溶液(28-30%)以碱相对于湿滤饼为15重量%小心地添加到烧瓶中的反应混合物中。将混合物加热至95℃持续45min。在45min的保持时间结束时,将3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷以相对于湿滤饼的重量为10重量%小心地添加到纳米晶体悬浮液中。将反应混合物在95℃下保持另外的30min。当反应完成时,混合物将呈现浅色的乳状外观。

[0394] 然后将反应混合物冷却至室温,得到悬浮在反应溶剂中的白色沉淀物的浆料。通过以3000rpm离心10min来收集固体白色沉淀物。然后将获得的固体以THF与湿滤饼的重量比为2:1分散在THF中。将经分散的固体再次在反溶剂诸如庚烷中以庚烷与反应混合物的重量比为4:1沉淀。将该悬浮液以4500rpm离心10min。将所得上清液倾析并丢弃。以乙醇与湿滤饼的重量比为2:1将获得的固体再次分散在乙醇中。将经分散的固体再次在反溶剂诸如庚烷中以庚烷与反应混合物的重量比为4:1沉淀。将该沉淀物以4500rpm离心10min。将所得上清液倾析并丢弃。然后将固体置于真空烘箱中以干燥过夜。

[0395] 以固体与溶剂的重量比为1:1将经干燥的固体再分散在PGMEA或ETA(乙酸乙酯)中,以产生50重量%的负载的分散体。将所得的分散体通过0.45微米绝对过滤器过滤,然后通过0.2微米绝对过滤器过滤。

[0396] 以50重量%分散在ETA中的具有ZrO_2壳的封端的氧化钛纳米晶体具有11.42%.的%有机物。

[0397] 以5重量%分散在ETA中的具有ZrO_2壳的封端的氧化钛纳米晶体的DLS表现出相对于颗粒按强度计为43.23nm和相对于颗粒尺寸按体积计为29.21nm的平均颗粒尺寸,具有窄的尺寸分布。

[0398] 实施例12:

[0399] 将作为湿滤饼收集的来自实施例1的TiO_2分散到丙酮中并用氧化锆珠均质化。通过以4500rpm离心10min将经均质化的TiO_2从反应混合物中分离。倾析上清液,纳米晶体作为湿滤饼沉降在离心瓶的底部。然后将经纯化的TiO_2湿滤饼转移到三颈烧瓶中,并将水添加到湿滤饼中(TiO_2湿滤饼与水的重量比为1:4)。搅拌混合物直到混合物变得均质化。然后将$ZrOCl_2.8H_2O$添加到反应混合物中(相对于TiO_2湿滤饼为17重量%),随后以相对于TiO_2湿滤饼为3重量%添加$CeCl_3.7H_2O$(氯化铈(III)七水合物)或$Ce_2CO_3)_3.xH_2O$(碳酸铈(III)水合物)。然后将反应混合物在90℃下加热24h。在冷却至室温之后,在ZrO_2壳形成过程之后得到的反应混合物是在水中的透明分散体。

[0400] 所得的分散体的pH为1,并使用氢氧化铵水溶液(5N)将其中和至pH 4。在搅拌时将氢氧化铵溶液缓慢添加反应混合物中。用pH计监测混合物的pH变化。一旦pH达到4,就使用离心机从反应混合物中收集NC。以反应混合物与丙酮的重量比为1:4通过使用丙酮对来自母液的NC处理。将得到的乳状白色悬浮液以4500rpm离心10min。倾析上清液,纳米晶体作为湿滤饼沉降在离心瓶的底部。将湿滤饼以湿滤饼与乙醇的重量比为1:1再分散在乙醇中,并用丙酮以纳米晶体分散体与丙酮的重量比为1:4进行沉淀。将得到的乳状白色悬浮液以4500rpm离心10min,倾析上清液。

[0401] 在最后的离心和倾析步骤之后,将所得的湿滤饼以15重量%再分散到乙醇中,并将其在室温下搅拌15min以得到固体在溶剂中的均质分布。将次磷酸钠一水合物粉末以相对于湿滤饼的重量为3重量%小心地添加到纳米晶体悬浮液中。将混合物在室温下搅拌12h。在所需的持续时间后,通过以4500rpm离心10min将固体部分从液体中分离。倾析所得的上清液,从而在离心瓶底部留下白色湿固体滤饼。然后用乙醇以溶剂与湿滤饼的重量比为2.75:1漂洗该湿滤饼,然后进行剧烈搅拌。然后将该悬浮液再次以4500rpm离心10min,并将所得的上清液从顶部倾析掉。根据实施例12A和12B中所述的程序对所得的湿滤饼进行封端。

[0402] 实施例12A:

[0403] 然后借助于乙醇将来自实施例12的湿滤饼转移到1.0L圆底烧瓶中,以制备在乙醇中的湿滤饼为25重量%的最终悬浮液。将混合物在室温下搅拌15min以得到均质的悬浮液。然后将甲氧基(三乙烯氧基)丙基三甲氧基硅烷以硅烷相对于湿滤饼为30重量%添加到反应烧瓶中。然后将该混合物在室温下搅拌15min。将氢氧化铵水溶液(28-30%)以碱相对于湿滤饼为30重量%小心地添加到烧瓶中的反应混合物中。将混合物加热至70℃持续45min。当反应完成时,混合物将具有半透明的外观。

[0404] 然后将反应混合物冷却至室温并洗涤以除去过量的封端剂和杂质。以反应混合物与THF的比例为1:2将反应混合物稀释在THF中,并在反溶剂诸如庚烷中以庚烷与反应混合物-THF的重量比为4:1进行沉淀。将悬浮液以4500rpm离心10min。将所得上清液倾析并丢弃。然后将获得的固体以乙醇与湿滤饼的重量比为2:1分散在THF中。将经分散的固体再次在反溶剂诸如庚烷中以庚烷与反应混合物-THF的重量比为4:1沉淀。将该悬浮液以4500rpm离心10min。将所得上清液倾析并丢弃。以乙醇与湿滤饼的重量比为2:1将获得的固体再次分散在乙醇中。将经分散的固体再次在反溶剂诸如庚烷中以庚烷与反应混合物-THF的重量比为4:1沉淀。将该沉淀物以4500rpm离心10min。将所得上清液倾析并丢弃。然后将固体置于真空烘箱中以干燥过夜。

[0405] 以固体与溶剂的重量比为1:1将经干燥的固体再分散在PGMEA中,以产生50重量%的负载的分散体。将所得的分散体通过0.45微米绝对过滤器过滤,然后通过0.2微米绝对过滤器过滤。

[0406] 以50重量%分散在PGMEA中的具有ZrO_2壳的封端的氧化钛纳米晶体具有8.97的%有机物。

[0407] 以5重量%分散在PGMEA中的具有ZrO_2壳的封端的氧化钛纳米晶体的DLS图表现出相对于颗粒尺寸按强度计的53.85nm和36.15nm的平均颗粒尺寸,具有窄的尺寸分布。该分散体的D9999为141.0。

[0408] 实施例12B:

[0409] 然后借助于乙醇将来自实施例12的湿滤饼转移到1.0L圆底烧瓶中,以制备在乙醇中的湿滤饼为25重量%的最终悬浮液。将混合物在室温下搅拌15min以得到均质的悬浮液。在所需的持续时间后,然后将甲氧基(三乙烯氧基)丙基三甲氧基硅烷以硅烷相对于湿滤饼为30重量%添加到反应烧瓶中。然后将该混合物在室温下搅拌30min。将氢氧化铵在水中的溶液(28-30%)以碱相对于湿滤饼为15重量%小心地添加烧瓶中的反应混合物中。将混合物加热至70℃持续45min。在30min的保持时间结束时,将3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷以相对于湿滤饼的重量为5重量%小心地添加到纳米晶体悬浮液中。将反应混合物在70℃下保持另外的30min。当反应完成时,混合物将具有浅色的乳状外观。

[0410] 然后将反应混合物冷却至室温并洗涤以除去过量的封端剂和杂质。以反应混合物与THF的比例为1:2将反应混合物稀释在THF中,并在反溶剂诸如庚烷中以庚烷与反应混合物-THF的重量比为4:1进行沉淀。将悬浮液以4500rpm离心10min。将所得上清液倾析并丢弃。然后将获得的固体以乙醇与湿滤饼的重量比为2:1分散在THF中。将经分散的固体再次在反溶剂诸如庚烷中以庚烷与反应混合物的重量比为4:1沉淀。将该悬浮液以4500rpm离心10min。将所得上清液倾析并丢弃。以乙醇与湿滤饼的重量比为2:1将获得的固体再次分散在乙醇中。将经分散的固体再次在反溶剂诸如庚烷中以庚烷与反应混合物的重量比为4:1沉淀。将该沉淀物以4500rpm离心10min。将所得上清液倾析并丢弃。然后将固体置于真空烘箱中以干燥过夜。

[0411] 以固体与溶剂的重量比为1:1将经干燥的固体再分散在PGMEA中,以产生50重量%的负载的分散体。将所得的分散体通过0.45微米绝对过滤器过滤,然后通过0.2微米绝对过滤器过滤。以50重量%分散在PGMEA中的具有ZrO_2壳的封端的氧化钛纳米晶体具有10.03的%有机物。

