



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113227463 A

(43) 申请公布日 2021.08.06

(21) 申请号 201980086349.2

(22) 申请日 2019.11.20

(30) 优先权数据

62/769,703 2018.11.20 US

62/892,625 2019.08.28 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.06.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2019/062439 2019.11.20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/106860 EN 2020.05.28

(71) 申请人 皮瑟莱根特科技有限责任公司

地址 美国马里兰州

(72) 发明人 杰森·艾伦·瑞派克

塞尔皮尔·高恩·威廉姆斯

赛琳娜·托马斯·莫妮卡姆

罗伯特·J·威亚克

(74) 专利代理机构 北京聿宏知识产权代理有限公司 11372

代理人 吴大建 王俊杰

(51) Int.Cl.

C30B 7/10 (2006.01)

C30B 7/14 (2006.01)

C30B 29/16 (2006.01)

C01G 23/08 (2006.01)

C08K 3/10 (2018.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08L 33/06 (2006.01)

C08F 20/32 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

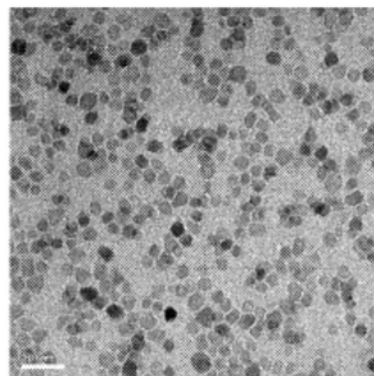
权利要求书4页 说明书78页 附图13页

(54) 发明名称

TiO₂纳米晶体的合成、封端和分散

(57) 摘要

本文描述了纳米晶体尺寸在1nm至30nm之间的单分散TiO₂纳米晶体的制备。这些TiO₂纳米晶体用于制备溶剂中的分散体，配制成单体、低聚物和聚合物的配方，以及由所得配方制成的纳米复合材料。纳米晶体的分散体可在各种溶剂中以高负载、高透射率和低粘度形成。掺入了这些纳米晶体和基质材料的配方是高度稳定的，其中所得的纳米复合材料具有高折射率，并且在可见光波长下是光学透明的，几乎没有散射或没有散射。



1. 一种制备 TiO_2 纳米晶体的方法,所述方法包括在溶剂中将二氧化钛的前体转化为 TiO_2 纳米晶体,其中所述大部分溶剂不是水,其中所述转化包括:1) 在所述溶剂中混合所述二氧化钛的前体,以提供反应混合物,以及2) 在例如约 180°C 至约 250°C ,约 200°C 至约 210°C 的反应温度下,加热所述反应混合物一段时间,以提供所述 TiO_2 纳米晶体。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述转化包括:1) 在所述溶剂中混合所述二氧化钛的前体,任选地与水混合,以提供反应混合物,以及2) 在例如约 180°C 至约 250°C ,约 200°C 至约 210°C 的反应温度下,加热所述反应混合物一段时间,以提供所述 TiO_2 纳米晶体。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述转化包括:1) 在所述溶剂中加入所述二氧化钛的前体和任选的水以提供反应混合物,以及2) 在约 180°C 至约 250°C (例如,约 200°C 至约 210°C 或约 203°C 至约 207°C) 的反应温度下加热所述反应混合物约10分钟至5小时 (例如,20分钟至1小时或1小时至5小时) 以提供所述 TiO_2 纳米晶体。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其中所述二氧化钛的前体是钛醇盐,诸如具有式 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 的钛醇盐、具有式 $\text{Ti}(\text{OR})_x\text{G}_y$ 的化合物或它们的组合,其中每个R基团可以独立地为烷基 (例如,C1-C6烷基) 或取代的烷基,每次出现的G基团独立地为卤素 (例如,C1),其中x为0-4的整数,y为0-4的整数,条件是x+y为4。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述溶剂包括选自以下的一种或多种溶剂: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、二乙醚、二丁醚、丙二醇单甲醚 (PGME)、二甘醇丁醚、二丙二醇甲醚 (DPGME)、二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚、二甘醇、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、二甘醇单丁醚乙酸酯、二甘醇单乙醚乙酸酯、丁氧基乙酸乙酯、乙酸乙酯、2- (2-丁氧基乙氧基) 乙酸乙酯、苯和甲苯。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的方法,其中根据所述方法制备的所述 TiO_2 纳米晶体的平均粒度小于50nm (例如,小于约50nm,小于约40nm,小于约30nm,小于约20nm,小于约10nm,或小于约5nm,诸如约1nm、约4nm、约5nm、约10nm、约15nm、约20nm、约35nm、约30nm、约40nm、约50nm,或所述值之间的任何范围,诸如约1nm至约5nm、约1nm至约10nm、约40nm至约50nm、约20nm至约30nm、约10nm至约20nm、约30nm至约40nm、约4nm至约50nm、约4nm至约20nm、约15nm至约20nm或约10nm至约25nm),如通过TEM测量的。

7. 一种制备 TiO_2 纳米晶体的方法,所述纳米晶体的平均粒度大于4nm但小于50nm (诸如约10nm至约25nm或约4nm至约20nm),如通过TEM测量的,所述方法包括:1) 在溶剂中加入二氧化钛的前体和水以提供反应混合物,以及2) 在约 180°C 至约 250°C (例如,约 200°C 至约 210°C) 的反应温度下加热所述反应混合物约10分钟至5小时 (例如,20分钟至1小时或1小时至5小时) 以提供所述 TiO_2 纳米晶体,其中所述二氧化钛的前体与水的摩尔比范围为约1:0.3至约1:3,诸如约1:0.5至约1:2.5、约1:0.5至约1:1、约1:1至约1:1.5、约1:1.5至约1:2、约1:2至约1:2.5。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中在所述反应温度下加热所述反应混合物在约40psi至约500psi,诸如约40psi至约150psi的压力下进行。

9. 根据权利要求7至8中任一项所述的方法,其中所述二氧化钛的前体是钛醇盐,诸如具有式 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 的钛醇盐、具有式 $\text{Ti}(\text{OR})_x\text{G}_y$ 的化合物或它们的组合,其中每个R基团可以独

立地为烷基(例如,C1-C6烷基)或取代的烷基,每次出现的G基团独立地为卤素(例如,C1),其中x为0-4的整数,y为0-4的整数,条件是x+y为4。

10.根据权利要求7至9中任一项所述的方法,其中根据所述方法制备的所述TiO₂纳米晶体具有窄的粒度分布,其特征在于1)D₉₀:D₁₀的比率小于5,优选地小于3或小于2,诸如约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,诸如约1.1至约2、约1.5至约2、约1.2至约1.5;并且/或者3)D₅₀:D₁₀的比率小于3,优选地小于2或小于1.5,诸如约1.1至约2、约1.5至约2、约1.2至约1.5。

11.通过根据权利要求1至10中任一项所述的方法制备的TiO₂纳米晶体。

12.一种对TiO₂纳米晶体进行封端的方法,所述方法包括在第一封端溶剂中将根据权利要求1至10中任一项所述的TiO₂纳米晶体与第一封端剂反应,以产生第一至少部分封端的TiO₂纳米晶体。

13.根据权利要求11所述的方法,其中所述反应包括:1)在所述第一封端溶剂中将根据权利要求1至10中任一项所述的TiO₂纳米晶体与所述第一封端剂混合以提供第一反应混合物;以及2)例如,在所述第一封端溶剂的回流温度下加热所述第一反应混合物一段时间(例如,约10分钟至约120分钟),以产生所述第一至少部分封端的TiO₂纳米晶体。

14.根据权利要求12或13所述的方法,所述方法还包括:1)在第二封端溶剂中将所述第一至少部分封端的TiO₂纳米晶体与第二封端剂混合以提供第二反应混合物;以及2)例如,在所述第二封端溶剂的回流温度下加热所述第二反应混合物一段时间(例如,约10分钟至约120分钟),以产生第二至少部分封端的TiO₂纳米晶体。

15.根据权利要求11至14中任一项所述的方法,所述方法还包括:a)在相应的加热步骤2)之后将水添加到所述第一或第二反应混合物中,以及b)将所述第一或第二反应混合物加热额外的一段时间(例如,约10分钟至约120分钟)。

16.根据权利要求11至15中任一项所述的方法,其中所述第一或第二封端剂独立地选自甲基三甲氧基硅烷、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、m,p-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(三亚乙基氧基)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-异氰酸根合丙基三乙氧基硅烷、3-异氰酸根合丙基三甲氧基硅烷、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、(苯基氨基甲基)甲基二甲氧基硅烷、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基)噻吩、(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)二亚乙基三胺、11-巯基十一烷基三甲氧基硅烷、(2-二苯基膦基)乙基二甲基乙氧基硅烷、2-(二苯基膦基)乙基三乙氧基硅烷、3-(二苯基膦基)丙基三乙氧基硅烷、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、三乙二醇单甲醚、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-4-羧酸、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸、甲基丙烯酸、琥珀酸单-2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯、2-巯基乙醇、2-{2-[2-(2-巯基乙氧基)乙氧基]乙氧基}乙醇、2-(2-甲氧基乙氧基)乙硫醇、1-辛硫醇、2,3-二巯基丙烷磺酸钠一水合物、十二烷基硫酸钠、十二烷基膦酸、辛基膦

酸、(11-巯基十一烷基)膦酸、(11-(丙烯酰氧基)十一烷基)膦酸、11-甲基丙烯酰氧基十一烷基膦酸、[2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙基]膦酸乙酯以及它们的组合。

17. 通过根据权利要求12至16中任一项所述的方法制备的至少部分封端的TiO₂纳米晶体。

18. 根据权利要求17所述的至少部分封端的TiO₂纳米晶体,其特征还在于,D9999小于500nm(例如,小于200nm,小于100nm,或小于50nm,诸如约10nm、约20nm、约50nm、约100nm、约200nm、约500nm,或所述值之间的任何范围,诸如约20nm至约50nm,约50nm至约100nm,约20nm至约200nm,约100nm至约200nm等),如通过动态光散射(DLS)按5重量%分散在溶剂中的所述封端的二氧化钛纳米晶体的体积测量的。

19. 根据权利要求17至18中任一项所述的至少部分封端的TiO₂纳米晶体,其特征在于有机物含量为约5%至约35%,优选地,约5%至约15%,约10%至约25%,或约15%至约30%,如通过TGA测量的。

20. 一种纳米晶体分散体,所述纳米晶体分散体包括至少部分封端的TiO₂纳米晶体和溶剂,其中所述至少部分封端的TiO₂纳米晶体以占所述分散体重量为大于30%,例如,大于40%,大于50%,大于60%,或大于70%,诸如约40%、约50%、约60%、约70%、约80%,或所述值之间的任何范围,诸如约40%-70%,约30%-80%,约50%-80%等的量存在。

21. 根据权利要求20所述的纳米晶体分散体,其中所述分散体中所述TiO₂纳米晶体的平均粒度范围为1nm至50nm,诸如4nm至20nm或15nm至20nm,如通过TEM测量的,并且其中所述分散体中所述TiO₂纳米晶体的D9999范围为20nm至500nm,优选地,小于200nm,如通过DLS测量的。

22. 一种纳米复合材料配方,所述纳米复合材料配方包括根据权利要求20至21中任一项所述的纳米晶体分散体,以及单体、低聚物和/或聚合物。

23. 一种纳米复合材料配方,所述纳米复合材料配方包括:1)至少部分封端的TiO₂纳米晶体;2)单体、低聚物和/或聚合物;3)溶剂;以及4)固化剂。

24. 根据权利要求22至23中任一项所述的纳米复合材料配方,其中所述至少部分封端的TiO₂纳米晶体以相对于所述单体、低聚物和/或聚合物的重量为大于30%,例如,大于40%,大于50%,大于60%,大于70%,大于80%,或大于90%,诸如约40%、约50%、约60%、约70%、约80%、约90%,或所述值之间的任何范围,诸如约50%-90%,约40%-80%,约60%-90%等的量存在。

25. 根据权利要求22至24中任一项所述的纳米复合材料配方,其中所述单体、低聚物和/或聚合物为丙烯酸酯、环氧树脂或异氰脲酸酯化合物,例如选自双酚A丙三醇双甲基丙烯酸酯、与丙烯酸的酯(OPPEOA)、双酚A乙氧基化二丙烯酸酯、双酚A丙氧基化二丙烯酸酯、双酚F乙氧基(2EO/苯基)二丙烯酸酯、双酚A甘油二丙烯酸酯、双酚A乙氧基化二甲基丙烯酸酯、乙氧基化(4)双酚A二丙烯酸酯(SR-601)、双酚A乙氧基化二丙烯酸酯(SR-349)、三(2-丙烯酰氧乙基)异氰尿酸酯、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰尿酸酯三丙烯酸酯、甲酚酚醛环氧丙烯酸酯(CN112C60)、甲基丙烯酸苄酯(BMA)、丙烯酸苄酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、三羟甲基丙烷乙氧基化物(1 EO/0H)甲醚二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA、SR238B)、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、1,3-二甘油醇酸二丙烯酸甘油酯、二(乙二醇)二丙烯酸酯以及它们的组合。

26. 根据权利要求22至25中任一项所述的纳米复合材料配方, 其中当在PGMEA中以5%纳米晶体分散体形式通过DLS测量时, 所述TiO₂纳米晶体的平均粒度范围为1nm至5nm, 5nm至10nm, 10nm至15nm, 15nm至20nm, 20nm至30nm, 30nm至40nm, 或40nm至50nm, 并且D9999小于100nm, 并且其中如通过DLS测定的, 所述配方中所述TiO₂纳米晶体的D9999范围为20nm至500nm, 优选地, 小于200nm。

27. 一种纳米复合膜, 所述纳米复合膜包括至少部分封端的TiO₂纳米晶体, 以及至少一种单体、低聚物和/或聚合物, 其中所述至少部分封端的纳米晶体以占所述纳米复合材料重量为大于50%, 诸如大于60%, 大于70%, 大于80%, 或大于90%, 诸如约55%、约60%、约70%、约80%、约90%, 或所述值之间的任何范围, 诸如约55%-90%, 约60%-90%, 约70%-90%的量存在。

28. 根据权利要求27所述的纳米复合膜, 其中厚度为1微米的所述膜在400nm波长下的%透射率大于80%, 例如, 大于85%, 大于90%, 大于95%, 大于97%, 大于98%, 大于99%, 诸如约85%、约90%、约95%、约97%、约98%、约99%、约99.5%, 或所述值之间的任何范围, 诸如约90%-99%。

29. 根据权利要求27至28中任一项所述的纳米复合膜, 所述纳米复合膜在448nm下的折射率为约1.70至约2.10, 例如, 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, 和/或在635nm下的折射率为约1.70至约2.10, 例如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, 如使用厚度小于5μm的膜的棱镜耦合器测量的。

30. 根据权利要求27至29中任一项所述的纳米复合膜, 所述纳米复合膜的硬度大于50MPa, 大于100MPa, 或大于200MPa, 或大于300MPa, 或大于400MPa, 诸如约55Mpa、约100MPa、约200MPa、约300MPa、约400MPa、约500MPa, 或所述值之间的任何范围, 诸如约50-500MPa或约100-400MPa, 如通过纳米压痕测量的。

31. 根据权利要求27至30中任一项所述的纳米复合膜, 其中所述纳米复合膜的雾度小于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1% (例如, 约0.01%至约0.1%, 约0.1%至约0.2%, 约0.1%至约0.5%, 约0.2%至约0.5%, 或约0.1%至约1%), 并且其中所述至少部分封端的纳米晶体在所述膜中均匀地分散而不团聚以获得均匀的RI分布, 如通过TEM、SEM或EDX图像所示的均匀颗粒分布所观察到的。

32. 一种包括根据权利要求27至31中任一项所述的纳米复合膜的装置。

33. 根据权利要求32所述的装置, 所述装置为光电装置、光伏装置、催化装置、燃料电池、蓄电池、智能窗户、传感器、CMOS传感器、LED、mini-LED、microLED、有机LED (OLED)、量子LED (QLED)、触摸屏、显示器、柔性电子装置、印刷电子装置、增强现实、虚拟现实、混合现实、波导、衍射光栅或太阳能电池装置。

TiO₂纳米晶体的合成、封端和分散

[0001] 相关申请的交叉引用：本申请要求2018年11月20日提交的美国临时申请号62/769,703和2019年8月28日提交的美国临时申请号62/892,625的优先权，这些临时申请中每个临时申请的内容全文以引用方式并入本文。

[0002] 本文描述了封端的胶体TiO₂纳米晶体的制备及其在溶剂、单体、低聚物和聚合物中的分散体以及所得的纳米复合膜。胶体TiO₂纳米晶体高度单分散，纳米晶体尺寸在1-50nm之间。可以用这些纳米晶体形成其中掺入了高负载的均匀分散的封端纳米晶体的纳米复合材料。纳米晶体的分散体可在各种溶剂中形成，这些分散体具有高负载、高透射率和低粘度。掺入了这些纳米晶体和基质材料的所得配方是高度稳定的，并且所得的纳米复合材料是高折射率的，并且在可见光波长下是光学透明的，几乎没有散射或没有散射。另外，可通过所公开的方法合成的TiO₂纳米晶体与以相似方法合成的ZrO₂纳米晶体混合，以形成具有独特性质的纳米复合材料。

背景技术

[0003] 二氧化钛(TiO₂)或钛白由于其独特的物理和化学特性以及其丰度和无毒性而成为使用最广泛的多功能陶瓷材料之一。由于其本体性质，包括高折射率和(UV)光吸收性，因此TiO₂已被商业化生产了数百万吨，通常可以在颜料、油漆、防晒霜和涂料中找到。这些应用利用从几纳米到几微米的尺寸范围的钛白。除传统应用外，钛白还被研究用于许多其他新兴应用，包括光电、光伏、催化、燃料电池、蓄电池、智能窗户、传感器、CMOS传感器、LED、mini-LED、microLED、有机LED(OLED)、量子LED(QLD)、触摸屏、显示器、柔性电子器件、印刷电子器件和自清洁表面。一种引起对TiO₂纳米颗粒的广泛关注的此类应用是增强现实(AR)、混合现实(MR)和虚拟现实(VR)应用，该纳米颗粒在这些应用中作为用于波导、光提取和3D传感器的高折射率材料。TiO₂的高折射率有利于改善AR应用中的视野，这是AR应用中的关键特征。钛白还作为用于光催化过程的宽带隙半导体材料被广泛研究。具有小颗粒和特征尺寸(低于100nm)的钛白纳米晶体显示出高可见光透明度和高UV光吸收性。当与单体结合制成膜时，这些纳米复合材料表现出高透明度。钛白纳米晶体在等离子体和超材料领域也引起了极大的关注，因为它在能量存储、亚衍射成像、结构颜色、传感、聚光、隐形、负折射和光学信息存储等领域有着广泛的应用。

[0004] 更具体地，粒度小于50nm的TiO₂纳米晶体由于其固有的高透明度、高折射率和UV光吸收性而将在光学层中得到应用。应用可能包括内部光提取层、光学粘合剂、微透镜阵列、光学涂层、波导和衍射光栅。此外，由于小的尺寸和有机配体官能度，这些材料具有高分散性，在分散体中的负载高达80%，并且可使用现有技术容易地沉积/加工，例如旋涂、喷涂、点胶、狭缝式模头涂布、喷墨打印、丝网印刷、纳米压印、光图案化卷对卷或压印。

[0005] 纳米晶体是材料的单晶，其中晶体的至少一维尺寸小于1微米。纳米晶体既可保留其本体对应物的光学、机械和物理性质，也可显示完全不同的性质。纳米晶体可通过多种方法制备，其中一些方法包括液体合成、溶剂热合成、气相合成、气溶胶合成、热解、火焰热解、激光热解、球磨和激光烧蚀。

[0006] 用于制造纳米晶体的典型途径通常导致聚集体,这导致所得纳米复合材料的散射和透明度的损失。制备分散良好的纳米复合材料的一个关键是在开始与基质或介质混合之前不会聚集的纳米晶体。

发明内容

[0007] 本公开提供了制备纳米晶体尺寸在1-50nm之间的单分散的TiO₂纳米晶体的方法和根据这些方法制备的TiO₂纳米晶体。本公开还提供了对TiO₂纳米晶体进行封端的方法和根据这些方法制备的经封端的TiO₂纳米晶体,并且本文还提供了包含根据这些方法制备的TiO₂纳米晶体的单体、低聚物和聚合物配方的分散体、纳米复合材料组合物、基板、涂层和装置。所提供的纳米晶体可在各种溶剂中以高负载、高透射率和低粘度形成。掺入了这些纳米晶体和基质材料的配方是高度稳定的,其中所得的纳米复合材料具有高折射率,并且在可见光波长下是光学透明的,几乎没有散射或没有散射。

[0008] 在一些实施方案中,本公开提供了:

[0009] [1]一种制备TiO₂纳米晶体的方法,该方法包括在溶剂中将二氧化钛的前体转化为TiO₂纳米晶体,其中大部分溶剂不是水;

[0010] [2]根据[1]所述的方法,其中转化包括:1)在溶剂中混合二氧化钛的前体,任选地与水混合,以提供反应混合物,以及2)在例如约180°C至约250°C,约200°C至约210°C的反应温度下,加热该反应混合物一段时间,以提供TiO₂纳米晶体;

[0011] [3]根据[1]所述的方法,其中转化包括:1)在溶剂中加入二氧化钛的前体和任选的水以提供反应混合物,以及2)在约180°C至约250°C(例如,约200°C至约210°C或约203°C至约207°C)的反应温度下加热该反应混合物约10分钟至5小时(例如,20分钟至1小时或1小时至5小时)以提供TiO₂纳米晶体;

[0012] [4]根据[2]或[3]所述的方法,其中在反应温度下加热反应混合物在约40psi至约500psi,诸如约40psi至约150psi的压力下进行;

[0013] [5]根据[2]至[4]中任一项所述的方法,其中将反应混合物以每分钟约0.1°C至5°C,诸如每分钟约0.5°C至约3°C的加热速率加热以达到反应温度;

[0014] [6]根据[1]至[5]中任一项所述的方法,其中二氧化钛的前体与水的摩尔比,如适用,为约1:0至约1:10,例如,约1:0至1:0.1、1:0.1至1:0.5、1:0.5至1:1、1:1至1:1.5、1:1.5至1:2、1:2至1:2.5、1:2.5至1:3、1:3至1:3.5、1:3.5至1:4、1:4至1:4.5、1:4.5至1:5、1:5至1:5.5、1:5.5至1:6、1:6至1:6.5、1:6.5至1:7、1:7至1:7.5、1:7.5至1:8、1:8至1:8.5、1:8.5至1:9、1:9至1:9.5或1:9.5至1:10;

[0015] [7]根据[1]至[6]中任一项所述的方法,其中二氧化钛的前体与溶剂的摩尔比范围为约1:1至约1:150,例如,约1:1至1:5、1:5至1:10、1:10至1:15、1:15至1:20、1:20至1:25、1:25至1:30、1:30至1:35、1:35至1:40、1:40至1:45、1:45至1:50、1:50至1:55、1:55至1:60、1:60至1:65、1:65至1:70、1:70至1:75、1:75至1:80、1:80至1:85、1:85至1:90、1:90至1:95、1:95至1:100或1:100至1:150;

[0016] [8]根据[1]至[7]中任一项所述的方法,其中二氧化钛的前体是钛醇盐,诸如具有式Ti(OR)₄的钛醇盐、具有式Ti(OR)_xG_y的化合物或它们的组合,其中每个R基团可以独立地为烷基(例如,C₁-C₆烷基)或取代的烷基,每次出现的G基团独立地为卤素(例如,C₁),其中x

为0-4的整数,y为0-4的整数,条件是x+y为4;

[0017] [9]根据[1]至[7]中任一项所述的方法,其中二氧化钛的前体选自甲醇钛($\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$)、乙醇钛($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$)、正丙醇钛($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$)、异丙醇钛($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$)、正丁醇钛($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$)、乙酰丙酮氧化钛($\text{TiO}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$)、氯化钛(TiCl_4)、三异丙氧基氯化钛($\text{TiCl}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$)、三丁氧基氯化钛($\text{TiCl}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$)、二乙氧基二氯化钛($\text{TiCl}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$),以及它们的组合;

[0018] [10]根据[1]至[7]中任一项所述的方法,其中二氧化钛的前体是甲醇钛、乙醇钛、正丙醇钛、异丙醇钛、正丁醇钛或它们的组合。

[0019] [11]根据[1]至[10]中任一项所述的方法,其中溶剂为醇溶剂、醚溶剂、二醇溶剂、酮溶剂、酯溶剂、芳族溶剂、水或它们的组合;

[0020] [12]根据[1]至[10]中任一项所述的方法,其中溶剂包括选自以下的一种或多种溶剂: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、二乙醚、二丁醚、丙二醇单甲醚(PGME)、二甘醇丁醚、二丙二醇甲醚(DPGME)、二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚、二甘醇、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、二甘醇单丁醚乙酸酯、二甘醇单乙醚乙酸酯、丁氧基乙酸乙酯、乙酸乙酯、2-(2-丁氧基乙氧基)乙酸乙酯、苯、甲苯和水;

[0021] [13]根据[1]至[10]中任一项所述的方法,其中溶剂包括苯甲醇、苯酚、丁醇、油醇、十二醇和/或十八醇;

[0022] [14]根据[1]至[13]中任一项所述的方法,其中根据该方法制备的 TiO_2 纳米晶体具有锐钛矿晶体结构。

[0023] [15]根据[1]至[14]中任一项所述的方法,其中根据该方法制备的 TiO_2 纳米晶体的平均粒度小于50nm(例如,小于约50nm,小于约40nm,小于约30nm,小于约20nm,小于约10nm,或小于约5nm,诸如约1nm、约4nm、约5nm、约10nm、约15nm、约20nm、约35nm、约30nm、约40nm、约50nm,或所述值之间的任何范围,诸如约1nm至约5nm、约1nm至约10nm、约40nm至约50nm、约20nm至约30nm、约10nm至约20nm、约30nm至约40nm、约4nm至约50nm、约4nm至约20nm、约15nm至约20nm或约10nm至约25nm),如通过TEM测量的;

[0024] [16]根据[1]至[15]中任一项所述的方法,其中根据该方法制备的 TiO_2 纳米晶体的平均粒度为约4nm至约50nm,诸如约4nm至约20nm或约15nm至约20nm,如通过TEM测量的;

[0025] [17]根据[16]所述的方法,其中根据该方法制备的 TiO_2 纳米晶体的平均粒度为约10nm至约25nm,如通过TEM测量的;

[0026] [18]一种制备 TiO_2 纳米晶体的方法,该纳米晶体的平均粒度小于10nm(诸如小于5nm,例如,约1nm至约5nm或约1nm至约10nm),如通过TEM测量的,该方法包括:1)在溶剂中加入二氧化钛的前体和水以提供反应混合物,以及2)在约180°C至约250°C(例如,约200°C至约210°C,约203°C至约207°C)的反应温度下加热反应混合物约10分钟至5小时(例如,20分钟至1小时或1小时至5小时)以提供 TiO_2 纳米晶体,其中二氧化钛的前体与水的摩尔比范围为约1:0.3至约1:3,诸如约1:0.5至约1:2.5、约1:0.5至约1:1、约1:1至约1:1.5、约1:1.5至约1:2、约1:2至约1:2.5;

[0027] [19]根据[18]所述的方法,其中在反应温度下加热反应混合物在约40psi至约

500psi, 诸如约40psi至约150psi的压力下进行;

[0028] [20]根据[18]至[19]中任一项所述的方法, 其中将反应混合物以每分钟约0.1℃至5℃, 诸如每分钟约0.5℃至约3℃的加热速率加热以达到反应温度;

[0029] [21]根据[18]至[20]中任一项所述的方法, 其中二氧化钛的前体与溶剂的摩尔比范围为约1:1至约1:150, 例如, 1:1至1:5、1:5至1:10、1:10至1:15、1:15至1:20、1:20至1:25、1:25至1:30、1:30至1:35、1:35至1:40、1:40至1:45、1:45至1:50、1:50至1:55、1:55至1:60、1:60至1:65、1:65至1:70、1:70至1:75、1:75至1:80、1:80至1:85、1:85至1:90、1:90至1:95、1:95至1:100或1:100至1:150;

[0030] [22]一种制备TiO₂纳米晶体的方法, 该纳米晶体的平均粒度大于4nm但小于50nm (诸如约10nm至约25nm或约4nm至约20nm), 如通过TEM测量的, 该方法包括: 1) 在溶剂中加入二氧化钛的前体和水以提供反应混合物, 以及2) 在约180℃至约250℃ (例如, 约200℃至约210℃) 的反应温度下加热反应混合物约10分钟至5小时 (例如, 20分钟至1小时或1小时至5小时) 以提供TiO₂纳米晶体, 其中二氧化钛的前体与水的摩尔比范围为约1:0.3至约1:3, 诸如约1:0.5至约1:2.5、约1:0.5至约1:1、约1:1至约1:1.5、约1:1.5至约1:2、约1:2至约1:2.5, 或小于1, 诸如小于0.5、约0.1、约0.2、约0.3、约0.4、约0.45, 或约0.2至约0.5, 或约0.3至约0.45;

[0031] [23]根据[22]所述的方法, 其中在反应温度下加热反应混合物在约40psi至约500psi, 诸如约40psi至约150psi的压力下进行;

[0032] [24]根据[22]至[23]中任一项所述的方法, 其中将反应混合物以每分钟约0.1℃至5℃, 诸如每分钟约0.5℃至约3℃的加热速率加热以达到反应温度;

[0033] [25]根据[22]至[24]中任一项所述的方法, 其中二氧化钛的前体与溶剂的摩尔比范围为约1:1至约1:150, 例如, 1:1至1:5、1:5至1:10、1:10至1:15、1:15至1:20、1:20至1:25、1:25至1:30、1:30至1:35、1:35至1:40、1:40至1:45、1:45至1:50、1:50至1:55、1:55至1:60、1:60至1:65、1:65至1:70、1:70至1:75、1:75至1:80、1:80至1:85、1:85至1:90、1:90至1:95、1:95至1:100或1:100至1:150;

[0034] [26]根据[18]至[25]中任一项所述的方法, 其中二氧化钛的前体是钛醇盐, 诸如具有式Ti(OR)₄的钛醇盐、具有式Ti(OR)_xG_y的化合物或它们的组合, 其中每个R基团可以独立地为烷基或取代的烷基, 每次出现的G基团独立地为卤素 (例如, Cl), 其中x为0-4的整数, y为0-4的整数, 条件是x+y为4;

[0035] [27]根据[18]至[25]中任一项所述的方法, 其中二氧化钛的前体选自甲醇钛 (Ti(OCH₃)₄)、乙醇钛 (Ti(OCH₂CH₃)₄)、正丙醇钛 (Ti(OCH₂CH₂CH₃)₄)、异丙醇钛 (Ti(OCH(CH₃)₂)₄)、正丁醇钛 (Ti(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₄)、乙酰丙酮氧化钛 (TiO(CH₃COCHCOCH₃)₂)、氯化钛 (TiCl₄)、三异丙氧基氯化钛 (TiCl(OCH(CH₃)₂)₃)、三丁氧基氯化钛 (TiCl(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₃)、二乙氧基二氯化钛 (TiCl₂(OCH₂CH₃)₂), 以及它们的组合;

[0036] [28]根据[18]至[25]中任一项所述的方法, 其中二氧化钛的前体是甲醇钛、乙醇钛、正丙醇钛、异丙醇钛、正丁醇钛或它们的组合。

[0037] [29]根据[18]至[28]中任一项所述的方法, 其中溶剂为醇溶剂、醚溶剂、二醇溶剂、酮溶剂、酯溶剂、芳族溶剂、水或它们的组合;

[0038] [30]根据[18]至[28]中任一项所述的方法, 其中溶剂包括选自以下的一种或多种

溶剂：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、二乙醚、二丁醚、丙二醇单甲醚（PGME）、二甘醇丁醚、二丙二醇甲醚（DPGME）、二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚、二甘醇、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、二甘醇单丁醚乙酸酯、二甘醇单乙醚乙酸酯、丁氧基乙酸乙酯、乙酸乙酯、2-（2-丁氧基乙氧基）乙酸乙酯、苯、甲苯和水；

[0039] [31]根据[18]至[28]中任一项所述的方法，其中溶剂包括苯甲醇、苯酚、丁醇、油醇、十二醇和/或十八醇；

[0040] [32]根据[18]至[31]中任一项所述的方法，其中根据该方法制备的 TiO_2 纳米晶体具有锐钛矿晶体结构。

[0041] [33]根据[1]至[32]中任一项所述的方法，其中根据该方法制备的 TiO_2 纳米晶体具有窄的粒度分布，其特征在于1) D90:D10的比率小于5，优选地小于3或小于2，诸如约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，诸如约1.1至约2、约1.5至约2、约1.2至约1.5；并且/或者3) D50:D10的比率小于3，优选地小于2或小于1.5，诸如约1.1至约2、约1.5至约2、约1.2至约1.5；

[0042] [34]根据[1]至[32]中任一项所述的方法，其中根据该方法制备的 TiO_2 纳米晶体具有窄的粒度分布，其特征在于该粒度分布的标准偏差(σ)不大于纳米晶体中值粒度的15%（例如，不大于10%或不大于5%，诸如约1%至约15%、约5%至约10%或约10%至约15%），如通过TEM测量的。

[0043] [35]根据[1]至[32]中任一项所述的方法，其中根据该方法制备的 TiO_2 纳米晶体具有窄的粒度分布，其特征在于该粒度分布的标准偏差(σ)不大于5nm（例如，不大于3nm或不大于1nm，诸如约1nm、约3nm、约5nm，或所述值之间的任何范围，诸如约1nm至3nm、约1nm至5nm、约

[0044] 3nm至5nm等），如通过TEM测量的。

[0045] [36]根据[1]至[32]中任一项所述的方法，其中根据该方法制备的 TiO_2 纳米晶体具有窄的粒度分布，其特征在于大于约90%（例如，大于约95%或大于约99%，诸如约91%、约95%、约98%、约99%、约99.5%，或所述值之间的任何范围，诸如90%-99%、90%-95%或95%-99%）的纳米晶体具有在平均粒度的5nm内的粒度，如通过TEM测量的；

[0046] [37]根据[1]至[36]中任一项所述的方法，该方法还包括将溶剂与 TiO_2 纳米晶体分离以提供湿的 TiO_2 纳米晶体；

[0047] [38]根据[37]所述的方法，该方法还包括将湿的 TiO_2 纳米晶体悬浮在第二溶剂，例如封端溶剂中；

[0048] [39]通过根据[1]至[38]中任一项所述的方法制备的 TiO_2 纳米晶体；

[0049] [40] TiO_2 纳米晶体，该纳米晶体的平均粒度小于50nm（例如，小于约50nm，小于约40nm，小于约30nm，小于约20nm，小于约10nm，或小于约5nm，诸如约1nm、约4nm、约5nm、约10nm、约15nm、约20nm、约35nm、约30nm、约40nm、约50nm，或所述值之间的任何范围），如通过TEM测量的，例如，平均粒度为约1nm至约5nm，约1nm至约10nm，约40nm至约50nm，约20nm至约30nm，约10nm至约20nm，约30nm至约40nm，约4nm至约50nm，约4nm至约20nm，约15nm至约20nm，或约10nm至约25nm，如通过TEM测量的；

[0050] [41]根据[40]所述的TiO₂纳米晶体,该纳米晶体具有窄的粒度分布,其特征在于1) D90:D10的比率小于5,优选地小于3或小于2,诸如约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,诸如约1.1至约2、约1.5至约2、约1.2至约1.5;并且/或者3) D50:D10的比率小于3,优选地小于2或小于1.5,诸如约1.1至约2、约1.5至约2、约1.2至约1.5;

[0051] [42]根据[40]所述的TiO₂纳米晶体,该纳米晶体具有窄的粒度分布,其特征在于该粒度分布的标准偏差(σ)不大于纳米晶体中值粒度的15% (例如,不大于10%或不大于5%,诸如约1%至约15%、约5%至约10%或约10%至约15%),如通过TEM测量的;

[0052] [43]根据[40]所述的TiO₂纳米晶体,该纳米晶体具有窄的粒度分布,其特征在于该粒度分布的标准偏差(σ)不大于5nm (例如,不大于3nm或不大于1nm,诸如约1nm、约3nm、约5nm,或所述值之间的任何范围,诸如约1nm至3nm、约1nm至5nm、约3nm至5nm等),如通过TEM测量的;

[0053] [44]根据[40]所述的TiO₂纳米晶体,该纳米晶体具有窄的粒度分布,其特征在于大于约90% (例如,大于约95%或大于约99%,诸如约91%、约95%、约98%、约99%、约99.5%,或所述值之间的任何范围,诸如90%-99%、90%-95%或95%-99%)的纳米晶体具有在平均粒度的5nm内的粒度,如通过TEM测量的;

[0054] [45]根据[40]至[44]中任一项所述的TiO₂纳米晶体,该纳米晶体具有锐钛矿晶体结构;

[0055] [46]一种对TiO₂纳米晶体进行封端的方法,该方法包括在第一封端溶剂中将根据[39]至[45]中任一项所述的TiO₂纳米晶体与第一封端剂反应,以产生第一至少部分封端的TiO₂纳米晶体;

[0056] [47]根据[46]所述的方法,其中反应包括:1) 在第一封端溶剂中将根据[39]至[45]中任一项所述的TiO₂纳米晶体与第一封端剂混合以提供第一反应混合物;以及2) 例如,在第一封端溶剂的回流温度下加热第一反应混合物一段时间 (例如,约10分钟至约120分钟),以产生第一至少部分封端的TiO₂纳米晶体;

[0057] [48]根据[46]或[47]所述的方法,该方法还包括:1) 在第二封端溶剂中将第一至少部分封端的TiO₂纳米晶体与第二封端剂混合以提供第二反应混合物;以及2) 例如,在第二封端溶剂的回流温度下加热第二反应混合物一段时间 (例如,约10分钟至约120分钟),以产生第二至少部分封端的TiO₂纳米晶体;

[0058] [49]根据[45]至[48]中任一项所述的方法,该方法还包括:a) 在相应的加热步骤2) 之后将水添加到第一或第二反应混合物中,以及b) 将该第一或第二反应混合物加热额外的一段时间 (例如,约10分钟至约120分钟);[50]根据[45]至[49]中任一项所述的方法,该方法还包括分离、纯化和/或干燥该第一或第二至少部分封端的TiO₂纳米晶体;

[0059] [51]根据[45]至[50]中任一项所述的方法,其中第一或第二封端剂独立地选自硅烷、醇、羧酸、硫醇、磺酸盐、膦酸酯、磷酸酯以及它们的组合;

[0060] [52]根据[45]至[50]中任一项所述的方法,其中第一或第二封端剂独立地选自甲基三甲氧基硅烷、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、m,p-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(三亚乙基氧基)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-异氰酸根合丙基三乙氧基硅烷、3-异氰酸根合丙基三甲氧基硅烷、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、(苯基氨基甲基)甲基二甲氧基硅烷、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巯基)噻吩、(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)二亚乙基三胺、11-巯基十一烷基三甲氧基硅烷、(2-二苯基膦基)乙基二甲基乙氧基硅烷、2-(二苯基膦基)乙基三乙氧基硅烷、3-(二苯基膦基)丙基三乙氧基硅烷、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、三乙二醇单甲醚、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-4-羧酸、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸、甲基丙烯酸、琥珀酸单-2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯、2-巯基乙醇、2-{2-[2-(2-巯基乙氧基)乙氧基]乙氧基}乙醇、2-(2-甲氧基乙氧基)乙硫醇、1-辛硫醇、2,3-二巯基丙烷磺酸钠一水合物、十二烷基硫酸钠、十二烷基膦酸、辛基膦酸、(11-巯基十一烷基)膦酸、(11-(丙烯酰氧基)十一烷基)膦酸、11-甲基丙烯酰氧基十一烷基膦酸、[2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙基]膦酸乙酯以及它们的组合；

[0061] [53]根据[45]至[50]中任一项所述的方法，其中第一或第二封端剂独立地选自甲基三甲氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、甲氧基(三亚乙基氧基)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]乙酸、油酸以及它们的组合，例如，第一或第二封端剂独立地选自甲氧基(三亚乙基氧基)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、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸以及它们的组合；

[0062] [54]根据[45]至[53]中任一项所述的方法，其中第一或第二封端溶剂独立地选自醇溶剂、醚溶剂、二醇溶剂、酮溶剂、酯溶剂、芳族溶剂、水以及它们的组合；

[0063] [55]根据[45]至[53]中任一项所述的方法，其中第一或第二封端溶剂独立地选自苯甲醇、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、二乙醚、二丁醚、丙二醇单甲醚(PGME)、二甘醇丁醚、二丙二醇甲醚(DPGME)、二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚、二甘醇、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、丁基卡必醇乙酸酯(BCA)、乙酸丁酯、乙二醇单丁醚乙酸酯、二甘醇单丁醚乙酸酯、二甘醇单乙醚乙酸酯、丁氧基乙酸乙酯、乙酸乙酯、2-(2-丁氧基乙氧基)乙酸乙酯、苯、甲苯、水以及它们的组合；

[0064] [56]根据[45]至[53]中任一项所述的方法，其中第一或第二封端溶剂独立地选自苯甲醇、丁基卡必醇乙酸酯(BCA)、丙二醇单甲醚(PGME)、二甘醇丁醚、二丙二醇甲醚(DPGME)、丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)、乳酸乙酯(EL)、乙酸乙酯、甲苯以及它们的组合，例如，第一或第二封端溶剂独立地选自苯甲醇、丁基卡必醇乙酸酯(BCA)、二甘醇丁醚、二丙二醇甲醚(DPGME)、丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)、乙酸乙酯以及它们的组合；

[0065] [57]通过根据[45]至[56]中任一项所述的方法制备的至少部分封端的TiO₂纳米晶体；

[0066] [58]至少部分封端的TiO₂纳米晶体,该纳米晶体包括根据[39]至[45]中任一项所述的被至少一种封端剂至少部分封端的TiO₂纳米晶体,所述至少一种封端剂选自硅烷、醇、羧酸、硫醇、磺酸盐、膦酸酯、磷酸酯以及它们的组合;

