

四针状氧化锌晶须在专利上的研究进展

孙玉静, 周 珑

国家知识产权局专利局专利审查协作北京中心, 北京 100083

摘要 四针状氧化锌晶须具有特殊的三维空间结构, 复合氧化锌晶须的良好综合性能, 引起了人们的广泛关注。本文综述了近年来四针状氧化锌晶须的大量的国内外专利, 从其制备方法、热点应用领域的研究状况以及改性方法 3 个方面对四针状氧化锌晶须的研究进展进行了系统的分类和总结, 使得四针状氧化锌晶须的发展潜力得到充分的展现, 并且指出今后四针状氧化锌晶须技术在专利保护上的发展趋势。

关键词 四针状氧化锌; 晶须; 制备; 改性

中图分类号 TB33

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2012.04.012

A Study of Patents on Tetrapod-like Zinc Oxide Whisker

SUN Yujing, ZHOU Long

Patent Examination Cooperation Center of SIPO, Beijing 100083, China

Abstract Tetrapod-like zinc oxide whisker has a special three-dimensional structure, with an excellent comprehensive performance as the zinc oxide whisker, therefore, it has attracted a widespread interest. A large number of recent domestic and foreign patents on tetrapod-like zinc oxide whisker were reviewed in this paper, and the research progress of the preparation methods, its various areas and the modified methods of tetrapod-like zinc oxide whisker are systemically summarized, the potential of tetrapod-like zinc oxide whisker is demonstrated, and the trends of tetrapod-like zinc oxide whisker on the patent protection are indicated.

Keywords tetrapod-like zinc oxide; whisker; preparation; modification

0 引言

四针状氧化锌晶须(Tetrapod-like Zinc Oxide whisker, T-ZnOw)是一种生长成立体四针状的单晶纤维, 其具有空间正四面体构型, 微观结构是一种含有一个中心与从中心体伸出四个脚的针状晶体, 其宏观形态为白色松软粉末^[1]。由于其特殊的三维空间结构, 当使用它作为添加剂加入到基体材料中时, 会赋予材料各向同性的特点, 加之氧化锌晶须突出的多功能性, 如优异的增强、耐磨、减振、防滑、抗菌等, 所以无论作为结构材料还是功能材料, 其都具有较大的应用前景^[2-4]。

由于 T-ZnOw 应用广泛, 其市场价值难以估量, 因此各个企业和研究单位除了争相在学术期刊发表论文占领学术前沿的同时, 还通过申请专利获得它的“占有权”保证潜在的市场价值。截止到 2011 年 10 月, 国内外仅在中国申请的 T-ZnOw 的相关专利就已达 100 多件, 而且授权率高达 90% 以上, 这从另一个角度证明了 T-ZnOw 的发展潜力。

通过本文对 T-ZnOw 专利文献的深入分析和研究, 不但可以了解该领域更为广泛的技术思路、掌握该专业领域的研究动向, 同时还可预见其技术市场的发展趋势, 从而为产品开发和技术开发指引方向。以下主要从 T-ZnOw 的制备、应用和改性 3 个方面, 为企业和科研机构的研究、创新活动以及开展知识产权战略提供参考和帮助。

1 四针状氧化锌晶须的制备

关于 T-ZnOw 的制备方法, 国内外已有不少文献和专利报道, 其实质都是控制反应体系的氧化气氛和氧化速率进行制备, 但其合成工艺却各不相同, 主要分为以下几类。

1.1 预氧化法

1989 年由日本松下电器产业株式会社研究成功的制备方法即为预氧化法, 先将金属锌粉与离子交换水混合, 在水中陈化放置 75h 以上, 在其表面形成一层致密氧化膜后, 再

收稿日期: 2011-11-25; 修回日期: 2012-01-26

作者简介: 孙玉静, 助理研究员, 研究方向为专利审查协作, 电子信箱: sunyujing@sipo.gov.cn

将带有氧化膜的锌粉在 700—1300℃ 温度下焙烧, 从而制成立体四针状氧化锌晶须^[5]。之后其又发展了一种获得了大尺寸和均匀的 T-ZnOw 制备工艺^[6], 即将外层覆盖有氧化膜的锌粒加热, 在惰性气体保护下加热到锌沸点以上使锌蒸气与含氧气体相遇, 生长成 T-ZnOw。