[0412] 实施例13:在封端的TiO_2上形成SiO_2壳

[0413] 使用声学混合器将先前封端的TiO_2粉末(51g)分散到乙醇(1400g)中。在使其静置过夜后,将封端的TiO_2重新悬浮并转移到2加仑的反应器中。然后关闭并密封反应器。将反应器中的搅拌设定为150-200RPM。在反应器上进行压力检查,其中将其保持在10PSIG持续10min,然后将其排气至2PSIG。将氨水(224g)添加1900g水中,然后将其转移到反应器中。然后用470g水冲洗管线。向反应器中添加69g正硅酸乙酯,然后添加100g的乙醇。通过用N_2加压然后排气至2Psig使反应器惰性化(将其重复10次)。然后将搅拌速率增加到600rpm,并将温度升高到200℃。在200℃下保持3h后,将反应器冷却到室温。然后对反应器进行排气,并将物料排放到容器中。获得白色浆料。

[0414] 实施例14:在TiO_2上形成SiO_2壳

[0415] 通过将乙醇与湿滤饼以1:1的比例混合来用乙醇漂洗来自实施例1的TiO_2湿滤饼。将得到的乳状白色悬浮液以4500rpm离心10min。倾析上清液,纳米晶体作为湿滤饼沉降在离心瓶的底部。重复该纯化步骤。然后使用声学混合器将经漂洗的TiO_2湿滤饼(97g)分散到乙醇(1400g)中。在使其静置过夜后,将TiO_2重新悬浮并转移到2加仑的反应器中。然后关闭并密封反应器。将反应器中的搅拌设定为150-200RPM。在反应器上进行压力检查,其中将压力保持在10PSIG持续10min,然后排气至2PSIG。将氨水(224g)添加到1900g水中,然后将其转移到反应器中。然后用470g水冲洗管线。向反应器中添加69g正硅酸乙酯,然后添加100g

的乙醇。通过用N_2加压然后排气至2Psig使反应器惰性化(将其重复10次)。然后将搅拌速率增加到600rpm,并将温度升高到200℃。在200℃下保持3h后,将反应器冷却到室温。然后对反应器进行排气,并将物料排放到容器中。获得白色浆料。

[0416] 实施例15:在TiO_2上形成HfO_2壳

[0417] 将作为湿滤饼收集的来自实施例1的TiO_2分散到丙酮中并用氧化锆珠均质化。通过以4500rpm离心10min将经均质化的TiO_2从反应混合物中分离。倾析上清液,纳米晶体作为湿滤饼沉降在离心瓶的底部。重复该过程。然后使用氧化锆珠将获得的湿滤饼(湿固体)分散到水中,直到获得均匀的混合物。通过以4500rpm离心10min再次收集TiO_2。倾析上清液,纳米晶体作为湿滤饼沉降在离心瓶的底部。再次重复该过程。然后将经纯化的TiO_2湿滤饼转移到三颈烧瓶中,并将水添加到湿滤饼中(与TiO_2湿滤饼重量比为10:1)。然后将$HfOCl_2.8H_2O$(相对于TiO_2湿滤饼为38重量%)添加到反应混合物中。搅拌混合物直到混合物变得均质化。然后将反应混合物在90℃下加热24h。在冷却至室温之后,在ZrO_2壳形成过程之后得到的反应混合物是在水中的透明分散体。

[0418] 如实施例7中所述,对纳米晶体进行封端。

[0419] 实施例16:在TiO_2上形成Al_2O_3壳

[0420] 将作为湿滤饼收集的来自实施例1的TiO_2分散到丙酮中并用氧化锆珠均质化。通过以4500rpm离心10min将经均质化的TiO_2从反应混合物中分离。倾析上清液,纳米晶体作为湿滤饼沉降在离心瓶的底部。重复该过程。然后使用氧化锆珠将获得的湿滤饼(湿固体)分散到水中,直到获得均匀的混合物。通过以4500rpm离心10min再次收集TiO_2。倾析上清液,纳米晶体作为湿滤饼沉降在离心瓶的底部。重复该过程。然后将经纯化的TiO_2湿滤饼转移到三颈烧瓶中,并将水添加到湿滤饼中(与TiO_2湿滤饼重量比为10:1)。使用2M NaOH溶液将反应混合物的pH调节至pH 10。然后将混合物加热至60℃,并将2M $NaAlO_2$在水中的溶液添加到反应混合物中(添加的$NaAlO_2$的总量为TiO_2纳米晶体的重量的35%)。然后使用2M HCl溶液将反应混合物的pH调节至pH 8。将反应混合物温度升至90℃,持续12h。冷却至室温后,将产物离心并用水洗涤两次,然后用乙醇洗涤两次。

[0421] 实施例17:确定未封端的纳米晶体的UV稳定性的测试

[0422] 使用国产的颜色测试来测试本公开的氧化钛和具有金属氧化物壳的氧化钛对各种膜处理条件的稳定性。通过以聚苯乙烯在PGMEA中为50重量%将聚苯乙烯溶解于PGMEA中来制备聚苯乙烯-PGMEA分散体。以纳米晶体与聚苯乙烯/PGMEA分散体的重量比为1:2将经干燥的纳米晶体粉末在聚苯乙烯-PGMEA分散体中剧烈混合10min,得到白色不透明的粘性糊状物。使用移液管将粘性糊状物或滴铸物(drop-cast)滴到玻璃表面上并进行处理。将滴铸物在空气中在热板上在110℃下烘焙5min,然后使用Hg宽带灯进行120s(5J/cm^2)的UV暴露或使用365nm UV-LED灯进行60s(7.5J/cm^2)的UV暴露。然后将滴铸物在空气中在热板上在135℃下烘焙5min,然后在烘箱中在200℃下进行另外的烘焙过程5min。每个处理步骤中滴铸物的颜色变化程度被记录作为任何变色。任何类型的变色被测量为对于该过程的稳定性。UV稳定性。不具有壳和具有ZrO_2壳的TiO_2纳米晶体对于各种膜处理条件的结果示于表1和表2中。

[0423] 表1:包含不具有任何壳的TiO_2纳米晶体和本公开中存在的具有ZrO_2壳的TiO_2纳米晶体以及聚苯乙烯在每个处理步骤之后与聚苯乙烯混合的滴铸物的结果。TiO_2纳米晶体没

有被封端,也没有进行任何无机处理。将UV照射后的变色分等级为0至6;“0”表示处理后没有变化,“6”表示处理后最大程度的变黄。不具有任何ZrO_2壳的TiO_2特别地在UV照射后表现出最大程度的变黄,而具有ZrO2壳的那些在处理期间表现出较低程度的变色。

[0424]

样品	所合成的 TiO_2 纳米晶体(不具有任何壳)	具有 ZrO_2 壳的 TiO_2 纳米晶体(50%ZrO_2 壳前体)	具有 ZrO_2 壳的 TiO_2 纳米晶体(30%ZrO_2 壳前体)	具有 ZrO_2 壳的 TiO_2 纳米晶体(15%ZrO_2 壳前体)
初始	0	0	0	0
在 110℃下加热 /5min 后	0	0	0	0
在 5 J/cm^2 下 UV 暴露(Hg 宽带) 2 min 后	5	1	0	1
在 135℃下加热 /5min 后	6	4	2	2

[0425] 表1:包含不具有任何壳的TiO_2纳米晶体和本公开中存在的具有ZrO_2壳的TiO_2纳米晶体以及聚苯乙烯在每个处理步骤之后与聚苯乙烯混合的滴铸物的结果。纳米晶体没有被封端,也没有进行任何无机处理。在暴露于不同条件下时,糊状物会变色。将变色分等级为0至6;“0”表示处理后没有变化,“6”表示处理后最大程度的变黄。不具有任何ZrO_2壳的TiO_2特别地在UV照射后表现出最大程度的变黄,而具有ZrO_2壳的TiO_2在处理期间表现出较低程度的变色。

[0426] 在表2中示出了通过在玻璃基板上和在膜处理条件的各个阶段将至少部分封端的TiO_2纳米晶体(其在封端期间被用无机钝化剂进行处理)与聚苯乙烯混合而制备的糊状物的配制表。未经任何无机处理的TiO_2纳米晶体在加热时变黄,同时经无机处理的TiO_2纳米晶体显示出较少程度的变色。此外,在表3中示出了具有ZrO_2壳粉的至少部分封端的氧化钛纳米晶体在从100℃至200℃的较高温度下一段时间的热稳定性。

[0427] 表2:当暴露于各种膜处理条件时,包含不具有任何金属氧化物壳并进行了不同无机处理的糊状物的结果。在暴露于不同条件下时,糊状物会变色。将变色分等级为0至6;“0”表示处理后没有变化,“6”表示处理后最大程度的变黄。不具有任何ZrO_2壳的TiO_2特别地在UV照射后表现出最大程度的变黄,而具有ZrO_2壳的TiO_2在处理期间表现出较低程度的变色。

[0428]