[0067] [59]根据[58]所述的至少部分封端的TiO₂纳米晶体,其中所述至少一种封端剂选自甲基三甲氧基硅烷、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、m,p-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(三亚乙基氧基)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-异氰酸根合丙基三乙氧基硅烷、3-异氰酸根合丙基三甲氧基硅烷、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、(苯基氨基甲基)甲基二甲氧基硅烷、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巯基)噻吩、(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)二亚乙基三胺、11-巯基十一烷基三甲氧基硅烷、(2-二苯基膦基)乙基二甲基乙氧基硅烷、2-(二苯基膦基)乙基三乙氧基硅烷、3-(二苯基膦基)丙基三乙氧基硅烷、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、三乙二醇单甲醚、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-4-羧酸、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸、甲基丙烯酸、琥珀酸单-2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯、2-巯基乙醇、2-{2-[2-(2-巯基乙氧基)乙氧基]乙氧基}乙醇、2-(2-甲氧基乙氧基)乙硫醇、1-辛硫醇、2,3-二巯基丙烷磺酸钠一水合物、十二烷基硫酸钠、十二烷基膦酸、辛基膦酸、(11-巯基十一烷基)膦酸、(11-(丙烯酰氧基)十一烷基)膦酸、11-甲基丙烯酰氧基十一烷基膦酸、[2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙基]膦酸乙酯以及它们的组合;

[0068] [60]根据[58]或[59]所述的至少部分封端的TiO₂纳米晶体,其中所述至少一种封端剂选自甲基三甲氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、甲氧基(三亚乙基氧基)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]乙酸、油酸以及它们的组合,例如,第一或第二封端剂独立地选自甲氧基(三亚乙基氧基)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、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸以及它们的组合;

[0069] [61]根据[57]至[60]中任一项所述的至少部分封端的TiO₂纳米晶体,该纳米晶体为干燥形式和/或基本上纯的形式,例如,至少部分封端的TiO₂纳米晶体不含或基本上不含用于封端TiO₂纳米晶体的封端剂和/或来自封端TiO₂纳米晶体的副产物;

[0070] [62]根据[57]至[61]中任一项所述的至少部分封端的TiO₂纳米晶体,该纳米晶体为可分散的;

[0071] [63]根据[57]至[62]中任一项所述的至少部分封端的TiO₂纳米晶体,其特征在于,按5重量%分散在溶剂中的封端的二氧化钛纳米晶体的体积测量的平均粒度小于130nm(例如,小于120nm,小于100nm,小于80nm,小于50nm,小于20nm,或小于10nm,诸如约10nm、约20nm、约50nm、约80nm、约100nm、约120nm,或所述值之间的任何范围,诸如约10nm至约50nm,

约50nm至约100nm等),如通过动态光散射(DLS)测量的;

[0072] [64]根据[63]所述的至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体,其特征还在于,D9999小于500nm(例如,小于200nm,小于100nm,或小于50nm,诸如约10nm、约20nm、约50nm、约100nm、约200nm、约500nm,或所述值之间的任何范围,诸如约20nm至约50nm,约50nm至约100nm,约20nm至约200nm,约100nm至约200nm等),如通过动态光散射(DLS)按5重量%分散在溶剂中的封端的二氧化钛纳米晶体的体积测量的。

[0073] [65]根据[57]至[64]中任一项所述的至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体,其特征在于有机物含量为约5%至约35%,优选地,约5%至约15%,约10%至约25%,或约15%至约30%,如通过TGA测量的;

[0074] [66]一种纳米晶体分散体,该纳米晶体分散体包括至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体和溶剂,其中该至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体以占分散体重量为大于30%,例如,大于40%,大于50%,大于60%,或大于70%,诸如约40%、约50%、约60%、约70%、约80%,或所述值之间的任何范围,诸如约40%-70%,约30%-80%,约50%-80%等的量存在;

[0075] [67]根据[66]所述的纳米晶体分散体,该纳米晶体分散体包括根据[57]至[65]中任一项所述的至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体,例如,被封端剂至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体,该封端剂选自甲基三甲氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、甲氧基(三亚乙基氧基)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-(丙烯酸氧基)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、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸、油酸以及它们的组合,优选地,该封端剂选自甲基三甲氧基硅烷、甲氧基(三亚乙基氧基)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-(丙烯酸氧基)丙基三甲氧基硅烷、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸以及它们的组合,更优选地,该封端剂选自甲氧基(三亚乙基氧基)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-(丙烯酸氧基)丙基三甲氧基硅烷以及它们的组合,例如,该封端剂为甲氧基(三亚乙基氧基)丙基三甲氧基硅烷;

[0076] [68]根据[66]或[67]所述的纳米晶体分散体,其中溶剂选自醇溶剂、醚溶剂、二醇溶剂、酮溶剂、酯溶剂、芳族溶剂、水以及它们的组合;

[0077] [69]根据[66]或[67]所述的纳米晶体分散体,其中溶剂选自苯甲醇、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、二乙醚、二丁醚、丙二醇单甲醚(PGME)、二甘醇丁醚、二丙二醇甲醚(DPGME)、二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚、二甘醇、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、丁基卡必醇乙酸酯(BCA)、乙酸丁酯、乙二醇单丁醚乙酸酯、二甘醇单丁醚乙酸酯、二甘醇单乙醚乙酸酯、丁氧基乙酸乙酯、乙酸乙酯、2-(2-丁氧基乙氧基)乙酸乙酯、苯、甲苯、水以及它们的组合,优选地,该溶剂选自苯甲醇、丁基卡必醇乙酸酯(BCA)、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、二乙醚、丙二醇单甲醚(PGME)、二甘醇丁醚、二丙二醇甲醚(DPGME)、二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚、二甘醇、二丙二醇、丙酮、丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)、乳酸乙酯(EL)、乙酸乙酯、乙酸丁酯、二甘醇单乙醚乙酸酯、甲苯以及它们的组合;

[0078] [70]根据[66]或[67]所述的纳米晶体分散体,其中溶剂选自苯甲醇、丁基卡必醇乙酸酯(BCA)、异丙醇、四氢呋喃、丙二醇单甲醚(PGME)、二丙二醇甲醚(DPGME)、丙二醇甲醚

乙酸酯 (PGMEA)、乳酸乙酯 (EL)、乙酸乙酯、甲苯以及它们的组合,优选地,该溶剂选自丁基卡必醇乙酸酯 (BCA)、丙二醇单甲醚 (PGME)、二丙二醇甲醚 (DPGME)、丙二醇甲醚乙酸酯 (PGMEA)、乙酸乙酯以及它们的组合,例如,该溶剂为丙二醇甲醚乙酸酯 (PGMEA);

[0079] [71]一种纳米晶体分散体,该纳米晶体分散体包括至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体和分散剂(例如,非离子分散剂、阴离子分散剂或它们的组合),其中该至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体以占分散体重量为大于30%,例如,大于40%,大于50%,大于60%,大于70%,诸如约40%、约50%、约60%、约70%、约80%,或所述值之间的任何范围的量存在;

[0080] [72]根据[71]所述的纳米晶体分散体,其中分散剂选自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、磺酸盐、磺酸盐、羧酸酯、羧酸盐、烷基酰胺氧化烯加成产物、烷基胺以及它们的组合。

[0081] [73]根据[66]至[72]中任一项所述的纳米晶体分散体,其中分散体中 TiO_2 纳米晶体的平均粒度范围为1nm至50nm,诸如4nm至20nm或15nm至20nm,如通过TEM测量的;

[0082] [74]根据[66]至[73]中任一项所述的纳米晶体分散体,其中如通过DLS测定的,分散体中 TiO_2 纳米晶体的D9999范围为20nm至500nm,优选地小于200nm。

[0083] [75]根据[66]至[74]中任一项所述的纳米晶体分散体,其中分散体中的至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体均匀分散而没有纳米晶体的团聚或沉降,如通过TGA观察到的;

[0084] [76]根据[66]至[75]中任一项所述的纳米晶体分散体,其中该分散体稳定超过两周,例如三周、或四周、或超过三周、超过四周,当在室温下黑暗中储存时显示出小于5%(例如,小于3%,小于2%,或小于1%,诸如约0.1%、约0.5%、约1%、约2%、约3%,或所述值之间的任何范围,诸如约0.01%-1%,约0.1%-1%,约0.1%-5%,约0.5%-2%,约0.5%-3%,约0.5%-1%等)在400nm处的透射率变化;

[0085] [77]根据[66]至[76]中任一项所述的纳米晶体分散体,该纳米晶体分散体通过以下方法制备,该方法包括:将至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体与溶剂混合以形成该分散体;

[0086] [78]根据[77]所述的纳米晶体分散体,其中该至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体为基本上纯的形式,例如,该纳米晶体不含或基本上不含用于封端 TiO_2 纳米晶体的封端剂和/或来自封端 TiO_2 纳米晶体的副产物;

[0087] [79]根据[77]或[78]所述的纳米晶体分散体,其中方法包括将干燥形式的至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体与溶剂混合以形成该分散体;

[0088] [80]一种纳米复合材料配方,该纳米复合材料配方包括根据[66]至[79]中任一项所述的纳米晶体分散体,以及单体、低聚物和/或聚合物。

[0089] [81]一种纳米复合材料配方,该纳米复合材料配方通过包括将根据[66]至[79]中任一项所述的纳米晶体分散体与单体、低聚物和/或聚合物混合的方法来制备。

[0090] [82]一种纳米复合材料配方,该纳米复合材料配方包括:1)至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体;以及2)单体、低聚物和/或聚合物;

[0091] [83]一种纳米复合材料配方,该纳米复合材料配方包括:1)至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体;2)单体、低聚物和/或聚合物;以及3)溶剂;

[0092] [84]一种纳米复合材料配方,该纳米复合材料配方包括:1)至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体;2)单体、低聚物和/或聚合物;以及3)固化剂;

[0093] [85]一种纳米复合材料配方,该纳米复合材料配方包括:1)至少部分封端的 TiO_2

纳米晶体;2)单体、低聚物和/或聚合物;3)溶剂;以及4)固化剂;

[0094] [86]根据[80]至[85]中任一项所述的纳米复合材料配方,该纳米复合材料配方还包括一种或多种选自下列试剂的成分:固化剂、增粘剂、润湿剂、流平剂、分散剂、粘度调节剂和抗氧化剂;

[0095] [87]根据[80]至[86]中任一项所述的纳米复合材料配方,该纳米复合材料配方包括根据[57]至[65]中任一项所述的至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体,例如,被封端剂至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体,该封端剂选自甲基三甲氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、甲氧基(三亚乙基氧基)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、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸、油酸以及它们的组合,优选地,该封端剂选自甲基三甲氧基硅烷、甲氧基(三亚乙基氧基)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、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸以及它们的组合,更优选地,该封端剂选自甲氧基(三亚乙基氧基)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)丙基三甲氧基硅烷以及它们的组合,例如,该封端剂为甲氧基(三亚乙基氧基)丙基三甲氧基硅烷;

[0096] [88]根据[80]至[87]中任一项所述的纳米复合材料配方,其中该至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体为基本上纯的形式,例如,该纳米晶体不含或基本上不含用于封端 TiO_2 纳米晶体的封端剂和/或来自封端 TiO_2 纳米晶体的副产物;

[0097] [89]根据[80]至[88]中任一项所述的纳米复合材料配方,其中该至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体以相对于单体、低聚物和/或聚合物的重量为大于30%,例如,大于40%,大于50%,大于60%,大于70%,大于80%,或大于90%,诸如约40%、约50%、约60%、约70%、约80%、约90%,或所述值之间的任何范围,诸如约50%-90%,约40%-80%,约60%-90%等的量存在;

[0098] [90]根据[80]至[89]中任一项所述的纳米复合材料配方,其中单体、低聚物和/或聚合物为丙烯酸酯、环氧树脂或异氰脲酸酯化合物,例如选自双酚A丙三醇双甲基丙烯酸酯、与丙烯酸的酯(OPPEOA)、双酚A乙氧基化二丙烯酸酯、双酚A丙氧基化二丙烯酸酯、双酚F乙氧基(2 EO/苯基)二丙烯酸酯、双酚A甘油二丙烯酸酯、双酚A乙氧基化二甲基丙烯酸酯、乙氧基化(4)双酚A二丙烯酸酯(SR-601)、双酚A乙氧基化二丙烯酸酯(SR-349)、三(2-丙烯酰氧乙基)异氰尿酸酯、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰尿酸酯三丙烯酸酯、甲酚酚醛环氧丙烯酸酯(CN112C60)、甲基丙烯酸苄酯(BMA)、丙烯酸苄酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、三羟甲基丙烷乙氧基化物(1 EO/OH)甲醚二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA、SR238B)、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、1,3-二甘油醇酸二丙烯酸甘油酯、二(乙二醇)二丙烯酸酯以及它们的组合;

[0099] [91]根据[80]至[89]中任一项所述的纳米复合材料配方,其中单体、低聚物和/或聚合物选自双酚A丙三醇双甲基丙烯酸酯、与丙烯酸的酯(OPPEOA)、双酚A乙氧基化二丙烯酸酯、双酚A丙氧基化二丙烯酸酯、双酚F乙氧基(2 EO/苯基)二丙烯酸酯、双酚A甘油二丙烯酸酯、双酚A乙氧基化二甲基丙烯酸酯、乙氧基化(4)双酚A二丙烯酸酯(SR-601)、双酚A乙氧基化二丙烯酸酯(SR-349)、甲酚酚醛环氧丙烯酸酯(CN112C60)以及它们的组合,优选地,该单

体、低聚物和/或聚合物选自双酚A丙三醇双甲基丙烯酸酯、与丙烯酸的酯(OPPEOA)、乙氧基化(4)双酚A二丙烯酸酯(SR-601)、双酚A乙氧基化二丙烯酸酯(SR-349)、甲酚酚醛环氧丙烯酸酯(CN112C60)以及它们的组合,例如,该单体、低聚物和/或聚合物为双酚A丙三醇双甲基丙烯酸酯;

[0100] [92]根据[80]至[91]中任一项所述的纳米复合材料配方,其中溶剂在存在时,选自苯甲醇、丁基卡必醇乙酸酯(BCA)、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、二乙醚、丙二醇单甲醚(PGME)、二甘醇丁醚、二丙二醇甲醚(DPGME)、二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚、二甘醇、二丙二醇、丙酮、丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)、乳酸乙酯(EL)、乙酸乙酯、乙酸丁酯、二甘醇单乙醚乙酸酯、甲苯以及它们的组合;优选地,该溶剂选自苯甲醇、丁基卡必醇乙酸酯(BCA)、丙二醇单甲醚(PGME)、二甘醇丁醚、二丙二醇甲醚(DPGME)、丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)、乳酸乙酯(EL)、乙酸乙酯、甲苯以及它们的组合;更优选地,该溶剂选自苯甲醇、丁基卡必醇乙酸酯(BCA)、二甘醇丁醚、二丙二醇甲醚(DPGME)、丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)、乙酸乙酯以及它们的组合;例如,该溶剂为二丙二醇甲醚(DPGME)、丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)或它们的组合;

[0101] [93]根据[80]至[92]中任一项所述的纳米复合材料配方,其中固化剂在存在时,为光聚合引发剂和/或热自由基引发剂;

[0102] [94]根据[93]所述的纳米复合材料配方,其中固化剂包括选自下列试剂的一种或多种试剂:**Ebecryl®P1 15**、**Ebecryl®P39**、二苯甲酮、SpeedCure BEM、4,4'-双(二乙氨基)二苯甲酮、联苯(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-氧化膦、**Irgacure®184**、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦(TPO)、(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基膦酸乙酯、4-(二甲基氨基)二苯甲酮、2-异丙基硫杂蒽酮、Darocure 4265、Speedcure Xkm、甲基苯甲酰甲酸酯、硫代占吨-9-酮、过氧化二异丙苯、过苯甲酸叔丁酯、过氧化苯甲酰、过氧乙酸叔丁酯、1,1-二(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己炔、2,2'-偶氮二异丁腈以及它们的组合;

[0103] [95]根据[93]所述的纳米复合材料配方,其中固化剂包括选自下列试剂的一种或多种试剂:**Ebecryl®P1 15**、**Ebecryl®P39**、二苯甲酮、联苯(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-氧化膦、**Irgacure®184**、过氧化苯甲酰和2,2'-偶氮二异丁腈;

[0104] [96]根据[80]至[95]中任一项所述的纳米复合材料配方,该纳米复合材料配方还包括至少一种选自下列试剂的增粘剂: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、脲丙基三甲氧基硅烷、三甲氧基[3-(甲氨基)丙基]硅烷、CN820、CN146以及它们的组合。

[0105] [97]根据[80]至[96]中任一项所述的纳米复合材料配方,该纳米复合材料配方还包括至少一种选自下列试剂的润湿剂:BYK-307、BYK-330、Novec 4430、Novec 4432、Novec 4434以及它们的组合。

[0106] [98]根据[80]至[97]中任一项所述的纳米复合材料配方,该纳米复合材料配方还包括至少一种选自下列试剂的流平剂:BYK-352、BYK-353、BYK-356、BYK-361N、BYK-322、BYK-323、BYK-350以及它们的组合。

[0107] [99]根据[80]至[98]中任一项所述的纳米复合材料配方,该纳米复合材料配方还

包括至少一种选自下列试剂的分散剂: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、Solsperse 32000、Solsperse 36000、Solsperse 28000、Solsperse 20000、Solsperse 41000和Solsperse 45000、FC-4430、FC-4432、FC-4434 (3M)、Capstone FS-3100以及它们的组合;

[0108] [100]根据[80]至[99]中任一项所述的纳米复合材料配方,该纳米复合材料配方还包括至少一种选自下列试剂的抗氧化剂:Irganox 1010、Irganox 1076、SongNox® 1076、SongNox®2450、SongNox®1680、Irgaphos 168、SongLight®6220以及它们的组合。

[0109] [101]根据[80]至[100]中任一项所述的纳米复合材料配方,其中配方中TiO₂纳米晶体的平均粒度范围为1nm至50nm,诸如4nm至20nm或10nm至20nm,如通过TEM测量的。

[0110] [102]根据[80]至[101]中任一项所述的纳米复合材料配方,其中如通过DLS测定的,配方中TiO₂纳米晶体的D9999范围为20nm至500nm,优选地小于200nm。

[0111] [103]根据[80]至[102]中任一项所述的纳米复合材料配方,其中配方中的至少部分封端的TiO₂纳米晶体均匀分散而没有纳米晶体的团聚或沉降,如通过TGA观察到的。

[0112] [104]根据[80]至[103]中任一项所述的纳米复合材料配方,其中该配方稳定超过两周,例如三周、或四周、或超过三周、超过四周,当在室温下黑暗中储存时显示出小于5% (例如,小于3%,小于2%,或小于1%,诸如约0.1%、约0.5%、约1%、约2%、约3%,或所述值之间的任何范围,诸如约0.01%-1%,约0.1%-1%,约0.1%-5%,约0.5%-2%,约0.5%-3%,约0.5%-1%等)在400nm处的透射率变化;

[0113] [105]根据[80]至[104]中任一项所述的纳米复合材料配方,当用Brookfield RVDV II+锥板粘度计测量时,该配方的可调粘度的范围为约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-1,000cP;

[0114] [106]根据[80]至[105]中任一项所述的纳米复合材料配方,该配方还包括至少一种散射体颗粒,诸如钛白颗粒、聚合物珠、二氧化硅颗粒或ZrO₂纳米晶体的受控团聚。

[0115] [107]根据[106]所述的纳米复合材料配方,其中所述至少一种散射体的粒度范围为约50nm至约2μm,诸如50nm至100nm、100nm至200nm、200nm至300nm、300nm至400nm、400nm至500nm、500nm至600nm、600nm至700nm、700nm至800nm、800nm至900nm、900nm至1μm、1μm至1.5μm或1.5μm至2μm。

[0116] [108]根据[106]或[107]所述的纳米复合材料配方,其中所述至少一种散射体颗粒的量为配方总重量的0.1重量%至40重量%。

[0117] [109]根据[106]至[108]中任一项所述的纳米复合材料配方,其中当在25℃下用Brookfield RVDV II+锥板粘度计测量时,配方的粘度小于5cP,或5cP-50cP,或50cP-200cP,或200cP-400cP,或400cP-650cP,或650cP-1000cP。

[0118] [110]一种涂覆基板的方法,该方法包括将根据[80]至[109]中任一项所述的纳米复合材料配方施加到该基板的表面。

[0119] [111]根据[110]所述的方法,其中基板是玻璃基板、陶瓷基板、金属基板和/或塑料基板;

[0120] [112]根据[110]或[111]所述的方法,其中纳米复合材料配方通过旋涂、喷涂、浸涂、丝网印刷、辊涂、涂漆、印刷、喷墨印刷、点胶、卷对卷涂布、通过蒸发和/或气相沉积的沉积,优选地通过旋涂、喷墨印刷、压印、纳米压印、光图案化、卷对卷涂布、狭缝式模头涂布和/或丝网印刷,施加到基板的表面上;

[0121] [113]根据[110]至[112]中任一项所述的方法,还包括例如通过光诸如UV光或热处理来固化纳米复合材料配方;

[0122] [114]一种通过根据[110]至[113]中任一项所述的方法制备的涂覆的基板;

[0123] [115]一种装置,该装置包括根据[114]所述的涂覆的基板;

[0124] [116]根据[115]所述的装置,该装置为光电装置、光伏装置、催化装置、燃料电池、蓄电池、智能窗户、传感器、CMOS传感器、LED、mini-LED、micro-LED、有机LED(OLED)、量子LED(QLED)、触摸屏、显示器、柔性电子装置、印刷电子装置、增强现实、虚拟现实、混合现实、波导、衍射光栅或太阳能电池装置;

[0125] [117]根据[115]所述的装置,该装置为诸如发光二极管装置的装置,包括透镜结构作为内部光提取层,其中该内部光提取层包括根据[114]所述的涂覆的基板;

[0126] [118]一种纳米复合膜,该纳米复合膜包括至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体,以及至少一种单体、低聚物和/或聚合物,其中该至少部分封端的纳米晶体以占纳米复合材料重量为大于50%,诸如大于60%,大于70%,大于80%,或大于90%,诸如约55%、约60%、约70%、约80%、约90%,或所述值之间的任何范围,诸如约55%-90%,约60%-90%,约70%-90%的量存在;

[0127] [119]根据[118]所述的纳米复合膜,该纳米复合膜包括根据[57]至[65]中任一项所述的至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体,例如,被封端剂至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体,该封端剂选自甲基三甲氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、甲氧基(三亚乙基氧基)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、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸、油酸以及它们的组合,优选地,该封端剂选自甲基三甲氧基硅烷、甲氧基(三亚乙基氧基)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、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸以及它们的组合,更优选地,该封端剂选自甲氧基(三亚乙基氧基)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)丙基三甲氧基硅烷以及它们的组合,例如,该封端剂为甲氧基(三亚乙基氧基)丙基三甲氧基硅烷;

[0128] [120]根据[118]或[119]所述的纳米复合膜,其中该至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体为基本上纯的形式,例如,该纳米晶体不含或基本上不含用于封端 TiO_2 纳米晶体的封端剂和来自封端 TiO_2 纳米晶体的副产物;

[0129] [121]根据[118]至[120]中任一项所述的纳米复合膜,其中单体、低聚物和/或聚合物为丙烯酸酯、环氧树脂或异氰脲酸酯化合物,例如选自双酚A丙三醇双甲基丙烯酸酯、与丙烯酸的酯(OPPEOA)、双酚A乙氧基化二丙烯酸酯、双酚A丙氧基化二丙烯酸酯、双酚F乙氧基(2-EO/苯基)二丙烯酸酯、双酚A甘油二丙烯酸酯、双酚A乙氧基化二甲基丙烯酸酯、乙氧

基化(4)双酚A二丙烯酸酯(SR-601)、双酚A乙氧基化二丙烯酸酯(SR-349)、三(2-丙烯酰氧乙基)异氰尿酸酯、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯、甲酚酚醛环氧丙烯酸酯(CN112C60)、甲基丙烯酸苄酯(BMA)、丙烯酸苄酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、三羟甲基丙烷乙氧基化物(1 EO/OH)甲醚二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA、SR238B)、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、1,3-二甘油醇酸二丙烯酸甘油酯、二(乙二醇)二丙烯酸酯以及它们的组合;

[0130] [122]根据[118]至[120]中任一项所述的纳米复合膜,其中单体、低聚物和/或聚合物选自双酚A丙三醇双甲基丙烯酸酯、与丙烯酸的酯(OPPEOA)、双酚A乙氧基化二丙烯酸酯、双酚A丙氧基化二丙烯酸酯、双酚F乙氧酸(2 EO/苯基)二丙烯酸酯、双酚A甘油二丙烯酸酯、双酚A乙氧基化二甲基丙烯酸酯、乙氧基化(4)双酚A二丙烯酸酯(SR-601)、双酚A乙氧基化二丙烯酸酯(SR-349)、甲酚酚醛环氧丙烯酸酯(CN112C60)以及它们的组合,优选地,该单体、低聚物和/或聚合物选自双酚A丙三醇双甲基丙烯酸酯、与丙烯酸的酯(OPPEOA)、乙氧基化(4)双酚A二丙烯酸酯(SR-601)、双酚A乙氧基化二丙烯酸酯(SR-349)、甲酚酚醛环氧丙烯酸酯(CN112C60)以及它们的组合,例如,该单体、低聚物和/或聚合物为双酚A丙三醇双甲基丙烯酸酯;

[0131] [123]根据[118]至[122]中任一项所述的纳米复合膜,其中当在PGMEA中以5%纳米晶体分散体形式通过DLS测量时,TiO₂纳米晶体的平均粒度范围为1nm至5nm,5nm至10nm,10nm至15nm,15nm至20nm,20nm至30nm,30nm至40nm,或40nm至50nm,并且D9999小于100nm;

[0132] [124]根据[118]至[123]中任一项所述的纳米复合膜,其中厚度为1微米的膜在400nm波长下的%透射率大于80%,例如,大于85%,大于90%,大于95%,大于97%,大于98%,大于99%,诸如约85%、约90%、约95%、约97%、约98%、约99%、约99.5%,或所述值之间的任何范围,诸如约90%-99%;

[0133] [125]根据[118]至[124]中任一项所述的纳米复合膜,该纳米复合膜在448nm下的折射率为约1.70至约2.10,例如,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,和/或在635nm下的折射率为约1.70至约2.10,例如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,如使用厚度小于5μm的膜的棱镜耦合器测量的;

[0134] [126]根据[118]至[125]中任一项所述的纳米复合膜,该纳米复合膜的硬度大于50MPa,大于100MPa,或大于200MPa,或大于300MPa,或大于400MPa,诸如约55Mpa、约100MPa、约200MPa、约300MPa、约400MPa、约500MPa,或所述值之间的任何范围,诸如约50-500MPa或约100-400MPa,如通过纳米压痕测量的;

[0135] [127]根据[118]至[126]中任一项所述的纳米复合膜,其中厚度为1微米的膜在450nm波长下的%吸光率小于0.1%、小于0.05%或小于0.01%,如通过积分球测量的;

[0136] [128]根据[118]至[127]中任一项所述的纳米复合膜,该纳米复合膜的表面粗糙度小于1nm Ra,如通过AFM对5微米×5微米区域所测量的;

[0137] [129]根据[118]至[128]中任一项所述的纳米复合膜,其中该纳米复合膜的雾度小于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1%(例如,约0.01%至约0.1%,约0.1%至约0.2%,约0.1%至约0.5%,约0.2%至约0.5%,或约0.1%至约1%),并且 b^* 小于1,或小于0.5,或小于0.1(例如,约0.01至约0.1,约0.1至约0.5,约0.1至约0.2,或约0.1至约1),如通过雾度计测量的。

[0138] [130]根据[118]至[129]中任一项所述的纳米复合膜,其中该纳米复合膜的雾度小于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1%(例如,约0.01%至约0.1%,约0.1%至约0.2%,约0.1%至约0.5%,约0.2%至约0.5%,或约0.1%至约1%),并且其中至少部分封端的纳米晶体在膜中均匀地分散而不团聚以获得均匀的RI分布,如通过TEM、SEM或EDX图像所示的均匀颗粒分布所观察到的;

[0139] [131]一种制备根据[118]至[130]中任一项所述的纳米复合膜的方法,该方法包括将至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体与至少一种单体、低聚物和/或聚合物混合以提供纳米复合材料配方,并任选地固化该纳米复合材料配方以提供该纳米复合膜;

[0140] [132]一种制备根据[118]至[130]中任一项所述的纳米复合膜的方法,该方法包括在溶剂中将至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体与至少一种单体、低聚物和/或聚合物混合以提供纳米复合材料配方,并任选地固化该纳米复合材料配方以提供该纳米复合膜;

[0141] [133]一种制备根据[118]至[130]中任一项所述的纳米复合膜的方法,该方法包括将至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体、固化剂与至少一种单体、低聚物和/或聚合物混合以提供纳米复合材料配方,并任选地固化该纳米复合材料配方以提供该纳米复合膜;

[0142] [134]一种制备根据[118]至[130]中任一项所述的纳米复合膜的方法,该方法包括在溶剂中将至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体、固化剂与至少一种单体、低聚物和/或聚合物混合以提供纳米复合材料配方,并任选地固化该纳米复合材料配方以提供该纳米复合膜;

[0143] [135]根据[131]至[134]中任一项所述的方法,其中至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体是根据[46]至[56]中任一项所述的方法制备的;

[0144] [136]根据[131]至[135]中任一项所述的方法,其中至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体由根据[1]至[38]所述方法中的任一种方法制备的 TiO_2 纳米晶体制备。

[0145] [137]一种包括根据[118]至[130]中任一项所述的纳米复合膜的装置;

[0146] [138]根据[137]所述的装置,该装置为光电装置、光伏装置、催化装置、燃料电池、蓄电池、智能窗户、传感器、CMOS传感器、LED、mini-LED、micro-LED、有机LED(OLED)、量子LED(QLED)、触摸屏、显示器、柔性电子装置、印刷电子装置、增强现实、虚拟现实、混合现实、波导、衍射光栅或太阳能电池装置;或者

[0147] [139]根据[138]所述的装置,该装置为诸如发光二极管装置的装置,包括透镜结构作为内部光提取层,其中该内部光提取层包括根据[118]至[130]中任一项所述的纳米复合膜。

[0148] 纳米晶体的聚集由纳米晶体的表面化学性质(或有效表面的化学性质)控制。在分散体中,纳米晶体表面之间的粒子间力(诸如静电力、范德华力和熵力)导致形成聚集体的趋势。这些粒子间力在纳米晶体中尤其重要,因为这些粒子的表面积与体积之比很大。为了避免分散中的聚集,期望纳米晶体的表面被钝化(或稳定化)。可用于钝化纳米晶体表面的一种方法涉及引入配体离子或分子。这些也称为封端剂的配体被添加到纳米晶体的表面,

从而产生了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形成的壳表面。可调整该有效表面的化学性质,以形成不同于纳米晶体的实际或初始表面的化学环境,该化学环境有助于分散同时防止或减少聚集。

[0149] 金属氧化物胶体纳米晶体的液体合成是生产纳米晶体的方法,该纳米晶体在合成期间至少部分被表面钝化。液体合成是在有或没有封端剂存在的情况下在溶剂中进行的。在合成期间以及之后,通过封端剂至少部分地防止纳米晶体聚集。

[0150] 在通过液体合成来合成纳米晶体之后,可通过被称为封端交换反应的过程来改性所形成的表面钝化,在该过程中,一种配体或封端剂至少部分地被另一种配体或封端剂替换。在该过程中,通常将纳米晶体与所需的封端剂一起分散在溶剂中。在某些情况下,可升高悬浮液的温度以进一步驱动交换过程。作为封端交换的结果,要么将新的封端剂添加到纳米晶体表面的某个部分,要么用新的封端剂替换一部分先前的表面钝化剂,或者它们的某种组合。可选择新的封端剂,以便在有效的纳米晶体表面和为最终分散体或应用选择的溶剂或其他介质之间产生化学相容性。

[0151] 为了获得更高质量的纳米复合材料,纳米晶体的粒度应有利地在至少一个维度上小于50nm,优选地在至少一个维度上小于30nm,优选地在至少一个维度上小于20nm,优选地在至少一个维度上小于10nm,具有窄的粒度分布,并且还具有特定的颗粒形状(棒、球形等)。另外,纳米晶体的表面化学性质有利地被很好地钝化,防止或减少聚集,并增加或增强与溶剂和/或基质材料的相容性,从而允许或增强纳米晶体向纳米复合材料或含有纳米复合材料的其他基板中的分散。

[0152] 本公开的纳米晶体还将在本领域中被认为包括例如纳米颗粒、量子点和胶体颗粒,并且可包括尺寸范围从几百纳米至1nm或更小的晶体和/或非晶体的颗粒。

[0153] 官能化硅烷是一类常见的有机化合物,用于作为封端剂填充纳米晶体氧化物材料的表面。这些硅烷通常由头部组分和尾部组分组成。尽管双取代和单取代的烷氧基和氯硅烷是可能的,但是官能化硅烷的头部通常是三烷氧基硅烷基团或三氯硅烷基团。头部通过与存在于表面的氢氧根基团(-OH)或-OR基团(其中R是烷基或芳基)的共价键固定到氧化物表面,从而消除了作为副产物的醇、烷基氯、水或HCl。官能化硅烷的尾部可包括长度可变的烷基链、芳基、醚基、胺、硫醇、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或羧酸中的一者或多者。

[0154] 用作封端剂钝化氧化物材料表面的其他种类的有机化合物包括羧酸和醇。羧酸的头部是羧酸(-COOH)基团,醇是-OH基团。头部通过与存在于表面的氢氧根基团(-OH)或-OR基团(R=烷基或芳基)的共价键固定到氧化物表面,从而消除了作为副产物的醇或水。官能化的羧酸和醇的尾部可由各种长度的烷基链、芳基、醚基、胺、硫醇、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或羧酸中的一者或多者组成。

[0155] 可用于钝化金属氧化物表面的另一类有机化合物的头部基团包括硫醇、磺酸盐、磷酸酯和膦酸酯,其中分子的头部通过与存在于表面的氢氧根基团(-OH)或-OR基团(R=烷基或芳基)的共价键固定到氧化物表面,从而消除了作为副产物的醇或水。这些有机化合物的尾部可由各种长度的烷基链、芳基、醚基、胺、硫醇、丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯组成。

[0156] 本公开还包括用硅烷、醇、硫醇、磺酸盐、膦酸酯、磷酸酯和/或羧酸对纳米晶体进行表面改性的方法。该方法包括在纳米晶体的合成期间沉积封端剂,或者在合成之后通过将最初存在于纳米晶体上的封端剂的至少一部分与第二封端剂进行配体交换来沉积封端

剂。这些反应可在环境、加热和/或高温/高压条件下进行。

[0157] 本公开还包括封端的 TiO_2 纳米晶体的分散体和配方。这些分散体可在溶剂中,并且配方除其他添加剂外还可包括单体、低聚物和聚合物。

[0158] 本公开还包括含有基质和纳米晶体的纳米复合材料,该基质和纳米晶体已例如混合、搅拌或分散在纳米复合材料中。根据本公开的纳米复合材料可通过例如纳米晶体与基质材料或基质的前体的UV固化、热固化、熔融共混、原位聚合和/或溶剂混合来制造。

附图说明

[0159] 图1:实施例8中所述的氧化钛纳米晶体的示例性TEM图像显示出小于10纳米的粒度。

[0160] 图2:实施例8中所述的按5重量%分散在PGMEA中的封端氧化钛纳米晶体的示例性强度对粒度DLS图显示,由于平均粒度为11.260纳米的聚集,粒度小于20纳米。

[0161] 图3:实施例8中所述的按5重量%分散在PGMEA中的封端氧化钛纳米晶体的示例性体积对粒度DLS图显示,由于平均粒度为9.462纳米的聚集,粒度小于25纳米。

[0162] 图4A:实施例8中所述的按50重量%分散在PGMEA中的封端氧化钛纳米晶体的示例性光密度图。

[0163] 图4B:实施例8中所述的按50重量%分散在PGMEA中的封端氧化钛纳米晶体的示例性光学透射率图。

[0164] 图5:实施例8中所述的按50重量%分散在PGMEA中的封端氧化钛纳米晶体的示例性TGA图。

[0165] 图6:实施例8中所述的与锐钛矿相匹配的氧化钛纳米晶体的示例性XRD图案。

[0166] 图7:实施例10中所述的氧化钛纳米晶体的示例性TEM图像显示出小于30纳米的粒度。

[0167] 图8:实施例10中所述的与锐钛矿相匹配的氧化钛纳米晶体的示例性XRD图案。

[0168] 图9:实施例10中所述的按5重量%分散在PGMEA中的封端氧化钛纳米晶体的示例性强度对粒度DLS图显示,由于平均粒度为50.7纳米的聚集,粒度小于130纳米。

[0169] 图10:实施例10中所述的按5重量%分散在PGMEA中的封端氧化钛纳米晶体的示例性体积对粒度DLS图显示,由于平均粒度为15.7纳米的聚集,粒度小于100纳米。

[0170] 图11:实施例10中所述的按50重量%分散在PGMEA中的封端氧化钛纳米晶体的示例性TGA图。

[0171] 图12:实施例12中所述的配方的示例性TGA图。

[0172] 图13:实施例12中所述的配方的示例性光学透射率。

[0173] 图14:由实施例12所述的配方制备的2微米厚的旋涂纳米复合膜的示例性光学透射率图。

[0174] 图15:由实施例14所述的配方制备的1微米厚的旋涂制成的成品纳米复合膜(实线)以及在真空下150°C热处理2小时后的纳米复合膜(虚线)的示例性光学透射率图。

[0175] 图16:由实施例15所述的配方制备的1微米厚的旋涂制成的成品纳米复合膜(实线)以及在真空下150°C热处理2小时后的纳米复合膜(虚线)的示例性光学透射率图。

[0176] 图17:实施例16中所述的配方的示例性TGA图。

[0177] 图18:由实施例16所述的配方制备的2微米厚的旋涂纳米复合膜的示例性光学透射率图。

[0178] 图19:用实施例17中所述的配方制备的2微米厚的旋涂纳米复合膜的示例性光学透射率。

[0179] 图20:实施例18中所述的氧化钛纳米晶体的示例性TEM图像显示出小于15纳米的平均粒度。

[0180] 图21:实施例18中所述的与锐钛矿相匹配的氧化钛纳米晶体的示例性XRD图案。

[0181] 图22:实施例18中所述的按5重量%分散在PGMEA中的封端氧化钛纳米晶体的示例性强度对粒度DLS图显示出21.85纳米的平均粒度。

[0182] 图23:实施例18中所述的按5重量%分散在PGMEA中的封端氧化钛纳米晶体的示例性体积对粒度DLS图显示出17.91纳米的平均粒度。

[0183] 图24:实施例18中所述的按50重量%分散在PGMEA中的封端氧化钛纳米晶体的示例性TGA图。

[0184] 表的简要说明

[0185] 表1:在2加仑帕尔反应器中用于合成 TiO_2 纳米晶体的反应条件。

[0186] 表2:由实施例8中所述的按50重量%分散在PGMEA中的甲氧基(三亚乙基氧基)丙基三甲氧基硅烷封端的氧化钛纳米晶体组成的老化数据展示了TGA、DLS和UV测量的初始值、1周的值和1个月的值。

[0187] 表3:融合了按50重量%分散在PGMEA中的封端的氧化钛纳米晶体和封端的二氧化锆纳米晶体的各种比率的数据展示了实施例17中所述的TGA、DLS和UV测量的值。

[0188] 表4:由实施例17中所述的配方制成的2微米厚的旋涂纳米复合膜的光学性质,诸如%透射率、折射率、 b^* 和%雾度。

[0189] 表5:各种实施例中所述的纳米晶体分散体和配方的性质的总结。

[0190] 表6:各种实施例中所述的纳米复合膜的光学性质的总结。

具体实施方式

[0191] 在各种实施方案中,本公开提供了新颖的 TiO_2 纳米晶体、封端的 TiO_2 纳米晶体、包含该纳米晶体的分散体、包含该纳米晶体的纳米复合材料诸如膜和/或包含该纳米晶体的装置(例如,涂覆的基板)。在一些实施方案中,本公开还提供了制备和使用新型 TiO_2 纳米晶体、封端的 TiO_2 纳米晶体、分散体、纳米复合材料和/或装置的方法。

[0192] 在一些实施方案中,本公开提供了一种制备 TiO_2 纳米晶体的方法。该方法通常包括用溶剂热法将氧化钛的前体转化为 TiO_2 。该转化不限于任何特定的机理,其通常可包括氧化钛前体的水解或溶剂分解。尽管不是必需的,但是转化通常在惰性气氛下进行。为简洁起见,术语“氧化钛”和“二氧化钛”在本文中可互换使用。

[0193] 在一些实施方案中,本文所述的制备氧化钛纳米晶体的合成方法包括溶剂热法,其中将氧化钛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。在某些情况下,可能需要使用压力和/或加热。在典型的溶剂热过程中,大部分溶剂不是水。当使用水作为大部分溶剂时,该合成方法称为水热合成。在 TiO_2 纳米晶体的溶剂热合成中,在反应混合物中添加少量水作为反应物而不是作为溶剂,比不添加水进行的反应更好地控制了粒度和分

布。

[0194] 在一些实施方案中,本文制备 TiO_2 纳米晶体的方法可包括在溶剂诸如非水溶剂中使氧化钛的前体与水反应以提供 TiO_2 纳米晶体。在一些实施方案中,本文制备 TiO_2 纳米晶体的方法可包括在溶剂中混合氧化钛的前体以提供反应混合物,并加热该反应混合物以提供 TiO_2 纳米晶体。在一些实施方案中,本文制备 TiO_2 纳米晶体的方法可包括在溶剂中加入氧化钛的前体和水以提供反应混合物,并加热该反应混合物以提供 TiO_2 纳米晶体。在一些实施方案中,可将氧化钛的前体溶解在溶剂中。在一些实施方案中,可在压力下加热反应混合物以提供 TiO_2 纳米晶体。在一些实施方案中,添加到溶剂中的水的量可在氧化钛前体的约0.01摩尔当量至约10摩尔当量的范围内。氧化钛的前体与水的摩尔比范围为约1:0至约1:10,诸如1:0至1:0.1、1:0.1至1:0.5、1:0.5至1:1、1:1至1:1.5、1:1.5至1:2、1:2至1:2.5、1:2.5至1:3、1:3至1:3.5、1:3.5至1:4、1:4至1:4.5、1:4.5至1:5、1:5至1:5.5、1:5.5至1:6、1:6至1:6.5、1:6.5至1:7、1:7至1:7.5、1:7.5至1:8、1:8至1:8.5、1:8.5至1:9、1:9至1:9.5、1:9.5至1:10。氧化钛的前体与溶剂的摩尔比范围为约1:1至约1:150,诸如1:1至1:5、1:5至1:10、1:10至1:15、1:15至1:20、1:20至1:25、1:25至1:30、1:30至1:35、1:35至1:40、1:40至1:45、1:45至1:50、1:50至1:55、1:55至1:60、1:60至1:65、1:65至1:70、1:70至1:75、1:75至1:80、1:80至1:85、1:85至1:90、1:90至1:95、1:95至1:100或1:100至1:150。在一些实施方案中,不将水添加至溶剂。市售溶剂诸如试剂级溶剂通常含有一定程度的水分。对于本文所述的方法,没有必要采取额外的措施来除去原本存在于本文所用溶剂中的水分。为了避免疑问,除非从上下文可以明显看出,否则本文所指的水量应理解为外部添加的水,不包括可能存在于溶剂本身中的水量。合适的前体、溶剂、水量、加热温度、持续时间和压力包括本文所述那些中的任一者。