样品	TiO_2 纳米晶体-没有处理	TiO_2 纳米晶体和 NaH_2PO_2	TiO_2 纳米晶体和 $NaNO_3$	TiO_2 纳米晶体和 NaCl	TiO_2 纳米晶体和 $LiNO_3$	TiO_2 纳米晶体和 LiCl
在 110℃下加热/5min 后	2	0	0	0	0	0
在 5 J/cm² 下 UV 照射（Hg 宽带）2 min 后	4	0	1	0	1	0
在 135℃下加热/5min 后	6	0	2	2	3	3
在 200℃下加热另外的 5 min 后	6	0	3	3	4	5

[0429] 实施例18:封端的TiO_2-ZrO_2核壳纳米晶体的热稳定性

[0430] 通过以下测试本公开的至少部分封端的氧化钛和核-壳纳米晶体的热稳定性:使封端的纳米晶体的干燥粉末在分散于任何溶剂中之前在空气中于不同的温度持续不同的时间。将约1g的干燥的封端的纳米晶体粉末放入铝盘中并放置在烘箱中。将粉末在期望的温度下烘焙设定的时间段。粉末的颜色变化程度作为热稳定性被记录和计量。一个此类实验的结果示于表3中。

[0431] 与不具有任何氧化物壳(氧化物涂层)的TiO_2相比,不具有ZrO_2壳但仅经无机处理的TiO_2纳米晶体(实施例10)在高达150℃时没有显示任何变色,在200℃/10min加热时显示少量变色(表3)。具有ZrO_2壳但未经无机处理的TiO_2纳米晶体(实施例5)在较低温度下显示出较低程度的变色,但在较高温度下开始变色。然而,具有ZrO_2壳且经无机处理的TiO_2纳米晶体显示出更好的热稳定性。这表明无机处理对于使纳米晶体更热稳定是必要的。

[0432] 表3:干燥粉末在经受较高温度之前和之后的结果。将变色分等级为0至6;“0”表示处理后没有变化,“6”表示处理后最大程度地变黄。

[0433]

	无加热	100℃/30 min + 150℃/15 min	100℃/30 min + 150℃/30 min	200℃/10 min
不具有氧化物涂层或未经无机处理的所合成的 TiO_2	3	6	6	6

[0434]

具有氧化物涂层但未经无机处理的 TiO_2（实施例 5）	0	3	4	6
具有氧化物涂层且经无机处理的 TiO_2（实施例 6）	0	0	1	4
具有氧化物涂层且经无机处理的 TiO_2（实施例 7）	0	1	2	4
具有氧化物涂层且经无机处理的 TiO_2（实施例 8）	0	0	0	1
不具有氧化物涂层但仅经无机处理的 TiO_2（实施例 10）	0	0	0	1

[0435] 实施例19:使用包括金属氧化物壳的TiO_2纳米晶体的制剂和纳米复合材料工艺

[0436] 示例性制剂包含PGMEA(作为溶剂)、HR6042和BPMA的丙烯酸单体组合(HR6042与BPMA的重量比为1:1)、本公开的至少部分封端的氧化钛纳米晶体(纳米晶体与单体的组合重量的重量比为1.6:1)、以及相对于组合的单体重量为4重量%的光引发剂TPO。

[0437] 将单体HR6042和BPMA以1:1的重量比混合。将在丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)中的50重量%的具有ZrO_2壳的封端的氧化钛纳米晶体与单体以纳米晶体与组合的单体的重量比为1.6:1混合。通过使用磁力搅拌器在搅拌板上搅拌或在25-30℃温度下涡旋1-2h来将混合物共混,以得到均质的混合物。将光引发剂TPO以相对于单体为4重量%添加到制剂中,并再次在20-30℃的温度下使用磁力搅拌器在搅拌板上在室温下再混合5-30min。将所得的制剂通过膜过滤器过滤以产生清澈、透明的液体。通过Brookfield RVDV-II+PCP锥板粘度计测量,制剂的粘度在5-6cP之间。

[0438] 将具有该制剂的纳米复合涂层或膜涂覆在2.5×2.5英寸(0.7mm厚)的钠钙玻璃晶片上。在应用膜去除污染物和灰尘之前,根据内部清洁程序清洁玻璃晶片。将1-2微米厚的膜各自被以2000-4000rpm持续1min旋涂在玻璃晶片上。由于这是一种含有溶剂的制剂,因此通过在110℃下在热板上进行2min的初始烘焙过程来处理所涂覆的膜,以在UV暴露之前去除一些溶剂。然后使用Phoseon FireJet LED灯(365nm)以125mW/cm^2(11.25J/cm^2)在氮气下将膜暴露于365nm LED 90s。然后将该膜在135℃下在热板上进行2min的后烘焙以去除残余溶剂。使用Metricon 2010/M棱镜耦合仪测量膜厚度。

[0439] 表4示出了一些示例性的1微米厚度的纳米复合材料的膜性质,所述纳米复合材料包含根据实施例19制备的本公开的至少部分封端的氧化钛或核-壳纳米晶体。使用Metricon的2010/M型棱镜耦合仪测量折射率和膜厚度,使用HunterLab的Vista雾度仪测量b*和%雾度。低%雾度表示薄膜的高透明度。

[0440] 表4:使用实施例19中描述的制剂制备的纳米复合材料的光学性质

[0441]

纳米晶体	在 520 nm 下的 RI	b*	%雾度
实施例 5	1.9018	0.56	0.04
实施例 6	1.9053	0.52	0.10
实施例 7	1.9062	0.5	0.05
实施例 8	1.8984	0.67	0.08
实施例 10	1.9496	0.75	0.48

[0442] 用所述制剂制备的纳米复合材料表现出高的透光率。图4示出了,通过Perkin Elmer Lambda 850分光光度计以空白钠钙玻璃作为参考或背景测量的,用(a)实施例5的纳米晶体、(b)实施例6的纳米晶体和(c)实施例7的纳米晶体的所制备的(实线)膜的透光率。膜的厚度为约1微米。所述膜在375-800nm的波长下显示出>90%的透光率。光谱中的波纹是入射光和反射光干涉的结果,它通常是高的膜质量的象征,即高平滑度、高均匀性和高透明度。

[0443] 实施例20:实施例19所制备的纳米复合材料的UV稳定性测试

[0444] 通过将纳米复合材料暴露于各种UV波长范围达设定的持续时间,评价如实施例19中所述制备的由本公开中提出的纳米晶体制成的纳米复合材料的光催化稳定性。所使用的暴露波长为320-390nm(4mW/cm^2的强度)持续66h(用量950.4J/cm^2)或72h(用量1036.8J/

cm^2)、450nm(16mW/cm^2的强度)持续1000h(用量57600J/cm^2)和405nm(25mW/cm^2的强度)持续148h(用量13600J/cm^2)。在测试期间以不同的间隔测量纳米复合材料的一般膜性质,诸如b*、%雾度、RI和膜厚度。在测试结束时,评价从测试开始到结束的膜的b*、%雾度、RI和膜厚度的变化,以确定纳米晶体对UV照射的光稳定性。显示最小的膜性质变化的纳米复合材料被认为是最具光稳定性的。使用Metricon的2010/M型棱镜耦合仪测量折射率和膜厚度,使用HunterLab的Vista雾度仪测量b*和%雾度。

[0445] 实施例20A:在320-390nm下的光稳定性测试

[0446] 测试由具有ZrO_2壳的TiO_2纳米晶体(诸如实施例5、6、7和8中所述的那些)制成的纳米复合材料以及实施例10不具有ZrO_2外壳(不具有壳的TiO_2)和经无机处理的那些纳米晶体制成的纳米复合材料对320-390nm UV照射的光稳定性。表5显示了这些纳米复合材料在任何暴露之前的膜性质以及在暴露之后膜性质的变化(b*、%雾度、RI和膜厚度)。与不具有壳的TiO_2纳米晶体和实施例10相比,实施例5、6、7和8显示出最小的b*变化和%雾度变化。实施例5、6、7和8的纳米复合材料的较低b*变化表明具有ZrO_2壳的TiO_2没有变黄到如不具有壳的纳米晶体那样的程度。较低的%雾度变化也表明该纳米复合材料在暴露于光下时降解较少。TiO_2光催化活性的一个典型迹象是涂层中出现白垩质和雾度增大。

[0447] 表5:连续暴露于320-390nm波长66h(950.4J/cm^2)后,b*、%雾度、在520nm下的RI和膜厚度的变化

[0448]

样品	b*		%雾度		在 520 nm 下的 RI		膜厚度(FT)(微米)	
	初始	Δ	初始	Δ	初始	Δ	初始	%FT 损失
无壳的 TiO_2 NC	1.44	5.36	0.48	-0.05	1.9301	-0.01	1.27	20
实施例 10-无壳	0.75	7.62	0.48	0.03	1.9496	-1.95	2.07	43
实施例 5	0.63	0.56	0.06	0.24	1.8354	0.04	1.57	27
实施例 6	0.55	1.55	0.05	0.04	1.8891	-0.04	1.33	22
实施例 7	0.69	1.10	0.03	0.05	1.8933	0.02	1.32	20
实施例 8	0.67	1.02	0.08	0.03	1.8984	-1.90	1.30	22

[0449] 实施例20B:在405nm下的光稳定性测试

[0450] 测试用实施例7、11B、11C、12A、12B中所述的纳米晶体以及不具有ZrO_2壳的那些纳米晶体(不具有壳的TiO_2)制备的纳米复合材料对405nm UV照射148h的光稳定性。表6显示了这些纳米复合材料在任何暴露之前的膜性质以及在暴露之后膜性质的变化(b*、%雾度、RI和膜厚度)。在列表中的样品中,不具有ZrO_2壳的TiO_2纳米晶体显示出最高的初始b*和最高的b*变化。

[0451] 表6:连续暴露于405nm波长148h(13600J/cm^2)后,b*、雾度%、在520nm下的RI和膜厚度的变化。

[0452]

样品	b*		雾度		在 520 nm 下的 RI		膜厚度（FT）（nm）	
	初始	Δ	初始	Δ	初始	Δ	初始	%FT 损失
无壳的 TiO_2 NC	1.49	1.28	0.22	0.22	1.9088	0.06	927.3	28
实施例 7	0.55	0.29	0.06	0.20	1.8779	0.04	957.5	16
实施例 11B	0.59	0.52	0.08	-0.01	1.8770	0.03	1067.5	10
实施例 11C	0.59	0.28	0.11	0.01	1.8582	0.05	1093.9	17
实施例 12A	0.61	0.42	0.02	0.16	1.8958	0.04	903.8	7
实施例 12B	0.52	0.21	0.05	0.23	1.8775	0.03	1075.9	10

[0453] 实施例20C:在450nm下的光稳定性测试

[0454] 测试用实施例5、6和7中所述的纳米晶体以及不具有ZrO_2壳的那些纳米晶体(不具有壳的TiO_2)制备的纳米复合材料对450nm UV照射1000h的光稳定性。表7显示了这些纳米复合材料在任何暴露之前的膜性质以及在暴露之后膜性质的变化(b*、%雾度、RI和膜厚度)。在列表中的样品中,不具有ZrO_2壳的TiO_2纳米晶体显示出最高的初始b*和最高的b*变化。

[0455] 表7:连续暴露于450nm波长1000h(57600J/cm^2)后,b*、雾度%、在520nm下的RI(使用棱镜耦合仪测量)和膜厚度的变化。

[0456]

样品	b*		%雾度		在 520 nm 下的 RI		膜厚度（微米）	
	初始	Δb*	初始	Δ%雾度	初始	ΔRI	初始	%FT 损失
无壳的 TiO_2 NC	1.42	0.60	0.67	0.10	1.9316	-0.08	1.33	17
实施例 5	0.43	0.32	0.55	0.04	1.8385	0.09	1.47	26
实施例 6	0.60	0.32	0.20	0.20	1.8963	0.07	1.33	17
实施例 7	0.65	0.37	0.18	0.14	1.8918	0.07	1.31	14

[0457] 实施例21:不含溶剂的制剂(不含溶剂)

[0458] 另一个示例性制剂包含本公开中提出的至少部分封端的纳米晶体和至少一种单体。纳米晶体相对于总制剂在65-75重量%的范围内存在。单体包括2-PEA、PTEA、PEA、PBA和/或IBA中的至少一种,其相对于总制剂在3-18重量%的范围内存在,并且THEICTA(M370)相对于总制剂在1-10重量%的范围内存在。制剂任选地含有添加剂,诸如T405(Tinivin 405)、I1010(Irganox 1010)(其相对于总制剂在0.5-2.5重量%的范围内存在)、光引发剂TPO(其相对于总制剂在0.5-2.5重量%的范围内存在)以及余量的溶剂(其相对于总制剂在4.0-6.5重量%的范围内存在)。制剂的制备如本公开的方法2中所述。将分散在低沸点溶剂ETA中的至少部分封端的纳米晶体与单体、添加剂和光引发剂混合。混合后,将制剂进行旋转蒸发以除去溶剂并产生均质的不含溶剂的混合物。用本公开中存在的不同纳米晶体制备制剂的多种变体。表8a包括此种制剂的组成和粘度。

[0459] 将制剂旋涂在玻璃基板上,并在N_2下用365nm UV灯以3J/cm^2用量进行固化。也将膜涂覆在具有玻璃背衬的PET基板上,并使用PET作为上覆盖物。然后用宽带UV灯以1J/cm^2用量在空气中固化这些薄膜。经固化的膜的初始光学性质和暴露于不同波长的光后的性质变

化以及冷凝条件示于表8b、8c和8d中。

[0460] 实施例21A

[0461] 示例性制剂包含73.0重量％的不具有ZrO_2壳的至少部分封端的TiO_2纳米晶体，14.6重量％的2-PEA和7.5重量％的THEICTA、1.0％的TPO、以及旋转蒸发后4.5％的残余溶剂。通过Brookfield RVDV-II+PCP锥板粘度计测量的，制剂在25℃下的粘度为1030cP。在玻璃或PET基板上用该制剂制备的10微米厚度的膜在589nm下表现出1.86的RI。在玻璃基板上的膜是通过旋涂制剂，然后在N_2下用365nm UV灯以3J/cm^2用量进行UV固化制成的。在PET上的膜具有玻璃背衬并使用PET作为上覆盖物，然后被用宽带UV灯以1J/cm^2用量在空气中进行固化。

[0462] 实施例21B

[0463] 示例性制剂包含70.0重量％的不具有ZrO_2壳的至少部分封端的TiO_2纳米晶体、15.9重量％的2-PEA和8.6重量％的THEICTA、1.0％的TPO以及旋转蒸发后4.5％的残余溶剂。通过Brookfield RVDV-II+PCP锥板粘度计测量的，制剂在25℃下的粘度为660cP。在玻璃或PET基板上用该制剂制备的10微米厚度的膜在589nm下表现出1.85的RI。在玻璃基板上的膜是通过旋涂制剂，然后在N_2下用365nm UV灯以3J/cm^2用量进行UV固化制成的。在PET上的膜具有玻璃背衬并使用PET作为上覆盖物，然后被用宽带UV灯以1J/cm^2用量在空气中进行固化。

[0464] 实施例21C

[0465] 示例性制剂包含71.0重量％的实施例11A的具有ZrO_2壳的至少部分封端的TiO_2纳米晶体、14.6重量％的2-PEA和7.9重量％的THEICTA、2.0％的TPO和旋转蒸发后4.5％的残余溶剂。通过Brookfield RVDV-II+PCP锥板粘度计测量的，制剂在25℃下的粘度为700cP。在玻璃或PET基板上用该制剂制备的10微米厚度的膜在589nm下表现出1.84的RI。在玻璃基板上的膜是通过旋涂制剂，然后在N_2下用365nm UV灯以3J/cm^2用量进行UV固化制成的。在PET上的膜具有玻璃背衬并使用PET作为上覆盖物，然后被用宽带UV灯以1J/cm^2用量在空气中进行固化。

[0466] 实施例21D

[0467] 示例性制剂包含71.0重量％的实施例11A的具有ZrO_2壳的至少部分封端的TiO_2纳米晶体、17.2重量％的PEA和5.3重量％的THEICTA、2.0％的TPO和旋转蒸发后4.5％的残余溶剂。通过Brookfield RVDV-II+PCP锥板粘度计测量的，制剂在25℃下的粘度为950cP。在玻璃或PET基板上用该制剂制备的10微米厚度的膜在589nm下表现出1.81的RI。在玻璃基板上的膜是通过旋涂制剂，然后在N_2下用365nm UV灯以3J/cm^2用量进行UV固化制成的。在PET上的膜具有玻璃背衬并使用PET作为上覆盖物，然后被用宽带UV灯以1J/cm^2用量在空气中进行固化。

[0468] 实施例21E

[0469] 示例性制剂包含71.6重量％的实施例11B的具有ZrO_2壳的至少部分封端的TiO_2纳米晶体、13.7重量％的2-PEA和7.4重量％的THEICTA、1.0％的TPO和旋转蒸发后6.4％的残余溶剂。通过Brookfield RVDV-II+PCP锥板粘度计测量的，制剂在25℃下的粘度为1700cP。在玻璃或PET基板上用该制剂制备的10微米厚度的膜在589nm下表现出1.82的RI。在玻璃基板上的膜是通过旋涂制剂，然后在N_2下用365nm UV灯以3J/cm^2用量进行UV固化制成的。在

PET上的膜具有玻璃背衬并使用PET作为上覆盖物,然后被用宽带UV灯以1J/cm^2用量在空气中进行固化。

[0470] 实施例21F

[0471] 示例性制剂包含72.8重量%的实施例11B的具有ZrO_2壳的至少部分封端的TiO_2纳米晶体、10.2重量%的2-PEA、5.1%的PBA和3.7%的THEICTA、1.9%的TPO以及旋转蒸发后6.3%的残余溶剂。通过Brookfield RVDV-II+PCP锥板粘度计测量的,制剂在25℃下的粘度为2200cP。在玻璃或PET基板上用该制剂制备的10微米厚度的膜在589nm下表现出1.8的RI。在玻璃基板上的膜是通过旋涂制剂,然后在N_2下用365nm UV灯以3J/cm^2用量进行UV固化制成的。在PET上的膜具有玻璃背衬并使用PET作为上覆盖物,然后被用宽带UV灯以1J/cm^2用量在空气中进行固化。