[0195] 可用于本文方法的氧化钛的前体没有特别限制,只要它们可例如通过水解、分解和/或其他合适的反应转化为 TiO_2 即可。在一些实施方案中,氧化钛的前体可以是可水解的前体。在一些实施方案中,氧化钛纳米晶体的前体可以是醇盐,诸如甲醇钛($\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$)、乙醇钛($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$)、正丙醇钛($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$)、异丙醇钛($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$)、正丁醇钛($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$) ;乙酰丙酮化物,诸如乙酰丙酮氧化钛($\text{TiO}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$) ;卤化物,诸如氯化钛(TiCl_4) ;以及混合的卤化物和醇盐,诸如三异丙氧基氯化钛($\text{TiCl}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$)、三丁氧基氯化钛($\text{TiCl}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$)或二乙氧基二氯化钛($\text{TiCl}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$) ;或其他有机金属化合物中的一者或多者。

[0196] 例如,在一些实施方案中,本文的用于制备 TiO_2 纳米晶体的方法的氧化钛的前体可以是钛醇盐。在一些实施方案中,钛醇盐可具有式 $\text{Ti}(\text{OR})_4$,其中每个R基团可独立地为烷基(例如,C1-C6烷基)或取代的烷基,诸如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、苄基等。在一些实施方案中, $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 中的所有R基团可以相同,诸如甲醇钛($\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$)、乙醇钛($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$)、正丙醇钛($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$)、异丙醇钛($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$)或正丁醇钛($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$)。在一些实施方案中, $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 中的R基团中的至少一个R基团可与其余的R基团不同。

[0197] 在一些实施方案中,本文的用于制备 TiO_2 纳米晶体的方法的氧化钛前体也可具有式 $\text{Ti}(\text{OR})_x\text{G}_y$,其中每次出现的R基团可独立地为烷基或取代的烷基,诸如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、苄基等,并且每次出现的G基团可独立地为卤素诸如

C1,其中x可为0-4的整数,并且y可为0-4的整数,条件是x+y为4。

[0198] 在一些实施方案中,本文的方法可使用氧化钛的一种前体来制备TiO₂纳米晶体,诸如丁醇钛(Ti(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₄)或异丙醇钛(Ti(OCH(CH₃)₂)₄)。但是,在一些实施方案中,本文的方法也可使用氧化钛的两种或更多种前体来制备TiO₂纳米晶体,例如,乙醇钛(Ti(OCH₂CH₃)₄)和异丙醇钛(Ti(OCH(CH₃)₂)₄)的混合物。

[0199] 各种溶剂可用于本文的制备TiO₂纳米晶体的方法。通常,选择溶剂使得氧化钛的前体和任选添加的水可溶解在溶剂中。在一些优选的实施方案中,溶剂可具有比水更高的沸点。可用于本公开的非限制性溶剂可以是以下的一者或多者: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-(己氧基)乙醇;醚和环醚,诸如:四氢呋喃、二甲醚、二乙醚、二丁醚、丙二醇单甲醚(PGME)、二甘醇丁醚、二丙二醇甲醚(DPGME)、二甘醇单甲醚和二甘醇单乙醚;二醇,诸如:二甘醇、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、二甘醇单丁醚乙酸酯、二甘醇单乙醚乙酸酯、丁氧基乙酸乙酯、乙酸乙酯、2-(2-丁氧基乙氧基)乙酸乙酯;芳烃,诸如:苯、甲苯;和水,以及它们的任何组合或混合物。在一些特定实施方案中,溶剂可包括醇溶剂,优选沸点高于水的醇溶剂。在一些实施方案中,溶剂可包括苯甲醇。在一些实施方案中,溶剂可以是单一的醇溶剂,诸如苯甲醇。在一些实施方案中,溶剂可以是溶剂的混合物,诸如苯甲醇与另一种溶剂的混合物。

[0200] 不受理论的束缚,据信初始TiO₂纳米晶体的特性可对封端TiO₂纳米晶体、分散体、纳米复合材料和/或装置的性质产生影响。因此,本公开的一些实施方案还涉及制备具有某些所需特性(例如,本文所述)的TiO₂纳米晶体的方法。

[0201] 在一些实施方案中,本公开提供了一种制备TiO₂纳米晶体的方法,该方法包括:1)在溶剂(例如,醇溶剂诸如苯甲醇,或本文所述的另一种溶剂)中添加(例如,本文所述)的氧化钛的前体和水,以提供反应混合物,其中氧化钛的前体与水的摩尔比范围为约0.01至约10(例如,约0.1至约1,约1至约2.5,约0.1至约0.5,约0.5至约1,约2.5至约5等),以及2)在约180℃至约250℃(例如,约200℃至约210℃)的温度下加热该反应混合物约10分钟至5小时(例如,20分钟至1小时或1小时至5小时),以提供TiO₂纳米晶体。如本文所详述,TiO₂纳米晶体的粒度和粒度分布可通过本文的反应条件来控制,包括例如反应温度、添加的水量和加热的持续时间。因此,在一些实施方案中,控制反应条件以使得TiO₂纳米晶体的平均粒度可小于50nm(例如,小于约50nm,小于约40nm,小于约30nm,小于约20nm,小于约10nm,或小于约5nm,诸如约1nm、约4nm、约5nm、约10nm、约15nm、约20nm、约35nm、约30nm、约40nm、约50nm,或所述值之间的任何范围,诸如约1nm至约5nm、约1nm至约10nm、约40nm至约50nm、约20nm至约30nm、约10nm至约20nm、约30nm至约40nm、约4nm至约50nm、约4nm至约20nm、约15nm至约20nm或约10nm至约25nm等),如通过TEM测量的,优选地具有窄的粒度分布。例如,在一些实施方案中,本文的TiO₂纳米晶体可具有窄的粒度分布,其特征在于1) D90:D10的比率小于5,优选地小于3或小于2,诸如约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,诸如约1.1至约2、约1.5至约2、约1.2至约1.5;并且/或者3) D50:D10的比率小于3,优选地小于2或小于1.5,诸如约1.1至约2、约1.5至约2、约1.2至约1.5。在一些实施方案中,本文的TiO₂纳米晶体还可具有窄的粒度分

布,其特征在于该粒度分布的标准偏差(σ)不大于纳米晶体中值粒度的15%(例如,不大于10%或不大于5%,诸如约1%至约15%、约5%至约10%或约10%至约15%),如通过TEM测量的。在一些实施方案中,本文的TiO₂纳米晶体还可具有窄的粒度分布,其特征在于该粒度分布的标准偏差(σ)不大于5nm(例如,不大于3nm或不大于1nm,诸如约1nm、约3nm、约5nm,或所述值之间的任何范围,诸如约1nm至3nm、约1nm至5nm、约3nm至5nm等),如通过TEM测量的。在一些实施方案中,本文的TiO₂纳米晶体还可具有窄的粒度分布,其特征在于大于约90%(例如,大于约95%或大于约99%,诸如约91%、约95%、约98%、约99%、约99.5%,或所述值之间的任何范围,诸如90%-99%、90%-95%或95%-99%)的纳米晶体具有在平均粒度的5nm内的粒度,如通过TEM测量的。应当注意,通过本文的方法制备的TiO₂纳米晶体及其粒度分布也是本公开的新颖方面。在本文所述的任何实施方案中,除非与上下文明显矛盾,否则TiO₂纳米晶体可具有锐钛矿晶体结构。

[0202] 在一些实施方案中,本公开提供了制备TiO₂纳米晶体的方法,该方法包括:1)在溶剂(例如,醇溶剂诸如苯甲醇、苯酚、丁醇、油醇、十二醇和十八醇,或本文所述的其他物质)中添加氧化钛的前体(例如,甲醇钛、乙醇钛、正丙醇钛、异丙醇钛或正丁醇钛,或本文所述的其他物质)和水以提供反应混合物,其中氧化钛的前体与水的摩尔比范围为约0.1至约5,以及2)在约180℃至约250℃(例如,约200℃至约210℃)的温度下加热该反应混合物约10分钟至5小时(例如,20分钟至1小时或1小时至5小时),以提供TiO₂纳米晶体。在一些实施方案中,反应混合物中水与氧化钛的前体的摩尔比范围为约0.1至约5、约1至约2.5或约0.1至约0.5等。在一些实施方案中,将反应混合物在约200℃至约210℃(例如,约203℃至约207℃)下加热约10分钟至5小时(例如,20分钟至1小时或1小时至5小时)。在一些实施方案中,控制反应条件以使得TiO₂纳米晶体的平均粒度可小于50nm(例如,小于约50nm,小于约40nm,小于约30nm,小于约20nm,小于约10nm,或小于约5nm,诸如约1nm、约4nm、约5nm、约10nm、约15nm、约20nm、约35nm、约30nm、约40nm、约50nm,或所述值之间的任何范围,诸如约1nm至约5nm、约1nm至约10nm、约40nm至约50nm、约20nm至约30nm、约10nm至约20nm、约30nm至约40nm、约4nm至约50nm、约4nm至约20nm、约15nm至约20nm或约10nm至约25nm),如通过TEM测量的,优选地具有窄的粒度分布。在一些实施方案中,控制反应条件以使得TiO₂纳米晶体的平均粒度为约1nm至约5nm,约1nm至约10nm,约40nm至约50nm,约20nm至约30nm,约10nm至约20nm,或约30nm至约40nm,如通过TEM测量的,优选地,具有窄的粒度分布。例如,在一些实施方案中,控制反应条件以使得TiO₂纳米晶体可具有窄的粒度分布,其特征在于1) D90:D10的比率小于5,优选地小于3或小于2,诸如约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,诸如约1.1至约2、约1.5至约2、约1.2至约1.5;并且/或者3) D50:D10的比率小于3,优选地小于2或小于1.5,诸如约1.1至约2、约1.5至约2、约1.2至约1.5。在一些实施方案中,控制反应条件以使得TiO₂纳米晶体还可具有窄的粒度分布,其特征在于该粒度分布的标准偏差(σ)不大于纳米晶体中值粒度的15%(例如,不大于10%或不大于5%,诸如约1%至约15%、约5%至约10%或约10%至约15%),如通过TEM测量的。在一些实施方案中,控制反应条件以使得TiO₂纳米晶体还可具有窄的粒度分布,其特征在于该粒度分布的标准偏差(σ)不大于5nm(例如,不大于3nm或不大于1nm,诸如约1nm、约3nm、约5nm,或所述值之间的任何范围,诸如约1nm至3nm、约1nm至5nm、约3nm至5nm等),如通过TEM测量的。在一些实施方案中,控制反应条件以使得TiO₂纳米

晶体还可具有窄的粒度分布,其特征在于大于约90% (例如,大于约95%或大于约99%,诸如约91%、约95%、约98%、约99%、约99.5%,或所述值之间的任何范围,诸如90%-99%、90%-95%或95%-99%)的纳米晶体具有在平均粒度的5nm内的粒度,如通过TEM测量的。

[0203] 在一些实施方案中,加热速率和加热持续时间可影响TiO₂纳米晶体的粒度。通常,较长的加热持续时间或较快的加热速率可导致较大的粒度和较宽的粒度分布。在一些优选的实施方案中,可将反应混合物在约200℃至约210℃的温度下加热约10分钟至5小时(例如,20分钟至1小时或1小时至5小时)。在一些实施方案中,可控制加热速率,使得以每分钟约0.1℃至5℃(诸如每分钟约0.5℃至约3℃)的加热速率达到反应温度(例如,约200℃至约210℃,或约203℃至约207℃)。在一些实施方案中,反应混合物可在约40psi至约500psi,诸如约40psi至约150psi的压力下加热。

[0204] 如本文所述,反应混合物中的水量也可对TiO₂纳米晶体的粒度产生影响。例如,在一些实施方案中,所需的TiO₂纳米晶体的平均粒度小于10nm(诸如小于5nm,诸如约1nm至约5nm或约1nm至约10nm),并且在这种情况下,氧化钛的前体与水的摩尔比的范围可优选地为约1:0.3至约1:3,诸如约1:0.5至约1:2.5,例如约1:0.5至约1:1,约1:1至约1:1.5,约1:1.5至约1:2或约1:2至约1:2.5。在一些实施方案中,氧化钛的前体与溶剂的摩尔比范围为约1:1至约1:150,诸如1:1至1:5、1:5至1:10、1:10至1:15、1:15至1:20、1:20至1:25、1:25至1:30、1:30至1:35、1:35至1:40、1:40至1:45、1:45至1:50、1:50至1:55、1:55至1:60、1:60至1:65、1:65至1:70、1:70至1:75、1:75至1:80、1:80至1:85、1:85至1:90、1:90至1:95、1:95至1:100、1:100至1:150。在一些实施方案中,所需的TiO₂纳米晶体的平均粒度大于4nm但小于50nm(诸如约10nm至约25nm或约4nm至约20nm),并且在这种情况下,氧化钛的前体与水的摩尔比的范围可为约1:0.3至约1:3,诸如约1:0.5至约1:2.5,例如约1:0.5至约1:1,约1:1至约1:1.5,约1:1.5至约1:2或约1:2至约1:2.5,优选地小于1,诸如小于0.5,例如,约0.1、约0.2、约0.3、约0.4、约0.45、或约0.2至约0.5、或约0.3至约0.45。

[0205] 本文描述了具有所述特性的TiO₂纳米晶体的其他合适条件和示例性制备。例如,在一些实施方案中,氧化钛的前体是钛醇盐,诸如丁醇钛(IV)。在一些实施方案中,溶剂可以是醇溶剂,诸如苯甲醇。通常,氧化钛的前体(例如,丁醇钛(IV))与溶剂(例如,苯甲醇)的摩尔比范围可为约01:1至约50,优选地约1:5至约1:40,优选地约1:30。

[0206] 在一些实施方案中,本文的制备TiO₂纳米晶体的方法还可包括例如通过离心和透析将溶剂与TiO₂纳米晶体分离以提供湿的TiO₂纳米晶体。在一些实施方案中,本文的制备TiO₂纳米晶体的方法还可包括将湿的TiO₂纳米晶体悬浮在封端溶剂(例如,本文所述,诸如PGMEA)中。

[0207] 在另外的实施方案中,本公开提供了包括至少部分封端的TiO₂纳米晶体和溶剂的纳米晶体分散体,其中该至少部分封端的TiO₂纳米晶体以占分散体重量为大于30%,例如,大于40%,大于50%,大于60%,或大于70%,诸如占分散体重量的约40%、约50%、约60%、约70%、约80%,或所述值之间的任何范围,诸如约40%-70%,约30%-80%,约50%-80%等的量存在。在一些实施方案中,分散体的TiO₂纳米晶体用诸如硅烷、醇、羧酸、硫醇或磺酸盐或膦酸酯或磷酸酯的封端剂至少部分地封端。在一些实施方案中,将TiO₂纳米晶体用本文所述的封端剂至少部分地封端。在一些实施方案中,分散体中的TiO₂纳米晶体的尺寸范围为1nm至50nm,诸如4nm至20nm或10nm至20nm。在一些实施方案中,本文的至少部分封端的

TiO₂纳米晶体可通常具有约5%至约35%，优选地，约5%至约15%，或约10%至约25%，或约15%至约30%的有机物含量，如通过TGA测量的。在一些实施方案中，分散体的TiO₂纳米晶体在水的存在下被封端。在一些实施方案中，至少部分封端的TiO₂纳米晶体衍生自通过本文所述的任何方法制备的TiO₂纳米晶体。在另外的实施方案中，分散体中的至少部分封端的TiO₂纳米晶体均匀分散而没有纳米晶体的团聚或沉降，如通过TGA观察到的。在另外的实施方案中，分散体稳定超过两周、三周或四周，当在室温下黑暗中储存时显示出小于5%（例如，小于3%，小于2%，或小于1%，诸如约0.1%、约0.5%、约1%、约2%、约3%，或所述值之间的任何范围，诸如约0.01%-1%，约0.1%-1%，约0.1%-5%，约0.5%-2%，约0.5%-3%，约0.5%-1%等）在400nm处的透射率变化。除非与上下文明显矛盾，否则如本文所用的术语“封端的TiO₂纳米晶体”应理解为“至少部分封端的TiO₂纳米晶体”。

[0208] 在一些实施方案中，本公开提供了包括至少部分封端的TiO₂纳米晶体和溶剂的纳米晶体分散体，其中该至少部分封端的TiO₂纳米晶体以占分散体重量为大于30%，例如大于40%，大于50%，大于60%或大于70%，诸如约40%、约50%、约60%、约70%、约80%，或所述值之间的任何范围，诸如约40%-70%、约30%-80%、约50%-80%等的量存在，并且其中纳米晶体分散体包括选自苯甲醇、丁基卡必醇乙酸酯(BCA)、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、二乙醚、丙二醇单甲醚(PGME)、二甘醇丁醚、二丙二醇甲醚(DPGME)、二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚、二甘醇、二丙二醇、丙酮、丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)、乳酸乙酯(EL)、乙酸乙酯、乙酸丁酯、二甘醇单乙醚乙酸酯、甲苯的溶剂。在一些实施方案中，分散体的TiO₂纳米晶体用诸如硅烷、醇、羧酸、硫醇或磺酸盐或膦酸酯或磷酸酯的封端剂至少部分地封端。在一些实施方案中，将TiO₂纳米晶体用本文所述的封端剂至少部分地封端。在一些实施方案中，TiO₂纳米晶体用封端剂至少部分地封端，该封端剂选自甲基三甲氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、甲氧基(三亚乙基氧基)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、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸、油酸以及它们的组合。在一些实施方案中，分散体中的TiO₂纳米晶体的平均粒度范围为1nm至50nm，诸如4nm至20nm或10nm至20nm。在一些实施方案中，分散体中TiO₂纳米晶体的D9999<200nm。在一些实施方案中，本文的至少部分封端的TiO₂纳米晶体可通常具有约5%至约35%，优选地，约5%至约15%，或约10%至约25%，或约15%至约30%的有机物含量，如通过TGA测量的。在一些实施方案中，分散体的TiO₂纳米晶体在水的存在下被封端。在一些实施方案中，至少部分封端的TiO₂纳米晶体衍生自通过本文所述的任何方法制备的TiO₂纳米晶体。在另外的实施方案中，分散体中的至少部分封端的TiO₂纳米晶体均匀分散而没有纳米晶体的团聚或沉降，如通过TGA观察到的。在另外的实施方案中，分散体稳定超过两周、三周或四周，当在室温下黑暗中储存时显示出小于5%（例如，小于3%，小于2%，或小于1%，诸如约0.1%、约0.5%、约1%、约2%、约3%，或所述值之间的任何范围，诸如约0.01%-1%，约0.1%-1%，约0.1%-5%，约0.5%-2%，约0.5%-3%，约0.5%-1%等）在400nm处的透射率变化。

[0209] 在一些实施方案中，本公开提供了包括至少部分封端的TiO₂纳米晶体和溶剂的纳米晶体分散体，其中该至少部分封端的TiO₂纳米晶体以占分散体重量为大于30%，例如大于40%，大于50%，大于60%或大于70%，诸如约40%、约50%、约60%、约70%、约80%，或

所述值之间的任何范围,诸如约40%-70%、约30%-80%、约50%-80%等的量存在,并且其中纳米晶体分散体包括选自苯甲醇、丁基卡必醇乙酸酯(BCA)、异丙醇、四氢呋喃、丙二醇单甲醚(PGME)、二丙二醇甲醚(DPGME)、丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)、乳酸乙酯(EL)、乙酸乙酯、甲苯以及它们的组合的溶剂。在一些实施方案中,分散体的 TiO_2 纳米晶体用诸如硅烷、醇、羧酸、硫醇或磺酸盐或膦酸酯或磷酸酯的封端剂至少部分地封端。在一些实施方案中,将 TiO_2 纳米晶体用本文所述的封端剂至少部分地封端。在一些实施方案中, TiO_2 纳米晶体用封端剂至少部分地封端,该封端剂选自甲基三甲氧基硅烷、甲氧基(三亚乙基氧基)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、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸以及它们的组合。在一些实施方案中,分散体中的 TiO_2 纳米晶体的平均粒度范围为1nm至50nm,诸如4nm至20nm或15nm至20nm。在一些实施方案中,如通过DLS测定的,分散体中的 TiO_2 纳米晶体的D9999在20nm至500nm的范围内。在一些实施方案中,本文的至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体可通常具有约5%至约35%,优选地,约5%至约15%,或约10%至约25%,或约15%至约30%的有机物含量,如通过TGA测量的。在一些实施方案中,分散体的 TiO_2 纳米晶体在水的存在下被封端。在一些实施方案中,至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体衍生自通过本文所述的任何方法制备的 TiO_2 纳米晶体。在另外的实施方案中,分散体中的至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体均匀分散而没有纳米晶体的团聚或沉降,如通过TGA观察到的。在另外的实施方案中,分散体稳定超过两周,例如三周、或四周、或超过三周、超过四周,当在室温下黑暗中储存时显示出小于5%(例如,小于3%,小于2%,或小于1%,诸如约0.1%、约0.5%、约1%、约2%、约3%,或所述值之间的任何范围,诸如约0.01%-1%,约0.1%-1%,约0.1%-5%,约0.5%-2%,约0.5%-3%,约0.5%-1%等)在400nm处的透射率变化。

[0210] 在一些实施方案中,本公开提供了包括至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体和溶剂的纳米晶体分散体,其中该至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体以占配方重量为大于30%,例如大于40%,大于50%,大于60%或大于70%,诸如约40%、约50%、约60%、约70%、约80%,或所述值之间的任何范围,诸如约40%-70%、约30%-80%、约50%-80%等的量存在,并且其中纳米晶体分散体包括选自丁基卡必醇乙酸酯(BCA)、丙二醇单甲醚(PGME)、二丙二醇甲醚(DPGME)、丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)、乙酸乙酯以及它们的组合的溶剂。在一些实施方案中,分散体的 TiO_2 纳米晶体用诸如硅烷、醇、羧酸、硫醇或磺酸盐或膦酸酯或磷酸酯的封端剂至少部分地封端。在一些实施方案中,将 TiO_2 纳米晶体用本文所述的封端剂至少部分地封端。在一些实施方案中, TiO_2 纳米晶体用封端剂至少部分地封端,该封端剂选自甲氧基(三亚乙基氧基)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)丙基三甲氧基硅烷以及它们的组合。在一些实施方案中,分散体中的 TiO_2 纳米晶体的平均粒度范围为1nm至50nm,诸如4nm至20nm或15nm至20nm。在一些实施方案中,如通过DLS测定的,分散体中的 TiO_2 纳米晶体的D9999在20nm至500nm的范围内。在一些实施方案中,本文的至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体可通常具有约5%至约35%,优选地,约5%至约15%,或约10%至约25%,或约15%至约30%的有机物含量,如通过TGA测量的。在一些实施方案中,分散体的 TiO_2 纳米晶体在水的存在下被封端。在一些实施方案中,至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体衍生自通过本文所述的任何方法制备的 TiO_2 纳米晶体。在另外的实施方案中,分散体中的至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体均匀分散而没有纳米晶体的团聚或沉降,如通过TGA观察

到的。在另外的实施方案中,分散体稳定超过两周,例如三周、或四周、或超过三周、超过四周,当在室温下黑暗中储存时显示出小于5% (例如,小于3%,小于2%,或小于1%,诸如约0.1%、约0.5%、约1%、约2%、约3%,或所述值之间的任何范围,诸如约0.01%-1%,约0.1%-1%,约0.1%-5%,约0.5%-2%,约0.5%-3%,约0.5%-1%等) 在400nm处的透射率变化。

[0211] 在一些实施方案中,本公开提供了包括至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体和分散剂(例如,非离子分散剂、阴离子分散剂或它们的组合,诸如本文所述)的纳米晶体分散体,其中该至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体以占分散体重量为大于30%,例如,大于40%,或大于50%,大于60%,或大于70%,诸如约40%、约50%、约60%、约70%、约80%,或所述值之间的任何范围,诸如约40%-70%,约30%-80%,约50%-80%等的量存在,并且该纳米晶体分散体包括丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)的分散剂。在一些实施方案中,分散体的 TiO_2 纳米晶体用诸如硅烷、醇、羧酸、硫醇或磺酸盐或膦酸酯或磷酸酯的封端剂至少部分地封端。在一些实施方案中,将 TiO_2 纳米晶体用本文所述的封端剂至少部分地封端。在一些实施方案中,将 TiO_2 纳米晶体用封端剂甲氧基(三亚乙基氧基)丙基三甲氧基硅烷至少部分地封端。在一些实施方案中,分散体中 TiO_2 纳米晶体的平均粒度范围为1nm至50nm,诸如4nm至20nm或15nm至20nm,优选地,如通过DLS测定的,分散体中 TiO_2 纳米晶体的D9999范围为20nm至500nm,例如,D9999<200nm。在一些实施方案中,本文的至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体可通常具有约5%至约35%,优选地,约5%至约15%,或约10%至约25%,或约15%至约30%的有机物含量,如通过TGA测量的。在一些实施方案中,分散体的 TiO_2 纳米晶体在水的存在下被封端。在一些实施方案中,至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体衍生自通过本文所述的任何方法制备的 TiO_2 纳米晶体。在另外的实施方案中,分散体中的至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体均匀分散而没有纳米晶体的团聚或沉降,如通过TGA观察到的。在另外的实施方案中,分散体稳定超过两周、三周或四周,当在室温下黑暗中储存时显示出小于1%的在400nm处的透射率变化。

[0212] 在一些实施方案中,本文的纳米复合材料配方可包括本文的至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体。在一些实施方案中,本文的 TiO_2 纳米晶体纳米复合材料配方可包括在至少一种溶剂的存在下,将至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体悬浮在至少一种单体、聚合物和/或低聚物中。如本文所用,术语“单体、聚合物和/或低聚物”或类似表达应理解为包括所述的单体、其低聚物、其聚合物或它们的任何混合物。在一些实施方案中,本文的 TiO_2 纳米晶体纳米复合材料配方还可包括至少一种固化剂。在一些实施方案中,本文的 TiO_2 纳米晶体纳米复合材料配方还可包括至少一种增粘剂。在一些实施方案中,本文的 TiO_2 纳米晶体纳米复合材料配方还可包括至少一种润湿剂。在一些实施方案中,本文的 TiO_2 纳米晶体纳米复合材料配方还可包括至少一种流平剂。在一些实施方案中,本文的 TiO_2 纳米晶体纳米复合材料配方还可包括至少一种分散剂。在一些实施方案中,本文的 TiO_2 纳米晶体纳米复合材料配方还可包括至少一种流平剂。在一些实施方案中,本文的 TiO_2 纳米晶体纳米复合材料配方还可包括至少一种抗氧化剂。在一些实施方案中,本文的 TiO_2 纳米晶体纳米复合材料配方还可包括至少一种散射体颗粒。

[0213] 在另外的实施方案中,本公开提供了一种纳米复合材料配方,该纳米复合材料配方包括在溶剂存在下的至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体和至少一种单体、聚合物和/或低聚物,其中该至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体以相对于本文所述的单体和/或低聚物的重量为

大于30%，例如，大于40%，大于50%，大于60%，大于70%，大于80%，或大于90%，诸如约40%、约50%、约60%、约70%、约80%、约90%，或所述值之间的任何范围，诸如约50%-90%，约40%-80%，约60%-90%等的量存在。在一些实施方案中，配方的TiO₂纳米晶体用诸如硅烷、醇、羧酸、硫醇或磺酸盐或膦酸酯或磷酸酯的封端剂至少部分地封端。在一些实施方案中，配方的TiO₂纳米晶体可在水的存在下被封端。在一些实施方案中，将TiO₂纳米晶体用本文所述的封端剂至少部分地封端。在一些实施方案中，配方中的TiO₂纳米晶体的平均粒度范围为1nm至50nm，诸如4nm至20nm或10nm至20nm。在一些实施方案中，如通过DLS测定的，分散体中的TiO₂纳米晶体的D9999在20nm至500nm的范围内。在一些实施方案中，本文的至少部分封端的TiO₂纳米晶体可通常具有约5%至约35%，优选地，约5%至约15%，或约10%至约25%，或约15%至约30%的有机物含量，如通过TGA测量的。在另外的实施方案中，配方中的至少部分封端的TiO₂纳米晶体均匀分散而没有纳米晶体的团聚或沉降，如通过TGA观察到的。在另外的实施方案中，配方稳定超过两周、三周或四周，当在室温下黑暗中储存时显示出小于5%（例如，小于3%，小于2%，或小于1%，诸如约0.1%、约0.5%、约1%、约2%、约3%，或所述值之间的任何范围，诸如约0.01%-1%，约0.1%-1%，约0.1%-5%，约0.5%-2%，约0.5%-3%，约0.5%-1%等）在400nm处的透射率变化。在另外的实施方案中，当用Brookfield RVDV II+锥板粘度计测量时，本文的TiO₂纳米晶体纳米复合材料配方的可调粘度的范围可为约1cP-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，500cP-1,000cP。在另外的实施方案中，通过旋涂、喷墨印刷、纳米压印、光图案化、压印、卷对卷涂布、狭缝式模头涂布和/或丝网印刷，将TiO₂纳米复合材料配方施加到玻璃或塑料表面。

[0214] 在一些实施方案中，本公开提供了一种纳米复合材料配方，该纳米复合材料配方包括至少部分封端的TiO₂纳米晶体和至少一种单体、聚合物和/或低聚物，其中该单体、聚合物和/或低聚物选自双酚A丙三醇双甲基丙烯酸酯、与丙烯酸的酯(OPPEOA)、双酚A乙氧基化二丙烯酸酯、双酚A丙氧基化二丙烯酸酯、双酚F乙氧基(2 EO/苯基)二丙烯酸酯、双酚A甘油二丙烯酸酯、双酚A乙氧基化二甲基丙烯酸酯、乙氧基化(4)双酚A二丙烯酸酯(SR-601)、双酚A乙氧基化二丙烯酸酯(SR-349)、三(2-丙烯酰氧乙基)异氰尿酸酯、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰尿酸酯三丙烯酸酯、甲酚酚醛环氧丙烯酸酯(CN112C60)、甲基丙烯酸苄酯(BMA)、丙烯酸苄酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、三羟甲基丙烷乙氧基化物(1 EO/OH)甲醚二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA、SR238B)、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、1,3-二甘油醇酸二丙烯酸甘油酯、二(乙二醇)二丙烯酸酯以及它们的组合。在另外的实施方案中，至少部分封端的TiO₂纳米晶体在溶剂存在下以相对于单体和/或低聚物的重量为大于30%，例如，大于40%，大于50%，大于60%，大于70%，大于80%，或大于90%，诸如约40%、约50%、约60%、约70%、约80%、约90%，或所述值之间的任何范围，诸如约50%-90%，约40%-80%，约60%-90%等的量存在，其中该溶剂选自苯甲醇、丁基卡必醇乙酸酯(BCA)、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、二乙醚、丙二醇单甲醚(PGME)、二甘醇丁醚、二丙二醇甲醚(DPGME)、二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚、二甘醇、二丙二醇、丙酮、丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)、乳酸乙酯(EL)、乙酸乙酯、乙酸丁酯、二甘醇单乙醚乙酸酯、甲苯以及它们的组合。

在一些实施方案中, TiO_2 纳米晶体用封端剂至少部分地封端, 该封端剂选自甲基三甲氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、甲氧基(三亚乙基氧基)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]乙酸、油酸以及它们的组合。在一些实施方案中, 配方中的 TiO_2 纳米晶体的平均粒度范围为1nm至50nm, 诸如4nm至20nm或10nm至20nm。在一些实施方案中, 如通过DLS测定的, 分散体中的 TiO_2 纳米晶体的D9999在20nm至500nm的范围内。在一些实施方案中, 本文的至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体可通常具有约5%至约35%, 优选地, 约5%至约15%, 或约10%至约25%, 或约15%至约30%的有机物含量, 如通过TGA测量的。在一些实施方案中, 配方的 TiO_2 纳米晶体可在水的存在下被封端。在一些实施方案中, 至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体衍生自通过本文所述的任何方法制备的 TiO_2 纳米晶体。在另外的实施方案中, 配方中的至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体均匀分散而没有纳米晶体的团聚或沉降, 如通过TGA观察到的。在另外的实施方案中, 分散体稳定超过两周、三周或四周, 当在室温下黑暗中储存时显示出小于5% (例如, 小于3%, 小于2%, 或小于1%, 诸如约0.1%、约0.5%、约1%、约2%、约3%, 或所述值之间的任何范围, 诸如约0.01%-1%, 约0.1%-1%, 约0.1%-5%, 约0.5%-2%, 约0.5%-3%, 约0.5%-1%等) 在400nm处的透射率变化。在另外的实施方案中, 当用Brookfield RVDV II+锥板粘度计测量时, 本文的 TiO_2 纳米晶体纳米复合材料配方的可调粘度的范围可为约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, 500cP-1,000cP。在另外的实施方案中, 通过旋涂、喷墨印刷、纳米压印、光图案化、压印、卷对卷涂布、狭缝式模头涂布和/或丝网印刷, 将 TiO_2 纳米复合材料配方施加到玻璃或塑料表面。

[0215] 在一些实施方案中, 本公开提供了一种纳米复合材料配方, 该纳米复合材料配方包括至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体和至少一种单体、聚合物和/或低聚物, 其中该单体、聚合物和/或低聚物选自双酚A丙三醇双甲基丙烯酸酯、与丙烯酸的酯(OPPEOA)、双酚A乙氧基化二丙烯酸酯、双酚A丙氧基化二丙烯酸酯、双酚F乙氧基(2 EO/苯基)二丙烯酸酯、双酚A甘油二丙烯酸酯、双酚A乙氧基化二甲基丙烯酸酯、乙氧基化(4)双酚A二丙烯酸酯(SR-601)、双酚A乙氧基化二丙烯酸酯(SR-349)、甲酚酚醛环氧丙烯酸酯(CN112C60)以及它们的组合。在另外的实施方案中, 至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体在溶剂存在下以相对于单体和/或低聚物的重量为大于30%, 例如, 大于40%, 大于50%, 大于60%, 大于70%, 大于80%, 或大于90%, 诸如约40%、约50%、约60%、约70%、约80%、约90%, 或所述值之间的任何范围, 诸如约50%-90%, 约40%-80%, 约60%-90%等的量存在, 其中该溶剂选自苯甲醇、丁基卡必醇乙酸酯(BCA)、丙二醇单甲醚(PGME)、二甘醇丁醚、二丙二醇甲醚(DPGME)、丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)、乳酸乙酯(EL)、乙酸乙酯、甲苯以及它们的组合。在一些实施方案中, TiO_2 纳米晶体用封端剂至少部分地封端, 该封端剂选自甲氧基(三亚乙基氧基)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、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸以及它们的组合。在一些实施方案中, 配方中的 TiO_2 纳米晶体的平均粒度范围为1nm至50nm, 诸如4nm至20nm或10nm至20nm。在一些实施方案中, 如通过DLS测定的, 分散体中的 TiO_2 纳米晶体的D9999在20nm至500nm的范

围内。在一些实施方案中,本文的至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体可通常具有约5%至约35%,优选地,约5%至约15%,或约10%至约25%,或约15%至约30%的有机物含量,如通过TGA测量的。在一些实施方案中,配方的 TiO_2 纳米晶体可在水的存在下被封端。在一些实施方案中,至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体衍生自通过本文所述的任何方法制备的 TiO_2 纳米晶体。在另外的实施方案中,配方中的至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体均匀分散而没有纳米晶体的团聚或沉降,如通过TGA观察到的。在另外的实施方案中,分散体稳定超过两周、三周或四周,当在室温下黑暗中储存时显示出小于5%(例如,小于3%,小于2%,或小于1%,诸如约0.1%、约0.5%、约1%、约2%、约3%,或所述值之间的任何范围,诸如约0.01%-1%,约0.1%-1%,约0.1%-5%,约0.5%-2%,约0.5%-3%,约0.5%-1%等)在400nm处的透射率变化。在另外的实施方案中,当用Brookfield RVDV II+锥板粘度计测量时,本文的 TiO_2 纳米晶体纳米复合材料配方的可调粘度的范围可为约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,500cP-1,000cP。在另外的实施方案中,通过旋涂、喷墨印刷、压印、纳米压印、光图案化、卷对卷涂布、狭缝式模头涂布和/或丝网印刷,将 TiO_2 纳米复合材料配方施加到玻璃或塑料表面。

[0216] 在一些实施方案中,本公开提供了一种纳米复合材料配方,该纳米复合材料配方包括至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体和双酚A丙三醇双甲基丙烯酸酯的至少一种单体、聚合物和/或低聚物。在另外的实施方案中,至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体在溶剂存在下以相对于单体和/或低聚物的重量为大于30%,例如,大于40%,大于50%,大于60%,大于70%,大于80%,或大于90%,诸如约40%、约50%、约60%、约70%、约80%、约90%,或所述值之间的任何范围,诸如约50%-90%,约40%-80%,约60%-90%等的量存在,其中该溶剂选自二丙二醇甲醚(DPGME)、丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)以及它们的组合。在一些实施方案中,将 TiO_2 纳米晶体用封端剂甲氧基(三亚乙基氧基)丙基三甲氧基硅烷至少部分地封端。在一些实施方案中,配方中的 TiO_2 纳米晶体的平均粒度范围为1nm至50nm,诸如4nm至20nm或10nm至20nm。在一些实施方案中,如通过DLS测定的,分散体中的 TiO_2 纳米晶体的D9999在20nm至500nm的范围内。在一些实施方案中,本文的至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体可通常具有约5%至约35%,优选地,约5%至约15%,或约10%至约25%,或约15%至约30%的有机物含量,如通过TGA测量的。在一些实施方案中,配方的 TiO_2 纳米晶体可在水的存在下被封端。在一些实施方案中,至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体衍生自通过本文所述的任何方法制备的 TiO_2 纳米晶体。在另外的实施方案中,配方中的至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体均匀分散而没有纳米晶体的团聚或沉降,如通过TGA观察到的。在另外的实施方案中,分散体稳定超过两周、三周或四周,当在室温下黑暗中储存时显示出小于5%(例如,小于3%,小于2%,或小于1%,诸如约0.1%、约0.5%、约1%、约2%、约3%,或所述值之间的任何范围,诸如约0.01%-1%,约0.1%-1%,约0.1%-5%,约0.5%-2%,约0.5%-3%,约0.5%-1%等)在400nm处的透射率变化。在另外的实施方案中,当用Brookfield RVDV II+锥板粘度计测量时,本文的 TiO_2 纳米晶体纳米复合材料配方的可调粘度的范围可为约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,500cP-1,000cP。在另外的实施方案中,通过旋涂、喷墨印刷、压印、纳米压印、光图案化、卷

对卷涂布、狭缝式模头涂布和/或丝网印刷,将TiO₂纳米复合材料配方施加到玻璃或塑料表面。

[0217] 在一些实施方案中,本公开提供了一种纳米复合材料配方,该纳米复合材料配方包括至少部分封端的TiO₂纳米晶体和至少一种单体、聚合物和/或低聚物,其中该单体、聚合物和/或低聚物选自双酚A丙三醇双甲基丙烯酸酯、与丙烯酸的酯(OPPEOA)、双酚A乙氧基化二丙烯酸酯、双酚A丙氧基化二丙烯酸酯、双酚F乙氧基(2 EO/苯基)二丙烯酸酯、双酚A甘油二丙烯酸酯、双酚A乙氧基化二甲基丙烯酸酯、乙氧基化(4)双酚A二丙烯酸酯(SR-601)、双酚A乙氧基化二丙烯酸酯(SR-349)、甲酚酚醛环氧丙烯酸酯(CN112C60)。在另外的实施方案中,至少部分封端的TiO₂纳米晶体在溶剂存在下以相对于单体和/或低聚物的重量为大于30%,例如,大于40%,大于50%,大于60%,大于70%,大于80%,或大于90%,诸如约40%、约50%、约60%、约70%、约80%、约90%,或所述值之间的任何范围,诸如约50%-90%,约40%-80%,约60%-90%等的量存在,其中该溶剂选自苯甲醇、丁基卡必醇乙酸酯(BCA)、丙二醇单甲醚(PGME)、二甘醇丁醚、二丙二醇甲醚(DPGME)、丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)、乳酸乙酯(EL)、乙酸乙酯、甲苯以及它们的组合。在一些实施方案中,TiO₂纳米晶体用封端剂至少部分地封端,该封端剂选自甲氧基(三亚乙基氧基)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、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸以及它们的组合。在一些实施方案中,配方中的TiO₂纳米晶体的平均粒度范围为1nm至50nm,诸如4nm至20nm或10nm至20nm。在一些实施方案中,如通过DLS测定的,分散体中的TiO₂纳米晶体的D9999在20nm至500nm的范围内。在一些实施方案中,本文的至少部分封端的TiO₂纳米晶体可通常具有约5%至约35%,优选地,约5%至约15%,或约10%至约25%,或约15%至约30%的有机物含量,如通过TGA测量的。在一些实施方案中,配方的TiO₂纳米晶体可在水的存在下被封端。在一些实施方案中,至少部分封端的TiO₂纳米晶体衍生自通过本文所述的任何方法制备的TiO₂纳米晶体。在另外的实施方案中,本文的TiO₂纳米晶体纳米复合材料配方还可包括至少一种固化剂,其中该固化剂选自Ebecryl®P1 15、Ebecryl®P39、二苯甲酮、SpeedCure BEM、4,4'-双(二乙氨基)二苯甲酮、联苯(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-氧化膦、Irgacure®184、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦(TP0)、(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基膦酸乙酯、4-(二甲基氨基)二苯甲酮、2-异丙基硫杂蒽酮、Darocure 4265、Speedcure Xkm、甲基苯甲酰甲酸酯、硫代占吨-9-酮、过氧化二异丙苯、过苯甲酸叔丁酯、过氧化苯甲酰、过氧乙酸叔丁酯、1,1-二(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己炔、2,2'-偶氮二异丁腈以及它们的组合。

[0218] 在一些实施方案中,本公开提供了一种纳米复合材料配方,该纳米复合材料配方包括至少部分封端的TiO₂纳米晶体和至少一种单体、聚合物和/或低聚物,其中该单体、聚合物和/或低聚物选自双酚A丙三醇双甲基丙烯酸酯、与丙烯酸的酯(OPPEOA)、乙氧基化(4)双酚A二丙烯酸酯(SR-601)、双酚A乙氧基化二丙烯酸酯(SR-349)、甲酚酚醛环氧丙烯酸酯(CN112C60)。在另外的实施方案中,至少部分封端的TiO₂纳米晶体在溶剂存在下以相对于单体和/或低聚物的重量为大于30%,例如,大于40%,大于50%,大于60%,大于70%,大于80%,或大于90%,诸如约40%、约50%、约60%、约70%、约80%、约90%,或所述值之间的

任何范围,诸如约50%-90%,约40%-80%,约60%-90%等的量存在,其中该溶剂选自苯甲醇、丁基卡必醇乙酸酯(BCA)、二甘醇丁醚、二丙二醇甲醚(DPGME)、丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)、乙酸乙酯以及它们的组合。在一些实施方案中,TiO₂纳米晶体用封端剂至少部分地封端,该封端剂选自甲氧基(三亚乙基氧基)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、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸以及它们的组合。在一些实施方案中,配方中的TiO₂纳米晶体的平均粒度范围为1nm至50nm,诸如4nm至20nm或10nm至20nm。在一些实施方案中,如通过DLS测定的,分散体中的TiO₂纳米晶体的D9999在20nm至500nm的范围内。在一些实施方案中,本文的至少部分封端的TiO₂纳米晶体可通常具有约5%至约35%,优选地,约5%至约15%,或约10%至约25%,或约15%至约30%的有机物含量,如通过TGA测量的。在一些实施方案中,至少部分封端的TiO₂纳米晶体衍生自通过本文所述的任何方法制备的TiO₂纳米晶体。在另外的实施方案中,本文的TiO₂纳米晶体纳米复合材料配方还可包括至少一种固化剂,其中该固化剂选自Ebecryl®P1 15、Ebecryl®P39、二苯甲酮、联苯(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-氧化膦、Irgacure®184、过氧化苯甲酰、2,2'-偶氮二异丁腈以及它们的组合。在另外的实施方案中,本文的TiO₂纳米晶体纳米复合材料配方还可包括至少一种选自下列试剂的增粘剂: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、脲丙基三甲氧基硅烷、三甲氧基[3-(甲氨基)丙基]硅烷、CN820、CN146以及它们的组合。

[0219] 在一些实施方案中,本公开提供了一种纳米复合材料配方,该纳米复合材料配方包括至少部分封端的TiO₂纳米晶体和至少一种单体、聚合物和/或低聚物,其中该单体、聚合物和/或低聚物选自双酚A丙三醇双甲基丙烯酸酯、与丙烯酸的酯(OPPEOA)、乙氧基化(4)双酚A二丙烯酸酯(SR-601)、双酚A乙氧基化二丙烯酸酯(SR-349)、甲酚酚醛环氧丙烯酸酯(CN112C60)以及它们的组合。在另外的实施方案中,至少部分封端的TiO₂纳米晶体在溶剂存在下以相对于单体和/或低聚物的重量为大于30%,例如,大于40%,大于50%,大于60%,大于70%,大于80%,或大于90%,诸如约40%、约50%、约60%、约70%、约80%、约90%,或所述值之间的任何范围,诸如约50%-90%,约40%-80%,约60%-90%等的量存在,其中该溶剂选自苯甲醇、丁基卡必醇乙酸酯(BCA)、二甘醇丁醚、二丙二醇甲醚(DPGME)、丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)、乙酸乙酯以及它们的组合。在一些实施方案中,TiO₂纳米晶体用封端剂至少部分地封端,该封端剂选自甲氧基(三亚乙基氧基)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、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸以及它们的组合。在一些实施方案中,配方中的TiO₂纳米晶体的平均粒度范围为1nm至50nm,诸如4nm至20nm或10nm至20nm。在一些实施方案中,如通过DLS测定的,分散体中的TiO₂纳米晶体的D9999在20nm至500nm的范围内。在一些实施方案中,本文的至少部分封端的TiO₂纳米晶体可通常具有约5%至约35%,优选地,约5%至约15%,或约10%至约25%,或约15%至约30%的有机物含量,如通过TGA测量的。在一些实施方案中,至少部分封端的TiO₂纳米晶体衍生自通过本文所述的任何方法制备的TiO₂纳米晶体。在另外的实施方案中,本文的TiO₂纳米晶体纳米复合材料配方还可包括至少一种固化剂,其中该固化剂选自Ebecryl®P1 15、Ebecryl®P39、二苯甲酮、联苯(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-氧化膦、Irgacure®184、过氧化苯甲酰、2,2'-偶氮二异丁腈以及它们

的组合。在另外的实施方案中,本文的TiO₂纳米晶体纳米复合材料配方还可包括至少一种选自下列试剂的增粘剂: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、脲丙基三甲氧基硅烷、三甲氧基[3-(甲氨基)丙基]硅烷、CN820、CN146以及它们的组合。在一些实施方案中,本文的TiO₂纳米晶体纳米复合材料配方还可包括至少一种选自下列试剂的润湿剂:BYK-307、BYK-330、Novec 4430、Novec 4432和Novec 4434以及它们的组合。在一些实施方案中,本文的TiO₂纳米晶体纳米复合材料配方还可包括至少一种选自下列试剂的流平剂:BYK-352、BYK-353、BYK-356、BYK-361N、BYK-322、BYK-323、BYK-350以及它们的组合。在一些实施方案中,本文的TiO₂纳米晶体纳米复合材料配方还包括至少一种选自下列试剂的分散剂: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、Solsperse 32000、Solsperse 36000、Solsperse 28000、Solsperse 20000、Solsperse 41000和Solsperse 45000、FC-4430、FC-4432、FC-4434 (3M)、Capstone FS-3100以及它们的组合。

[0220] 在一些实施方案中,本文的TiO₂纳米晶体纳米复合材料配方还可包括至少一种选自下列试剂的抗氧化剂:Irganox 1010、Irganox 1076、SongNox®1076、SongNox®2450、SongNox®1680、Irgaphos 168、SongLight®6220。在一些实施方案中,本文的TiO₂纳米晶体纳米复合材料配方还可包括至少一种散射体颗粒,诸如钛白颗粒、聚合物珠、二氧化硅颗粒、ZrO₂纳米晶体的受控团聚。在另外的实施方案中,本文的TiO₂纳米晶体纳米复合材料配方可包括至少一种散射体颗粒,范围为50nm至100nm,或100nm至200nm,或200nm至300nm,或300nm至400nm,或400nm至500nm,或500nm至600nm,或600nm至700nm,或700nm至800nm,或800nm至900nm,或900nm至1μm,或1μm至1.5μm,或1.5μm至2μm。在另外的实施方案中,本文的TiO₂纳米晶体纳米复合材料配方可包括量为配方总重量的0.1重量%至40重量%的至少一种散射体颗粒。在另外的实施方案中,本文的TiO₂纳米晶体纳米复合材料配方可包括至少一种散射体颗粒,其中当在25℃下用Brookfield RVDV II+锥板粘度计测量时,配方的粘度可小于5cP,或5cP-50cP,或50cP-200cP,或200cP-400cP,或400cP-650cP,或650cP-1000cP。

[0221] 在一些实施方案中,本公开提供了一种纳米复合膜,该纳米复合膜包括至少部分封端的TiO₂纳米晶体和至少一种单体、聚合物和/或低聚物,其中1微米的膜在400nm或更大波长下的%透射率大于80%,例如,大于85%,大于90%,大于95%,大于97%,大于98%,或大于99%,诸如约85%、约90%、约95%、约97%、约98%、约99%、约99.5%,或所述值之间的任何范围,诸如约90%-99%,并且其中纳米复合膜在448nm下的折射率可为约1.70至约2.10,例如,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,并且在635nm下的折射率可为约1.70至约2.10,例如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,

如使用厚度小于 $5\mu\text{m}$ 的膜的棱镜耦合器测量的,其中 TiO_2 纳米晶体被封端剂至少部分地封端,其中该封端剂选自甲基三甲氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、甲氧基(三亚乙基氧基)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、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸、油酸以及它们的组合,其中当在PGMEA中以5%纳米晶体分散体形式通过DLS测量时, TiO_2 纳米晶体的平均粒度范围为1nm至5nm,5nm至10nm,10nm至15nm,15nm至20nm,20nm至30nm,30nm至40nm,或40nm至50nm,并且D9999小于100nm。

[0222] 在一些实施方案中,本公开提供了一种纳米复合膜,该纳米复合膜包括至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体和至少一种单体、聚合物和/或低聚物,其中1微米的膜在400nm或更大波长下的%透射率大于80%,大于785%,大于90%,大于95%,大于97%,大于98%,或大于99%,诸如约85%、约90%、约95%、约97%、约98%、约99%、约99.5%,或所述值之间的任何范围,诸如约90%-99%,并且其中纳米复合膜在448nm下的折射率可为约1.70至约2.10,例如,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,并且在635nm下的折射率可为约1.70至约2.10,例如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,如使用厚度小于 $5\mu\text{m}$ 的膜的棱镜耦合器测量的,其中该纳米复合膜的硬度大于50MPa,例如,大于100MPa,大于200MPa,大于300MPa,或大于400MPa,诸如约55Mpa、约100MPa、约200MPa、约300MPa、约400MPa、约500MPa,或所述值之间的任何范围,诸如约50-500MPa或约100-400MPa,如通过纳米压痕测量的。

[0223] 在一些实施方案中,本公开提供了一种纳米复合膜,该纳米复合膜包括至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体和至少一种单体、聚合物和/或低聚物,其中1微米的膜在400nm或更大波长下的%透射率大于80%,例如,大于85%,大于90%,大于95%,大于97%,大于98%,或大于99%,诸如约85%、约90%、约95%、约97%、约98%、约99%、约99.5%,或所述值之间的任何范围,诸如约90%-99%,并且其中纳米复合膜在448nm下的折射率可为约1.70至约2.10,例如,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,并且在635nm下的折射率可为约1.70至约2.10,例如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,如使用厚度小于 $5\mu\text{m}$ 的膜的棱镜耦合器测量的,其中该纳米复合膜的硬度大于50MPa,例如,大于100MPa,大于200MPa,大于300MPa,或大于400MPa,诸如约55Mpa、约100MPa、约200MPa、约300MPa、约400MPa、约500MPa,或所述值之间的任何范围,诸如约50-500MPa或约100-

400MPa,如通过纳米压痕测量的,并且其中1微米的膜在450nm波长下的%吸光率小于0.1%、小于0.05%或小于0.01%,如通过积分球测量的。

[0224] 在一些实施方案中,本公开提供了一种纳米复合膜,该纳米复合膜包括至少部分封端的TiO₂纳米晶体和至少一种单体、聚合物和/或低聚物,其中1微米的膜在400nm或更大波长下的%透射率大于80%,例如,大于85%,大于90%,大于95%,大于97%,大于98%,大于99%,诸如约85%、约90%、约95%、约97%、约98%、约99%、约99.5%,或所述值之间的任何范围,诸如约90%-99%,并且其中纳米复合膜在448nm下的折射率可为约1.70至约2.10,例如,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,并且在635nm下的折射率可为约1.70至约2.10,例如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,如使用厚度小于5μm的膜的棱镜耦合器测量的,其中该纳米复合膜的表面粗糙度小于1nm Ra,如通过AFM对5微米×5微米区域所测量的。

[0225] 在一些实施方案中,本公开提供了一种纳米复合膜,该纳米复合膜包括至少部分封端的TiO₂纳米晶体和至少一种单体、聚合物和/或低聚物,其中该至少部分封端的纳米晶体以占纳米复合材料重量为大于50%(例如,约55%、约60%、约70%、约80%、约90%,或所述值之间的任何范围,诸如约55%-90%,约60%-90%,约70%-90%),占纳米复合材料重量为大于60%,占纳米复合材料重量为大于70%,占纳米复合材料重量为大于80%,占纳米复合材料重量为大于90%的量存在,其中1微米的膜在400nm或更大波长下的%透射率大于80%,例如,大于85%,大于90%,大于95%,大于97%,大于98%,大于99%,诸如约85%、约90%、约95%、约97%、约98%、约99%、约99.5%,或所述值之间的任何范围,诸如约90%-99%,并且其中纳米复合膜在448nm下的折射率可为约1.70至约2.10,例如,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,并且在635nm下的折射率可为约1.70至约2.10,例如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,如使用厚度小于5μm的膜的棱镜耦合器测量的。

[0226] 在一些实施方案中,本公开提供了一种纳米复合膜,该纳米复合膜包括至少部分封端的TiO₂纳米晶体和至少一种单体、聚合物和/或低聚物,其中1微米的膜在400nm或更大波长下的%透射率大于80%,例如,大于85%,大于90%,大于95%,大于97%,大于98%,大于99%,诸如约85%、约90%、约95%、约97%、约98%、约99%、约99.5%,或所述值之间的任何范围,诸如约90%-99%,并且其中纳米复合膜在448nm下的折射率可为约1.70至约2.10,例如,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,并且在635nm下的折射率可为约1.70至约2.10,例如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,如使用厚度小于5 μm 的膜的棱镜耦合器测量的,其中该纳米复合膜的雾度小于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1%(例如,约0.01%至约0.1%,约0.1%至约0.2%,约0.1%至约0.5%,约0.2%至约0.5%,或约0.1%至约1%),并且 b^* 小于1,或小于0.5,或小于0.1(例如,约0.01至约0.1,约0.1至约0.5,约0.1至约0.2,或约0.1至约1),如通过雾度计测量的。

[0227] 在一些实施方案中,本公开提供了一种纳米复合膜,该纳米复合膜包括至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体和至少一种单体、聚合物和/或低聚物,其中1微米的膜在400nm或更大波长下的%透射率大于80%,例如,大于85%,大于90%,大于95%,大于97%,大于98%,大于99%,诸如约85%、约90%、约95%、约97%、约98%、约99%、约99.5%,或所述值之间的任何范围,诸如约90%-99%,并且其中纳米复合膜在448nm下的折射率可为约1.70至约2.10,例如,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,并且在635nm下的折射率可为约1.70至约2.10,例如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,如使用厚度小于5 μm 的膜的棱镜耦合器测量的,其中该纳米复合材料的雾度小于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1%,其中封端的纳米晶体在膜中均匀地分散而不团聚以获得均匀的RI分布,如通过TEM、SEM或EDX图像所示的均匀颗粒分布所观察到的。

[0228] 本公开的方法包括用至少一种封端剂将初合成的、纯化的和/或分离的纳米晶体封端,以产生至少部分封端的纳米晶体。可根据本公开的方法进一步纯化和/或分离至少部分封端的纳米晶体。在本公开的方法中,纳米晶体和封端的纳米晶体可分散在包括溶剂、聚合物或它们的某种组合的材料中。

[0229] 本公开的氧化钛纳米晶体的表面任选地用至少一种封端剂封端,所述至少一种封端剂包括但不限于硅烷、醇或羧酸。本公开的硅烷的示例包括但不限于甲基三甲氧基硅烷、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、*m*,*p*-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-异氰酸根合丙基三乙氧基硅烷、3-异氰酸根合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、(苯基氨基甲基)甲基二甲氧基硅烷、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基)噻吩、(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)二亚乙基三胺、11-巯基十一烷基三甲氧基硅烷、(2-二苯基膦基)乙基二甲基乙氧基硅烷、2-(二苯基膦基)乙基三乙氧基硅烷、3-(二苯基膦基)丙基三乙氧基硅烷或它们的任何组合。

[0230] 本公开的醇的示例包括但不限于庚醇、己醇、辛醇、苄醇、苯酚、乙醇、丙醇、丁醇、油醇、十二醇、十八醇和三甘醇单甲醚或它们的任何组合。

[0231] 本公开的羧酸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-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)琥珀酸乙酯或它们的任何组合。

[0232] 本公开的硫醇和磺酸盐的示例包括但不限于2-巯基乙醇、2-{2-[2-(2-巯基乙氧基)乙氧基]乙氧基}乙醇、2-(2-甲氧基乙氧基)乙硫醇、1-辛硫醇、2,3-二巯基丙磺酸钠一水合物、十二烷基硫酸钠或它们的任何组合。

[0233] 本公开的膦酸酯和磷酸酯的示例包括但不限于十二烷基膦酸、辛基膦酸、(11-巯基十一烷基)膦酸、(11-(丙烯酰氧基)十一烷基)膦酸、11-甲基丙烯酰氧基十六烷基膦酸、[2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙基]膦酸乙酯或它们的任何组合。

[0234] 任选地,将本公开的封端的氧化钛纳米晶体从溶剂中除去并再分散在溶剂中,该溶剂诸如: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-(己氧基)乙醇;醚和环醚,诸如:四氢呋喃、二甲醚、二乙醚、二丁醚、丙二醇单甲醚(PGME)、二甘醇丁醚、二丙二醇甲醚(DPGME)、二甘醇单甲醚和二甘醇单乙醚;二醇,诸如:二甘醇、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、丁基卡必醇乙酸酯(BCA)、乙酸丁酯、乙二醇单丁醚乙酸酯、二甘醇单丁醚乙酸酯、二甘醇单乙醚乙酸酯、丁氧基乙酸乙酯、乙酸乙酯、2-(2-丁氧基乙氧基)乙酸乙酯;芳烃,诸如:苯、甲苯;和水,以及它们的任何组合或混合物。

[0235] 本公开的TiO₂纳米晶体的平均粒度可小于50nm,如通过TEM测量的。优选地,粒度为1nm至4nm,或4nm至6nm,或6nm至8nm,或8nm至10nm,或10nm至12nm,或12nm至14nm,或14nm至16nm,或16nm至18nm,或18nm至20nm,或20nm至25nm,或25nm至30nm,或30nm至35nm,或35nm至40nm,或40nm至45nm,或45nm至50nm,如通过TEM测量的。

[0236] 表征分散体中纳米晶体的尺寸和尺寸分布的一种常用技术是动态光散射(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。在此技术中,将具有适当浓度的液体样品保存在塑料、玻璃或熔融二氧化硅比色皿中,激光束从液体样品上散射,测量散射激光的时间依赖性(这是纳米晶体布朗运动的结果),并且可计算纳米晶体的尺寸和尺寸分布。结果通常是具有与x轴相等的直径的纳米晶体的尺寸分布,y轴可表示散射强度、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/或前体基团连同溶剂薄层(溶剂壳)的尺寸,因此实际的纳米晶体尺寸通常小于DLS。在本公开中,除非另有说明,所有对纳米晶体尺寸和尺寸分布的提及均指实际纳米晶体尺寸,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,或者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被定义为按体积测量,测得的分散体

中99.99%的颗粒小于报告值(以纳米为单位)。有各种各样的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,结果可能无法互换,在本公开中专门用于获取数据的模型是Malvern Zetasizer Nano S DLS。在本文描述的任何实施方案中,当未指定时,由DLS测定/测量的平均粒度和/或D9999值可基于强度、体积或两者。例如,在未指定的情况下,如果基于强度或体积确定的平均粒度在4nm至50nm的范围内,则可以说,如通过DLS测定的氧化钛纳米晶体样品的平均粒度在4nm至50nm之间。D9999值的描述应类似地理解。除非另有说明或从上下文中显而易见,否则在本文所述的任何实施方案中,由本文所述的DLS测定/测量的平均粒度和/或D9999值可基于体积。除非另有说明或从上下文中显而易见,否则在本文所述的任何实施方案中,如通过本文提到的DLS测定/测量的平均粒度和/或D9999值也可基于强度。

[0237] 通过以5重量%分散在本公开的溶剂中的封端的氧化钛纳米晶体的强度测量的平均粒度可小于130nm,如通过动态光散射测量的。优选地,粒度为1nm至4nm,或4nm至6nm,或6nm至8nm,或8nm至10nm,或10nm至12nm,或12nm至14nm,或14nm至16nm,或16nm至18nm,或18nm至20nm,或20nm至25nm,25nm至30nm,或30nm至35nm,或30nm至35nm,或35nm至40nm,或40nm至45nm,或45nm至50nm,或50nm至55nm,或55nm至60nm,或60nm至65nm,或65nm至70nm,或70nm至75nm,或75nm至80nm,或80nm至85nm,或85nm至90nm,或90nm至95nm,或95nm至100nm,或100nm至105nm,或105nm至110nm,或110nm至115nm,或115nm至120nm,或120nm至125nm,或125nm至130nm,如通过DLS测量的。

[0238] 通过以5重量%分散在本公开的溶剂中的封端的氧化钛纳米晶体的体积测量的平均粒度可小于130nm,如通过动态光散射测量的。优选地,粒度为1nm至4nm,或4nm至6nm,或6nm至8nm,或8nm至10nm,或10nm至12nm,或12nm至14nm,或14nm至16nm,或16nm至18nm,或18nm至20nm,或20nm至25nm,25nm至30nm,或30nm至35nm,或30nm至35nm,或35nm至40nm,或40nm至45nm,或45nm至50nm,或50nm至55nm,或55nm至60nm,或60nm至65nm,或65nm至70nm,或70nm至75nm,或75nm至80nm,或80nm至85nm,或85nm至90nm,或90nm至95nm,或95nm至100nm,或100nm至110nm,或110nm至120nm,或120nm至130nm,如通过DLS测量的。

[0239] 通过以5重量%分散在本公开的溶剂中的封端的氧化钛纳米晶体的体积测量的D9999可小于500nm,如通过动态光散射测量的。优选地,D9999<20nm,<30nm,<40nm,<50nm,<60nm,<70nm,<80nm,<90nm,<100nm,<110nm,<120nm,<130nm,<140nm,<150nm,<170nm,<190nm,<200nm,如通过DLS测量的。

[0240] 表征纳米晶体分散体、配方和膜的光学透射率和吸收率的一种常用技术是UV-Vis分光光度计(UV-Vis)。UV-Vis技术测量200nm至900nm波长范围内样品的透射光与入射光之间的关系。样品在给定波长下的透射率定义为:

$$T = \frac{I}{I_0}$$
 其中I是透射光强度,并且I₀是入射光强度,两者都在相同的波长下。

给定波长下样品的吸收率定义为:

$$[0241] \quad A = \frac{I_0 - I}{I_0}$$

[0242] 样品在给定波长下的吸光率,即光密度(OD)定义为:

$$[0243] \quad OD = -\log_{10} \frac{I}{I_0}$$

[0244] 通常,参比样品用于消除样品中其他材料的影响。对于薄膜样品,通常涉及多次反射,可应用建模和算法来提取实际的透射率、吸收率和吸光率。

[0245] 为了测量纳米晶体分散体或配方,通常将样品保持在塑料、玻璃或熔融石英比色皿中,光程为10mm。相对于参比物测量样品,该参比物包含与分散体中使用的相同溶剂,该分散体保存在相同或相同类型的比色皿中,以消除比色皿和溶剂的影响。为了测量纳米晶体聚合物纳米复合材料,将纳米复合材料旋涂在玻璃或熔融石英晶片上以形成均匀的薄膜,可相对于参比物测量样品,该参比物包括相同的晶片和/或旋转浇铸在具有相同厚度的晶片上的相同聚合物,以消除晶片和聚合物的影响。可应用建模和算法来提取纳米复合材料的精确透射率、吸收率和吸光率。

[0246] 有多种可用的UV-Vis光谱仪,它们都基于相同的原理,并且在正确操作时,结果是可互换的。在本公开中专门用于获取数据的模型是Perkin Elmer Lambda 850。

[0247] 表征纳米晶体分散体和纳米复合材料负载量的一种常用技术是热重分析(TGA)。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(通常是不同的温度)下分解,仅留下无机纳米晶体。可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轴和相对重量百分比为y轴的图。有多种可用的TGA仪器,它们都基于相同的原理,并且在正确操作时,结果是可互换的。在本公开中专门用于获取数据的模型是TA Instrument TGA Q500。

[0248] 可使用TA Instrument Q500热重分析仪(TGA)来分析本发明公开的配方,以确定封端的氧化钛纳米晶体的有机固体含量,然后确定最终配方的无机物含量。相对于初始质量的在200℃下的质量百分比(M200C)被视为封端的纳米晶体,相对于初始质量的在700℃下的质量百分比(M700C)被视为封端的纳米晶体的无机物部分,即无机固体含量。有机物含量定义为200℃下和700℃下的质量百分比之间的差值除以200℃下的质量百分比,即,%有机物=(M200C-M700C)/M200C。

[0249] 使用配备有448nm和635nm激光束的Metricon的2010/M型棱镜耦合器测量折射率。可计算出相同材料在第三波长下的估计折射率。550nm处折射率的计算基于柯西方程的2项形式:

$$[0250] \quad RI(w) = A + \frac{B}{w^2}$$

[0251] A参数和B参数取决于在特定波长下测得的RI值,这些波长被选择为448nm和635nm。通过用RI(448nm)和RI(635nm)表示参数A和B,以下公式可计算RI(550nm):

$$[0252] \quad RI(550 \text{ nm}) = \frac{1}{3}RI(448 \text{ nm}) + \frac{2}{3}RI(635 \text{ nm})$$

[0253] 制备方法

[0254] 本公开提供了一种制备纳米晶体的方法,该方法包括将TiO₂纳米晶体的前体溶解在至少一种溶剂中以产生溶液,任选地为加热所述溶液和提高所述溶液的压力中的至少一者,并且使所述一种或多种前体与该溶液的至少一种溶剂反应以形成纳米晶体。

[0255] 纳米晶体可进一步用至少一种封端剂封端,以增加纳米晶体在至少一种溶剂或其他介质或溶剂和其他介质的某种组合中的溶解度或分散性。在本公开的方法中,纳米晶体

可用至少一种试剂封端,所述至少一种试剂可包括至少一种硅烷、醇或羧酸。这些封端剂可通过产生有效的纳米晶体表面来赋予纳米晶体在不同介质诸如疏水或亲水介质中的均匀分散,该表面由封端剂的全部或部分壳形成,该封端剂的尾部基团具有与介质相容的极性。

[0256] 本公开的封端方法可包括在所述前体反应之前、期间或之后,用溶液中的至少一种封端剂将纳米晶体封端。封端方法可包括添加少量水以促进封端过程。本公开的方法还包括在本公开的封端方法之前或之后纯化和/或分离纳米晶体。

[0257] 根据本公开的一方面,将官能化的封端剂共价键合至 TiO_2 纳米晶体。另选地,用封端剂将纳米晶体官能化而不形成共价键。

[0258] 本公开包括纳米晶体和通过本文所述的方法制备的至少部分封端的纳米晶体。

[0259] 本公开的方法还包括通过将纳米晶体与单体、低聚物和/或聚合物和其他添加剂混合来制备配方的方法。该配方可用于形成膜或涂层,包括将配方施加到表面上。施加方法可包括旋涂、喷涂、浸涂、丝网印刷、辊涂、涂漆、印刷、喷墨印刷、点胶、卷对卷涂布、通过蒸发和/或气相沉积的沉积,然后任选地通过光或热处理固化膜或涂层。

[0260] TiO_2 纳米晶体合成

[0261] 在示例性方法中,氧化钛纳米晶体通过溶剂热法由丁醇钛(IV)、水和苯甲醇的混合物在密封在高压釜内的惰性气氛中制备。丁醇钛(IV)与水的摩尔比范围为1:0至1:0.1、1:0.1至1:0.5、1:0.5至1:1、1:1至1:1.5、1:1.5至1:2、1:2至1:2.5、1:2.5至1:3、1:3至1:3.5、1:3.5至1:4、1:4至1:4.5、1:4.5至1:5、1:5至1:5.5、1:5.5至1:6、1:6至1:6.5、1:6.5至1:7、1:7至1:7.5、1:7.5至1:8、1:8至1:8.5、1:8.5至1:9、1:9至1:9.5、1:9.5至1:10。丁醇钛(IV)与苯甲醇的摩尔比范围为1:0.1至1:5、1:5至1:10、1:10至1:15、1:15至1:20、1:20至1:25、1:25至1:30、1:30至1:35、1:35至1:40、1:40至1:45、1:45至1:50、1:50至1:55、1:55至1:60、1:60至1:65、1:65至1:70、1:70至1:75、1:75至1:80、1:80至1:85、1:85至1:90、1:90至1:95、1:95至1:100、1:100至1:150。将反应混合物以0.1-0.5°C/min、0.5-1°C/min、1-1.5°C/min、1.5-2°C/min、2-2.5°C/min、2.5-3°C/min、3-3.5°C/min、2.5-4°C/min、4-4.5°C/min、4.5-5°C/min的加热速率加热至140-150°C、150-160°C、160-170°C、170-180°C、180-190°C、190-200°C、200-210°C、210-220°C、220-230°C、230-240°C、240-250°C、250-260°C、260-270°C、270-280°C、280-290°C、290-300°C、300-310°C、310-320°C、320-330°C、330-340°C、340-350°C、350-360°C、360-370°C之间的温度。一旦反应混合物达到所需温度,温度便维持在1-10分钟、10-20分钟、20-30分钟、30-40分钟、40-50分钟、50-60分钟、60-70分钟、70-80分钟、80-90分钟、90-100分钟、100-120分钟、1-2小时、2-3小时、3-4小时、4-5小时、5-6小时、6-7小时、7-8小时、8-9小时、9-10小时、10-11小时、11-12小时、12-13小时、13-14小时、14-15小时、15-16小时、16-17小时、17-18小时、18-19小时、19-20小时。反应期间反应器的压力达到50psi至150psi。将反应器冷却至室温后,收集初合成的 TiO_2 纳米晶体的白色乳状溶液。

[0262] TiO_2 纳米晶体封端

[0263] 本公开的一些实施方案涉及封端的 TiO_2 纳米晶体的方法。在一些实施方案中,该方法包括在第一封端溶剂中将 TiO_2 纳米晶体(例如,本文所述的那些纳米晶体中的任一种纳米晶体)与第一封端剂反应,以产生第一至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体。在一些实施方案中,反应包括:1)在第一封端溶剂中将 TiO_2 纳米晶体与第一封端剂混合以提供第一反应混合物;以及2)例如,在第一封端溶剂的回流温度下加热第一反应混合物一段时间(例如,约

10分钟至约120分钟),以产生第一至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体。在一些实施方案中,该方法还包括:1)在第二封端溶剂中将第一至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体与第二封端剂混合以提供第二反应混合物;以及2)例如,在第二封端溶剂的回流温度下加热第二反应混合物一段时间(例如,约10分钟至约120分钟),以产生第二至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体。在一些实施方案中,该方法还可包括:a)在相应的加热步骤2)之后将水添加到第一或第二反应混合物中,以及b)将该第一或第二反应混合物加热额外的一段时间(例如,约10分钟至约120分钟)。在一些实施方案中,该方法还可包括:例如,如本文所述,分离、纯化和/或干燥第一或第二至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体。

[0264] 适用于本文的封端方法的 TiO_2 纳米晶体没有特别限制。在一些实施方案中, TiO_2 纳米晶体的平均粒度小于50nm(例如,小于约50nm,小于约40nm,小于约30nm,小于约20nm,小于约10nm,或小于约5nm,诸如约1nm、约4nm、约5nm、约10nm、约15nm、约20nm、约35nm、约30nm、约40nm、约50nm,或所述值之间的任何范围,诸如约1nm至约5nm、约1nm至约10nm、约40nm至约50nm、约20nm至约30nm、约10nm至约20nm、约30nm至约40nm、约4nm至约50nm、约4nm至约20nm、约15nm至约20nm或约10nm至约25nm),如通过TEM测量的。 TiO_2 纳米晶体可具有窄的粒度分布。例如,在一些实施方案中, TiO_2 纳米晶体可具有窄的粒度分布,其特征在于1)D90:D10的比率小于5,优选地小于3或小于2,诸如约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,诸如约1.1至约2、约1.5至约2、约1.2至约1.5;并且/或者3)D50:D10的比率小于3,优选地小于2或小于1.5,诸如约1.1至约2、约1.5至约2、约1.2至约1.5。在一些实施方案中, TiO_2 纳米晶体还可具有窄的粒度分布,其特征在于该粒度分布的标准偏差(σ)不大于纳米晶体中值粒度的15%(例如,不大于10%或不大于5%,诸如约1%至约15%、约5%至约10%或约10%至约15%),如通过TEM测量的。在一些实施方案中, TiO_2 纳米晶体还可具有窄的粒度分布,其特征在于该粒度分布的标准偏差(σ)不大于5nm(例如,不大于3nm或不大于1nm,诸如约1nm、约3nm、约5nm,或所述值之间的任何范围,诸如约1nm至3nm、约1nm至5nm、约3nm至5nm等),如通过TEM测量的。在一些实施方案中, TiO_2 纳米晶体还可具有窄的粒度分布,其特征在于大于约90%(例如,大于约95%或大于约99%,诸如约91%、约95%、约98%、约99%、约99.5%,或所述值之间的任何范围,诸如90%-99%、90%-95%或95%-99%)的纳米晶体具有在平均粒度的5nm内的粒度,如通过TEM测量的。

[0265] 在一些优选的实施方案中, TiO_2 纳米晶体是通过本文所述的任何方法制备的那些。例如,通常收集乳白色悬浮液并转移至离心瓶中,诸如250mL离心瓶中。将悬浮液在100-500rpm、500-1000rpm、100-1500rpm、1500-2000rpm、2000-2500rpm、2500-3000rpm、3000-3500rpm、3500-4000rpm、4000-4500rpm、4500-5000rpm、5000-5500rpm、5500-6000rpm、6000-6500rpm、6500-7000rpm、7000-7500rpm、7500-8000rpm、8000-8500rpm、8500-9000rpm下离心0-5分钟、5-10分钟、10-15分钟、15-20分钟、30-25分钟、25-30分钟、30-35分钟、35-40分钟、40-45分钟、45-50分钟、50-55分钟、55-60分钟。离心出上清液,在离心瓶底部留下湿饼沉淀。任选地通过添加溶剂来漂洗湿饼,随后在溶剂中搅拌湿饼,然后离心。然后将收集的湿饼转移至250ml圆底烧瓶中。以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、2.75:1-3:1、3:1-4:1、4:1-5:1、5:1-6:1、6:1-7:1、7:1-8:1、8:1-9:1、9:1-10:1的溶剂与湿饼的重量比添加溶剂诸如PGMEA

或甲苯。将第一封端剂以0.1%-5%、5%-10%、10%-15%、15%-20%、20%-25%、25%-30%、30%-35%的封端剂与湿饼的重量比添加到反应烧瓶中。然后将该混合物在50-60℃、60-70℃、70-80℃、80-90℃、90-100℃、100-110℃、110-120℃、120-130℃下回流1-10分钟、10-20分钟、20-30分钟、30-40分钟、40-50分钟、50-60分钟、60-70分钟、70-80分钟、80-90分钟、90-100分钟、100-120分钟。

[0266] 任选地,在第一加热过程之前或之后,将第二封端剂添加到反应烧瓶中。第二封端剂也以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%的封端剂与湿饼的重量比添加到反应烧瓶中。然后将该混合物在50-60℃、60-70℃、70-80℃、80-90℃、90-100℃、100-110℃、110-120℃、120-130℃下回流1-10分钟、10-20分钟、20-30分钟、30-40分钟、40-50分钟、50-60分钟、60-70分钟、70-80分钟、80-90分钟、90-100分钟、100-120分钟。任选地,在将反应混合物冷却至80℃后,将水以0.1%-5%、5%-10%、10%-15%、15%-20%、20%-25%、25%-30%、30%-35%的水与湿饼的重量比加入反应混合物中。将该混合物在80-90℃、90-100℃、100-110℃、110-120℃、120-130℃下回流1-10分钟、10-20分钟、20-30分钟、30-40分钟、40-50分钟、50-60分钟、60-70分钟、70-80分钟、80-90分钟、90-100分钟、100-120分钟。然后将反应混合物冷却至室温以提供封端的纳米晶体。然后将分散体中的封端纳米晶体先通过0.45微米PTFE过滤器过滤,然后再通过0.2微米PTFE过滤器过滤,或任选地通过以下洗涤步骤进一步纯化。

[0267] 通过洗涤以除去过量的封端剂和其他副产物来纯化封端的纳米晶体。通过以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、2.75:1-3:1的反溶剂与反应混合物的重量比加入反溶剂(诸如,针对PGMEA溶液的庚烷或针对甲苯溶液的丙酮)来沉淀反应混合物。将该沉淀物在100-500rpm、500-1000rpm、100-1500rpm、1500-2000rpm、2000-2500rpm、2500-3000rpm、3000-3500rpm、3500-4000rpm、4000-4500rpm、4500-5000rpm、5000-5500rpm、5500-6000rpm、6000-6500rpm、6500-7000rpm、7000-7500rpm、7500-8000rpm、8000-8500rpm、8500-9000rpm下离心0-5分钟、5-10分钟、10-15分钟、15-20分钟、30-25分钟、25-30分钟、30-35分钟、35-40分钟、40-45分钟、45-50分钟、50-55分钟、55-60分钟。离心所得的上清液并丢弃。然后将固体分散在溶剂中,诸如针对非极性封端的TiO₂纳米晶体的甲苯或针对极性封端的TiO₂纳米晶体的THF。然后将分散的固体再次用反溶剂(诸如,针对THF溶液的庚烷或针对甲苯溶液的丙酮)以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、2.75:1-3:1的反溶剂与反应混合物的重量比来沉淀。将该沉淀物在100-500rpm、500-1000rpm、100-1500rpm、1500-2000rpm、2000-2500rpm、2500-3000rpm、3000-3500rpm、3500-4000rpm、4000-4500rpm、4500-5000rpm、5000-5500rpm、5500-6000rpm、6000-6500rpm、6500-7000rpm、7000-7500rpm、7500-8000rpm、8000-8500rpm、8500-9000rpm下离心0-5分钟、5-10分钟、10-15分钟、15-20分钟、30-25分钟、25-30分钟、30-35分钟、35-40分钟、40-45分钟、45-50分钟、50-55分钟、55-60分钟。离心所得的上清液并丢弃。如有必要,重复此过程。然后将固体在真空烘箱中干燥过夜。

[0268] 将干燥的固体以1:1的固体与溶剂的比率重新分散在PGMEA中,以产生50%重量的负载分散体。任选地,将所得分散体先通过0.45微米PTFE过滤器过滤,然后再通过0.2微米

PTFE过滤器过滤。

[0269] 第一或第二封端剂通常独立地选自硅烷、醇、羧酸、硫醇、磺酸盐、膦酸酯、磷酸酯以及它们的组合。合适的硅烷、醇、羧酸、硫醇、磺酸盐、膦酸酯、磷酸酯的示例包括本文所述的那些。在一些实施方案中，第一或第二封端剂独立地选自甲基三甲氧基硅烷、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、m,p-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(三亚乙基氧基)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-异氰酸根合丙基三乙氧基硅烷、3-异氰酸根合丙基三甲氧基硅烷、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、(苯基氨基甲基)甲基二甲氧基硅烷、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基)噻吩、(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)二亚乙基三胺、11-巯基十一烷基三甲氧基硅烷、(2-二苯基膦基)乙基二甲基乙氧基硅烷、2-(二苯基膦基)乙基三乙氧基硅烷、3-(二苯基膦基)丙基三乙氧基硅烷、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、三乙二醇单甲醚、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-4-羧酸、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸、甲基丙烯酸、琥珀酸单-2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯、2-巯基乙醇、2-{2-[2-(2-巯基乙氧基)乙氧基]乙氧基}乙醇、2-(2-甲氧基乙氧基)乙硫醇、1-辛硫醇、2,3-二巯基丙烷磺酸钠一水合物、十二烷基硫酸钠、十二烷基膦酸、辛基膦酸、(11-巯基十一烷基)膦酸、(11-(丙烯酰氧基)十一烷基)膦酸、11-甲基丙烯酰氧基十一烷基膦酸、[2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙基]膦酸乙酯以及它们的组合。在一些实施方案中，第一或第二封端剂独立地选自甲基三甲氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、甲氧基(三亚乙基氧基)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]乙酸、油酸以及它们的组合，例如，在一些实施方案中，第一或第二封端剂独立地选自甲氧基(三亚乙基氧基)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、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸以及它们的组合。

[0270] 第一或第二封端溶剂通常独立地选自醇溶剂、醚溶剂、二醇溶剂、酮溶剂、酯溶剂、芳族溶剂、水以及它们的组合。合适的醇溶剂、醚溶剂、二醇溶剂、酮溶剂、酯溶剂和芳族溶剂的示例包括本文所述的那些溶剂中的任一种溶剂。在一些实施方案中，第一或第二封端溶剂独立地选自苯甲醇、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、二乙醚、二丁醚、丙二醇单甲醚(PGME)、二甘醇丁醚、二丙二醇甲醚(DPGME)、二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚、二甘醇、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、丁基卡必醇乙酸酯(BCA)、乙酸丁酯、乙二醇单丁醚乙酸酯、二甘醇单丁醚乙酸酯、二甘醇单乙醚乙酸酯、丁氧基乙酸乙酯、乙酸乙酯、2-(2-丁氧基乙氧基)乙酸乙酯、苯、甲苯、水以及它们的组合。在一些实施方案中，第一或第二封端溶剂独立地选自苯甲醇、丁基

卡必醇乙酸酯 (BCA)、丙二醇单甲醚 (PGME)、二甘醇丁醚、二丙二醇甲醚 (DPGME)、丙二醇甲醚乙酸酯 (PGMEA)、乳酸乙酯 (EL)、乙酸乙酯、甲苯以及它们的组合,例如,第一或第二封端溶剂独立地选自苯甲醇、丁基卡必醇乙酸酯 (BCA)、二甘醇丁醚、二丙二醇甲醚 (DPGME)、丙二醇甲醚乙酸酯 (PGMEA)、乙酸乙酯以及它们的组合。

[0271] 通过本文的方法制备的至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体也是本公开的新型组合物。

[0272] 在一些实施方案中,本公开提供了至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体,该纳米晶体包括本文所述的被至少一种封端剂至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体,所述至少一种封端剂选自硅烷、醇、羧酸、硫醇、磺酸盐、膦酸酯、磷酸酯以及它们的组合。在一些实施方案中,所述至少一种封端剂选自甲基三甲氧基硅烷、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、m,p-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(三亚乙基氧基)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-异氰酸根合丙基三乙氧基硅烷、3-异氰酸根合丙基三甲氧基硅烷、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、(苯基氨基甲基)甲基二甲氧基硅烷、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基)噻吩、(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)二亚乙基三胺、11-巯基十一烷基三甲氧基硅烷、(2-二苯基膦基)乙基二甲氧基乙氧基硅烷、2-(二苯基膦基)乙基三乙氧基硅烷、3-(二苯基膦基)丙基三乙氧基硅烷、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、三乙二醇单甲醚、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-4-羧酸、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸、甲基丙烯酸、琥珀酸单-2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯、2-巯基乙醇、2-[2-[2-(2-巯基乙氧基)乙氧基]乙氧基]乙醇、2-(2-甲氧基乙氧基)乙硫醇、1-辛硫醇、2,3-二巯基丙烷磺酸钠一水合物、十二烷基硫酸钠、十二烷基膦酸、辛基膦酸、(11-巯基十一烷基)膦酸、(11-(丙烯酰氧基)十一烷基)膦酸、11-甲基丙烯酰氧基十一烷基膦酸、[2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙基]膦酸乙酯以及它们的组合。在一些实施方案中,所述至少一种封端剂选自甲基三甲氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、甲氧基(三亚乙基氧基)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]乙酸、油酸以及它们的组合,例如,所述至少一种封端剂选自甲氧基(三亚乙基氧基)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、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸以及它们的组合。