[0472] 实施例21G

[0473] 示例性制剂包含71.6重量%的实施例11B的具有ZrO_2壳的至少部分封端的TiO_2纳米晶体、13.7重量%的2-PEA和4.4重量%的THEICTA、添加剂1.0%的T405、2.0%的I1010、1.0%的TPO和旋转蒸发后6.4%的残余溶剂。通过Brookfield RVDV-II+PCP锥板粘度计测量的,制剂在25℃下的粘度为2700cP。在玻璃或PET基板上用该制剂制备的10微米厚度的膜在589nm下表现出1.81的RI。在玻璃基板上的膜是通过旋涂制剂,然后在N_2下用365nm UV灯以3J/cm^2用量进行UV固化制成的。在PET上的膜具有玻璃背衬并使用PET作为上覆盖物,然后被用宽带UV灯以1J/cm^2用量在空气中进行固化。

[0474] 实施例21H

[0475] 示例性制剂包含73.0重量%的实施例6的具有ZrO_2壳的至少部分封端的TiO_2纳米晶体、14.0重量%的2-PEA和7.5重量%的THEICTA、1.0%的TPO和旋转蒸发后4.5%的残余溶剂。通过Brookfield RVDV-II+PCP锥板粘度计测量的,制剂在25℃下的粘度为4180cP。在玻璃或PET基板上用该制剂制备的10微米厚度的膜在589nm下表现出1.83的RI。在玻璃基板上的膜是通过旋涂制剂,然后在N_2下用365nm UV灯以3J/cm^2用量进行UV固化制成的。在PET上的膜具有玻璃背衬并使用PET作为上覆盖物,然后被用宽带UV灯以1J/cm^2用量在空气中进行固化。

[0476] 实施例21I

[0477] 示例性制剂包含71.0重量%的实施例11A的具有ZrO_2壳的至少部分封端的TiO_2纳米晶体、14.6重量%的IBA和7.9重量%的THEICTA、2.0%的TPO和旋转蒸发后4.5%的残余溶剂。通过Brookfield RVDV-II+PCP锥板粘度计测量的,制剂在25℃下的粘度为1510cP。在玻璃或PET基板上用该制剂制备的10微米厚度的膜在589nm下表现出1.78的RI。在玻璃基板上的膜是通过旋涂制剂,然后在N_2下用365nm UV灯以3J/cm^2用量进行UV固化制成的。在PET上的膜具有玻璃背衬并使用PET作为上覆盖物,然后被用宽带UV灯以1J/cm^2用量在空气中进行固化。

[0478] 实施例21J

[0479] 示例性制剂包含71.6重量%的实施例11D的具有ZrO_2壳的至少部分封端的TiO_2纳米晶体、13.7重量%的2-PEA和4.4重量%的THEICTA、添加剂1.0%的T405、2.0%的I1010、1.0%的TPO和旋转蒸发后6.4%的残余溶剂。通过Brookfield RVDV-II+PCP锥板粘度计测量的,制剂在25℃下的粘度为2700cP。在玻璃或PET基板上用该制剂制备的10微米厚度的膜

在589nm下表现出1.81的RI。在玻璃基板上的膜是通过旋涂制剂,然后在N_2下用365nm UV灯以3J/cm^2用量进行UV固化制成的。在PET上的膜具有玻璃背衬并使用PET作为上覆盖物,然后被用宽带UV灯以1J/cm^2用量在空气中进行固化。

[0480] 表8a:实施例21中所述制剂的制剂组成和性质的总结。包括具有二氧化钛纳米晶体和二氧化钛-氧化锆核壳纳米晶体的样品。

[0481]

制剂ID	粘度(cP)	NC	2PEA	PTEA	PEA	PBA	IBA	M370	T405	I1010	TPO	残余溶剂
21A	1030	73.0	14.0	-	-	-	-	7.5	-	-	1.0	4.5
21B	660	70.0	-	15.9	-	-	-	8.6	-	-	1.0	4.5
21C	700	71.0	14.6	-	-	-	-	7.9	-	-	2.0	4.5
21D	950	71.0	-	-	17.2	-	-	5.3	-	-	2.0	4.5
21E	1700	71.6	13.7	-	-	-	-	7.4	-	-	1.0	6.4
21F	2200	72.8	10.2	-	-	5.1	-	3.7	-	-	1.9	6.3
21G	2700	71.6	13.7	-	-	-	-	4.4	1.0	2.0	1.0	6.4
21H	4180	73.0	14.0	-	-	-	-	7.5	-	-	1.0	4.5
21I	1510	71.0	-	-	-	-	14.6	7.9	-	-	2.0	4.5
21J	2000	71.6	13.7	-	-	-	-	4.4	1.0	2.0	1.0	6.4

[0482] 表8b:示出了实施例21中所述的纳米复合材料在暴露于405UV光暴露148h(25mW/cm^2)时的光学性质。测量了PET基板上膜的初始光学性质和光学性质的变化。与纳米复合材料21E、21F和21I的b*相比,21A纳米复合材料的b*变化显著更高,其中膜被以相似的厚度在相同的基板上制备。所有纳米复合材料的膜厚度和RI变化是可比较的;然而,对于用具有ZrO_2壳的纳米晶体制成的纳米复合材料,起始RI值较低。

[0483]

膜 ID	膜%雾度	Δ%雾度	膜 b*	Δb*	膜 RI（520 nm）	Δ 膜 RI（520 nm）	膜厚度（um）	Δ 膜厚度（um）
21A	1.92	2.43	1.53	11.01	1.89	0.04	9.6	2.1
21E	2.22	1.08	0.98	0.56	1.85	0.04	11.1	2.7
21F	1.52	1.06	0.86	0.62	1.87	0.04	9.6	2.2
21I	1.18	4.33	1.07	0.22	1.80	0.06	9.3	2.1

[0484] 表8c:示出了实施例21中描述的纳米复合材料在320-390nm下暴露于UVA光72h(用量1036.8J/cm^2;平均强度4mW/cm^2)时的光学性质。测量了玻璃基板上膜的初始光学性质和光学性质的变化。纳米复合材料21A和21B由相同的二氧化钛纳米晶体与不同单体混合而制成。

[0485]

膜 ID	膜%雾度	Δ%雾度	膜 b*	Δb*	膜 RI（589 nm）	膜厚度（um）
21A	0.99	0.19	1.14	14.13	1.86	7.3
21B	0.37	-0.05	1.91	7.77	1.85	10.6
21C	1.46	3.22	0.93	3.22	1.84	8.6
21D	0.91	0.31	0.76	0.31	1.81	10.0
21E	0.64	0.02	1.48	1.79	1.82	13.0
21H	0.93	0.47	1.22	1.73	1.83	10.3

[0486] 表8d:示出了实施例21中描述的纳米复合材料在340nm下暴露于QUV加速风化测试72h(0.89mW/cm^2)时的光学性质。在PET样品上进行初始光学测量和光学测量的变化。ΔE*是包含ΔL*、Δa*和Δb*的计算值。

[0487]

膜 ID	% 雾度	Δ% 雾度	L*	ΔL*	a*	Δa*	b*	Δb*	ΔE*	RI (589 nm)	膜厚度（um）
21A	1.19	5.08	97.49	-4.39	-0.01	-1.53	1.93	21.3	21.9	1.86	10.1
21E	3.40	9.68	98.01	-3.23	0.12	-0.57	0.81	4.9	5.9	1.81	7.9
21G	1.52	7.83	98.27	-1.81	0.14	-0.79	0.84	3.9	4.4	1.81	6.6
21J	1.3		88.58	-0.43	-3.01	-0.68	5.24	3.69	3.86	1.79	13

[0488] 实施例22:纳米复合材料制剂(含溶剂)

[0489] 示例性制剂包含本公开中存在的至少部分封端的纳米晶体(其相对于总制剂在20-60重量%的范围内存在)、包含PBA和/或THEICTA的单体共混物(其相对于总制剂在3-25重量%的范围内存在,使得纳米晶体与单体的比例在3:7至8:2的范围内)、光引发剂TPO(其相对于总制剂在0.5-2.5重量%的范围内存在)和溶剂(诸如PGMEA(PGA),其相对于总制剂在20-40重量%的范围内存在)。如本公开的方法2中所述来制备制剂。优选的PBA与THEICTA(或M370)的比例在1:1至4:1的范围内。表9a示出了示例性制剂的组成和粘度。

[0490] 通过以下在玻璃基板上制备制剂的2-3微米厚的纳米复合材料膜:旋涂制剂,在热板上在50℃下预烘焙5min,然后在N_2下用365nm UV灯以3J/cm^2用量进行UV固化,并在烘箱中在100℃下后烘焙5min。表9b包括纳米复合材料或膜在405nm下UV老化148h(用量13600J/cm^2)之前和之后的光学性质。