[0273] 本文的至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体可为干燥形式(例如,粉末)和/或基本上纯的形式,例如,在一些实施方案中,至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体不含或基本上不含用于封端 TiO_2 纳米晶体的封端剂和/或来自封端 TiO_2 纳米晶体的副产物。在一些优选的实施方案中,该至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体可为可分散的。在一些实施方案中,可从封端反应中分离和纯化至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体并干燥,并且可将干燥的至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体重新分散在本文所述的封端溶剂中。术语“基本上不含”应理解为按重量计小于10%,

诸如按重量计小于5%、小于3%、小于1%。

[0274] 本文的至少部分封端的TiO₂纳米晶体可通常具有约5%至约35%，优选地，约5%至约15%，或约10%至约25%，或约15%至约30%的有机物含量，如通过TGA测量的。

[0275] 在本文所述的任何实施方案中，至少部分封端的TiO₂纳米晶体的特征还可在于，按5重量%分散在溶剂中的封端的二氧化钛纳米晶体的体积测量的平均粒度小于130nm(例如，小于120nm，小于100nm，小于80nm，小于50nm，小于20nm，或小于10nm，诸如约10nm、约20nm、约50nm、约80nm、约100nm、约120nm，或所述值之间的任何范围，诸如约10nm至约50nm，约50nm至约100nm等)，如通过动态光散射(DLS)测量的。在一些实施方案中，至少部分封端的TiO₂纳米晶体的特征还可在于，D9999小于500nm(例如，小于200nm，小于100nm，或小于50nm，诸如约10nm、约20nm、约50nm、约100nm、约200nm、约500nm，或所述值之间的任何范围，诸如约20nm至约50nm，约50nm至约100nm，约20nm至约200nm，约100nm至约200nm等)，如通过动态光散射(DLS)按5重量%分散在溶剂中的封端的二氧化钛纳米晶体的体积测量的。

[0276] 在一些实施方案中，本公开还提供了包括本文所述的至少部分封端的TiO₂纳米晶体的组合物，诸如纳米晶体分散体。

[0277] TiO₂纳米晶体分散体

[0278] 在一些实施方案中，本公开提供了一种纳米晶体分散体，该纳米晶体分散体包括至少部分封端的TiO₂纳米晶体和溶剂，其中该至少部分封端的TiO₂纳米晶体以占分散体重量为大于30%，例如，大于40%，大于50%，大于60%，或大于70%，诸如约40%、约50%、约60%、约70%、约80%，或所述值之间的任何范围，诸如约40%-70%，约30%-80%，约50%-80%等的量存在。至少部分封端的TiO₂纳米晶体可以是本文所述的那些纳米晶体中的任一种纳米晶体。例如，在一些实施方案中，纳米晶体分散体可包括本文的被封端剂至少部分封端的TiO₂纳米晶体，该封端剂选自甲基三甲氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、甲氧基(三亚乙基氧基)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、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸、油酸以及它们的组合，优选地，该封端剂选自甲基三甲氧基硅烷、甲氧基(三亚乙基氧基)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、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸以及它们的组合，更优选地，该封端剂选自甲氧基(三亚乙基氧基)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)丙基三甲氧基硅烷以及它们的组合，例如，该封端剂为甲氧基(三亚乙基氧基)丙基三甲氧基硅烷。对溶剂没有特别限制。例如，溶剂可选自醇溶剂、醚溶剂、二醇溶剂、酮溶剂、酯溶剂、芳族溶剂、水以及它们的组合。合适的醇溶剂、醚溶剂、二醇溶剂、酮溶剂、酯溶剂和芳族溶剂的示例包括本文所述的那些溶剂中的任一种溶剂。在一些实施方案中，溶剂选自苯甲醇、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、二乙醚、二丁醚、丙二醇单甲醚(PGME)、二甘醇丁醚、二丙二醇甲醚(DPGME)、二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚、二甘醇、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、丁基卡必醇乙酸酯(BCA)、乙酸丁酯、乙二醇单丁醚乙酸酯、二甘醇单丁醚乙酸酯、二甘醇单乙醚乙酸酯、丁氧基乙酸乙酯、乙酸乙酯、2-(2-丁氧基乙氧基)乙酸乙酯、苯、甲苯、水以及它们的组合，优选

地,该溶剂选自苯甲醇、丁基卡必醇乙酸酯(BCA)、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、二乙醚、丙二醇单甲醚(PGME)、二甘醇丁醚、二丙二醇甲醚(DPGME)、二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚、二甘醇、二丙二醇、丙酮、丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)、乳酸乙酯(EL)、乙酸乙酯、乙酸丁酯、二甘醇单乙醚乙酸酯、甲苯以及它们的组合。更优选地,溶剂选自苯甲醇、丁基卡必醇乙酸酯(BCA)、异丙醇、四氢呋喃、丙二醇单甲醚(PGME)、二丙二醇甲醚(DPGME)、丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)、乳酸乙酯(EL)、乙酸乙酯、甲苯以及它们的组合。在一些优选的实施方案中,溶剂选自丁基卡必醇乙酸酯(BCA)、丙二醇单甲醚(PGME)、二丙二醇甲醚(DPGME)、丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)、乙酸乙酯以及它们的组合,例如,该溶剂为丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)。

[0279] 本公开提供了一种包含封端的氧化钛纳米晶体和溶剂的分散体的组合物,其中封端的氧化钛纳米晶体在溶剂中以小于10重量%、或10重量%至20重量%、或20重量%至30重量%、或30重量%至40重量%、或40重量%至50重量%、或50重量%至60重量%、或60重量%至70重量%、或70重量%至80重量%、或80重量%至90重量%、或90重量%至95重量%的量存在,并且其中溶剂可包括: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-(己氧基)乙醇;醚和环醚,诸如:四氢呋喃、二甲醚、二乙醚、二丁醚、丙二醇单甲醚(PGME)、二甘醇丁醚、二丙二醇甲醚(DPGME)、二甘醇单甲醚和二甘醇单乙醚;二醇,诸如:二甘醇、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、丁基卡必醇乙酸酯(BCA)、二甘醇单丁醚乙酸酯、二甘醇单乙醚乙酸酯、丁氧基乙酸乙酯、乙酸乙酯、2-(2-丁氧基乙氧基)乙酸乙酯;芳烃,诸如:苯、甲苯;和水,以及它们的任何组合或混合物。

[0280] 在一些实施方案中,本文所述的纳米晶体分散体的特征还在于分散体中纳米晶体的尺寸。在一些实施方案中,分散体中的 TiO_2 纳米晶体的平均粒度范围为1nm至50nm,诸如4nm至20nm或15nm至20nm。在一些实施方案中,如通过DLS测定的,分散体中的 TiO_2 纳米晶体的D9999在20nm至500nm的范围内,优选地小于200nm。分散体中的至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体通常均匀分散而没有纳米晶体的团聚或沉降,如通过TGA观察到的。

[0281] TiO_2 纳米晶体在溶剂诸如PGMEA中的50重量%分散体当在光程为1cm的比色皿中进行测量时,在400nm处的光学透射率可为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%。

[0282] TiO_2 纳米晶体在溶剂诸如PGMEA中的50重量%分散体当在光程为1cm的比色皿中进行测量时,在450nm处的光学透射率可为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%。

[0283] TiO_2 纳米晶体在溶剂诸如PGMEA中的50重量%分散体当在光程为1cm的比色皿中进行测量时,在500nm处的光学透射率可为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%。

[0284] TiO_2 纳米晶体在溶剂诸如PGMEA中的50重量%分散体当在光程为1cm的比色皿中

进行测量时,在650nm处的光学透射率可为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%。

[0285] 本公开提供了如本文所述的在溶剂中的封端的氧化钛纳米晶体分散体,其中当该分散体储存在18-25℃范围内的温度下而没有故意摇动或混合该分散体时,该分散体稳定储存至少1周,或2周,或3周,或4周,或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。

[0286] 在一些实施方案中,纳米晶体分散体可稳定超过两周,例如三周、或四周、或超过三周、超过四周,当在室温下黑暗中储存时显示出小于5% (例如,小于3%,小于2%,或小于1%,诸如约0.1%、约0.5%、约1%、约2%、约3%,或所述值之间的任何范围,诸如约0.01%-1%,约0.1%-1%,约0.1%-5%,约0.5%-2%,约0.5%-3%,约0.5%-1%等) 在400nm处的透射率变化。

[0287] 纳米晶体分散体通常可通过以下方法制备,该方法包括将至少部分封端的TiO₂纳米晶体与溶剂混合以形成该分散体。在一些实施方案中,该至少部分封端的TiO₂纳米晶体为基本上纯的形式,例如,该纳米晶体不含或基本上不含用于封端TiO₂纳米晶体的封端剂和/或来自封端TiO₂纳米晶体的副产物。在一些实施方案中,方法包括将干燥形式的至少部分封端的TiO₂纳米晶体与溶剂混合以形成该分散体。

[0288] ZrO₂-TiO₂纳米晶体分散体

[0289] 任选地,本公开提供了一种组合物,该组合物包含在溶剂中的本文所述的封端的氧化钛纳米晶体 (例如,本文的至少部分封端的TiO₂纳米晶体中的任一种) 和封端的氧化锆纳米晶体 (例如,专利#US8592511 B2中所述的那些,该专利的全部内容以引入方式并入本文) 的分散体,以优化光学、物理或化学性能。分散体中ZrO₂与TiO₂纳米晶体的重量比可从100%TiO₂和0%ZrO₂到0%TiO₂和100%ZrO₂以及介于两者之间的任何比率变化。分散体的性质在表3中进行了描述,其中ZrO₂至TiO₂的比率为0%和100%、10%和90%、20%和80%、30%和70%、40%和60%、50%和50%、60%和40%、70%和30%、80%和20%、90%和10%,以及100%和0%,并且溶剂含量为50重量%。

[0290] 包括封端的氧化钛纳米晶体和封端的氧化锆纳米晶体的分散体,其中纳米晶体的总量以小于10重量%、或10重量%至20重量%、或20重量%至30重量%、或30重量%至40重量%、或40重量%至50重量%、或50重量%至60重量%、或60重量%至70重量%、或70重量%至80重量%、或80重量%至90重量%、或90重量%至95重量%的量存在,并且其中溶剂可包括: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-(己氧基)乙醇;醚和环醚,诸如:四氢呋喃、二甲醚、二乙醚、二丁醚、丙二醇单甲醚(PGME)、二甘醇丁醚、二丙二醇甲醚(DPGME)、二甘醇单甲醚和二甘醇单乙醚;二醇,诸如:二甘醇、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、丁基卡必醇乙酸酯(BCA)、乙酸丁酯、乙二醇单丁醚乙酸酯、二甘醇单丁醚乙酸酯、二甘醇单乙醚乙酸酯、丁氧基乙酸乙酯、乙酸乙酯、2-(2-丁氧基乙氧基)乙酸乙酯;芳烃,诸如:苯、甲苯;和水,以及它们的任何组合或混合物。

[0291] ZrO_2 和 TiO_2 纳米晶体的混合物在溶剂诸如PGMEA中的50重量%分散体当在光程为1cm的比色皿中进行测量时,在450nm处的光学透射率可为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%。

[0292] ZrO_2 和 TiO_2 纳米晶体的混合物在溶剂诸如PGMEA中的50重量%分散体当在光程为1cm的比色皿中进行测量时,在500nm处的光学透射率可为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%。

[0293] 通过以5重量%分散在本公开的溶剂中的封端的氧化钛纳米晶体的强度测量的平均粒度可小于130nm,如通过动态光散射测量的。优选地,粒度为1nm至4nm,或4nm至6nm,或6nm至8nm,或8nm至10nm,或10nm至12nm,或12nm至14nm,或14nm至16nm,或16nm至18nm,或18nm至20nm,或20nm至25nm,25nm至30nm,或30nm至35nm,或30nm至35nm,或35nm至40nm,或40nm至45nm,或45nm至50nm,或50nm至55nm,或55nm至60nm,或60nm至65nm,或65nm至70nm,或70nm至75nm,或75nm至80nm,或80nm至85nm,或85nm至90nm,或90nm至95nm,或95nm至100nm,或100nm至105nm,或105nm至110nm,或110nm至115nm,或115nm至120nm,或120nm至125nm,或125nm至130nm,如通过DLS测量的。

[0294] 通过以5重量%分散在本公开的溶剂中的封端的氧化钛纳米晶体的体积测量的平均粒度可小于130nm,如通过动态光散射测量的。优选地,粒度为1nm至4nm,或4nm至6nm,或6nm至8nm,或8nm至10nm,或10nm至12nm,或12nm至14nm,或14nm至16nm,或16nm至18nm,或18nm至20nm,或20nm至25nm,25nm至30nm,或30nm至35nm,或30nm至35nm,或35nm至40nm,或40nm至45nm,或45nm至50nm,或50nm至55nm,或55nm至60nm,或60nm至65nm,或65nm至70nm,或70nm至75nm,或75nm至80nm,或80nm至85nm,或85nm至90nm,或90nm至95nm,或95nm至100nm,或100nm至110nm,或110nm至120nm,或120nm至130nm,如通过DLS测量的。

[0295] 通过以5重量%分散在本公开的溶剂中的封端的氧化钛纳米晶体的体积测量的D9999可小于200nm,如通过动态光散射测量的。优选地,D9999<20nm,<30nm,<40nm,<50nm,<60nm,<70nm,<80nm,<90nm,<100nm,<110nm,<120nm,<130nm,<140nm,<150nm,<160nm,<170nm,<180nm,<190nm,如通过DLS测量的。

[0296] 配方

[0297] 本公开提供了一种配方,该配方包括封端的纳米晶体和有机涂层材料的混合物,任选地溶剂。

[0298] 有机涂层材料可包括单体、低聚物和/或聚合物、固化剂、增粘剂、润湿剂、流平剂、分散剂、粘度调节剂以及任选的抗氧化剂中的任一种或两种或更多种的组合。这些和其他成分可以普通技术人员已知的量使用,只要它们不会严重干扰本文所述配方的光学应用即可。

[0299] 在本公开中公开的配方是可用于形成膜或涂层,或层或透镜或独立式结构的可流动液体。

[0300] 本发明公开的配方可包括金属氧化物的纳米晶体,诸如氧化钛,或氧化锆和氧化钛的混合物,其具有高的本体折射率,通常大于2,并且在可见光谱中具有优异的透明度。

[0301] 通过将本公开的有机涂层材料与如本文所述的金属氧化物纳米晶体结合,本公开

描述的材料使得可以生产具有高折射率和高光学透明度的易于加工的薄膜涂层。这些膜可以是柔性的。

[0302] 在一些实施方案中,本发明公开的配方中封端的纳米晶体的封端剂可包括甲基三甲氧基硅烷、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、m,p-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(三亚乙基氧基)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-异氰酸根合丙基三乙氧基硅烷、3-异氰酸根合丙基三甲氧基硅烷、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、(苯基氨基甲基)甲基二甲氧基硅烷、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基)噻吩、(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)二亚乙基三胺、11-巯基十一烷基三甲氧基硅烷、(2-二苯基膦基)乙基二甲基乙氧基硅烷、2-(二苯基膦基)乙基三乙氧基硅烷、3-(二苯基膦基)丙基三乙氧基硅烷、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、三乙二醇单甲醚、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-4-羧酸、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸、甲基丙烯酸、琥珀酸单-2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯、2-巯基乙醇、2-{2-[2-(2-巯基乙氧基)乙氧基]乙氧基}乙醇、2-(2-甲氧基乙氧基)乙硫醇、1-辛硫醇、2,3-二巯基丙烷磺酸钠一水合物、十二烷基硫酸钠、十二烷基膦酸、辛基膦酸、(11-巯基十一烷基)膦酸、(11-(丙烯酰氧基)十一烷基)膦酸、11-甲基丙烯酰氧基十一烷基膦酸、[2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙基]膦酸乙酯或它们的任何组合。

[0303] 本发明公开的配方的溶剂可包括: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-(己氧基)乙醇;醚和环醚,诸如:四氢呋喃、二甲醚、二乙醚、二丁醚、丙二醇单甲醚(PGME)、二甘醇丁醚、二丙二醇甲醚(DPGME)、二甘醇单甲醚和二甘醇单乙醚;二醇,诸如:二甘醇、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、丁基卡必醇乙酸酯(BCA)、乙酸丁酯、乙二醇单丁醚乙酸酯、二甘醇单丁醚乙酸酯、二甘醇单乙醚乙酸酯、丁氧基乙酸乙酯、乙酸乙酯、2-(2-丁氧基乙氧基)乙酸乙酯;芳烃,诸如:苯、甲苯;和水,以及它们的任何组合或混合物。

[0304] 本发明公开的配方的溶剂可占总配方重量的小于10%,或占总配方重量的10%-20%,或占总配方重量的20%-30%,或占总配方重量的30%-40%,或占总配方重量的40%-50%,或占总配方重量的50%-60%,或占总配方重量的60%-70%,或占总配方重量的70%-80%,或占总配方重量的80%-90%。

[0305] 可使用TA Instrument Q500热重分析仪(TGA)来分析本发明公开的配方,以确定无机固体含量。步骤与前面描述的相同。相对于初始质量的在200℃下的质量百分比被视为总配方重量减去溶剂含量,并且相对于初始质量在700℃下的质量百分比被视为配方的无机物部分,即固体含量。

[0306] 本发明公开的配方的无机固体含量可为通过TGA测量的0%-10%,或通过TGA测量的10%-20%,或通过TGA测量的20%-30%,或通过TGA测量的30%-40%,或通过TGA测量的

40%-50%，或通过TGA测量的50%-60%，或通过TGA测量的60%-70%，或通过TGA测量的70%-80%，或通过TGA测量的80%-90%，或通过TGA测量的90%-93%。本发明公开的配方的有机涂层材料可包括单体、低聚物和/或聚合物。本发明公开的配方的单体、低聚物和/或聚合物可包括丙烯酸类。本发明公开的配方的单体、低聚物和/或聚合物可包括双酚A丙三醇双甲基丙烯酸酯、联苯-2-醇、乙氧基化的与丙烯酸的酯(OPPEOA)、双酚A乙氧基化二丙烯酸酯、双酚A丙氧基化二丙烯酸酯、双酚F乙氧酸(2 EO/苯基)二丙烯酸酯、双酚A甘油二丙烯酸酯、双酚A乙氧基化二甲基丙烯酸酯、乙氧基化(4)双酚A二丙烯酸酯(SR-601)、双酚A乙氧基化二丙烯酸酯(SR-349)、三(2-丙烯酰氧乙基)异氰尿酸酯、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰尿酸酯三丙烯酸酯、甲酚酚醛环氧丙烯酸酯(CN112C60)、甲基丙烯酸苄酯(BMA)、丙烯酸苄酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、三羟甲基丙烷乙氧基化物(1 EO/OH)甲醚二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA、SR238B)、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、1,3-二甘油醇酸二丙烯酸甘油酯、二(乙二醇)二丙烯酸酯、四(乙二醇)二丙烯酸酯、聚(丙二醇)二丙烯酸酯、三(丙二醇)二丙烯酸酯(SR306F)、1,6-己二醇乙氧酸二丙烯酸酯、乙二醇苯基醚丙烯酸酯、丙烯酸联苯甲酯(Miramer M1192)、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯(SR833S)、聚酯丙烯酸酯(CN2283、CN2281)、[0307] 脂肪族氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物(CN2920)、环氧丙烯酸酯低聚物(CN2003B)、三(2-羟乙基)异氰尿酸酯三丙烯酸酯(THICTA-Miramer M370)、1,1'-硫代双(2,3-表硫代丙烷)、2,2'-硫代双-乙硫醇或它们的任何组合。

[0308] 本发明公开的配方的封端的纳米晶体可占单体、低聚物和/或聚合物加上至少部分封端的纳米晶体的重量的小于10%，或占单体、低聚物和/或聚合物加上至少部分封端的纳米晶体的重量的10%-20%，或占单体、低聚物和/或聚合物加上至少部分封端的纳米晶体的重量的20%-30%，或占单体、低聚物和/或聚合物加上至少部分封端的纳米晶体的重量的30%-40%，或占单体、低聚物和/或聚合物加上至少部分封端的纳米晶体的重量的40%-50%，或占单体、低聚物和/或聚合物加上至少部分封端的纳米晶体的重量的50%-60%，或占单体、低聚物和/或聚合物加上至少部分封端的纳米晶体的重量的60%-70%，或占单体、低聚物和/或聚合物加上至少部分封端的纳米晶体的重量的70%-80%，或占单体、低聚物和/或聚合物加上至少部分封端的纳米晶体的重量的80%-90%。

[0309] 本发明公开的配方的固化剂可包括光聚合引发剂。可使用任何光聚合引发剂，只要它能够产生活性物质，诸如具有光(UV)能量的自由基。光聚合引发剂固化剂可包括：胺，诸如Ebecryl®P1 15；或二苯甲酮及其衍生物，诸如Ebecryl®P39、二苯甲酮、SpeedCure BEM(Lambson USA Ltd, Rutherford, CT, USA)、4,4'-双(二乙氨基)二苯甲酮；或有机磷，诸如联苯(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-氧化膦，或Irgacure®184(BASF USA, Florham Park, NJ, USA)，或2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦(TPO)，或(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基膦酸乙酯、4-(二甲基氨基)二苯甲酮；或其他物质，诸如2-异丙基硫杂蒽酮、Darocure 4265、Speedcure Xkm、甲基苯甲酰甲酸酯、硫代占吨-9-酮。该配方可包括单一的光聚合引发剂或它们的任何组合。

[0310] 本发明公开的配方的固化剂可包括热自由基引发剂。合适的热自由基引发剂包括但不限于过氧化物化合物和偶氮化合物。过氧化固化剂可选自常用的有机过氧化固化剂，例如过氧化二异丙苯、过苯甲酸叔丁酯、过氧化苯甲酰、过氧乙酸叔丁酯、1,1-二(叔丁基过

氧基)-3,3,5-三甲基环己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己炔和4,4-二(叔丁基过氧基)戊酸正丁酯。偶氮引发剂可选自2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)、V-40、V-59和VA-061(Wako Chemicals USA, North Chesterfield, VA, USA)。在普通技术人员已知的某些情况下,多于一种固化剂的组合可能是有利的。

[0311] 本发明公开的配方的固化剂的量可以小于单体、低聚物和/或聚合物的重量的0.5%,或以单体、低聚物和/或聚合物的重量的0.5%-1%,或以单体、低聚物和/或聚合物的重量的1%-2%,或以单体、低聚物和/或聚合物的重量的2%-3%,或以单体、低聚物和/或聚合物的重量的3%-4%,或以单体、低聚物和/或聚合物的重量的4%-5%,或以单体、低聚物和/或聚合物的重量的5%-6%,或以单体、低聚物和/或聚合物的重量的6%-7%,或以单体、低聚物和/或聚合物的重量的7%-8%,或以单体、低聚物和/或聚合物的重量的8%-15%的量存在。

[0312] 增粘剂如果存在,则可选自有机金属化合物诸如官能化硅烷,或选自官能化的单体和低聚物。一些合适的功能性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、脲丙基三甲氧基硅烷和三甲氧基[3-(甲氨基)丙基]硅烷。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)。

[0313] 本发明公开的配方的增粘剂的量可以小于单体、低聚物和/或聚合物的重量的0.5%,或以单体、低聚物和/或聚合物的重量的0.5%-1%,或以单体、低聚物和/或聚合物的重量的1%-5%,或以单体、低聚物和/或聚合物的重量的5%-10%,或以单体、低聚物和/或聚合物的重量的10%-15%,或以单体、低聚物和/或聚合物的重量的15%-30%的量存在。

[0314] 润湿剂可存在以降低配方的表面张力,从而提供改善的在基板和子层上的涂层的润湿性。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-307、BYK-330(BYK Chemie, GMBH)和氟表面活性剂诸如Novec 4430、Novec 4432和Novec 4434(3M, St. Paul, MN, USA)。

[0315] 本发明公开的配方的润湿剂的量可以小于总配方重量的0.05%,或总配方重量的0.05%-0.1%,或总配方重量的0.1%-0.5%,或总配方重量的0.5%-1%,或总配方重量的1%-2%,或总配方重量的2%-5%的量存在。

[0316] 可使用流平剂来改善配方的流动性,以产生干燥涂层的更均匀的表面。流平剂如果存在,则可为聚丙烯酸酯化合物,诸如BYK-352、BYK-353、BYK-356和BYK-361N,以及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)。

[0317] 本发明公开的配方的流平剂的量可以小于总配方重量的0.05%,或总配方重量的0.05%-0.1%,或总配方重量的0.1%-0.5%,或总配方重量的0.5%-1%,或总配方重量的1%-2%,或总配方重量的2%-5%的量存在。

[0318] 分散剂可以是非离子分散剂、阴离子分散剂或它们的组合。分散剂的示例可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,并且可单独使用或作为两种或更多种的混合物使用。

[0319] 分散剂的市售示例可包括但不限于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)、含氟表面活性剂诸如FC-4430、FC-4432、FC-4434 (3M)、Capstone FS-3100。

[0320] 本发明公开的配方的分散剂的量可根据被分散的材料而变化。分散剂的量可小于所分散材料重量的3%，或为所分散材料重量的3%-5%，或为所分散材料重量的5%-10%，或为所分散材料重量的10%-20%，或为所分散材料重量的20%-40%，或为所分散材料重量的40%-60%，或为所分散材料重量的60%-80%，或为所分散材料重量的80%-100%，或为所分散材料重量的100%-150%。

[0321] 本公开的配方可具有可调的粘度，和/或可由一种或多种有机涂层材料或溶剂控制的粘度。

[0322] 本公开的配方的粘度可为约1cP至约1,000cP。当用Brookfield RVDV II+锥板粘度计测量时，本公开的配方的粘度可为约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，500cP-1,000cP。

[0323] 可控制本公开的配方的粘度。可控制配方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，粘度调节组分）的存在和增稠剂的浓度；配方中存在的组分的粒度；以及它们的组合。

[0324] 本发明公开的配方的抗氧化剂可包括至少一种主要抗氧化剂。该主要抗氧化剂可选自空间受阻酚，诸如Irganox 1010、Irganox 1076、SongNox® 1076、SongNox® 2450或酚亚磷酸酯诸如SongNox® 1680或膦类化合物诸如Irgaphos 168 (BASF USA, Florham Park, NJ, USA) 或芳香族仲胺或受阻胺诸如SongLight® 6220 (Songwon Americas, Friendwood, TX, USA)。

[0325] 本公开的配方可包含至少一种辅助抗氧化剂。该辅助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。辅助抗氧化剂的代表性示例是二（叔丁基）羟苯基氨基双辛基硫代三嗪和Irganox PS800 (BASF USA, Florham Park, NJ, USA)。

[0326] 本发明公开的配方的抗氧化剂的量可小于总配方重量的0.5%，或为总配方重量的0.5%-1%，或为总配方重量的1%-2%，或为总配方重量的2%-3%，或为总配方重量的3%-4%，或为总配方重量的4%-5%，或为总配方重量的5%-6%，或为总配方重量的6%-7%，或为总配方重量的7%-8%。

[0327] 当使用Perkin Elmer Lambda 850分光光度计在光程为1cm的比色皿中进行测量时，以占总配方重量50%的PGMEA作为溶剂的本发明公开的配方在400nm处的光学透射率可为99%-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%。

[0328] 当使用Perkin Elmer Lambda 850分光光度计在光程为1cm的比色皿中进行测量时,以占总配方重量50%的PGMEA作为溶剂的本发明公开的配方在450nm处的光学透射率可为99%-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%。

[0329] 当使用Perkin Elmer Lambda 850分光光度计在光程为1cm的比色皿中进行测量时,以占总配方重量50%的PGMEA作为溶剂的本发明公开的配方在500nm处的光学透射率可为99%-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%。

[0330] 当使用Perkin Elmer Lambda 850分光光度计在光程为1cm的比色皿中进行测量时,以占总配方重量50%的PGMEA作为溶剂的本发明公开的配方在650nm处的光学透射率可为99%-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%。

[0331] 在一些实施方案中,本公开提供了一种纳米复合材料配方,该纳米复合材料配方包括本文所述的纳米晶体分散体,以及单体、低聚物和/或聚合物。

[0332] 在一些实施方案中,本公开提供了通过方法制备的纳米复合材料配方,该方法包括将本文所述的纳米晶体分散体与单体、低聚物和/或聚合物混合。在一些实施方案中,本公开提供了一种纳米复合材料配方,该纳米复合材料配方包括:1) 至少部分封端的TiO₂纳米晶体;以及2) 单体、低聚物和/或聚合物。

[0333] 在一些实施方案中,本公开提供了一种纳米复合材料配方,该纳米复合材料配方包括:1) 至少部分封端的TiO₂纳米晶体;2) 单体、低聚物和/或聚合物;以及3) 溶剂。在一些实施方案中,本公开提供了一种纳米复合材料配方,该纳米复合材料配方包括:1) 至少部分封端的TiO₂纳米晶体;2) 单体、低聚物和/或聚合物;3) 溶剂;以及4) 固化剂。在一些实施方案中,该纳米复合材料配方还包括一种或多种选自下列试剂的成分:固化剂、增粘剂、润湿剂、流平剂、分散剂、粘度调节剂和抗氧化剂。合适的至少部分封端的TiO₂纳米晶体、单体、低聚物和/或聚合物、溶剂、固化剂、增粘剂、润湿剂、流平剂、分散剂、粘度调节剂和抗氧化剂包括本文所述那些的任一者。

[0334] 纳米复合材料配方中的至少部分封端的TiO₂纳米晶体可包括本文所述的那些纳米晶体中的任一种纳米晶体,例如,本文的被封端剂至少部分封端的TiO₂纳米晶体,该封端剂选自甲基三甲氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、甲氧基(三亚乙基氧基)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、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸、油酸以及它们的组合,优选地,该封端剂选自甲基三甲氧基硅烷、甲氧基(三亚乙基氧基)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、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸以及它们的组合,更优选地,该封端剂选自甲氧基(三亚乙基氧基)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)丙基三甲氧基硅烷以及它们的组合,例如,该封端剂为甲氧基(三亚乙基氧基)丙基三甲氧基硅烷。在一些实施方案中,该至少部分封端的TiO₂纳米晶体为基本上纯的形式,例如,该纳米晶体不含或基本上不含用于封端TiO₂纳米晶体的封端剂和/或来自封端TiO₂纳米晶体的副产物。在一些实施方案中,该至少部分封端的TiO₂纳米晶体以相对于单体、低聚物和/或聚合物的重量为大于30%,例如,大于40%,大于50%,大于60%,大于70%,大于80%,或大于90%,诸如约40%、约50%、约60%、约70%、约80%、约90%,或所述值之间的任何范围,诸如约50%-90%,约40%-80%,约60%-90%等的量存在。

[0335] 用于纳米复合材料配方的单体、低聚物和/或聚合物可包括本文所述那些中的任一者。在一些实施方案中,单体、低聚物和/或聚合物为丙烯酸酯、环氧树脂或异氰脲酸酯化合物。例如,在一些实施方案中,单体、低聚物和/或聚合物可选自双酚A丙三醇双甲基丙烯酸酯、与丙烯酸的酯(OPPEOA)、双酚A乙氧基化二丙烯酸酯、双酚A丙氧基化二丙烯酸酯、双酚F乙氧酸(2EO/苯基)二丙烯酸酯、双酚A甘油二丙烯酸酯、双酚A乙氧基化二甲基丙烯酸酯、乙氧基化(4)双酚A二丙烯酸酯(SR-601)、双酚A乙氧基化二丙烯酸酯(SR-349)、三(2-丙烯酰氧乙基)异氰尿酸酯、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯、甲酚酚醛环氧丙烯酸酯(CN112C60)、甲基丙烯酸苄酯(BMA)、丙烯酸苄酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、三羟甲基丙烷乙氧基化物(1 EO/OH)甲醚二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA、SR238B)、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、1,3-二甘油醇酸二丙烯酸甘油酯、二(乙二醇)二丙烯酸酯以及它们的组合。在一些优选的实施方案中,单体、低聚物和/或聚合物可选自双酚A丙三醇双甲基丙烯酸酯、与丙烯酸的酯(OPPEOA)、双酚A乙氧基化二丙烯酸酯、双酚A丙氧基化二丙烯酸酯、双酚F乙氧酸(2EO/苯基)二丙烯酸酯、双酚A甘油二丙烯酸酯、双酚A乙氧基化二甲基丙烯酸酯、乙氧基化(4)双酚A二丙烯酸酯(SR-601)、双酚A乙氧基化二丙烯酸酯(SR-349)、甲酚酚醛环氧丙烯酸酯(CN112C60)以及它们的组合,优选地,该单体、低聚物和/或聚合物选自双酚A丙三醇双甲基丙烯酸酯、与丙烯酸的酯(OPPEOA)、乙氧基化(4)双酚A二丙烯酸酯(SR-601)、双酚A乙氧基化二丙烯酸酯(SR-349)、甲酚酚醛环氧丙烯酸酯(CN112C60)以及它们的组合,例如,该单体、低聚物和/或聚合物为双酚A丙三醇双甲基丙烯酸酯。

[0336] 本文的纳米复合材料配方的溶剂包括本文所述的那些溶剂中的任一种溶剂。例如,在一些实施方案中,溶剂选自苯甲醇、丁基卡必醇乙酸酯(BCA)、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、二乙醚、丙二醇单甲醚(PGME)、二甘醇丁醚、二丙二醇甲醚(DPGME)、二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚、二甘醇、二丙二醇、丙酮、丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)、乳酸乙酯(EL)、乙酸乙酯、乙酸丁酯、二甘醇单乙醚乙酸酯、甲苯以及它们的组合;优选地,该溶剂选自苯甲醇、丁基卡必醇乙酸酯(BCA)、丙二醇单甲醚(PGME)、二甘醇丁醚、二丙二醇甲醚(DPGME)、丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)、乳酸乙酯(EL)、乙酸乙酯、甲苯以及它们的组合;更优选地,该溶剂选自苯甲醇、丁基卡必醇乙酸酯(BCA)、二甘醇丁醚、二丙二醇甲醚(DPGME)、丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)、乙酸乙酯以及它们的组合;例如,该溶剂为二丙二醇甲醚(DPGME)、丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)或它们的组合。

[0337] 用于本文的纳米复合材料配方的固化剂在存在时,通常为光聚合引发剂和/或热自由基引发剂。合适的固化剂包括本文所述的那些固化剂。在一些实施方案中,固化剂包括

选自下列试剂的一种或多种试剂：**Ebecryl®** P1 15、**Ebecryl®** P39、二苯甲酮、SpeedCure BEM、4,4'-双(二乙氨基)二苯甲酮、联苯(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-氧化膦、**Irgacure®** 184、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦(TPO)、(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基膦酸乙酯、4-(二甲基氨基)二苯甲酮、2-异丙基硫杂蒽酮、Darocure 4265、Speedcure Xkm、甲基苯甲酰甲酸酯、硫代占吨-9-酮、过氧化二异丙苯、过苯甲酸叔丁酯、过氧化苯甲酰、过氧乙酸叔丁酯、1,1-二(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己炔、2,2'-偶氮二异丁腈以及它们的组合。更优选地，固化剂包括选自下列试剂的一种或多种试剂：**Ebecryl®** P1 15、**Ebecryl®** P39、二苯甲酮、联苯(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-氧化膦、**Irgacure®** 184、过氧化苯甲酰和2,2'-偶氮二异丁腈。在一些实施方案中，纳米复合材料配方还可包括本文所述的至少一种增粘剂，优选地，选自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、脲丙基三甲氧基硅烷、三甲氧基[3-(甲氨基)丙基]硅烷、CN820、CN146以及它们的组合的那些增粘剂。在一些实施方案中，纳米复合材料配方还可包括本文所述的至少一种润湿剂，优选地，选自BYK-307、BYK-330、Novec 4430、Novec 4432、Novec 4434以及它们的组合的至少一种润湿剂。在一些实施方案中，纳米复合材料配方还可包括本文所述的至少一种流平剂，优选地，选自BYK-352、BYK-353、BYK-356、BYK-361N、BYK-322、BYK-323、BYK-350以及它们的组合的至少一种流平剂。在一些实施方案中，纳米复合材料配方还可包括本文所述的至少一种分散剂，优选地，选自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、Solsperse 32000、Solsperse 36000、Solsperse 28000、Solsperse 20000、Solsperse 41000和Solsperse 45000、FC-4430、FC-4432、FC-4434(3M)、Capstone FS-3100以及它们的组合的至少一种分散剂。在一些实施方案中，纳米复合材料配方还可包括本文所述的至少一种抗氧化剂，优选地，选自Irganox 1010、Irganox 1076、**SongNox®** 1076、**SongNox®** 2450、**SongNox®** 1680、Irgaphos 168、**SongLight®** 6220以及它们的组合的一种抗氧化剂。

[0338] 本文所述的纳米复合材料配方在配方中的 TiO_2 纳米晶体的平均粒度范围通常可为1nm至50nm，诸如4nm至20nm或10nm至20nm。在一些实施方案中，如通过DLS测定的，配方中的 TiO_2 纳米晶体的D9999在20nm至500nm的范围内，优选地小于200nm。配方中的至少部分封端的 TiO_2 纳米晶体通常均匀分散而没有纳米晶体的团聚或沉降，如通过TGA观察到的。配方通常还稳定超过两周，例如三周、或四周、或超过三周、超过四周，当在室温下黑暗中储存时显示出小于5%（例如，小于3%，小于2%，或小于1%，诸如约0.1%、约0.5%、约1%、约2%、约3%，或所述值之间的任何范围，诸如约0.01%-1%，约0.1%-1%，约0.1%-5%，约0.5%-2%，约0.5%-3%，约0.5%-1%等）在400nm处的透射率变化。

[0339] 在一些实施方案中，当用Brookfield RVDV II+锥板粘度计测量时，本文所述的纳米复合材料配方的可调粘度的范围还可为约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-1,000cP。

[0340] 含有散射体的配方

[0341] 如本文所述的配方(例如,本文所述的纳米复合材料配方中的任一种纳米复合材料配方)可包含散射体颗粒,其中该散射体颗粒可包括数百纳米的颗粒,诸如钛白颗粒、聚合物填料或珠、或二氧化硅颗粒、或 ZrO_2 纳米晶体的受控团聚。

[0342] 如本文所述的配方中的散射体的平均尺寸范围可为50nm至100nm,或100nm至200nm,或200nm至300nm,或300nm至400nm,或400nm至500nm,或500nm至600nm,或600nm至700nm,或700nm至800nm,或800nm至900nm,或900nm至1 μm ,或1 μm 至1.5 μm ,或1.5 μm 至2 μm 。

[0343] 如本文所述的配方中的散射体的量可为配方总重量的0.1重量%至40重量%。

[0344] 如本文所述的配方中的散射体可具有比粘合剂配方的折射率更高的折射率。

[0345] 如本文所述的配方中的散射体可具有比粘合剂配方的折射率更低的折射率。

[0346] 当在25℃下用Brookfield RVDV II+锥板粘度计测量时,如本文所述的包含该散射体颗粒的配方的粘度可小于5cP,或5cP-50cP,或50cP-200cP,或200cP-400cP,或400cP-650cP,或650cP-1000cP。

[0347] 当如本文所述的包含该散射体颗粒的配方储存在18-25℃范围内的温度下而没有故意摇动或混合该散射配方时,该散射配方可具有至少1周,或2周,或3周,或4周,或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年的储存稳定性。

[0348] 如本文所述的包含该散射体颗粒的配方可具有储存稳定性,并且来自该散射配方的储存样品的上三分之一的样品中的散射颗粒在储存时间内的重量百分比变化小于1%,或1%-2%,或2%-3%,或3%-4%,或4%-5%,或5%-7%,或7%-10%,或10%-15%,或15%-20%,或20%-25%,或25%-30%,或30%-35%。

[0349] 制备膜的方法

[0350] 本公开提供了制备纳米复合材料的方法。所述纳米复合材料可以通过热或通过暴露于UV固化本文所述的液体配方而获得的膜或涂层,或层或透镜或独立式结构。

[0351] 本文所述的纳米复合涂层或膜,其中至少部分封端的纳米晶体通过包括在封端溶剂中将纳米晶体与至少一种封端剂混合的方法来制备;其中该至少部分封端的纳米晶体可与封端溶剂分离;其中该纳米晶体可为氧化钛,或氧化锆和氧化钛纳米晶体的混合物;其中所述部分封端的纳米晶体与溶剂、单体、低聚物、聚合物或它们的组合混合,其中所述配方还可包括固化剂、抗氧化剂、交联剂、增稠剂、增粘剂、润湿剂、流平剂、分散剂、增塑剂或软化剂。

[0352] 使用本发明公开的配方制备纳米复合涂层或膜的本发明公开的方法可沉积在包含或含有玻璃、SiC、聚(3,4-乙烯二氧噻吩)(PEDOT)、聚(苯乙烯磺酸盐)(PSS)掺杂的PEDOT、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)或掺杂的聚(4,4-二辛基环戊二噻吩)或聚酰亚胺。

[0353] 使用本发明公开的配方制备纳米复合涂层或膜的本发明公开的方法可包括旋涂、狭缝式模头涂布、狭缝涂布、丝网印刷、喷墨印刷、浸涂、拉杆涂布、卷对卷打印、纳米压印、光图案化、喷涂、压印光刻以及它们的任何组合。

[0354] 使用本发明公开的配方制备纳米复合涂层或膜的本发明公开的方法可应用于基

板,并通过在热板上于50-100℃、或100-150℃、或150-200℃下将涂层或膜加热5-10分钟、或10-20分钟、或20-30分钟、或30-40分钟、或40-50分钟、或50-60分钟、或60-70分钟、或70-80分钟、或80-90分钟、或90-100分钟、或100-120分钟来进行热固化。

[0355] 使用本发明公开的配方制备纳米复合涂层或膜的本发明公开的方法可应用于基板,并通过暴露于波长为220-230nm、或230-240nm、或240-250nm、或250-260nm、或260-270nm、或270-280nm、或280-290nm、或290-300nm、或300-310nm、或310-320nm、或320-330nm、或330-340nm、或340-350nm、或350-360nm、或360-370nm、或370-380nm、或380-390nm、或390-400nm、或400-410nm、或410-420nm且剂量小于1J/cm²、或1-2J/cm²、或2-3J/cm²、或3-4J/cm²、或4-5J/cm²、或5-6J/cm²、或6-7J/cm²、或7-8J/cm²、或8-9J/cm²、或9-10J/cm²的UV进行固化。

[0356] 在一些实施方案中,本公开提供了涂覆基板的方法,该方法包括将本文所述的纳米复合材料配方施加到该基板的表面上。在一些实施方案中,该基板是玻璃基板、陶瓷基板、金属基板和/或塑料基板。在一些实施方案中,该基板可包括玻璃、SiC、聚(3,4-乙烯二氧噻吩)(PEDOT)、聚(苯乙烯磺酸盐)(PSS)掺杂的PEDOT、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、掺杂的聚(4,4-二辛基环戊二噻吩)或聚酰亚胺,或它们的组合。在一些实施方案中,该纳米复合材料配方通过旋涂、喷涂、浸涂、丝网印刷、辊涂、涂漆、印刷、喷墨印刷、点胶、卷对卷涂布、通过蒸发和/或气相沉积的沉积,优选地通过旋涂、喷墨印刷、压印、纳米压印、光图案化、卷对卷涂布、狭缝式模头涂布和/或丝网印刷,施加到表面上。在一些实施方案中,该方法还包括例如通过光诸如UV光或本文所述的热处理来固化纳米复合材料配方。

[0357] 通过本文所述的方法制备的涂覆的基板也是本公开的新型组合物。在一些实施方案中,本公开还提供了包括通过本文所述的方法制备的涂覆的基板的装置。在一些实施方案中,该装置为LED、mini-LED、microLED、有机LED(OLED)、量子LED(QLED)、触摸屏、显示器、传感器、CMOS传感器、柔性电子装置、印刷电子装置、增强现实、虚拟现实、混合现实、波导、衍射光栅或太阳能电池装置。在一些实施方案中,该装置为诸如发光二极管装置的装置,包括透镜结构作为内部光提取层,其中该内部光提取层包括通过本文所述的方法制备的涂覆的基板。

[0358] 膜或涂层

[0359] 本公开提供了使用本发明公开的方法制成的纳米复合涂层或膜,该方法使用本文所述的配方制备纳米复合材料,该配方包括聚合物基质、固化剂和封端的纳米晶体的混合物,其中所述封端的纳米晶体以大于涂层或膜的5%重量的量存在于涂层或膜中。

[0360] 本公开中的纳米复合涂层或膜可包含金属氧化物的纳米晶体,诸如氧化钛,或氧化锆和氧化钛的混合物。

[0361] 使用本发明公开的用本文所述的配方制备纳米复合材料的方法制成的本发明公开的纳米复合涂层或膜的膜厚度可在40纳米至100微米的范围内。

[0362] 本发明公开的纳米复合材料涂层的膜或使用本发明公开的使用所述配方制备纳米复合材料的方法制备的膜在448nm下的折射率可为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1.76-1.78,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,并且在635nm下的折射率可为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1.76-1.78,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,如使用厚度小于5 μ m的膜的棱镜耦合器测量的。

[0363] 使用本发明公开的用本文所述的配方制备纳米复合材料的方法制成的本发明公开的纳米复合涂层或膜的膜可具有3nm至10nm、或2nm至3nm、或1nm至2nm、或0.6nm至1nm、或0.1nm至0.6nm的均方根(RMS)表面粗糙度。RMS表面粗糙度可使用原子力显微镜(AFM)在5微米 $\times$ 5微米的正方形上进行测量。

[0364] 对于小于5微米厚的膜,使用本发明公开的用本文所述的配方制备纳米复合材料的方法制成的本发明公开的纳米复合涂层或膜的膜可具有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%的高光学(400-800nm)透射率。

[0365] 根据本公开的膜的透射率可为用Perkin-Elmer UV-Vis Lambda 850分光光度计测量的法向透射率,其中膜被涂覆在光学透明的基板(诸如熔融二氧化硅或玻璃基板)上,并且相同类型和厚度的空白基板用作参照。光谱中的波纹是入射光和反射光干涉的结果,它通常表示高膜质量,即高平滑度、高均匀性和高透明度。

[0366] 对于小于5微米的膜,使用本发明公开的用本文所述的配方制备纳米复合材料的方法制成的本发明公开的纳米复合涂层或膜的膜可具有小于0.5%或0.5%-1.0%的雾度百分比。使用HunterLab的Vista雾度计测量根据本公开的膜的%雾度,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。

[0367] 使用本发明公开的用本文所述的配方制备纳米复合材料的方法制成的本发明公开的纳米复合涂层或膜的膜还可在低于150 $^{\circ}$ C的温度下表现出热稳定性。热稳定性可通过如下方式测量:将纳米复合涂层或膜在空气、氮气或真空中的指定温度下放置5分钟或更长时间,或10分钟或更长时间,或30分钟或更长时间,或60分钟或更长时间,或120分钟或更长时间,而没有视觉上可观察到的着色、开裂或分层。

[0368] 热稳定性可通过将涂层或膜在真空或氮气中的150 $^{\circ}$ C的温度下放置120分钟来测量,当归一化为1 μ m膜时,从400nm到800nm的光学透射率的平均变化为5%-10%,或2%-5%,或1%-2%,或0.1%-1%,或0.001%-0.1%。归一化可通过将透射率转换为吸光率,将吸光率除以以微米为单位的膜厚度,然后将结果转换回1 μ m膜的透射率来进行。

[0369] 使用本发明公开的用本文所述的配方制备纳米复合材料的方法制成的本发明公开的纳米复合涂层或膜的膜,其中膜中至少部分封端的纳米晶体占纳米复合膜重量的量为10%-20%,或20%-30%,或30%-40%,或40%-50%,或50%-60%,或60%-70%,或70%-75%,或75%-80%,或80%-85%,或85%-90%,或90%-93%。

[0370] 使用本发明公开的用本文所述的配方制备纳米复合材料的方法制成的本发明公开的纳米复合涂层或膜的膜,其中膜中至少部分封端的纳米晶体占纳米复合粘合剂重量的

量为10%-20%，或20%-30%，或30%-40%，或40%-50%，或50%-60%，或60%-70%，或70%-75%，或75%-80%，或80%-85%，或85%-90%，或90%-93%。

[0371] 在一些实施方案中，本公开提供了一种纳米复合膜，该纳米复合膜包括至少部分封端的TiO₂纳米晶体，以及至少一种单体、低聚物和/或聚合物，其中该至少部分封端的纳米晶体以占纳米复合材料重量为大于50%，诸如大于60%，大于70%，大于80%，或大于90%，诸如约55%、约60%、约70%、约80%、约90%，或所述值之间的任何范围，诸如约55%-90%，约60%-90%，约70%-90%的量存在。至少部分封端的TiO₂纳米晶体可以是本文所述的那些纳米晶体中的任一种纳米晶体。例如，在一些实施方案中，膜可包括本文的被封端剂至少部分封端的TiO₂纳米晶体，该封端剂选自甲基三甲氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、甲氧基(三亚乙基氧基)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、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸、油酸以及它们的组合，优选地，该封端剂选自甲基三甲氧基硅烷、甲氧基(三亚乙基氧基)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、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸以及它们的组合，更优选地，该封端剂选自甲氧基(三亚乙基氧基)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)丙基三甲氧基硅烷以及它们的组合，例如，该封端剂为甲氧基(三亚乙基氧基)丙基三甲氧基硅烷。在一些实施方案中，该至少部分封端的TiO₂纳米晶体为基本上纯的形式，例如，该纳米晶体不含或基本上不含用于封端TiO₂纳米晶体的封端剂和来自封端TiO₂纳米晶体的副产物。单体、低聚物和/或聚合物也可为本公开所述那些中的任一者，诸如丙烯酸酯、环氧树脂或异氰脲酸酯化合物。在一些优选的实施方案中，单体、低聚物和/或聚合物可选自双酚A丙三醇双甲基丙烯酸酯、与丙烯酸的酯(OPPEOA)、双酚A乙氧基化二丙烯酸酯、双酚A丙氧基化二丙烯酸酯、双酚F乙氧酸(2 EO/苯基)二丙烯酸酯、双酚A甘油二丙烯酸酯、双酚A乙氧基化二甲基丙烯酸酯、乙氧基化(4)双酚A二丙烯酸酯(SR-601)、双酚A乙氧基化二丙烯酸酯(SR-349)、三(2-丙烯酰氧乙基)异氰尿酸酯、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰尿酸酯三丙烯酸酯、甲酚酚醛环氧丙烯酸酯(CN112C60)、甲基丙烯酸苄酯(BMA)、丙烯酸苄酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、三羟甲基丙烷乙氧基化物(1 EO/OH)甲醚二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA、SR238B)、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、1,3-二甘油醇酸二丙烯酸甘油酯、二(乙二醇)二丙烯酸酯以及它们的组合。在一些实施方案中，单体、低聚物和/或聚合物选自双酚A丙三醇双甲基丙烯酸酯、与丙烯酸的酯(OPPEOA)、双酚A乙氧基化二丙烯酸酯、双酚A丙氧基化二丙烯酸酯、双酚F乙氧酸(2 EO/苯基)二丙烯酸酯、双酚A甘油二丙烯酸酯、双酚A乙氧基化二甲基丙烯酸酯、乙氧基化(4)双酚A二丙烯酸酯(SR-601)、双酚A乙氧基化二丙烯酸酯(SR-349)、甲酚酚醛环氧丙烯酸酯(CN112C60)以及它们的组合，优选地，该单体、低聚物和/或聚合物选自双酚A丙三醇双甲基丙烯酸酯、与丙烯酸的酯(OPPEOA)、乙氧基化(4)双酚A二丙烯酸酯(SR-601)、双酚A乙氧基化二丙烯酸酯(SR-349)、甲酚酚醛环氧丙烯酸酯(CN112C60)以及它们的组合，例如，该单体、低聚物和/或聚合物为双酚A丙三醇双甲基丙烯酸酯。

[0372] 本文的纳米复合膜当在PGMEA中以5%纳米晶体分散体形式通过DLS测量时，TiO₂纳米晶体的平均粒度范围通常可为1nm至5nm，5nm至10nm，10nm至15nm，15nm至20nm，20nm至

30nm, 30nm至40nm, 或40nm至50nm, 并且优选地D9999小于100nm。

[0373] 在一些实施方案中, 本文的纳米复合膜的特征可在于, 厚度为1微米的膜在400nm波长下的%透射率大于80%, 例如, 大于85%, 大于90%, 大于95%, 大于97%, 大于98%, 大于99%, 诸如约85%、约90%、约95%、约97%、约98%、约99%、约99.5%, 或所述值之间的任何范围, 诸如约90%-99%; 以及在500nm波长下的%透射率大于80%, 例如, 大于85%, 大于90%, 大于95%, 大于97%, 大于98%, 大于99%, 诸如约85%、约90%、约95%、约97%、约98%、约99%、约99.5%, 或所述值之间的任何范围, 诸如约90%-99%; 以及在600nm波长下的%透射率大于80%, 例如, 大于85%, 大于90%, 大于95%, 大于97%, 大于98%, 大于99%, 诸如约85%、约90%、约95%、约97%、约98%、约99%、约99.5%, 或所述值之间的任何范围, 诸如约90%-99%; 以及在800nm波长下的%透射率大于80%, 例如, 大于85%, 大于90%, 大于95%, 大于97%, 大于98%, 大于99%, 诸如约85%、约90%、约95%、约97%、约98%、约99%、约99.5%, 或所述值之间的任何范围, 诸如约90%-99%。在一些实施方案中, 本文的纳米复合膜在448nm下的折射率还可为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1.76-1.78, 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, 并且在635nm下的折射率可为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1.76-1.78, 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, 如使用厚度小于5 μ m的膜的棱镜耦合器测量的。在一些实施方案中, 本文的纳米复合膜的硬度还可大于50MPa, 大于100MPa, 或大于200MPa, 或大于300MPa, 或大于400MPa, 诸如约55Mpa、约100MPa、约200MPa、约300MPa、约400MPa、约500MPa, 或所述值之间的任何范围, 诸如约50-500MPa或约100-400MPa, 如通过纳米压痕测量的。在一些实施方案中, 本文的纳米复合膜的特征还可在于, 厚度为1微米的膜在450nm波长下的%吸光率小于0.1%、小于0.05%或小于0.01%, 如通过积分球测量的。在一些实施方案中, 本文的纳米复合膜的表面粗糙度还可小于1nm Ra, 如通过AFM对5微米 $\times$ 5微米区域所测量的。在一些实施方案中, 本文的纳米复合膜的特征还可在于, 该纳米复合膜的雾度小于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1% (例如, 约0.01%至约0.1%, 约0.1%至约0.2%, 约0.1%至约0.5%, 约0.2%至约0.5%, 或约0.1%至约1%), 并且 b^* 小于1, 或小于0.5, 或小于0.1 (例如, 约0.01至约0.1, 约0.1至约0.5, 约0.1至约0.2, 或约0.1至约1), 如通过雾度计测量的。在一些实施方案中, 本文的纳米复合膜的特征还可在于, 该纳米复合膜的雾度小于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1%, 并且其中至少部分封端的纳米晶体在该膜中均匀地分散而不团聚以获得均匀的RI分布, 如通过TEM、SEM或EDX图像所示的均匀颗粒分布所观察到的。

[0374] 本文的纳米复合膜通常可通过以下方法制备, 该方法包括将纳米复合材料配方的相应成分混合并任选地固化该纳米复合材料配方。在一些实施方案中, 该方法包括将至少部分封端的TiO₂纳米晶体与至少一种单体、低聚物和/或聚合物混合以提供纳米复合材料配方, 并任选地固化该纳米复合材料配方以提供该纳米复合膜。在一些实施方案中, 该方法

包括在溶剂中将至少部分封端的TiO₂纳米晶体与至少一种单体、低聚物和/或聚合物混合以提供纳米复合材料配方,并任选地固化该纳米复合材料配方以提供该纳米复合膜。在一些实施方案中,该方法包括将至少部分封端的TiO₂纳米晶体、固化剂与至少一种单体、低聚物和/或聚合物混合以提供纳米复合材料配方,并任选地固化该纳米复合材料配方以提供该纳米复合膜。在一些实施方案中,该方法包括在溶剂中将至少部分封端的TiO₂纳米晶体、固化剂与至少一种单体、低聚物和/或聚合物混合以提供纳米复合材料配方,并任选地固化该纳米复合材料配方以提供该纳米复合膜。用于纳米复合膜制备的至少部分封端的TiO₂纳米晶体通常可根据本文所述方法中的任一种方法来制备。在一些实施方案中,可根据本文所述方法中的任一种方法制备的TiO₂纳米晶体来制备至少部分封端的TiO₂纳米晶体。

[0375] 本文的纳米复合膜可用于各种装置中。在一些实施方案中,本公开可包括本文的纳米复合膜中的任一种纳米复合膜。在一些实施方案中,该装置为光电装置、光伏装置、催化装置、燃料电池、蓄电池、智能窗户、传感器、CMOS传感器、LED、mini-LED、microLED、有机LED(OLED)、量子LED(QLED)、触摸屏、显示器、柔性电子装置、印刷电子装置、传感器、增强现实、虚拟现实、混合现实、波导、衍射光栅或太阳能电池装置。在一些实施方案中,该装置为诸如发光二极管装置的装置,包括透镜结构作为内部光提取层,其中该内部光提取层包括本文的纳米复合膜中的任一种纳米复合膜。

[0376] 包含散射体的纳米复合材料

[0377] 使用本发明公开的用本文所述的包含散射体的配方制备纳米复合材料的方法制成的本发明公开的纳米复合涂层或膜的膜厚度可在50纳米至100微米的范围内。

[0378] 本发明公开的纳米复合材料涂层的膜或使用本发明公开的使用本文所述包含散射体的配方制备纳米复合材料的方法制备的膜在448nm下的折射率可为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1.76-1.78,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,并且在635nm下的折射率可为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1.76-1.78,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,如使用厚度小于5μm的膜的棱镜耦合器测量的。

[0379] 使用本发明公开的用本文所述的包含散射体的配方制备纳米复合材料的方法制成的本发明公开的纳米复合涂层或膜的膜,其中至少1微米至2微米厚度的膜具有5nm至4nm、或4nm至3nm、或3nm至2nm、或2nm至1nm、或1nm至0.5nm的表面粗糙度。

[0380] 对于小于5微米厚的膜,当在400nm的波长下测量时,使用本发明公开的用本文所述的包含散射体的配方制备纳米复合材料的方法制成的本发明公开的纳米复合涂层或膜的膜可具有99.99%-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%的法向透射率。

[0381] 对于小于5微米厚的膜,当在500nm的波长下测量时,使用本发明公开的用本文所述的包含散射体的配方制备纳米复合材料的方法制成的本发明公开的纳米复合涂层或膜的膜可具有99.99%-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%的法向透射率。

[0382] 对于小于5微米厚的膜,当在600nm的波长下测量时,使用本发明公开的用本文所述的包含散射体的配方制备纳米复合材料的方法制成的本发明公开的纳米复合涂层或膜的膜可具有99.99%-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%的法向透射率。

[0383] 对于小于5微米的膜,使用本发明公开的用本文所述的包含散射体的配方制备纳米复合材料的方法制成的本发明公开的纳米复合涂层或膜的膜可具有小于0.5%,或0.5%-1.0%,或1.0%-10.0%,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%-100%的雾度百分比。使用HunterLab的Vista雾度计测量根据本公开的膜的%雾度。

[0384] 使用本发明公开的用本文所述的包含散射体的配方制备纳米复合材料的方法制成的本发明公开的纳米复合涂层或膜的膜还可在低于150℃的温度下表现出热稳定性。热稳定性可通过如下方式测量:将纳米复合涂层或膜在空气、氮气或真空中的指定温度下放置5分钟或更长时间,或10分钟或更长时间,或30分钟或更长时间,或60分钟或更长时间,或120分钟或更长时间,而没有视觉上可观察到的着色、开裂或分层。

[0385] 热稳定性可通过将涂层或膜在真空或氮气中的150℃的温度下放置120分钟来测量,当归一化为1 μ m膜时,从400nm到800nm的光学透射率的平均变化为5%-10%,或2%-5%,或1%-2%,或0.1%-1%,或0.001%-0.1%。归一化可通过将透射率转换为吸光率,将吸光率除以以微米为单位的膜厚度,然后将结果转换回1 μ m膜的透射率来进行。

[0386] 使用本发明公开的用本文所述的包含散射体的配方制备纳米复合材料的方法制成的本发明公开的纳米复合涂层或膜的膜,其中膜中至少部分封端的纳米晶体占纳米复合膜重量的量为10%-20%,或20%-30%,或30%-40%,或40%-50%,或50%-60%,或60%-70%,或70%-75%,或75%-80%,或80%-85%,或85%-90%,或90%-93%。

[0387] 使用本发明公开的用本文所述的包含散射体的配方制备纳米复合材料的方法制成的本发明公开的纳米复合涂层或膜的膜,其中散射膜中至少部分封端的纳米晶体占纳米复合粘合剂重量的量为10%-20%,或20%-30%,或30%-40%,或40%-50%,或50%-60%,或60%-70%,或70%-75%,或75%-80%,或80%-85%,或85%-90%,或90%-93%。

[0388] 装置

[0389] 本公开提供了包括内部光提取层的发光二极管装置,所述内部光提取层包括具有或不具有本公开的散射体的高折射率纳米复合材料。

[0390] 本公开还提供了包含活性组分的光电装置、光伏装置、催化装置、燃料电池、蓄电池、智能窗户、传感器、CMOS传感器、LED、mini-LED、microLED、有机LED(OLED)、量子LED

(QLED)、触摸屏、显示器、柔性电子装置、印刷电子装置、增强现实、虚拟现实、混合现实、波导、衍射光栅或太阳能电池装置,所述活性组分包含或含有本公开的纳米复合材料。

[0391] 本公开提供了包括透镜结构作为内部光提取层的发光二极管装置,其中所述内部光提取层包括本公开的高折射率纳米复合涂层或膜,其中透镜结构的折射率可以是渐变的或具有梯度折射率分布。

[0392] 以下是本公开的实施方案的非限制性范例。

[0393] 实施例

[0394] 实施例1

[0395] 氧化钛(TiO_2)纳米晶体的合成:

[0396] 尺寸在1-1500nm范围内的氧化钛纳米晶体可由前体诸如甲醇钛(IV)、乙醇钛(IV)、丙醇钛(IV)、异丙醇钛(IV)、丁醇钛(IV)或乙酰丙酮氧化钛(IV)制备。取决于所需的最终产物,正丁醇钛、三异丙氧基氯化钛(IV)、正丙醇钛、氯化钛(IV)、氯化三正丁醇钛或二乙氧基二氯化钛将有利地用作前体。

[0397] 在示例性方法中,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)与充当试剂的水以及溶剂或溶剂的混合物混合并密封在高压釜中,该溶剂包括苯甲醇、苯酚、油醇、丁醇、丙醇、异丙醇、四氢呋喃、乙醇、甲醇、乙腈、甲苯、PGMEA、丙二醇丙醚(PGPE)、PGME、2-甲基-1-丙醇或三乙二醇单甲醚。将反应混合物加热至140-300°C之间的温度。一旦反应混合物达到设定温度,则将温度保持20分钟至24小时的时间长度,部分取决于溶剂或溶剂混合物和/或反应温度。初合成的氧化钛纳米晶体以白色乳状悬浮液的形式收集。

[0398] 然后收集该乳白色悬浮液,并转移至离心瓶中。然后将悬浮液以1500rpm离心5分钟。然后离心出上清液,并在离心瓶底部形成湿饼。然后将该湿饼用PGMEA以2.75:1的溶剂与湿饼的重量比冲洗,并剧烈搅拌。然后将该悬浮液再次以1500rpm离心5分钟,从顶部离心出所得上清液。然后将湿饼转移至250ml圆底烧瓶中。将PGMEA以1.857:1的溶剂与湿饼的比率加入。然后将封端剂诸如甲基三甲氧基硅烷、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、m,p-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(三亚乙基氧基)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-异氰酸根合丙基三乙氧基硅烷、3-异氰酸根合丙基三甲氧基硅烷、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、(苯基氨基甲基)甲基二甲氧基硅烷、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)噻吩、(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)二亚乙基三胺、11-巯基十一烷基三甲氧基硅烷、(2-二苯基膦基)乙基二甲基乙氧基硅烷、2-(二苯基膦基)乙基三乙氧基硅烷、3-(二苯基膦基)丙基三乙氧基硅烷、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、三乙二醇单甲醚、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-4-羧酸、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸、甲基丙烯酸、琥珀酸单-2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯、2-巯基乙醇、2-{2-[2-(2-巯基乙氧基)乙氧基]乙氧基}乙

醇、2-(2-甲氧基乙氧基)乙硫醇、1-辛硫醇、2,3-二巯基丙烷磺酸钠一水合物、十二烷基硫酸钠、十二烷基磷酸、辛基磷酸、(11-巯基十一烷基)磷酸、(11-(丙烯酰氧基)十一烷基)磷酸、11-甲基丙烯酰氧基十一烷基磷酸、[2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙基]磷酸乙酯或它们的任何组合以1:5的封端剂与湿饼的重量比添加到反应烧瓶中。然后将该混合物加热至120℃,持续1小时。反应冷却后,将所有湿饼分散在溶液中,溶液呈现出鲑鱼的外观。

[0399] 然后洗涤反应混合物以除去过量的封端剂和杂质。然后将反应混合物在反溶剂诸如庚烷中沉淀,庚烷与反应混合物的重量比为2:1。将该沉淀物以4500rpm离心10分钟。离心所得的上清液并丢弃。然后将固体分散在THF中。然后将分散的固体再次在反溶剂诸如庚烷中沉淀,庚烷与反应混合物的重量比为2:1。将该沉淀物以4500rpm离心10分钟。离心所得的上清液并丢弃。然后将固体分散在THF中。然后将分散的固体第三次在反溶剂诸如庚烷中沉淀,庚烷与反应混合物的重量比为2:1。将该沉淀物以4500rpm离心10分钟。离心所得的上清液并丢弃。然后将固体置于真空烘箱中干燥过夜。

[0400] 将干燥的固体以1:1的固体与溶剂的比率重新分散在PGMEA中,以产生50%重量的负载分散体。将所得分散体先通过0.45微米PTFE过滤器过滤,然后再通过0.2微米PTFE过滤器过滤。

[0401] 实施例2

[0402] 在一个示例中,氧化钛纳米晶体由100毫摩尔的丁醇钛(IV)、500毫摩尔的水和418毫升的苯甲醇的混合物在密封在高压釜内的惰性气氛中制备。将反应混合物以2℃/min的加热速率加热至200℃。一旦反应混合物达到200℃,将温度保持20-60分钟。将高压釜冷却至室温后,收集初合成的TiO₂纳米晶体的白色乳状溶液。

[0403] 然后收集该乳白色悬浮液,并转移至离心瓶中。然后将悬浮液以1500rpm离心5分钟。然后离心出上清液,在离心瓶底部留下湿饼。然后将该湿饼用PGMEA以2.75:1的溶剂与湿饼的重量比冲洗,并剧烈搅拌。然后将该悬浮液再次以1500rpm离心5分钟,离心出所得上清液。然后将收集的湿饼转移至250ml圆底烧瓶中。将PGMEA以0.3:1的溶剂与湿饼的重量比加入。然后将甲氧基(三亚乙基氧基)丙基三甲氧基硅烷以1:10的封端剂与湿饼的重量比添加到反应烧瓶中。然后将该混合物在120℃下回流1小时,得到透明的分散体。然后将反应混合物冷却至室温以供进一步处理。

[0404] 将该溶液先通过0.45微米PTFE过滤器过滤,然后再通过0.2微米PTFE过滤器过滤,以产生50重量%负载的分散体。

[0405] 实施例3

[0406] 在一个示例中,氧化钛纳米晶体由100毫摩尔的丁醇钛(IV)、500毫摩尔的水和418毫升的苯甲醇的混合物在密封在高压釜内的惰性气氛中制备。将反应混合物以2℃/min的加热速率加热至225℃。一旦反应混合物达到225℃,将温度保持20-60分钟。将高压釜冷却至室温后,收集初合成的TiO₂纳米晶体的白色乳状溶液。

[0407] 然后将乳白色悬浮液转移到离心瓶中,并以1500rpm离心5分钟。然后离心出上清液,在离心瓶底部留下湿饼。然后将该湿饼用PGMEA以2.75:1的溶剂与湿饼的重量比冲洗,并剧烈搅拌。然后将该悬浮液再次以1500rpm离心5分钟,离心出所得上清液,留下湿饼。然后将湿饼转移至250ml圆底烧瓶中。将PGMEA以0.3:1的溶剂与湿饼的重量比加入。然后将2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸以1:10的封端剂与湿饼的重量比添加到反应烧瓶中。然

后将该混合物加热至60℃,持续1小时,得到透明的分散体。然后将反应混合物冷却至室温以供进一步处理。

[0408] 将该溶液先通过0.45微米PTFE过滤器过滤,然后再通过0.2微米PTFE过滤器过滤,以产生50重量%负载的分散体。

[0409] 实施例4

[0410] 在一个示例中,氧化钛纳米晶体由2583毫摩尔的丁醇钛(IV)、6457毫摩尔的水与3400毫升的苯甲醇在惰性气氛中混合并将其转移至2加仑帕尔反应器中来制备。将反应混合物以2℃/min的加热速率加热至200-225℃,持续1-2小时。反应压力达到50psi至150psi。反应完成后,将反应器恢复至室温,并收集初合成的氧化钛纳米晶体的白色乳状溶液。

[0411] 然后将乳白色悬浮液转移到离心瓶中,并以1500rpm离心5分钟。然后离心出上清液,在离心瓶底部留下湿饼。然后将该湿饼用PGMEA以2.75:1的溶剂与湿饼的重量比冲洗,并剧烈搅拌。然后将该悬浮液再次以1500rpm离心5分钟,离心出所得上清液,留下湿饼。然后将湿饼转移至3000ml圆底烧瓶中。将PGMEA以1.857:1的溶剂与湿饼的重量比加入。然后将甲氧基(三亚乙基氧基)丙基三甲氧基硅烷以1:5的封端剂与湿饼的重量比添加到反应烧瓶中。还将3-(丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷以1:50的封端剂与湿饼的重量比添加到反应烧瓶中。然后将该混合物加热至120℃,持续1小时,得到透明的分散体。然后将反应混合物冷却至室温以供进一步处理。

[0412] 通过洗涤以除去过量的封端剂和其他副产物来纯化封端的纳米晶体。使用反溶剂诸如庚烷从反应混合物中沉淀出封端的纳米晶体,庚烷与反应混合物的重量比为2:1。该沉淀物通过以4500rpm离心10分钟来收集。离心所得的上清液并丢弃。然后将收集的固体分散在THF中。然后将分散的固体再次用反溶剂诸如庚烷沉淀,庚烷与反应混合物的重量比为2:1。该沉淀物通过以4500rpm离心10分钟来收集。离心所得的上清液并丢弃。然后将收集的固体分散在THF中。然后将分散的固体第三次在反溶剂诸如庚烷中沉淀,庚烷与反应混合物的重量比为2:1。该沉淀物通过以4500rpm离心10分钟来收集,并在真空烘箱中干燥过夜。

[0413] 将干燥的固体以1:1的固体与溶剂的重量比重新分散在PGMEA中,以产生50%重量的负载分散体。将所得分散体先通过0.45微米PTFE过滤器过滤,然后再通过0.2微米PTFE过滤器过滤。

[0414] 实施例5

[0415] 在一个示例中,氧化钛纳米晶体由2583毫摩尔的丁醇钛(IV)、6457毫摩尔的水与3400毫升的苯甲醇在惰性气氛中混合并将其转移至2加仑帕尔反应器中来制备。将反应混合物以2℃/min的加热速率加热至200-225℃,持续1-2小时。反应压力达到50psi至150psi。反应完成后,将反应器恢复至室温,并收集初合成的氧化钛纳米晶体的白色乳状溶液。

[0416] 然后将乳白色悬浮液转移到离心瓶中,并以1500rpm离心5分钟。然后离心出上清液,在离心瓶底部留下湿饼。然后将该湿饼用PGMEA以2.75:1的溶剂与湿饼的重量比冲洗,并剧烈搅拌。然后将该悬浮液再次以1500rpm离心5分钟,从顶部离心出所得上清液,留下湿饼。然后将湿饼转移至3000ml的圆底烧瓶中。将PGMEA以1.857:1的溶剂与湿饼的重量比加入。然后将甲氧基(三亚乙基氧基)丙基三甲氧基硅烷以1:5的封端剂与湿饼的重量比添加到反应烧瓶中。还将3-(丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷以1:50的封端剂与湿饼的重量比添加到反应烧瓶中。然后将该混合物加热至120℃,持续1小时,得到透明的分散体。然后将反

应混合物冷却至室温以供进一步处理。

[0417] 通过洗涤以除去过量的封端剂和其他副产物来纯化封端的纳米晶体。使用反溶剂诸如庚烷从反应混合物中沉淀出封端的纳米晶体,庚烷与反应混合物的重量比为2:1。该沉淀物通过以4500rpm离心10分钟来收集。离心所得的上清液并丢弃。然后将收集的固体分散在THF中,并再次用反溶剂诸如庚烷沉淀,庚烷与反应混合物的重量比为2:1。该沉淀物通过以4500rpm离心10分钟来收集。离心所得的上清液并丢弃。然后将固体再次分散在THF中。然后将分散的固体第三次用反溶剂诸如庚烷沉淀,庚烷与反应混合物的重量比为2:1。该沉淀物通过以4500rpm离心10分钟来收集,并在真空烘箱中干燥过夜。

[0418] 将干燥的固体以1:0.43的固体与溶剂的重量比重新分散在PGMEA中,以产生65%重量的负载分散体。将所得分散体先通过0.45微米PTFE过滤器过滤,然后再通过0.2微米PTFE过滤器过滤。

[0419] 实施例6

[0420] 在另一个示例中,在惰性的2加仑帕尔反应器中将879g的100% (w/w) 正丁醇钛(IV)与3550g的苯甲醇和116.3g的水混合。在诸如氮气气氛的惰性条件下密封装置,以防止氧污染。然后将帕尔反应器加热至200℃,同时以600rpm搅拌,并在该温度下保持1小时。反应后,将反应器冷却至室温,并收集初合成的氧化钛纳米晶体的白色乳状溶液。

[0421] 然后将乳白色悬浮液转移到离心瓶中,并以1500rpm离心5分钟。然后离心出上清液,在离心瓶底部留下湿饼。然后将该湿饼用PGMEA以2.75:1的溶剂与湿饼的重量比冲洗,并剧烈搅拌。然后将该悬浮液再次以1500rpm离心5分钟,从顶部离心出所得上清液,留下湿饼沉淀。然后将湿饼转移至3000ml的圆底烧瓶中。将PGMEA以1.857:1的溶剂与湿饼的重量比加入。然后将甲氧基(三亚乙基氧基)丙基三甲氧基硅烷以1:5的封端剂与湿饼的重量比添加到反应烧瓶中。然后将该混合物加热至120℃,持续40分钟。然后将甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷以1:3的封端剂与湿饼的重量比添加到反应烧瓶中。然后将该混合物在120℃下再加热30分钟,得到透明的分散体。然后将反应混合物冷却至室温以供进一步处理。

[0422] 通过洗涤以除去过量的封端剂和其他副产物来纯化封端的纳米晶体。使用反溶剂诸如庚烷从反应混合物中沉淀出封端的纳米晶体,庚烷与反应混合物的重量比为2:1。该沉淀物通过以4500rpm离心10分钟来收集。离心所得的上清液并丢弃。将固体分散在THF中。然后将分散的固体再次用反溶剂诸如庚烷沉淀,庚烷与反应混合物的重量比为2:1。该沉淀物通过以4500rpm离心10分钟来收集。离心所得的上清液并丢弃。将固体再次分散在THF中。将分散的固体第三次使用反溶剂诸如庚烷沉淀,庚烷与反应混合物的重量比为2:1。该沉淀物通过以4500rpm离心10分钟来收集,并在真空烘箱中干燥过夜。

[0423] 将干燥的固体以1:1的固体与溶剂的重量比重新分散在PGMEA中,以产生50%重量的负载分散体。将所得分散体先通过0.45微米PTFE过滤器过滤,然后再通过0.2微米PTFE过滤器过滤。

[0424] 实施例7

[0425] 在另一个示例中,在惰性的2加仑帕尔反应器中将879g的100% (w/w) 正丁醇钛(IV)与3550g的苯甲醇和116.3g的水混合。在诸如氮气气氛的惰性条件下密封装置,以防止氧污染。然后将帕尔反应器加热至250℃,同时以500rpm搅拌,并在该温度下保持90分钟。反应后,将反应器冷却至室温。收集初合成的氧化钛纳米晶体的白色乳状溶液。

[0426] 然后将乳白色悬浮液转移到离心瓶中,并以1500rpm离心5分钟。然后离心出上清液,在离心瓶底部留下湿饼。然后将该湿饼用PGMEA以2.75:1的溶剂与湿饼的重量比冲洗,并剧烈搅拌。然后将该悬浮液再次以1500rpm离心5分钟,离心出所得上清液,留下湿饼沉淀。然后将湿饼转移至3000ml的圆底烧瓶中。将PGMEA以1.857:1的溶剂与湿饼的重量比加入。然后将甲氧基(三亚乙基氧基)丙基三甲氧基硅烷以1:5的封端剂与湿饼的重量比添加到反应烧瓶中。然后将该混合物加热至120℃,持续30分钟。然后将甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷以4:5的封端剂与湿饼的重量比添加到反应烧瓶中。然后将该混合物加热至120℃并再持续30分钟。然后将水以1:20的水与湿饼的重量比添加到反应混合物。将该混合物在100℃下再加热20分钟,得到透明的分散体。然后将反应混合物冷却至室温以供进一步处理。

[0427] 通过洗涤以除去过量的封端剂和其他副产物来纯化封端的纳米晶体。使用反溶剂诸如庚烷从反应混合物中沉淀出封端的纳米晶体,庚烷与反应混合物的重量比为2:1。该沉淀物通过以4500rpm离心10分钟来收集。离心所得的上清液并丢弃。将固体分散在THF中。然后将分散的固体再次用反溶剂诸如庚烷沉淀,庚烷与反应混合物的重量比为2:1。该沉淀物通过以4500rpm离心10分钟来收集。离心所得的上清液并丢弃。将固体再次分散在THF中。将分散的固体第三次使用反溶剂诸如庚烷沉淀,庚烷与反应混合物的重量比为2:1。该沉淀物通过以4500rpm离心10分钟来收集,并在真空烘箱中干燥过夜。

[0428] 将干燥的固体以7:3的固体与溶剂的重量比重新分散在DPGME中,以产生70%重量的负载分散体。将所得分散体先通过0.45微米PTFE过滤器过滤,然后再通过0.2微米PTFE过滤器过滤。

[0429] 实施例8

[0430] 在另一个示例中,氧化钛纳米晶体由2583毫摩尔的丁醇钛(IV)、6457毫摩尔的水与3400毫升的苯甲醇在惰性气氛中混合并将其转移至2加仑帕尔反应器中来制备。将反应混合物以2℃/min的加热速率加热至200℃,持续1小时。反应压力达到50psi至150psi。反应完成后,将反应器恢复至室温,并收集初合成的氧化钛纳米晶体的白色乳状溶液。

[0431] 然后将乳白色悬浮液转移到离心瓶中,并以1500rpm离心5分钟。然后离心出上清液并丢弃,在离心瓶底部留下湿饼沉淀。然后将该湿饼用PGMEA以2.75:1的溶剂与湿饼的重量比冲洗,并剧烈搅拌。然后将该悬浮液再次以1500rpm离心5分钟,离心出所得上清液。然后将湿饼转移至3000ml的圆底烧瓶中。将PGMEA以1.857:1的溶剂与湿饼的重量比加入。然后将相对于湿饼为17重量%的甲氧基(三亚乙基氧基)丙基三甲氧基硅烷添加到反应烧瓶中。然后将该混合物在120℃下加热1小时,得到透明的分散体。然后将反应混合物冷却至室温以供进一步处理。

[0432] 通过洗涤以除去过量的封端剂和其他副产物来纯化封端的纳米晶体。使用反溶剂诸如庚烷从反应混合物中沉淀出封端的纳米晶体,庚烷与反应混合物的重量比为2:1。该沉淀物通过以4500rpm离心10分钟来收集。离心所得的上清液并丢弃。将固体分散在THF中。然后将分散的固体再次用反溶剂诸如庚烷沉淀,庚烷与反应混合物的重量比为2:1。该沉淀物通过以4500rpm离心10分钟来收集。离心所得的上清液并丢弃。将固体再次分散在THF中。将分散的固体第三次使用反溶剂诸如庚烷沉淀,庚烷与反应混合物的重量比为2:1。该沉淀物通过以4500rpm离心10分钟来收集,并在真空烘箱中干燥过夜。

[0433] 将干燥的固体以1:1的固体与溶剂的比率重新分散在PGMEA中,以产生50%重量的负载分散体。将所得分散体先通过0.45微米PTFE过滤器过滤,然后再通过0.2微米PTFE过滤器过滤。

[0434] 图1中示出了封端的氧化钛纳米晶体的透射电子显微镜(TEM)图像,显示小于10纳米的粒度。

[0435] 图2中示出了封端的氧化钛纳米晶体以5重量%分散在PGMEA中的DLS图。该图示出了作为强度与粒度的量度的DLS图,显示为11.260纳米的平均粒度,具有窄的粒度分布。

[0436] 图3中示出了封端的氧化钛纳米晶体以5重量%分散在PGMEA中的DLS图。该图示出了作为体积与粒度的量度的DLS图,显示小于25纳米的粒度,平均粒度为9.462纳米,按体积测量的D9999为24.90纳米。

[0437] 图4中示出了在光程为1cm的比色皿中测量的配方中50重量%封端的纳米晶体的光密度和光透射光谱。使用Perkin Elmer Lambda 850分光光度计,并以空气作为参比或本底进行测量。图4A示出了在400nm、450nm、500nm和650nm处的光密度分别为2.29、0.927、0.488和0.112。图4B示出了400nm、450nm、500nm和650nm处的%透射率分别为0.51%、11.81%、32.48%和77.12%。分散体在较低波长下具有较低的透射率,并且随着波长的增加而增加。

[0438] 分散体的%固体和%无机物含量使用TA Instrument Q500热重分析仪(TGA)测量,并在图5中示出。重量百分比是作为温度的函数来测量的,显示200℃时固体的重量百分比为49.99%,700℃时无机物含量为41.00%,有机物含量为17.98%。

[0439] 图6中示出了氧化钛纳米晶体的XRD图谱。氧化钛纳米晶体的XRD图谱与锐钛矿相匹配。根据谱线增宽估计的粒度为约9nm。

[0440] 表5中报告了纳米晶体分散体的性质的总结。

[0441] 表2示出了由以50重量%分散在PGMEA中的甲氧基(三亚乙基氧基)丙基三甲氧基硅烷封端的氧化钛纳米晶体组成的老化数据,其显示了TGA、DLS和UV测量的初始值、1周的值和1个月的值。

[0442] 表2:

	测量时间表	初始值	1周老化值	1个月老化值
[0443]	TGA	%固体	49.99	49.77
		%无机物	41.00	40.89
		%有机物	17.98	17.84
	DLS	体积	9.462	9.300
		强度	11.260	11.170
		D9999	24.9	25.1
	UV	OD400	2.29	2.28
		OD650	0.11	0.11
				0.10

[0444] 实施例9

[0445] 在另一个示例中,氧化钛纳米晶体由1291毫摩尔的丁醇钛(IV)、6457毫摩尔的水与3962毫升的苯甲醇在惰性气氛中混合并将其转移至2加仑帕尔反应器中来制备。将反应混合物以2℃/min的加热速率加热至200℃,持续1小时。反应期间反应器的压力达到50psi至150psi。反应完成后,将反应器恢复至室温,并收集初合成的氧化钛纳米晶体的白色乳状

溶液。

[0446] 将该乳白色悬浮液转移到离心瓶中,并以1500rpm离心5分钟。然后离心出上清液并丢弃,在离心瓶底部留下湿饼沉淀。然后将湿饼用PGMEA以2.75:1的溶剂与湿饼的重量比冲洗,并剧烈搅拌。然后将悬浮液再次以1500rpm离心5分钟,离心出所得上清液并丢弃。然后将收集的湿饼转移至500ml的圆底烧瓶中。将PGMEA以1.857:1的溶剂与湿饼的重量比加入。然后将相对于湿饼为17重量%的甲氧基(三亚乙基氧基)丙基三甲氧基硅烷添加到反应烧瓶中。然后将该混合物加热至120℃,持续1小时,得到透明的分散体。然后将反应混合物冷却至室温以供进一步处理。