[0491] 实施例22A

[0492] 示例性制剂包含在由18.3重量%的PBA、5.6重量%T的HEICTA、0.8重量%的TPO和30.0重量%的PGMEA组成的丙烯酸酯共混物中的45.3重量%的不具有壳的至少部分封端的TiO_2纳米晶体。通过Brookfield RVDV-II+PCP锥板粘度计测量的,制剂在25℃下的粘度为18cP。将纳米复合材料沉积为2-3微米的膜,并且在玻璃基板上的经固化的膜在589nm下具有1.82的RI。

[0493] 实施例22B

[0494] 示例性制剂包含由13.1重量%的PBA、4.0重量%的THEICTA、0.7重量%的TPO和30.5重量%的PGMEA组成的丙烯酸酯共混物中的45.3重量%的实施例11B的至少部分封端的核壳纳米晶体。通过Brookfield RVDV-II+PCP锥板粘度计测量的,制剂在25℃下的粘度为18.4cP。将纳米复合材料沉积为2-3微米的膜,并且在玻璃基板上的经固化的膜在589nm下具有1.84的RI。如Δb*减少约10倍所示的,纳米复合材料22B的变黄明显小于22A。

[0495] 表9a:实施例22中所述的制剂组成和粘度的总结

[0496]

制剂 ID	在 25℃下的粘度（cP）	NC	PBA	M370	TPO	PGA
22A	18	45.3	18.3	5.6	0.8	30.0
22B	18.4	51.7	13.1	4.0	0.7	30.5

[0497] 表9b:实施例22中所述的在玻璃基板上的纳米复合材料在暴露于405nm光148h(13600J/cm2)时的光学性质

[0498]

膜 ID	膜%雾度	Δ%雾度	膜 b*	Δb*	膜 RI（589 nm）	膜 RI（520 nm）	Δ 膜 RI（520 nm）	膜厚度（um）	Δ 膜厚度(um)
22A	0.22	0.18	0.99	3.99	1.815	1.835	0.04	2.58	0.34
22B	0.29	0.11	0.70	0.38	1.840	1.861	0.03	3.25	0.25

[0499] 实施例23:纳米复合材料制剂(不含溶剂的IJ)

[0500] 示例性制剂包含本公开中存在的至少部分封端的纳米晶体(其相对于总制剂在20-60重量%的范围内存在),包含BA、BPMA和/或DVE中的至少一种的单体共混物(其相对于总制剂在40-80重量%的范围内存在),任选地含有稀释剂(诸如STY和乙酸乙酯,其相对于总制剂在0.5-5重量%的范围内存在)、光引发剂和光敏剂中的至少一种(选自Irgacure 819、ITX和Esacure 1001M,其相对于总制剂在0.5-5重量%的范围内存在)和残余的溶剂(其相对于总制剂在1.0-6.5重量%的范围内存在)。如本公开的方法2中所述制备制剂。将分散在低沸点溶剂ETA中的至少部分封端的纳米晶体与单体、添加剂和光引发剂混合。混合后,将制剂进行旋转蒸发以除去溶剂并产生均质的不含溶剂的混合物。用本公开中存在的不同纳米晶体制备制剂的多种变体。表10a包括经固化的膜的组成、粘度和光学性质。

[0501] 将制剂旋涂在玻璃基板上,并在空气中用385nm UV灯以1J/cm^2用量进行固化。表10b和表10c包括暴露于340nm QUV暴露和冷凝后的性质变化。

[0502] 实施例23A

[0503] 示例性制剂包含在由17.0重量%的BA、33.0重量%的BPMA、5.0%的DVE、2.0%的Irgacure 819、1.0%的ITX、1.0%的Esacure 1001M、2.0%的STY和0.1%的BYK 333组成的丙烯酸酯共混物中的40.0重量%的不具有壳的TiO_2纳米晶体的至少部分封端的纳米晶体。通过Brookfield RVDV-II+PCP锥板粘度计测量的,制剂的粘度在25℃下为25cp。将纳米复合材料沉积为在玻璃基板上的11.0微米的膜,并在空气中在385nm UV下以1J/cm^2将该膜进行固化,其在589nm下具有1.717的折射率。

[0504] 实施例23B

[0505] 示例性制剂包含在由33.0重量%的BA、17.0重量%的BPMA、2.0%的Irgacure 819、2.0%的ITX和1.0%的BYK 333组成的丙烯酸酯共混物中的45.0重量%的实施例11B的至少部分封端的核壳纳米晶体。通过Brookfield RVDV-II+PCP锥板粘度计测量的,制剂在25℃下的粘度为19cP。将纳米复合材料沉积为在玻璃基板上的11.7微米的膜,并在空气中

在385nm UV下以1J/cm^{2}将该膜进行固化,其在589nm下具有1.701的折射率。

[0506] 实施例23C

[0507] 示例性制剂包含在由17.0重量%的BA、33.0重量%的BPMA、5.0%的DVE、2.0%的Irgacure 819、1.0%的ITX、1.0%的Esacure 1001M、2.0%的STY和0.1%的BYK 333组成的丙烯酸酯共混物中的40.0重量%的实施例11B的至少部分封端核壳纳米晶体。通过Brookfield RVDV-II+PCP锥板粘度计测量的,制剂在25℃下的粘度为25cP。将纳米复合材料沉积为在玻璃基板上的12.9微米的膜,并在空气中在385nm UV下以1J/cm^{2}将该膜进行固化,其在589nm下具有1.697的折射率。

[0508] 实施例23D

[0509] 示例性制剂包含在由20.0重量%的BA、40.0重量%的BPMA、5.0%的DVE、2.0%的Irgacure 819、1.0%的ITX、1.0%的Esacure 1001M、2.0%的STY和0.1%的BYK 333组成的丙烯酸酯共混物中的30.0重量%的实施例11B的的至少部分封端的核壳纳米晶体。通过Brookfield RVDV-II+PCP锥板粘度计测量的,制剂在25℃下的粘度为21cP。将纳米复合材料沉积为在玻璃基板上的10.8微米的膜,并在空气中在385nm UV下以1J/cm^{2}将该膜进行固化,其在589nm下具有1.669的折射率。

[0510] 包含核壳纳米晶体的纳米复合材料显示出Δb*的3倍改善和黄度指数(YI)的变化的大于4倍的改善。

[0511] 表10a:使用实施例23中所述的制剂制成的纳米复合材料的粘度和光学性质

[0512]

ID	在25℃下的粘度(cP)	膜%雾度	膜 b*	膜%T (380-780 nm)	膜 RI (589 nm)	膜厚度(微米)
23A	25	0.5	2.6	95.5	1.717	10.2

[0513]

23B	19	0.4	2.4	95.8	1.701	11.7
23C	25	0.5	2.0	96.3	1.697	12.9
23D	21	0.6	1.5	96.6	1.669	10.8

[0514] 表10b:实施例23中所述的纳米复合材料在340nm下暴露于QUV加速风化测试72h(0.89mW/cm^2)时的光学性质

[0515]

膜 ID	L*	ΔL*	a*	Δa*	b*	Δb*	% 雾度	Δ% 雾度	Ytrans	ΔYtrans	YI	ΔYI
23A	97.32	-2.96	-0.27	-2.45	2.36	15.71	0.88	0.57	93.22	-7.10	4.22	25.57
23C	97.65	-1.21	-0.53	-2.01	2.19	7.24	0.55	0.04	94.05	-2.97	3.69	11.52

[0516] 表10c:实施例23中所述的纳米复合材料在连续暴露于405nm光波长148h(13600J/cm^2)时的光学性质

[0517]

膜ID	L*	ΔL*	a*	Δa*	b*	Δb*	%雾度	Δ%雾度	Ytrans	ΔYtrans	YI	ΔYI
23A	97.40	-1.68	-0.48	-0.52	2.20	6.29	0.47	2.15	93.42	-4.09	3.75	11.09
23C	97.54	-0.63	-0.23	-1.75	1.92	2.21	0.50	0.12	93.76	-1.55	3.43	2.75

[0518] 发明内容和摘要部分可以阐述发明人所设想的本发明的一个或多个但不是全部的示例性实施方式,因此,不旨在以任何方式限制本发明和所附权利要求。

[0519] 上面已经借助于说明指定功能的实现及其关系的功能构建块描述了本发明。为了便于描述,这些功能构建块的界限在本文中被任意定义。只要适当地执行指定的功能及其关系,就可以定义替代界限。

[0520] 关于被描述为系列的本发明的方面,所有个体物质被单独地认为是本发明的单独方面。如果本发明的各方面被描述为“包含”一特征,则实施方式也被设想为“由该特征组成”或“基本上由该特征组成”。

[0521] 如本文所用,修饰与本发明相关的量术语“约”是指例如通过常规测试和处理;通过此类测试和处理中的疏忽错误;通过本发明所采用成分的制造、来源或纯度的差异;等等可能发生的数值量变化。如本文所使用的,“约”具体值还包括该具体值,例如,大约10%包括10%。无论是否被术语“约”修饰,权利要求都包括所记载数量的等价物。在一个实施方式中,术语“约”意指在报告数值的20%以内。