[0447] 通过洗涤以除去过量的封端剂和其他副产物来纯化封端的纳米晶体。使用反溶剂诸如庚烷从反应混合物中沉淀出封端的纳米晶体,庚烷与反应混合物的重量比为2:1。该沉淀物通过以4500rpm离心10分钟来收集。离心所得的上清液并丢弃。将固体分散在THF中。然后将分散的固体再次用反溶剂诸如庚烷沉淀,庚烷与反应混合物的重量比为2:1。该沉淀物通过以4500rpm离心10分钟来收集。离心所得的上清液并丢弃。将固体再次分散在THF中。将分散的固体第三次使用反溶剂诸如庚烷沉淀,庚烷与反应混合物的重量比为2:1。该沉淀物通过以4500rpm离心10分钟来收集,并在真空烘箱中干燥过夜。

[0448] 将干燥的固体以1:1的固体与溶剂的重量比重新分散在PGMEA中,以产生50%重量的负载分散体。将所得分散体先通过0.45微米PTFE过滤器过滤,然后再通过0.2微米PTFE过滤器过滤。

[0449] 实施例10

[0450] 在另一个示例中,氧化钛纳米晶体由2583毫摩尔的丁醇钛(IV)、1291毫摩尔的水与3400毫升的苯甲醇在惰性气氛中混合并将其转移至2加仑帕尔反应器中来制备。将反应混合物以2℃/min的加热速率加热至200℃,持续4.25小时。反应期间反应器的压力达到50psi至150psi。反应完成后,将反应器恢复至室温,并收集初合成的氧化钛纳米晶体的白色乳状溶液。

[0451] 将该乳白色悬浮液转移到离心瓶中,并以1500rpm离心5分钟。然后离心出上清液并丢弃,在离心瓶底部留下湿饼沉淀。然后将湿饼用PGMEA以2.75:1的溶剂与湿饼的重量比冲洗,并剧烈搅拌。然后将悬浮液再次以1500rpm离心5分钟,从顶部离心出所得上清液。然后将湿饼转移至3000ml圆底烧瓶中。将PGMEA以1.857:1的溶剂与湿饼的比率加入。然后将相对于湿饼为17重量%的甲氧基(三亚乙基氧基)丙基三甲氧基硅烷添加到反应烧瓶中。然后将该混合物加热至120℃,持续1小时,得到透明的分散体。然后将反应混合物冷却至室温以供进一步处理。

[0452] 通过洗涤以除去过量的封端剂和其他副产物来纯化封端的纳米晶体。使用反溶剂诸如庚烷从反应混合物中沉淀出封端的纳米晶体,庚烷与反应混合物的重量比为2:1。该沉淀物通过以4500rpm离心10分钟来收集。离心所得的上清液并丢弃。将固体分散在THF中。然后将分散的固体再次用反溶剂诸如庚烷沉淀,庚烷与反应混合物的重量比为2:1。该沉淀物通过以4500rpm离心10分钟来收集。离心所得的上清液并丢弃。将固体再次分散在THF中。将分散的固体第三次使用反溶剂诸如庚烷沉淀,庚烷与反应混合物的重量比为2:1。该沉淀物通过以4500rpm离心10分钟来收集,并在真空烘箱中干燥过夜。

[0453] 将干燥的固体以1:1的固体与溶剂的比率重新分散在PGMEA中,以产生50%重量的

负载分散体。将所得分散体先通过0.45微米PTFE过滤器过滤,然后再通过0.2微米PTFE过滤器过滤。

[0454] 图7中示出了封端的氧化钛纳米晶体的透射电子显微镜(TEM)图像,显示小于30纳米的粒度。

[0455] 图8中示出了氧化钛纳米晶体的XRD图谱。氧化钛纳米晶体的XRD图谱与锐钛矿相匹配。根据谱线增宽估计的粒度为14.5nm。

[0456] 图9中示出了封端的氧化钛纳米晶体以5重量%分散在PGMEA中的DLS图。该图示出了作为强度与粒度的量度的DLS图,显示小于130纳米的粒度,平均粒度为44.73纳米。

[0457] 图10中示出了封端的氧化钛纳米晶体以5重量%分散在PGMEA中的DLS图。该图示出了作为体积与粒度的量度的DLS图,显示小于100纳米的粒度,平均粒度为21.72纳米,按体积测量的D9999为123纳米。

[0458] 分散体的%固体和%无机物含量使用TA Instrument Q500热重分析仪(TGA)测量,并在图11中示出。重量百分比是作为温度的函数来测量的,显示200℃时固体的重量百分比为51.86%,700℃时无机物含量为46.36%,有机物含量为10.61%。

[0459] 表5中报告了纳米晶体分散体的性质的总结。

[0460] 实施例11

[0461] 在另一个示例中,如表1所述,使用变化量的成分和反应条件制备氧化钛纳米晶体。在惰性气氛中将重量为879g至1758g的丁醇钛(IV)、重量为0g至116.3g的水和重量为2636.7g至3550g的苯甲醇混合,并转移至2加仑帕尔反应器中。将反应混合物以2℃/min的加热速率加热至200℃至300℃之间的温度,持续1小时至12小时。反应压力达到50psi至650psi。反应完成后,将反应器恢复至室温,并收集初合成的氧化钛纳米晶体的白色乳状溶液。

[0462] 将该乳白色悬浮液转移到离心瓶中,并以1500rpm离心5分钟。然后离心出上清液并丢弃,在离心瓶底部留下湿饼沉淀。然后将湿饼用PGMEA以2.75:1的溶剂与湿饼的重量比冲洗,并剧烈搅拌。然后将悬浮液再次以1500rpm离心5分钟,从顶部离心出所得上清液。然后将湿饼转移至3000ml圆底烧瓶中。将PGMEA以1.857:1的溶剂与湿饼的比率加入。然后将相对于湿饼为17重量%的甲氧基(三亚乙基氧基)丙基三甲氧基硅烷添加到反应烧瓶中。然后将该混合物加热至120℃,持续1小时,得到透明的分散体。然后将反应混合物冷却至室温以供进一步处理。

[0463] 通过洗涤以除去过量的封端剂和其他副产物来纯化封端的纳米晶体。使用反溶剂诸如庚烷从反应混合物中沉淀出封端的纳米晶体,庚烷与反应混合物的重量比为2:1。该沉淀物通过以4500rpm离心10分钟来收集。离心所得的上清液并丢弃。将固体分散在THF中。然后将分散的固体再次用反溶剂诸如庚烷沉淀,庚烷与反应混合物的重量比为2:1。该沉淀物通过以4500rpm离心10分钟来收集。离心所得的上清液并丢弃。将固体再次分散在THF中。将分散的固体第三次使用反溶剂诸如庚烷沉淀,庚烷与反应混合物的重量比为2:1。该沉淀物通过以4500rpm离心10分钟来收集,并在真空烘箱中干燥过夜。

[0464] 将干燥的固体以1:1的固体与溶剂的比率重新分散在PGMEA中,以产生50%重量的负载分散体。将所得分散体先通过0.45微米PTFE过滤器过滤,然后再通过0.2微米PTFE过滤器过滤。

[0465] 表1:用于在2加仑帕尔反应器中合成TiO₂纳米晶体的反应条件。

实验	时间	温度℃	丁醇钛(IV) (g)	苯甲醇 (g)	水 (g)
实验1	1小时	200	879	3550	23.3
实验2	1小时	250	879	3550	23.3
实验3	1小时	250	879	3550	116.3
实验4	1小时	300	879	3550	23.3
实验5	3小时	200	879	3550	116.3
实验6	3小时	200	879	3550	23.3
[0466] 实验7	1小时	225	879	3550	14
实验8	3小时	200	879	3550	34.9
实验9 (实施例10)	4.25小时	200	879	3550	23.3
实验10	12小时	220	879	3550	9.3
实验11	8小时	220	1758	2636.7	69.8
实验12	4.25小时	200	879	3550	23.3
实验13	1小时	225	879	3550	9.3
实验15	1小时	225	879	3550	0

[0467] 实施例12:

[0468] 示例性配方包括作为溶剂的PGMEA、丙烯酸单体、双酚A丙三醇双甲基丙烯酸酯(BisGMA)、封端的氧化钛纳米晶体(相对于单体为90重量%)、相对于单体为4重量%的Irgacure 184。

[0469] 实施例8中描述了该配方中使用的封端的氧化钛纳米晶体。将丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)中50%重量的封端氧化钛纳米晶体与单体双酚A丙三醇双甲基丙烯酸酯(BisGMA)混合,纳米晶体与单体的比率为9:1。纳米晶体和PGMEA在配方中分别为50重量%。通过使用磁力搅拌器在搅拌板上搅拌或在25-30℃的温度下涡旋1-2小时将混合物混合,以获得均匀的混合物。将光引发剂Irgacure 184以相对于单体4重量%的量加入到配方中,并在室温下在搅拌板上再次混合,使用磁力搅拌器在20-30℃的温度下搅拌5-30分钟。将所得配方通过膜过滤器过滤,以产生澄清、透明的液体。该配方的粘度在5-6cP之间,其通过Brookfield RVDV-II+PCP锥板粘度计测量。

[0470] 配方的%固体和%无机物含量使用TA Instrument Q500热重分析仪(TGA)测量,并在图12中示出。重量百分比是作为温度的函数来测量的,显示200℃时固体的重量百分比为50.46%,700℃时无机物含量为38.35%,有机物含量为24.00%。

[0471] 图13中示出了在光程为1cm的比色皿中测量的配方中50重量%封端的纳米晶体的光透射光谱。使用Perkin Elmer Lambda 850分光光度计,并以空气作为参比或本底进行测量。该图示出了400nm、450nm、500nm和650nm处的%透射率分别为0.002%、0.28%、15.50%和85.67%。配方在较低波长下具有较低的透射率,并且随着波长的增加而增加。

[0472] 具有这种配方的纳米复合涂层或膜被涂覆在2.5×2.5英寸(0.7毫米厚)的钠钙玻

璃晶片上。施加膜之前先清洁玻璃晶片,以除去污染物和灰尘。将2微米厚的膜以4000rpm旋涂在玻璃晶片上1分钟。由于这是基于溶剂的配方,因此涂覆的膜在热板上通过100℃下的初始烘烤过程处理1分钟,以除去一些溶剂,然后再暴露于UV。使用具有汞“H”灯的Dymax EC-5000系统以6J/cm²将膜暴露于UV 120秒。然后将膜在空气中于100℃的热板上进行10分钟的后烘烤,以除去残留的溶剂。使用Tencor P-2表面轮廓仪测量膜厚度。

[0473] 用包括封端的氧化钛纳米晶体与单体双酚A丙三醇双甲基丙烯酸酯(BisGMA)的比率为9:1的配方生产的厚度为2微米的膜,表现出在448nm和635nm处分别为1.943和1.881的折射率。使用配备有448nm和635nm激光束的Metricon的2010/M型棱镜耦合器测量折射率。

[0474] 用该配方生产的膜表现出高的清晰度、透明度和均匀性。使用HunterLab的Vista雾度计测得的该膜的%雾度为约0.14,黄度值b*为2.7。低雾度%表示膜的高清晰度。

[0475] 用该配方生产的膜表现出高的光学透射率。图14示出了通过Perkin Elmer Lambda 850分光光度计测量的成品膜的光学透射率,其中空白的钠钙玻璃作为参比或本底。膜的厚度为约2微米。膜显示出在400nm至800nm之间的波长下>80%的光学透射率,在450nm至800nm之间的波长下>85%的光学透射率,在550nm至800nm之间的波长下>95%的光学透射率。光谱中的波纹是入射光和反射光干涉的结果,它通常表示高膜质量,即高平滑度、高均匀性和高透明度。

[0476] 表5中报告了纳米复合材料配方的性质的总结。

[0477] 实施例13:

[0478] 另一示例性配方包括作为溶剂的PGMEA、丙烯酸单体、丙烯酸联苯甲酯(Miramer M1192)、封端的氧化钛纳米晶体(相对于单体为90重量%)、相对于单体为4重量%的Irgacure 819。

[0479] 实施例8中描述了该配方中使用的封端的氧化钛纳米晶体。将丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)中50%重量的封端氧化钛纳米晶体与单体双酚A丙三醇双甲基丙烯酸酯(BisGMA)混合,纳米晶体与单体的比率为9:1。纳米晶体和PGMEA在配方中分别为50重量%。通过使用磁力搅拌器在搅拌板上搅拌或在25-30℃的温度下涡旋1-2小时将混合物混合,以获得均匀的混合物。将光引发剂Irgacure 819以相对于单体4重量%的量加入到配方中,并在室温下在搅拌板上再次混合,使用磁力搅拌器在20-30℃的温度下搅拌5-30分钟。将所得配方通过膜过滤器过滤,以产生澄清、透明的液体。该配方的粘度在5-6cP之间,其通过Brookfield RVDV-II+PCP锥板粘度计测量。

[0480] 具有这种配方的纳米复合涂层或膜被涂覆在2.5英寸(0.7毫米厚)的钠钙玻璃晶片上。施加膜之前先根据内部清洁程序清洁玻璃晶片,以除去污染物和灰尘。将1微米厚的膜以3000rpm旋涂在玻璃晶片上1分钟。由于这是基于溶剂的配方,因此涂覆的膜在热板上通过100℃下的初始烘烤过程处理1分钟,以除去一些溶剂,然后再暴露于UV。使用Dymax BlueWave PrimeCure LED固化系统(385nm)以2J/cm²将膜暴露于UV 2秒。然后将膜于100℃的热板上进行10分钟的后烘烤,以除去残留的溶剂。使用Tencor P-2表面轮廓仪测量膜厚度。

[0481] 对于厚度为约1微米的膜,使用Metricon的2010/M型测量时,该膜表现出在448nm和635nm处分别为1.928和1.897的折射率。

[0482] 实施例14:

[0483] 另一示例性配方包括作为溶剂的DPGME、丙烯酸单体、双酚A丙三醇双甲基丙烯酸酯(BisGMA)、封端的氧化钛纳米晶体(相对于单体为90重量%)、相对于单体为20重量%的Irgacure 819。

[0484] 实施例5中描述了该配方中使用的封端的氧化钛纳米晶体。将丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)中50%重量的封端氧化钛纳米晶体与单体双酚A丙三醇双甲基丙烯酸酯(BisGMA)混合,纳米晶体与单体的比率为9:1。纳米晶体和PGMEA在配方中分别为50重量%。通过使用磁力搅拌器在搅拌板上搅拌或在25-30℃的温度下涡旋1-2小时将混合物混合,以获得均匀的混合物。将光引发剂Irgacure 819以相对于单体20重量%的量加入到配方中,并在室温下在搅拌板上再次混合,使用磁力搅拌器在20-30℃的温度下搅拌5-30分钟。将所得配方通过膜过滤器过滤,以产生澄清、透明的液体。该配方的粘度在5-6cP之间,其通过Brookfield RVDV-II+PCP锥板粘度计测量。

[0485] 具有这种配方的纳米复合涂层或膜被涂覆在2.5×2.5英寸(0.7毫米厚)的钠钙玻璃晶片上。施加膜之前先根据内部清洁程序清洁玻璃晶片,以除去污染物和灰尘。或者将1-2微米厚的膜以2000-4000rpm旋涂在玻璃晶片上1分钟。由于这是基于溶剂的配方,因此涂覆的膜通过50℃下的初始烘烤过程处理5分钟,接着于100℃下热板处理1分钟,以除去一些溶剂,然后再暴露于UV。然后使用Dymax BlueWave PrimeCure LED固化系统(385nm)以4J/cm²将膜暴露于385nm LED 30秒。然后将膜于130℃的热板上进行10分钟的后烘烤,以除去残留的溶剂。使用Tencor P-2表面轮廓仪测量膜厚度。

[0486] 用包括封端的氧化钛纳米晶体与单体双酚A丙三醇双甲基丙烯酸酯(BisGMA)的比率为9:1的配方生产的厚度为2微米的膜,表现出在448nm和635nm处分别为1.994和1.935的折射率。使用配备有448nm和635nm激光束的Metricon的2010/M型棱镜耦合器测量折射率。

[0487] 用该配方生产的厚度为1微米的膜表现出高的清晰度、透明度和均匀性。使用HunterLab的Vista雾度计测得的该膜的%雾度为约0.13,黄度值b*为2.7。低雾度%表示膜的高清晰度。

[0488] 用该配方生产的膜表现出高的光学透射率。图15示出了通过Perkin Elmer Lambda 850分光光度计测量的成品(实线)膜的光学透射率,其中空白的钠钙玻璃作为参比或本底。膜的厚度为约1微米。膜显示出在375-800nm之间的波长下>85%的光学透射率,在500-800nm之间的波长下>95%的光学透射率。光谱中的波纹是入射光和反射光干涉的结果,它通常表示高膜质量,即高平滑度、高均匀性和高透明度。

[0489] 此外,通过在真空下将膜在150℃的温度下加热2小时来测试膜的热稳定性。热处理后未观察到膜分层或开裂;但是,该膜略带黄色。图15示出了成品膜(实线)和在150℃处理后膜的光学透射率。在400nm下,%透射率的变化小于3%。热处理前后的膜显示出在375-800nm之间的波长下>85%的光学透射率,在500-800nm之间的波长下>95%的光学透射率。

[0490] 表6中报告了纳米复合膜的光学性质的总结。

[0491] 实施例15:

[0492] 示例性配方包括作为溶剂的DPGME、丙烯酸单体、双酚A丙三醇双甲基丙烯酸酯(BisGMA)、封端的氧化钛纳米晶体(相对于单体为90重量%)、相对于单体为4重量%-32重量%的Irgacure 819、作为散射体的二氧化钛(200-400nm)纳米颗粒和表面活性剂Solsperse 41000。

[0493] 在20-30℃的温度下,将双酚A丙三醇双甲基丙烯酸酯(BisGMA)、Solsperse-41000和二氧化钛粉末(散射体颗粒)在溶剂二丙二醇甲醚(DPGME)中使用高剪切混合技术以500rpm混合2小时。将所得的粘度范围在1000-2000cP之间的二氧化钛单体糊料与实施例5中所述的以DPGME为溶剂的50重量%封端的二氧化钛纳米晶体混合,然后在25-30℃的温度下使用高剪切混合再次混合2小时。

[0494] 在混合过程结束时,获得粘度在100-120cP范围内的白色可流动半固体糊料。粘度通过Brookfield RVDV-II+PCP锥板粘度计测量。对于各种涂层沉积方法,可通过添加DPGME溶剂来调整糊料的粘度。

[0495] 散射体纳米复合涂层或膜被涂覆在2.5英寸(0.7毫米厚)的钠钙玻璃晶片上。施加膜之前先根据内部清洁程序清洁玻璃晶片,以除去污染物和灰尘。或者将1微米厚的膜以4000rpm旋涂在玻璃晶片上1分钟。由于这是基于溶剂的配方,因此涂覆的膜通过50℃下的初始烘烤过程处理5分钟,接着于100℃下热板处理1分钟,以除去一些溶剂,然后再暴露于UV。然后使用Dymax BlueWave PrimeCure LED固化系统(385nm)以4J/cm²将膜暴露于385nm LED 30秒。然后将膜于130℃的热板上进行10分钟的后烘烤,以除去残留的溶剂。使用Tencor P-2表面轮廓仪测量膜厚度。

[0496] 用该配方生产的厚度为1微米的膜表现出,使用HunterLab的Vista雾度计测得的约57的%雾度,以及约13的黄度值b*。%雾度和b*取决于膜中散射体的大小和浓度。

[0497] 用该配方生产的膜表现出高的光学透射率。图16示出了通过Perkin Elmer Lambda 850分光光度计测量的成品膜(实线)的光学透射率,其中空白的钠钙玻璃作为参比或本底。膜的厚度为约1微米。膜显示出在350-800nm之间的波长下>10%的光学透射率,在550-800nm之间的波长下>20%的光学透射率。

[0498] 此外,通过在真空下将膜在150℃的温度下加热2小时来测试膜的热稳定性。热处理后未观察到膜分层或开裂,但是该膜略带黄色。图16示出了成品膜(实线)和在150℃处理后膜的光学透射率。在400nm下,%透射率的变化小于3%。热处理前后的膜显示出在375-800nm之间的波长下>10%的光学透射率,在500-800nm之间的波长下>20%的光学透射率。

[0499] 表6中报告了纳米复合材料配方的光学性质的总结。

[0500] 实施例16:

[0501] 示例性配方包括作为溶剂的PGMEA、丙烯酸单体、双酚A丙三醇双甲基丙烯酸酯(BisGMA)、封端的氧化钛纳米晶体(相对于单体为90重量%)、相对于单体为4重量%的Irgacure 819。

[0502] 实施例10中描述了该配方中使用的封端的氧化钛纳米晶体。将丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)中50%重量的封端氧化钛纳米晶体与单体双酚A丙三醇双甲基丙烯酸酯(BisGMA)混合,纳米晶体与单体的比率为9:1。纳米晶体和PGMEA在配方中分别为50重量%。通过使用磁力搅拌器在搅拌板上搅拌或在25-30℃的温度下涡旋1-2小时将混合物混合,以获得均匀的混合物。将光引发剂Irgacure 819以相对于单体4重量%的量加入到配方中,并在室温下在搅拌板上再次混合,使用磁力搅拌器在20-30℃的温度下搅拌5-30分钟。将所得配方通过膜过滤器过滤,以产生澄清、透明的液体。该配方的粘度在5-6cP之间,其通过Brookfield RVDV-II+PCP锥板粘度计测量。

[0503] 配方的%固体和%无机物含量使用TA Instrument Q500热重分析仪(TGA)测量,

并在图17中示出。重量百分比是作为温度的函数来测量的,显示200℃时固体的重量百分比为53.20%,700℃时无机物含量为43.57%,有机物含量为18.10%。

[0504] 具有这种配方的纳米复合涂层或膜被涂覆在2.5×2.5英寸(0.7毫米厚)的钠钙玻璃晶片上。施加膜之前先清洁玻璃晶片,以除去污染物和灰尘。将2微米厚的膜以4000rpm旋涂在玻璃晶片上1分钟。由于这是基于溶剂的配方,因此涂覆的膜在热板上通过100℃下的初始烘烤过程处理1分钟,以除去一些溶剂,然后再暴露于UV。使用具有汞“H”灯的Dymax EC-5000系统以6J/cm²将膜暴露于UV 120秒。然后将膜在空气中于100℃的热板上进行10分钟的后烘烤,以除去残留的溶剂。使用Tencor P-2表面轮廓仪测量膜厚度。

[0505] 用包括封端的氧化钛纳米晶体与单体双酚A丙三醇双甲基丙烯酸酯(BisGMA)的比率为9:1的配方生产的厚度为2微米的膜,表现出在448nm和635nm处分别为2.0779和1.9857的折射率。使用配备有448nm和635nm激光束的Metricon的2010/M型棱镜耦合器测量折射率。

[0506] 用该配方生产的膜表现出高的清晰度、透明度和均匀性。使用HunterLab的Vista雾度计测得的该膜的%雾度为约0.11,黄度值b*为2.15。低雾度%表示膜的高清晰度。

[0507] 用该配方生产的膜表现出高的光学透射率。图18示出了通过Perkin Elmer Lambda 850分光光度计测量的成品膜的光学透射率,其中空白的钠钙玻璃作为参比或本底。膜的厚度为约2微米。膜显示出在400nm至800nm之间的波长下>80%的光学透射率,在450nm至800nm之间的波长下>85%的光学透射率,在550nm至800nm之间的波长下>95%的光学透射率。光谱中的波纹是入射光和反射光干涉的结果,它通常表示高膜质量,即高平滑度、高均匀性和高透明度。

[0508] 表5和表6中报告了纳米复合材料配方和纳米复合膜的性质的总结。

[0509] 实施例17:

[0510] 另一示例性配方包括作为溶剂的PGMEA、丙烯酸单体、双酚A丙三醇双甲基丙烯酸酯(BisGMA)、封端的氧化钛纳米晶体和封端的氧化锆纳米晶体的混合物(总纳米晶体相对于单体为90重量%)、相对于单体为4重量%的Irgacure 184。表3中描述了该配方中所用的封端的氧化钛和封端的氧化锆纳米晶体的50重量%总纳米晶体混合物在PGMEA中的分散性质。将丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)中50%重量的封端纳米晶体与单体双酚A丙三醇双甲基丙烯酸酯(BisGMA)混合,纳米晶体与单体的比率为9:1。纳米晶体和PGMEA在配方中分别为50重量%。通过使用磁力搅拌器在搅拌板上搅拌或在25-30℃的温度下涡旋1-2小时将混合物混合,以获得均匀的混合物。将光引发剂Irgacure 184以相对于单体4重量%的量加入到配方中,并在室温下在搅拌板上再次混合,使用磁力搅拌器在20-30℃的温度下搅拌5-30分钟。将所得配方通过膜过滤器过滤,以产生澄清、透明的液体。该配方的粘度在5-6cP之间,其通过Brookfield RVDV-II+PCP锥板粘度计测量。

[0511] 表3:

[0512]

ZrO ₂ :TiO ₂ 比率	DLS			TGA			UV	
	体积	强度	D9999	%固体	%无机物	%有机物	OD400	OD650
100-0	8.005	8.911	17.8	50.39	42.64	15.38	0.37	0.04
90-10	9.348	11.69	27.6	50.29	42.39	15.71	0.85	0.09
80-20	10.26	13	32.5	50.25	42.29	15.84	1.13	0.1
70-30	11.6	13.19	28.1	50.17	42.05	16.18	1.35	0.1
60-40	11.71	13.85	31.8	50.24	42.09	16.22	1.61	0.11
50-50	11.72	14.16	31.8	49.85	41.77	16.21	1.82	0.11
40-60	12.15	14.37	31.9	49.52	41.34	16.52	2.01	0.12
30-70	11.93	13.49	27.8	49.33	41.03	16.83	2.18	0.12
20-80	9.077	12.7	27.1	49.49	40.83	17.5	2.35	0.12
10-90	10.19	11.97	26.5	48.95	40.53	17.2	2.5	0.11
0-100	9.601	10.99	23.5	48.75	40.05	17.85	2.76	0.14

[0513] 具有这种配方的纳米复合涂层或膜被涂覆在2.5×2.5英寸(0.7毫米厚)的钠钙玻璃晶片上。施加膜之前先清洁玻璃晶片,以除去污染物和灰尘。将2微米厚的膜以4000rpm旋涂在玻璃晶片上1分钟。由于这是基于溶剂的配方,因此涂覆的膜在热板上通过100℃下的初始烘烤过程处理1分钟,以除去一些溶剂,然后再暴露于UV。使用具有汞“H”灯的Dymax EC-5000系统以6J/cm²将膜暴露于UV 120秒。然后将膜在空气中于100℃的热板上进行10分钟的后烘烤,以除去残留的溶剂。使用Tencor P-2表面轮廓仪测量膜厚度。

[0514] 表4中示出了用不同比率的封端的氧化锆与封端的氧化钛纳米晶体制成的纳米复合膜的光学性质的总结。用包括封端的纳米晶体与单体双酚A丙三醇双甲基丙烯酸酯(BisGMA)的比率为9:1的混合纳米晶体配方生产的厚度为2微米的膜,表现出在448nm和635nm处分别在1.797至1.939范围内和在1.765至1.889范围内的折射率。使用配备有448nm和635nm激光束的Metricon的2010/M型棱镜耦合器测量折射率。

[0515] 表4:

[0516]

ZrO ₂ :TiO ₂ 比率	膜在350nm处的 %透射率	膜在400nm处的 %透射率	膜在650nm处的 %透射率	448nm处的 折射率	635nm处的 折射率	b*	%雾度
100:0	94.2	98.0	98.2	1.797	1.765	0.62	0.16
90:10	91.6	96.0	96.8	1.815	1.783	0.75	0.07
80:20	85.9	97.0	96.4	1.836	1.796	1.10	0.34
70:30	80.3	93.8	98.6	1.857	1.809	1.47	0.16
60:40	76.8	95.6	97.4	1.870	1.819	1.45	0.25
50:50	70.9	94.1	98.6	1.884	1.828	1.47	0.28
40:60	68.0	93.9	97.2	1.901	1.843	1.48	0.10
30:70	59.8	92.8	98.3	1.911	1.852	2.04	0.16
20:80	54.3	91.7	96.8	1.921	1.866	2.12	0.08
10:90	49.7	91.6	96.8	1.931	1.889	2.42	0.15
0:100	41.0	91.1	97.4	1.939	1.889	2.65	0.13

[0517] 用混合的纳米晶体配方生产的膜表现出高的清晰度、透明度和均匀性。使用HunterLab的Vista雾度计测得的该膜的%雾度在0.07-0.28的范围内,黄度值b*在0.62-2.7的范围内。

[0518] 用该配方生产的膜表现出高的光学透射率。图19示出了通过Perkin Elmer Lambda 850分光光度计测量的成品膜的光学透射率,其中空白的钠钙玻璃作为参比或本底。膜的厚度为约2微米。膜显示出在375nm至800nm之间的波长下>85%的光学透射率,在400nm至800nm之间的波长下>90%的光学透射率,在450nm至800nm之间的波长下>95%的光学透射率。光谱中的波纹是入射光和反射光干涉的结果,它通常表示高膜质量,即高平滑度、高均匀性和高透明度。

[0519] 实施例18

[0520] 在另一个示例中,氧化钛纳米晶体由2583毫摩尔的丁醇钛(IV)、2583毫摩尔的水与3400毫升的苯甲醇在惰性气氛中混合并将其转移至2加仑帕尔反应器中来制备。在700RPM的搅拌下,将反应混合物以2°C/min的加热速率加热至205°C,持续3小时。反应期间反应器的压力达到50psi至65psi。反应完成后,将反应器恢复至室温,并收集初合成的氧化钛纳米晶体的白色乳状溶液。

[0521] 将该乳白色悬浮液转移到离心瓶中,并以4500rpm离心5分钟。然后离心出上清液并丢弃,在离心瓶底部留下湿饼沉淀。然后将湿饼用PGMEA以2.75:1的溶剂与湿饼的重量比冲洗,并剧烈搅拌。然后将悬浮液再次以1500rpm离心5分钟,从顶部离心出所得上清液。然后将湿饼转移至3000ml圆底烧瓶中。将PGMEA以1.857:1的溶剂与湿饼的比率加入。然后将相对于湿饼为17重量%的甲氧基(三亚乙基氧基)丙基三甲氧基硅烷添加到反应烧瓶中。然后将该混合物加热至120°C,持续1小时,得到透明的分散体。然后将反应混合物冷却至室温以供进一步处理。

[0522] 通过洗涤以除去过量的封端剂和其他副产物来纯化封端的纳米晶体。使用反溶剂诸如庚烷从反应混合物中沉淀出封端的纳米晶体,庚烷与反应混合物的重量比为2:1。该沉淀物通过以4500rpm离心10分钟来收集。离心所得的上清液并丢弃。将固体分散在THF中。然后将分散的固体再次用反溶剂诸如庚烷沉淀,庚烷与反应混合物的重量比为2:1。该沉淀物通过以4500rpm离心10分钟来收集。离心所得的上清液并丢弃。将固体再次分散在THF中。将分散的固体第三次使用反溶剂诸如庚烷沉淀,庚烷与反应混合物的重量比为2:1。该沉淀物通过以4500rpm离心10分钟来收集,并在真空烘箱中干燥过夜。

[0523] 将干燥的固体以1:1的固体与溶剂的比率重新分散在PGMEA中,以产生50%重量的负载分散体。将所得分散体先通过0.45微米PTFE过滤器过滤,然后再通过0.2微米PTFE过滤器过滤。

[0524] 图20中示出了封端的氧化钛纳米晶体的透射电子显微镜(TEM)图像,显示小于15纳米的粒度。

[0525] 图21中示出了氧化钛纳米晶体的XRD图谱。氧化钛纳米晶体的XRD图谱与锐钛矿相匹配。根据谱线增宽估计的粒度为12.1nm。

[0526] 通过DLS观察到D9999为49.2的窄的粒度分布。图22中示出了封端的氧化钛纳米晶体以5重量%分散在PGMEA中的DLS图。该图显示了作为强度与粒度的量度的DLS图,平均粒度为21.85纳米。

[0527] 图23中示出了封端的氧化钛纳米晶体以5重量%分散在PGMEA中的DLS图。该图显示了作为体积与粒度的量度的DLS图,显示为17.91纳米的平均粒度。

[0528] 分散体的%固体和%无机物含量使用TA Instrument Q500热重分析仪(TGA)测量,并在图24中示出。重量百分比是作为温度的函数来测量的,显示200°C时固体的重量百分比为49.03%,700°C时无机物含量为43.75%,有机物含量为10.77%。

[0529] 表5是各种实施例中所所述的纳米晶体分散体和配方的性质的总结。

[0530] 表5:

[0531]

		通过DLS测量的平均粒度, nm			通过UV-Vis分光光度计测量的PGMEA中50%分散体的%透射率				TGA测量结果		
		强度	体积	D9999	400nm	450nm	500nm	650nm	200℃时的%固体	700℃时%无机物	%有机物含量
实施例1	分散体	11.26	9.46	24.90	0.51	11.81	32.48	77.12	49.99	41.00	17.98
实施例10	分散体	44.73	21.72	123					51.86	46.36	10.61
实施例12	配方				0.002	0.28	15.5	85.67	50.46	38.35	24
实施例16	配方								53.20	43.57	18.10
实施例18	分散体	21.85	17.91	49.2					49.03	43.75	10.77

[0532] 表6是各种实施例中所述的纳米复合膜的光学性质的总结。

[0533] 表6:

[0534]

	纳米复合材料的厚度	通过棱镜耦合器测量的折射率	%雾度	通过UV-Vis分光光度计测量的纳米复合材料的%透射率
--	-----------	---------------	-----	-----------------------------

[0535]

		448nm	635nm		400nm	500nm	600nm	800nm
实施例12	2微米	1.943	1.881	0.14	81.85	91.49	92.92	93.03
实施例13	1微米	1.928	1.897					
实施例14	2微米	1.994	1.934	0.13	83.22	89.36	91.85	94.77
实施例15	1微米			57	7.56	20.22	36.2	61.38
实施例16	2微米	2.0779	1.9857	0.11	81.55	89.55	91.22	91.44

[0536] 发明内容部分和说明书摘要部分可阐述发明人所设想的本发明的一个或多个但不是所有的示例性实施方案,因此,并不旨在以任何方式限制本发明和所附权利要求。

[0537] 上面已经借助于说明特定功能及其关系的实现的功能构建块描述了本发明。为了方便描述,在这里已经任意定义了这些功能构建块的边界。只要适当执行指定的功能及其关系,就可定义替代边界。

[0538] 关于被描述为属的本发明的方面,所有单独的物种被单独地视为本发明的单独方面。如果本发明的各方面被描述为“包括”特征,则还可以想到实施方案“由特征构成”或“基本上由特征构成”。

[0539] 如本文所用,修饰与本发明有关的量的术语“约”是指例如通过常规测试和处理,通过在这种测试和处理中的无意错误,通过本发明中所用的成分的制造、来源或纯度的差异等等可能发生的数值数量变化。如本文所用,“约”特定值还包括该特定值,例如,约10%包括10%。无论是否被术语“约”修饰,权利要求均包括所列举数量的等同值。在一个实施方案中,术语“约”是指在所报告的数值的20%以内。

[0540] 特定实施方案的前述描述将如此充分地揭示本发明的一般性质,以至于其他人可通过应用本领域技术内的知识,在不脱离本发明的一般概念的情况下,容易地修改和/或适应各种应用诸如特定实施方案,而无需过度实验。因此,基于本文提出的教导和指导,这样的适应和修改意图在所公开的实施方案的等同形式的含义和范围内。应当理解,本文的措辞或术语是出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。

[0541] 本发明的广度和范围不应受到任何上述示例性实施方案的限制。

[0542] 本文描述的所有各个方面、实施方案和选项可以任何和所有变型进行组合。

[0543] 以下申请中每个申请的内容均全文以引用方式并入本文：1) 2018年11月20日提交的美国临时申请62/769,696；2) 2019年8月28日提交的美国临时申请62/892,610，以及3) 2019年11月20日提交的名称为“SOLVENT-FREE FORMULATIONS AND NANOCOMPOSITES”的国际申请_____，该申请要求美国临时申请62/769,696和62/892,610的优先权。

[0544] 本说明书中提及的所有出版物、专利和专利申请都以引用方式并入本文，就好像每个单独的出版物、专利或专利申请都被明确地并且单独地指出以引用方式并入。如果本文件中术语的任何含义或定义与以引用方式并入的文件中相同术语的任何含义或定义相冲突，应以本文件中赋予该术语的含义或定义为准。