[0522] 如本文所用,单数形式“一个(a)”、“一种(an)”和“所述(the)”包括复数引用,除非上下文中明确说明或完全确定地表示并非意图如此。

[0523] 本文中如在诸如“A和/或B”的短语中使用的术语“和/或”旨在包括A和B两者;A或B;A(单独);和B(单独)。同样,如在诸如“A、B和/或C”的短语中使用的术语“和/或”旨在涵盖以下实施方式中的每一个:A、B和C;A、B或C;A或C;A或B;B或C;A和C;A和B;B和C;A(单独);B(单独);和C(单独)。类似地,如在诸如“A、B和/或C中的至少一种”的短语中使用的术语“和/或”旨在涵盖以下实施方式中的每一个:A中的至少一种、B中的至少一种和C中至少一种;A中的至少一种、B中的至少一种或C中的至少一种;A中的至少一种或C中的至少一种;A中的至少一种或B中的至少一种;B中的至少一种或C中的至少一种;A中的至少一种和C中的至少一种;A中的至少一种和B中的至少一种;B中的至少一种和C中的至少一种;A(单独)中的至少一种;B(单独)中的至少一种;和C(单独)中至少一种。

[0524] 标题和子标题仅用于方便和/或正式合规,不限制主题技术,也不与对主题技术的描述的解释相关联地被提及。在各种实施方式中,在本公开的一个标题或一个子标题下描述的特征可以与在其它标题或子标题下描述的特性组合。此外,在实施方式中不一定是将单个标题或单个子标题下的所有特征一起使用的情况。

[0525] 对具体实施方式的前述描述将如此充分揭示本发明的一般性质,使得其他人可以通过应用本领域技术范围内的知识,在不脱离本发明的总体构思的情况下,在不进行过度实验的情况下针对各种应用容易地修改和/或适配此类具体实施方式。因此,基于本文所呈现的教导和指导,此类适配和修改旨在处于所公开的实施方式的等同方案的含义和范围内。应当理解,本文的措辞或术语是用于描述而非限制的目的,使得本说明书的术语或措辞将由技术人员根据教导和指导来解释。

[0526] 本发明的广度和范围不应受到任何上述示例性实施方式的限制。

[0527] 本文所描述的所有各个方面、实施方式和选项都可以以任何和所有的变型组合。

[0528] 本说明书中提及的所有出版物、专利和专利申请均通过引用并入本文，其程度与每个单独的出版物、专利或专利申请被具体且单独地指示通过引用并入的程度相同。在本文件中一术语的任何含义或定义与通过引用并入的文件中相同术语的任何意义或定义相冲突的程度上，则以本文件中赋予该术语的含义或定义为准。

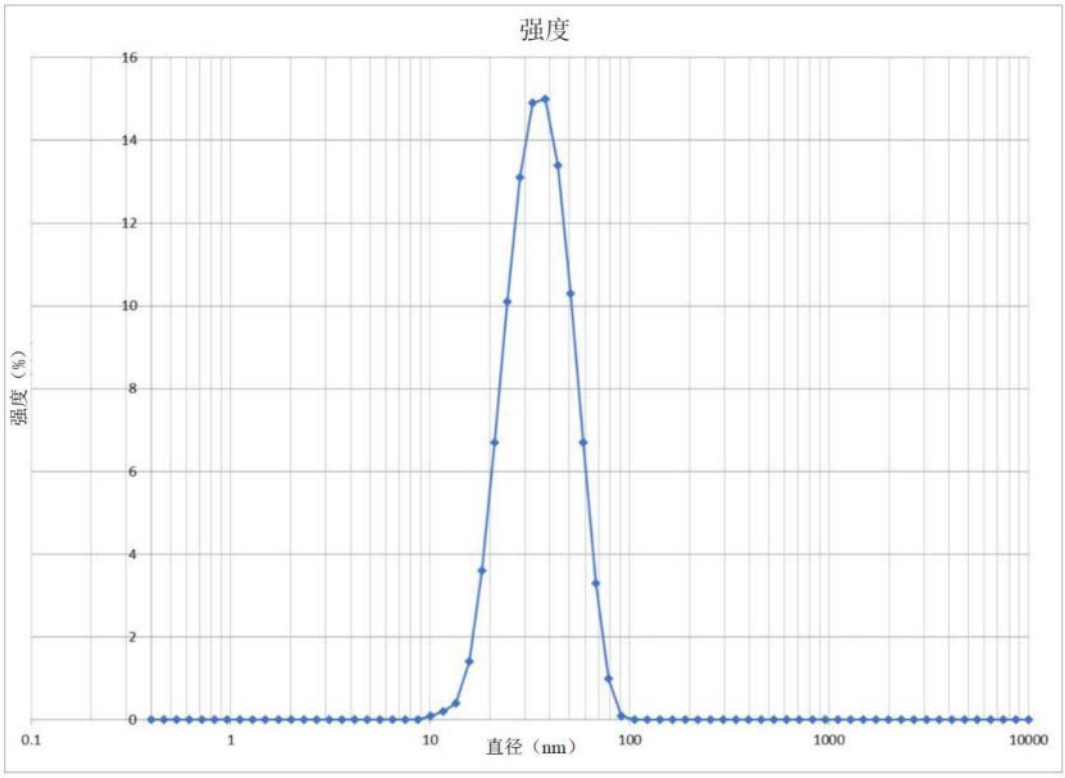

强度
强度（%）
直径（nm）
0
2
4
6
8
10
12
14
16
0.1
1
10
100
1000
10000

图1

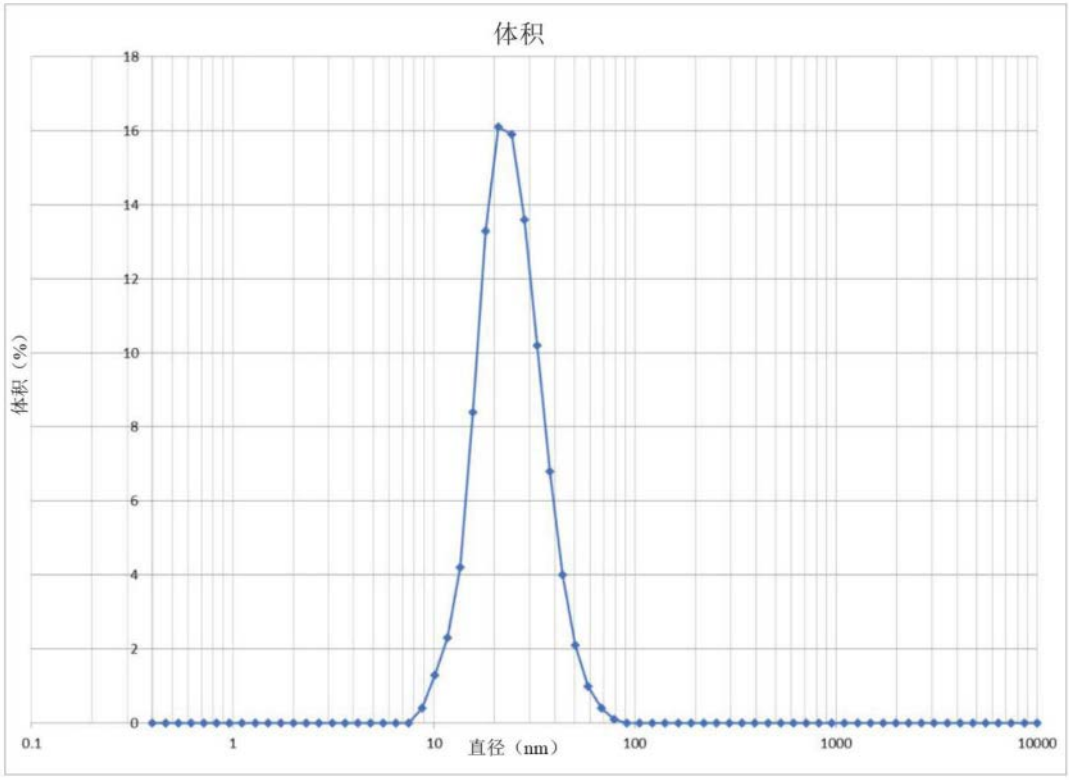

体积
体积（%）
直径（nm）
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
0.1
1
10
100
1000
10000

图2

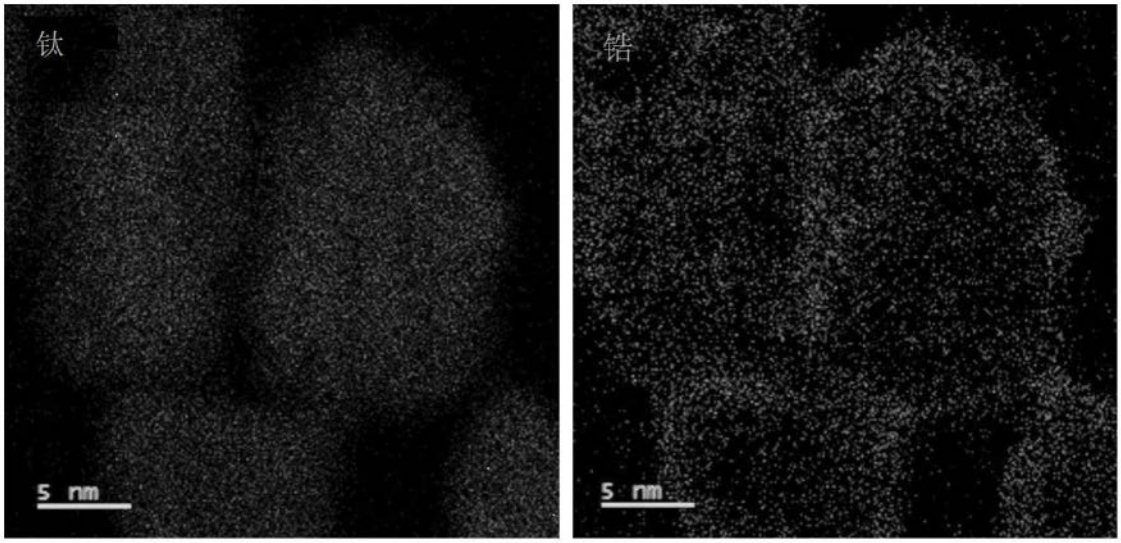
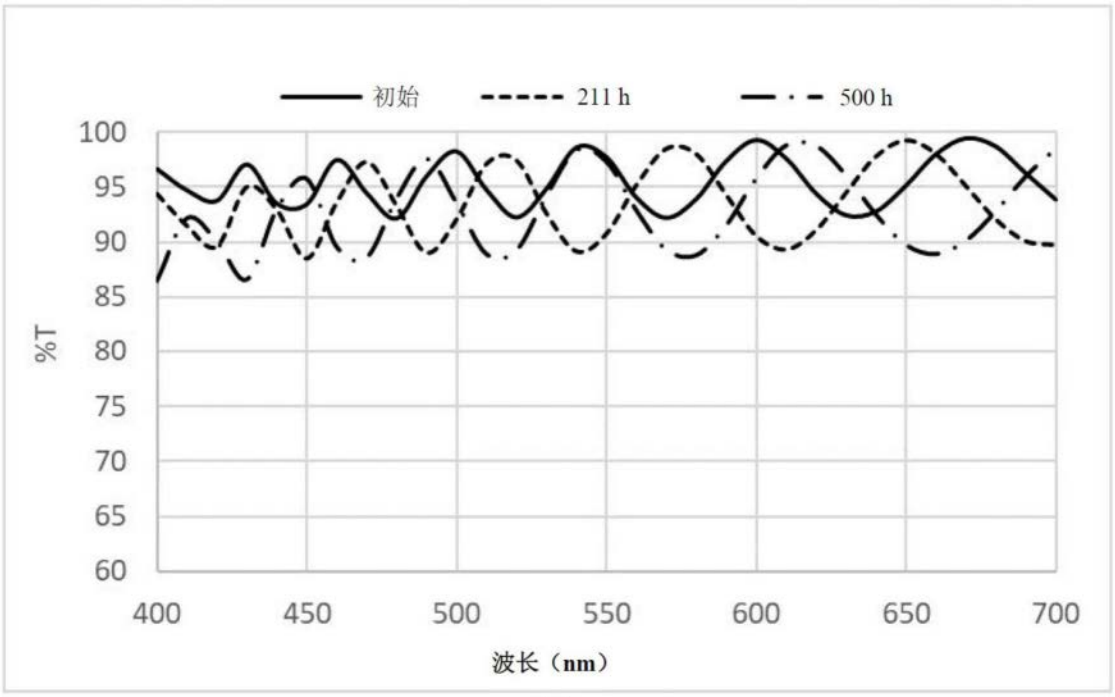
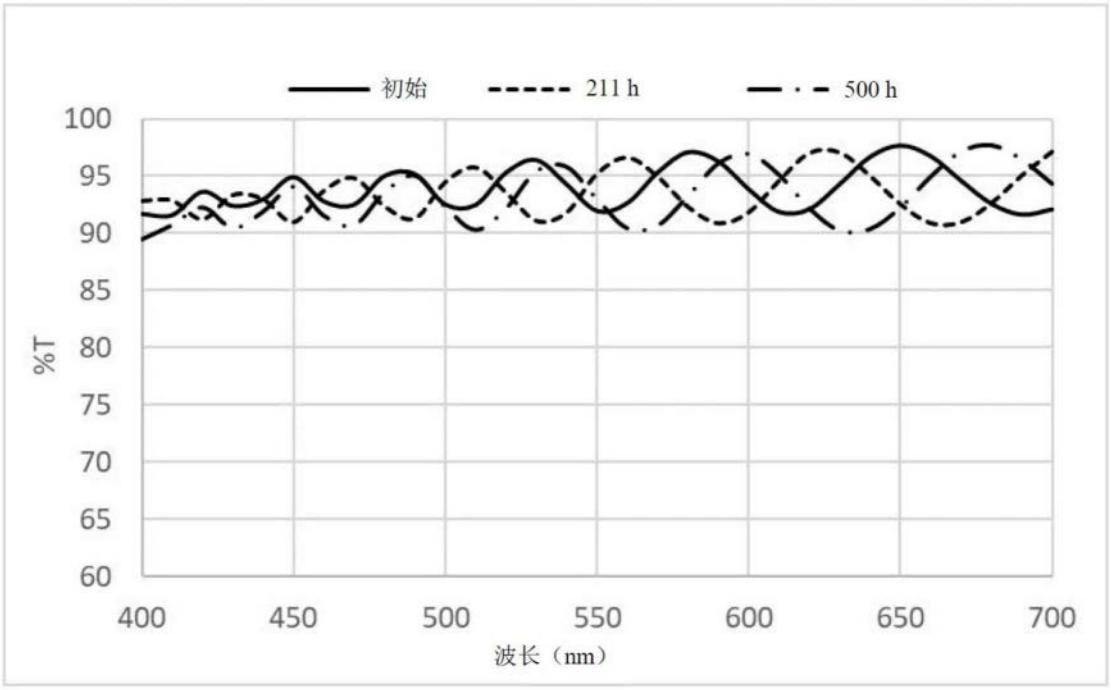

钛
5 nm
锆
5 nm

图3


初始
211 h
500 h
100
95
90
85
80
75
70
65
60
%T
400
450
500
550
600
650
700
波长（nm）

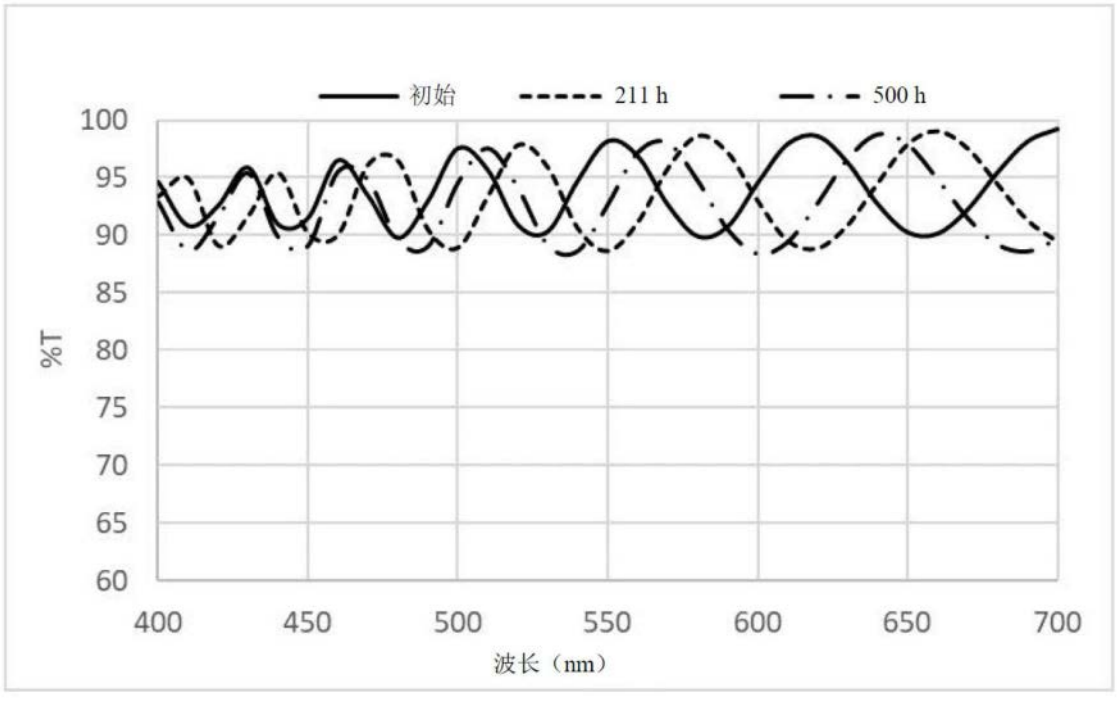
(a)

图4a


初始
211 h
500 h
100
95
90
85
80
75
70
65
60
%T
400
450
500
550
600
650
700
波长（nm）

(b)

图4b


初始
211 h
500 h
100
95
90
85
80
75
70
65
60
%T
400
450
500
550
600
650
700
波长（nm）

(c)

图4c