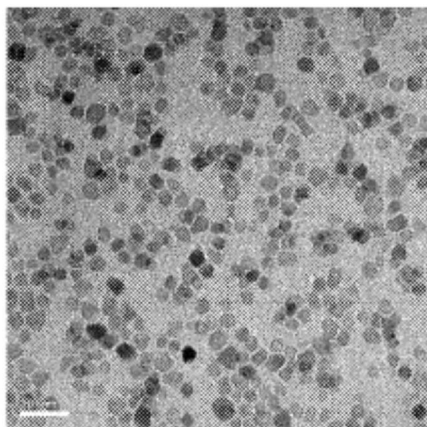


图1

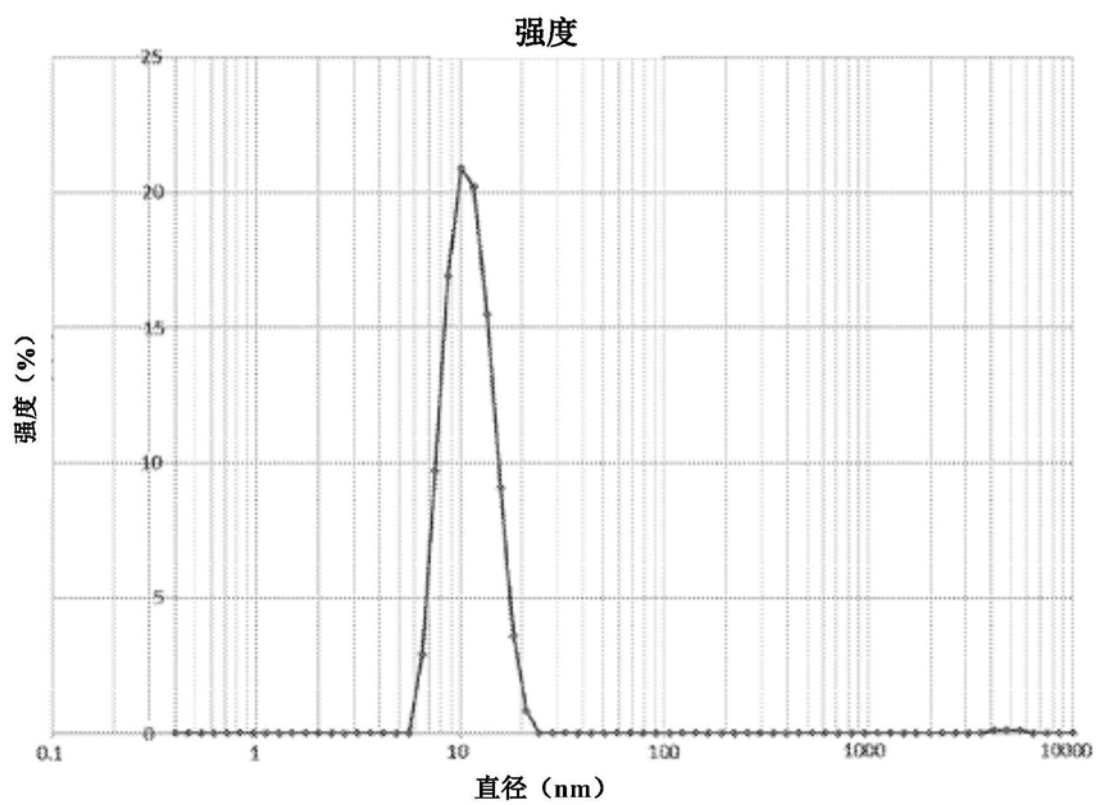


图2

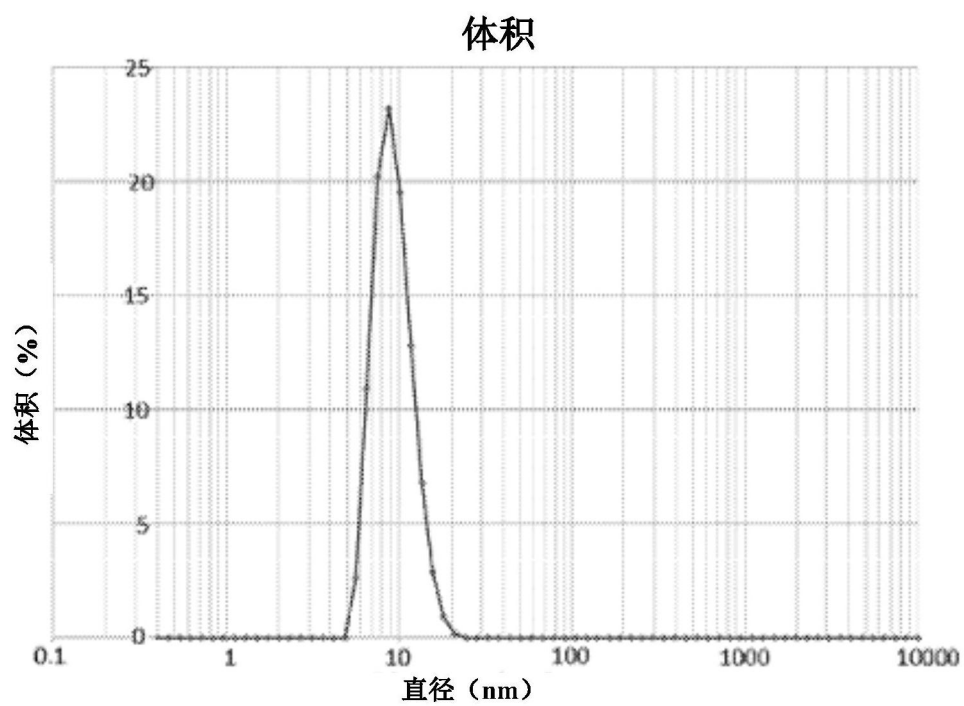


图3

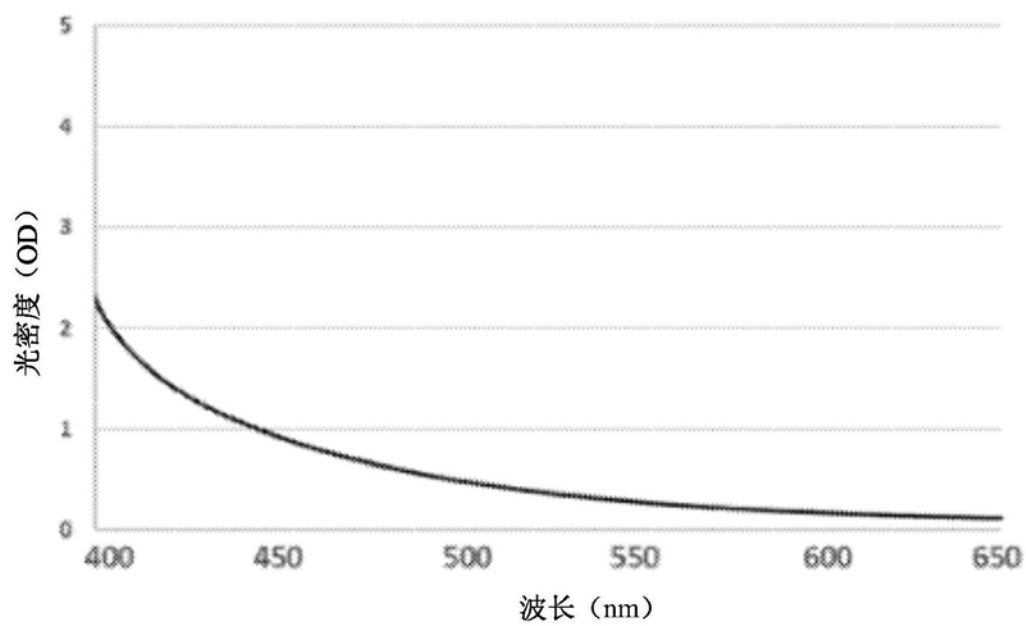


图4A

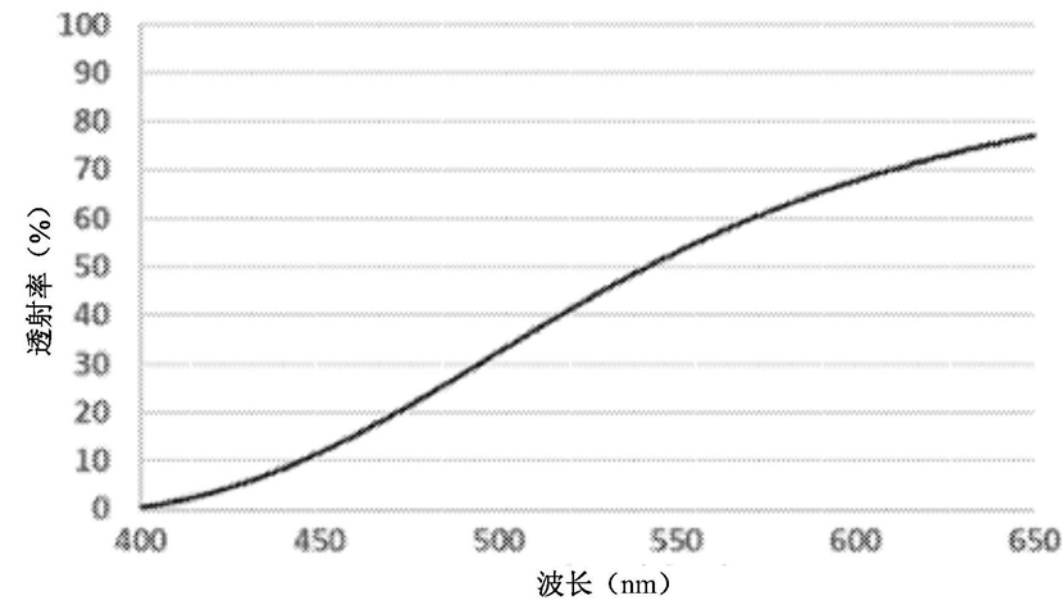


图4B

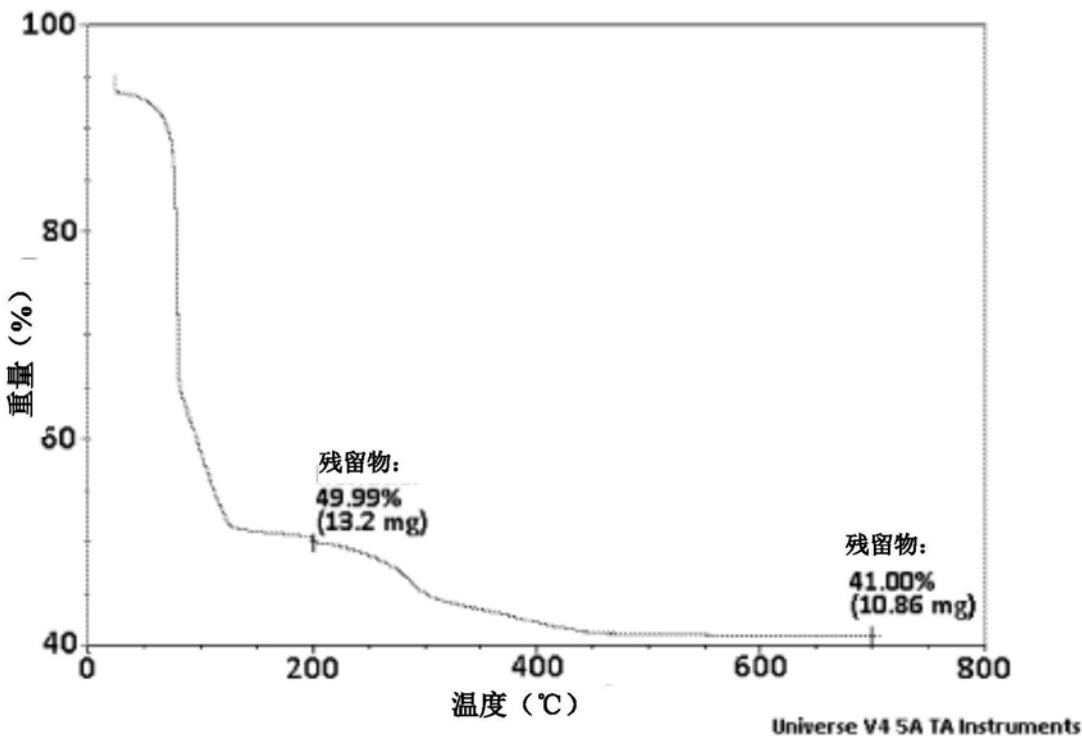


图5

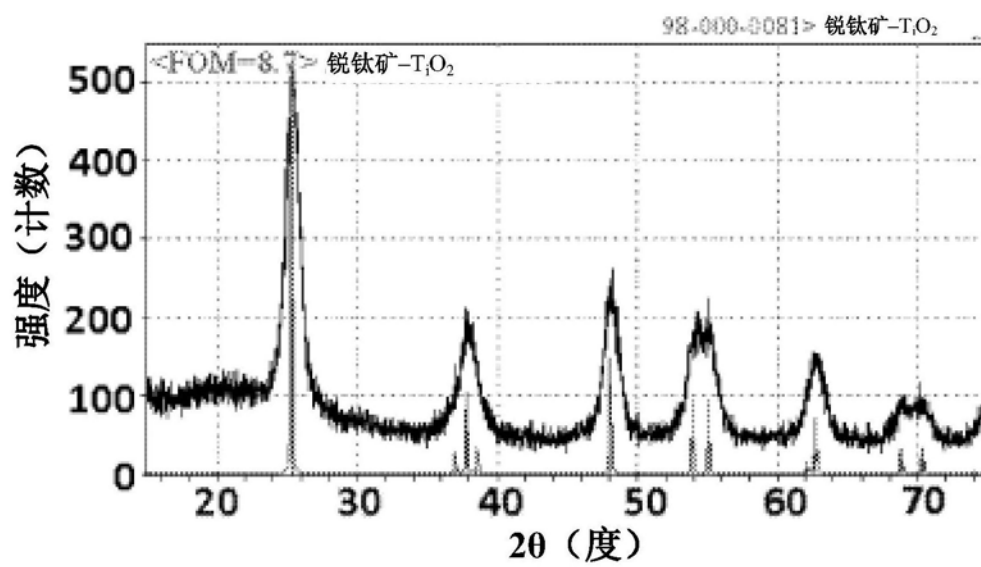


图6

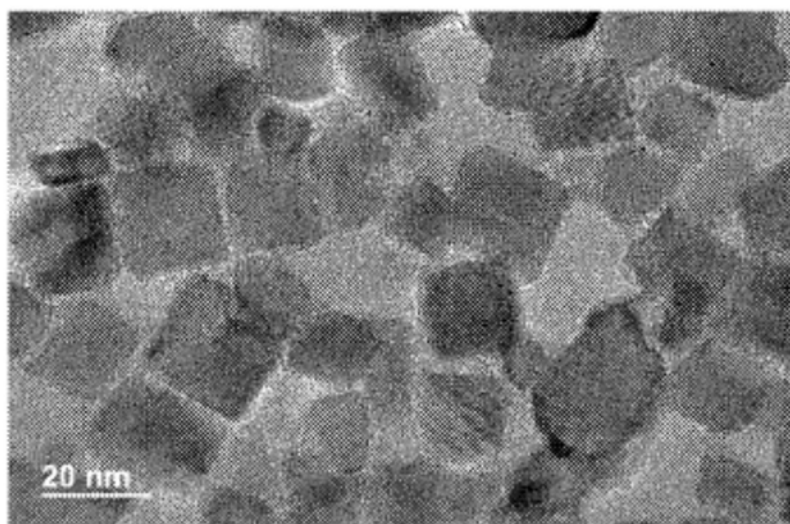


图7

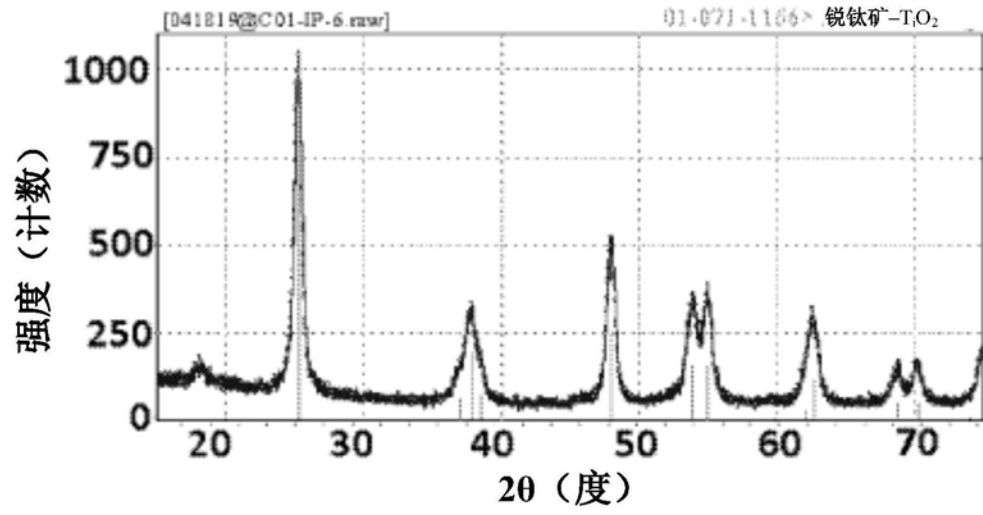


图8

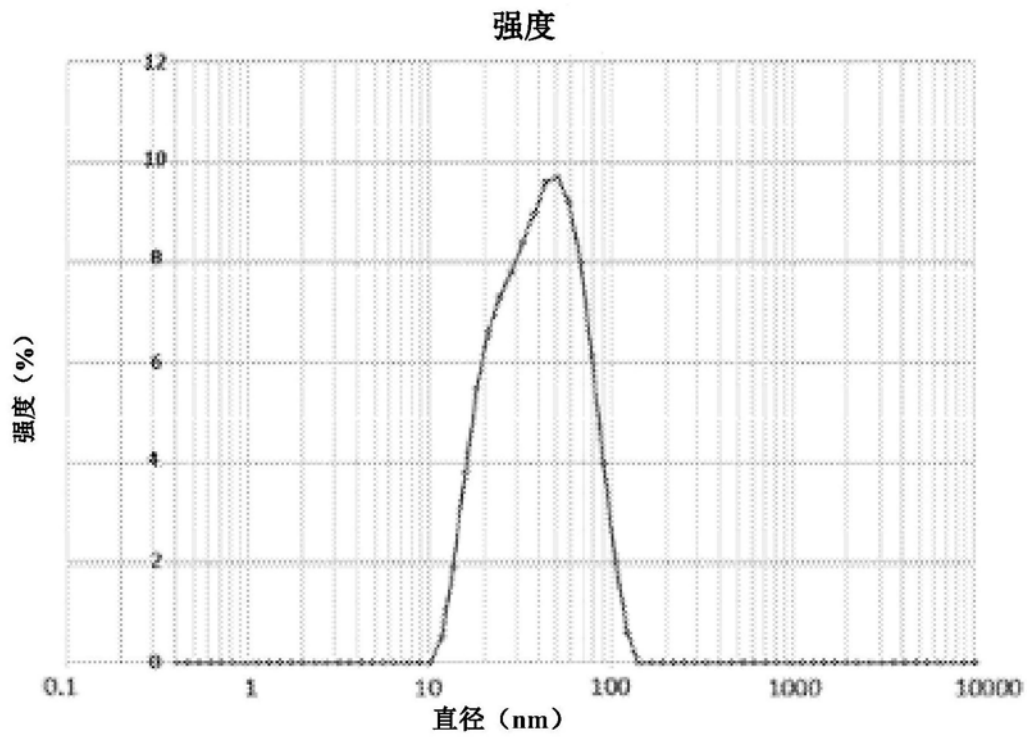


图9

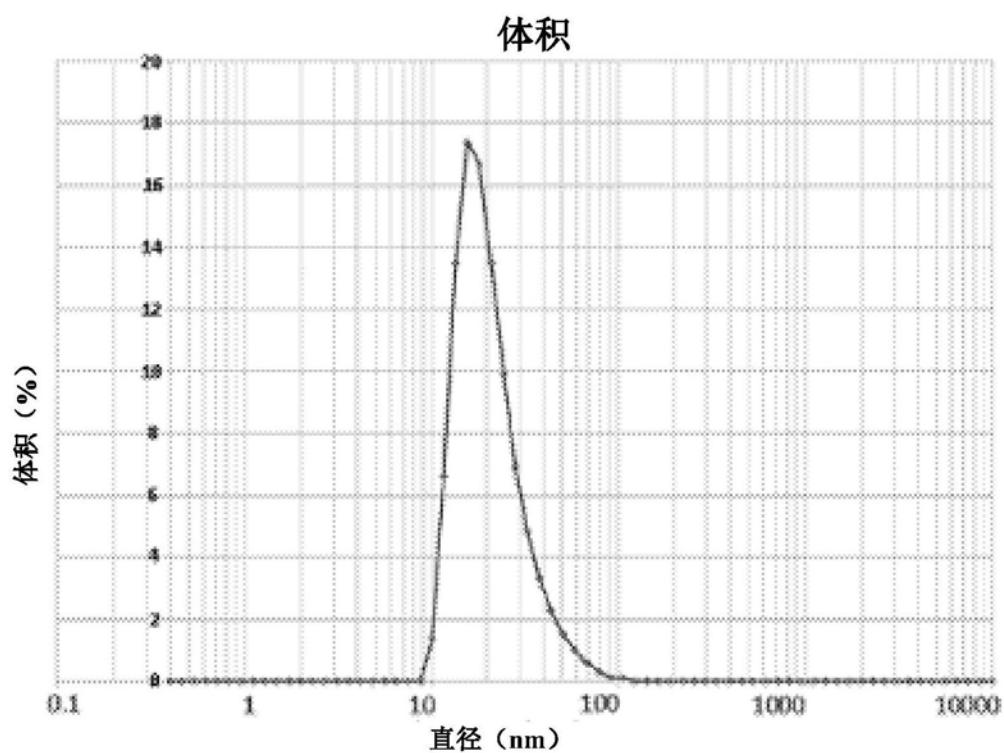


图10

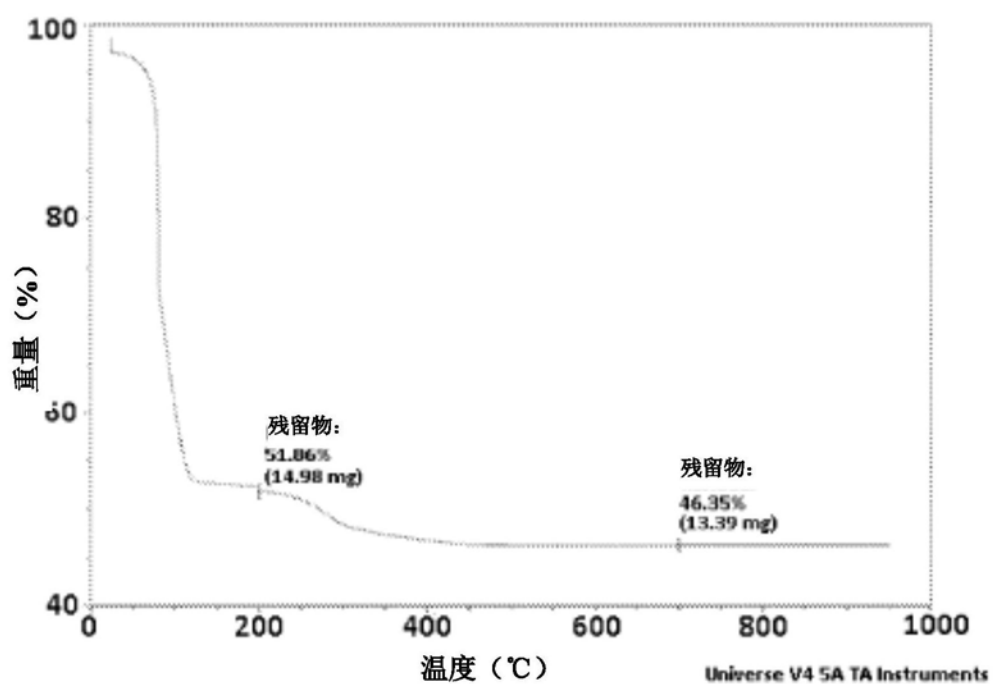


图11

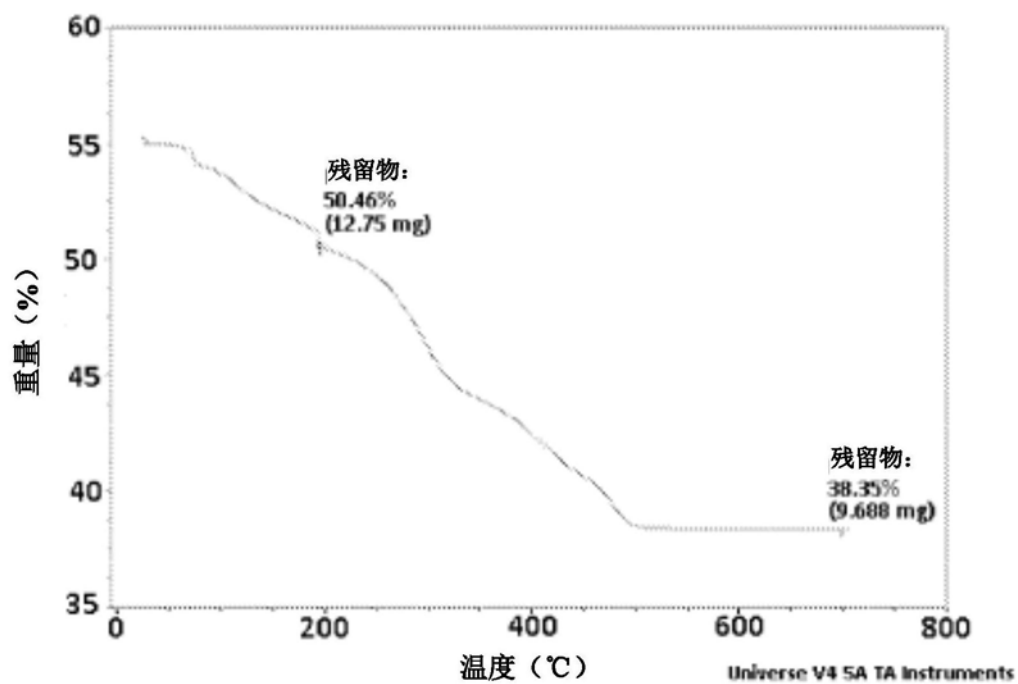


图12

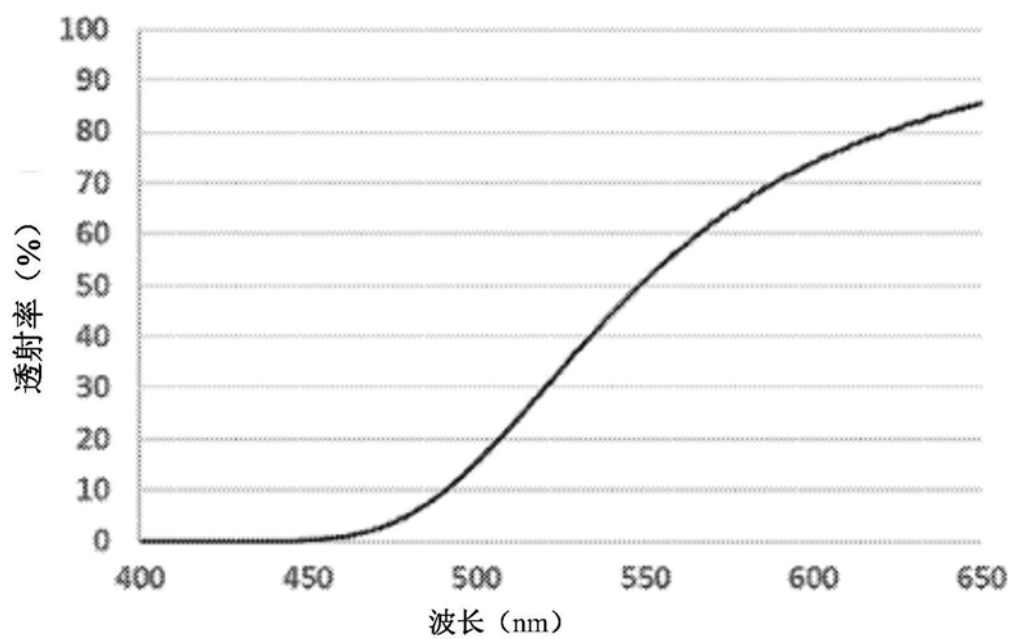


图13

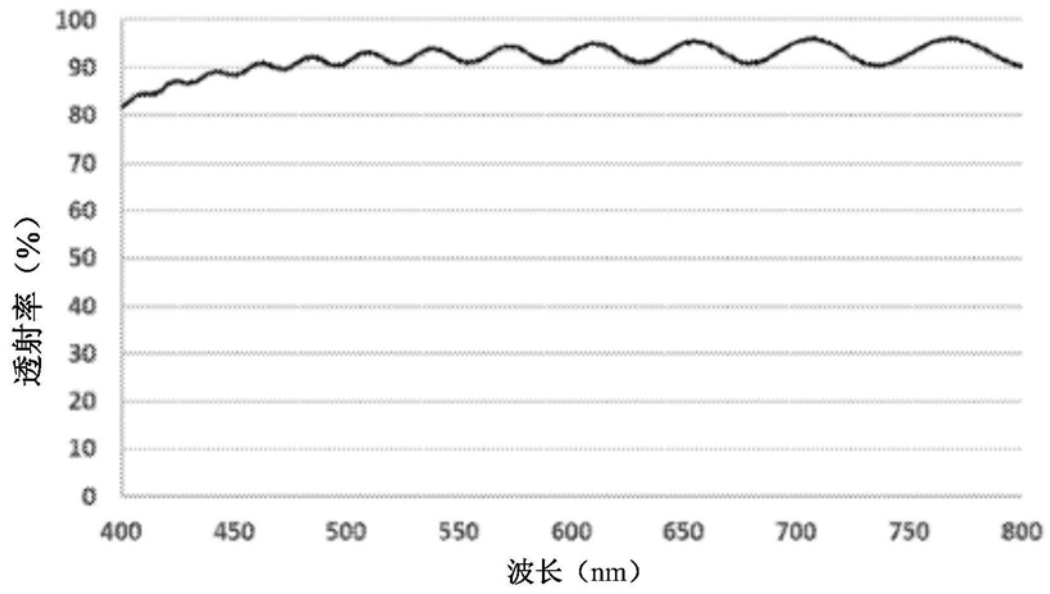


图14

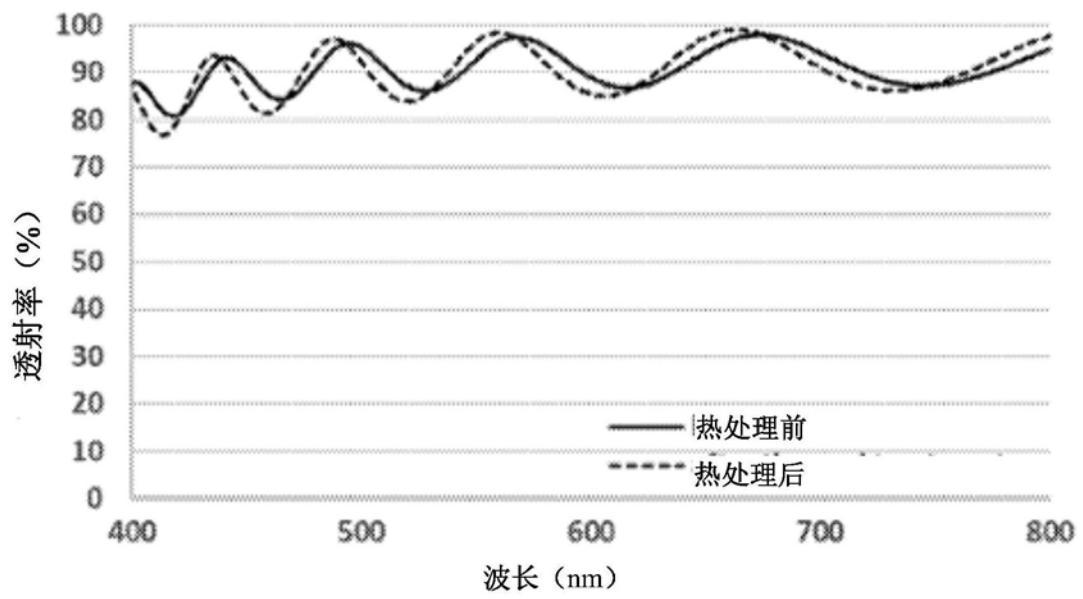


图15

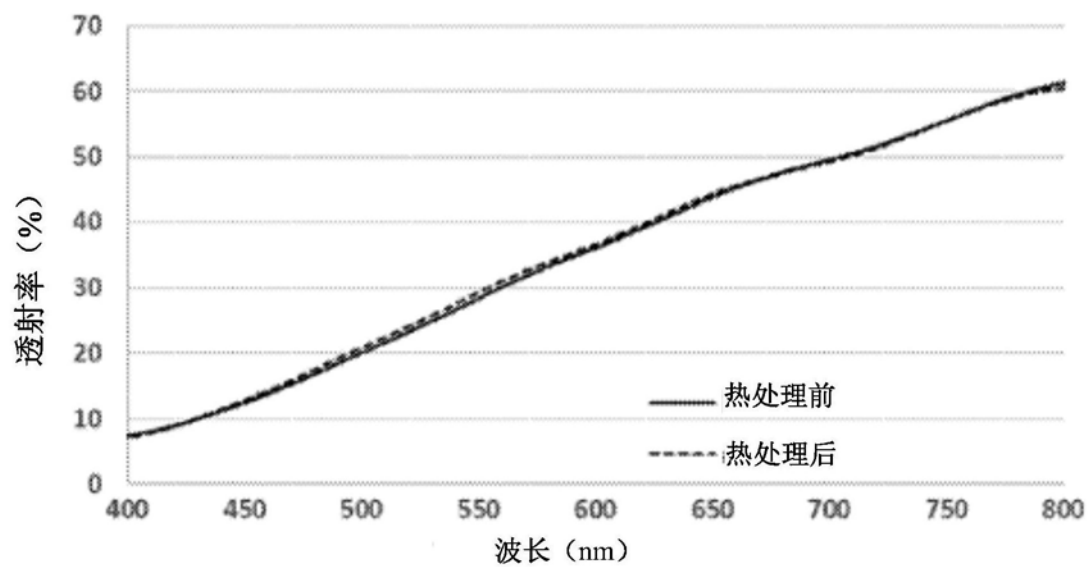


图16

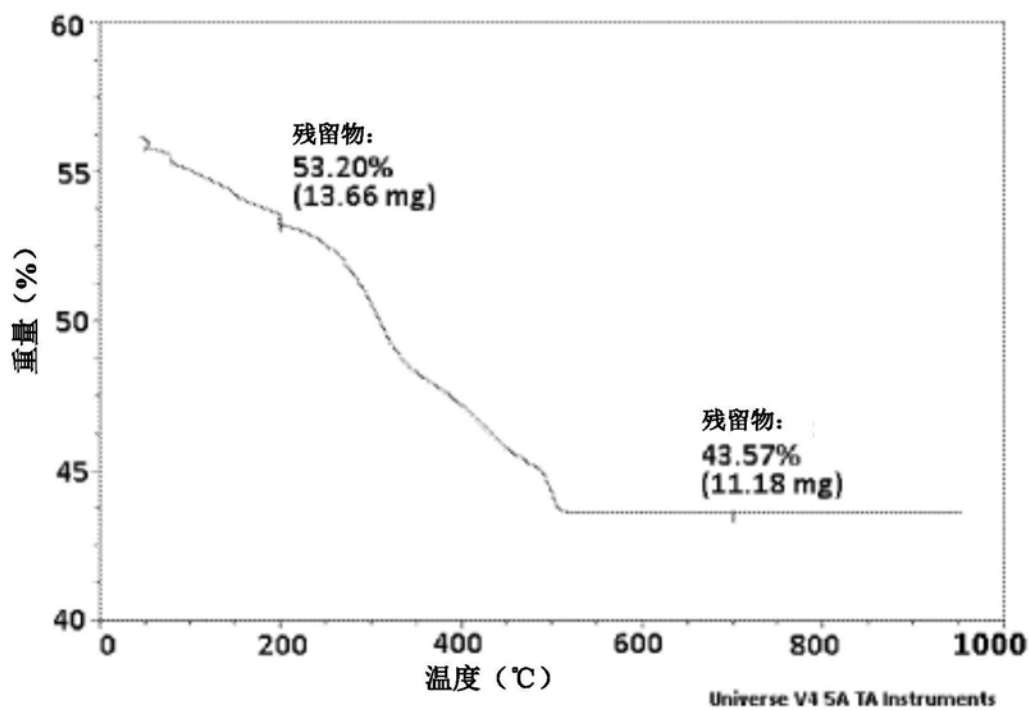


图17

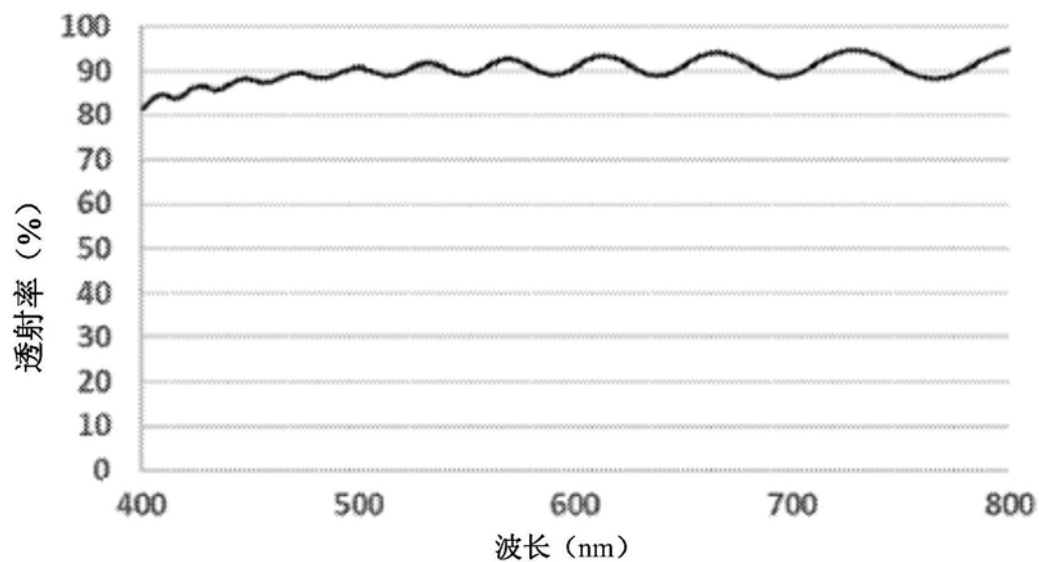


图18

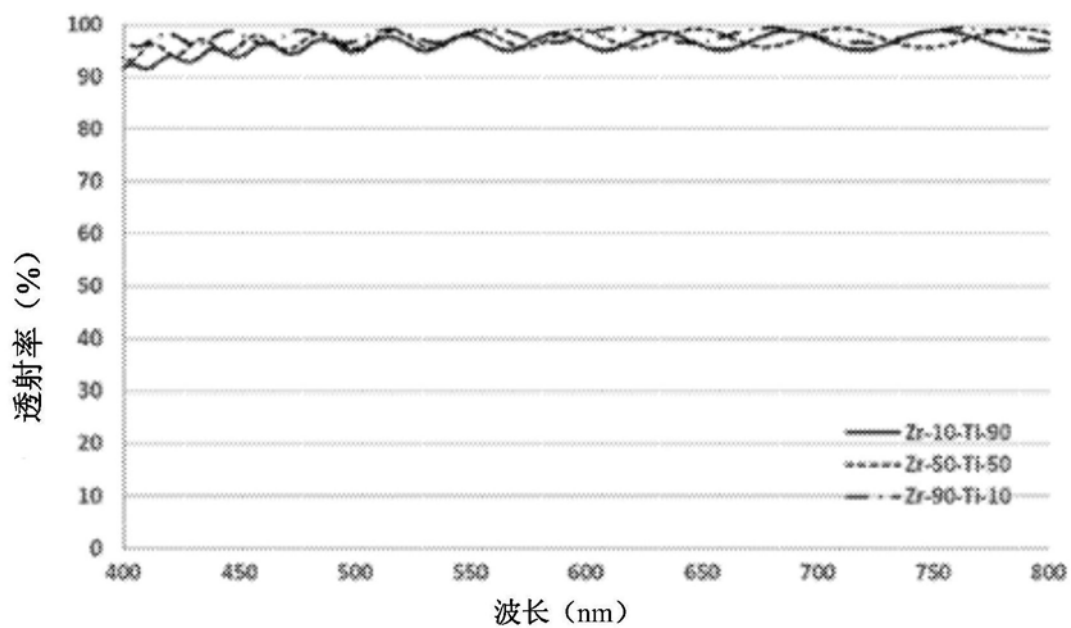


图19

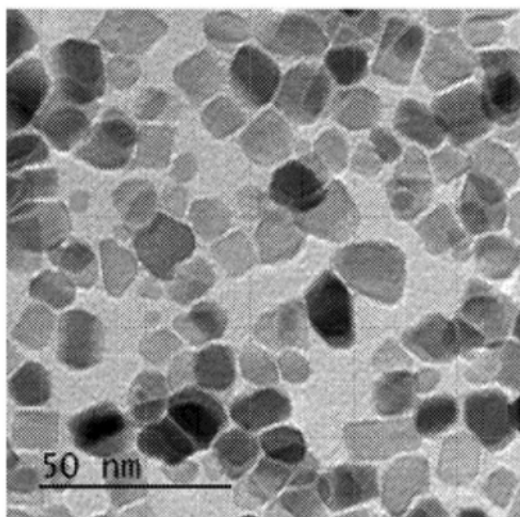


图20

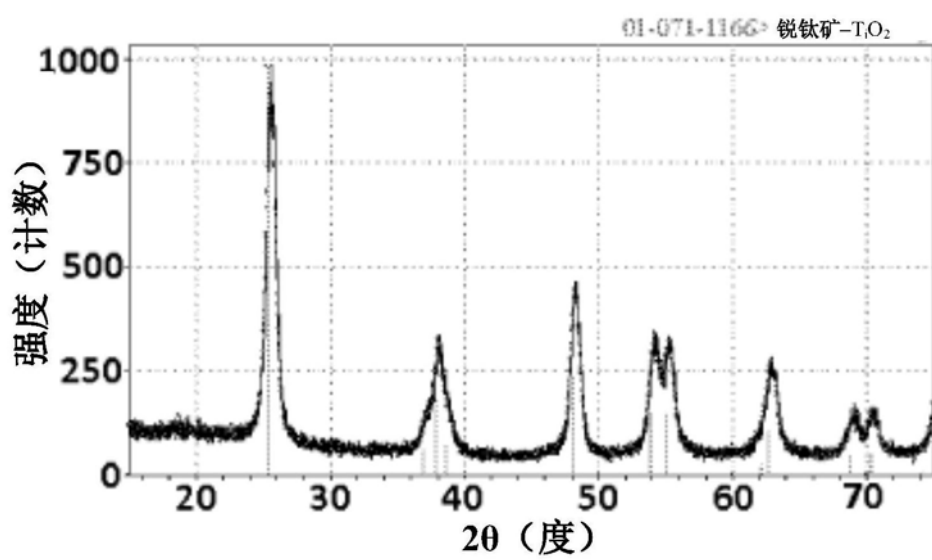


图21

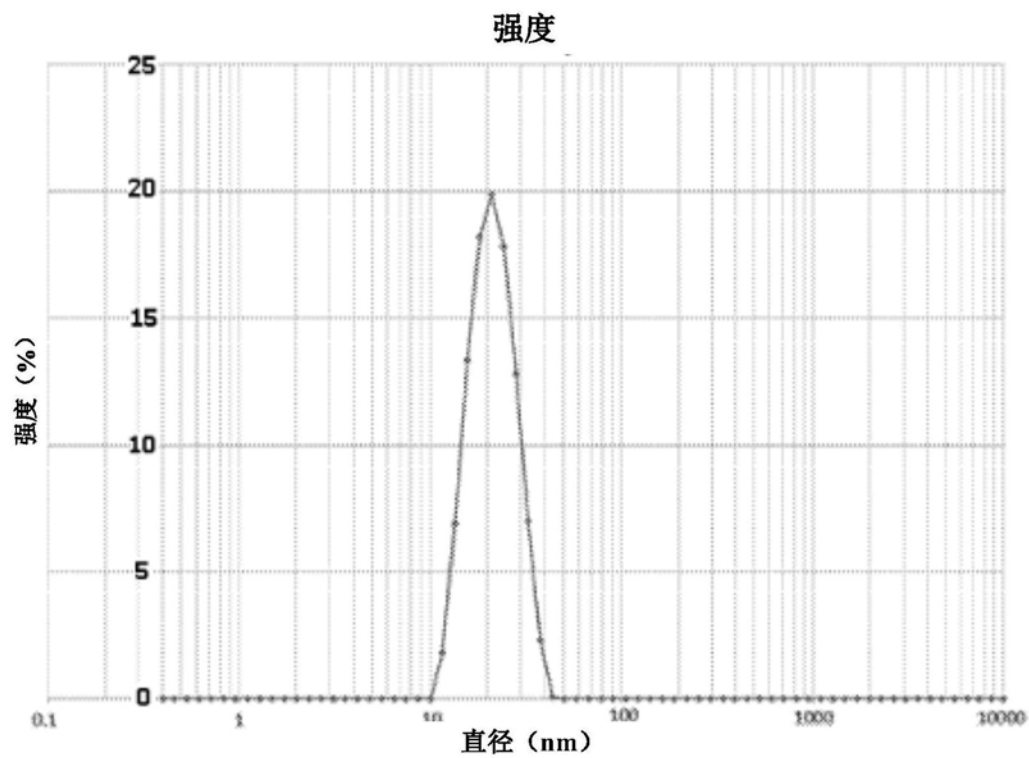


图22

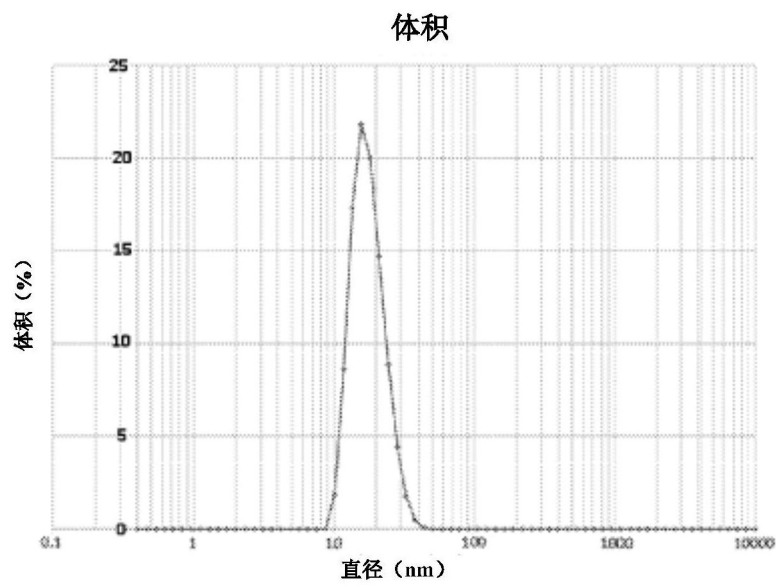


图23

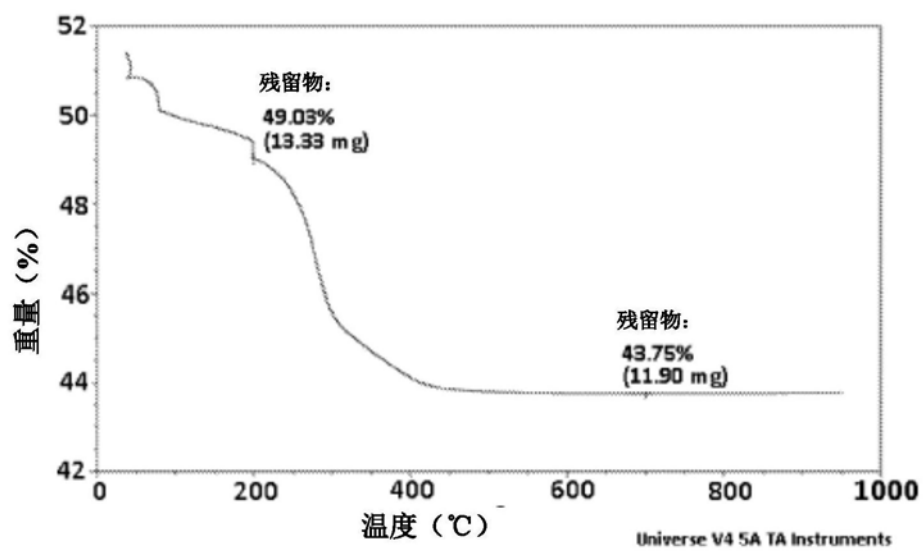


图24