1.2 直接氧化法

直接氧化法是目前研究最多的 T-ZnOw 的制备方法, 其核心是通过控制氧化时的缺氧程度获得 T-ZnOw。

国外直接氧化法的研究起步较早, 如专利 JP04-14495A 先用非氧化性气体置换室内空气, 然后供入锌粉, 再在非氧化性气氛蒸发成锌蒸气, 与另一喷嘴喷入的氧气反应生成氧化锌晶须^[7]。专利 JP04-170399A 是将预处理后的锌粉以惰性气体为载气吹入流动层炉内, 蒸发后的锌蒸气上升与专用口喷入的氧气接触反应生成 ZnO 晶须^[8]。一些研究单位还分别采用控制惰性气体分压或调控空气流量获得了四针状氧化锌晶须^[9-10]。

清华大学于 1995 年在国内最早提出了 T-ZnOw 的制备方法, 将锌粉放入一端开口且伸入加热炉的反应管中, 管子开口的一端通大气, 以每小时 200—300℃ 的升温速率将管内温度升至 500—850℃, 保温后即可制得氧化锌晶须, 虽然该方法制得的晶须有四脚状和纤维状晶须两种形态, 但其开创了 T-ZnOw 的制备在中国专利史上的先河^[11]。随后北京矿冶研究总院提出了在常压下将金属锌或含金属锌的物料放入加热炉内, 加热使金属锌蒸发至锌蒸气溢出, 直接被外部空气或吹入的氧气氧化制成了 T-ZnOw^[12]。

以锌粉和焦炭粉为混合原料, 利用焦炭粉的还原作用产生一定的氧偏压进行缓慢氧化, 能够形成高纯和长径比大的 T-ZnOw^[13]。利用气体受热膨胀的原理, 加热使炉腔中的气体受热膨胀, 其中的氧气量随之减少, 当空炉炉温升至 700—1100℃ 时, 再将盛有原料锌的容器放入炉中, 原料锌被氧化生成 T-ZnOw, 该方法的产率高达 85% 以上, 纯度达 95% 以上^[14]。

1.3 催化氧化法

2000 年, 中国科学院金属研究所提出了以白炭黑为催化剂, 将金属锌粉与白炭黑混合在 900—1000℃ 热空气环境中 5—15min 烧制成 T-ZnOw, 所制备出的 T-ZnOw 形态大小均匀, 纯度高, 收率高, 且制备方法简便易行^[15]。之后, 沈阳化工学院公开了将预先混合好的陈化金属锌粉和助生长剂黏土的混合原料加入到反应托盘上, 混合原料中的锌粉在热空气氛中生成 T-ZnOw 的方法^[16]。而后, 北京矿冶研究总院在锌蒸气直接氧化过程中加入 ZrO_2 、 SiO_2 、 ZnS 、 $ZnCO_3$ 、云母、沸石、玻璃、活性炭等助剂, 其控制 T-ZnOw 的大小和形貌, 并且提高了生产效率^[16]。

1.4 辅助手段氧化

北京矿冶研究总院提出了一种电弧雾化辅助制备 T-ZnOw 的方法, 采用电弧雾化金属锌辅助形核, 将产生的液态金属锌雾与锌蒸气混合, 被空气或氧气氧化, 获得 T-ZnOw^[17],

该方法工艺简单、效率高, 晶须产品质量好, 但由于电弧的引入增加了生产成本。最近, 北京矿冶研究总院又提出了一种新方法, 即采用锌蒸气直接氧化的方法制备 T-ZnOw 时, 在锌蒸气与氧气的反应过程中, 加入水、双氧水、乙醇、水合肼、氨水等, 调控 ZnO 晶须形貌, 从而获得了形貌单一、尺寸均匀的 T-ZnOw^[18]。

1.5 液相氧化法

北京矿冶研究总院提出将金属锌熔化成液态金属锌, 然后将其倒入高温氧化反应炉内, 同时通入空气或氧气, 使液态金属锌被氧化生成 T-ZnOw 产物^[19], 该方法省去了目前其他制备方法中复杂的原料预处理过程, 减少了设备投资和晶须制备环节, 有利于制备过程的连续化生产, 具有广泛的应用前景。

2 四针状氧化锌晶须的应用

在诸多的涉及 T-ZnOw 的专利申请中, 除了 T-ZnOw 的制备方法层出不穷之外, 大量的涉及 T-ZnOw 应用到各领域的产品也不断地涌现。目前其主要应用于增强增韧材料、耐磨防滑材料、抗静电材料、抗菌材料、催化材料等多个领域。

2.1 增强增韧材料

日本松下电器制备的 T-ZnOw 晶须添加量为 10% 的聚丙烯复合材料的抗张强度可提高 10%, 且力学性能表现为各向同性, 显著地改善了基体强度和加工性能^[20]; 添加有 T-ZnOw 的用于土木工程变形缝的食品卫生级增强型弹性止水材料, 有效地提高了止水材料的强度、耐久性及止水效果^[21]; 以 T-ZnOw 作为层间增强体的热固性树脂复合材料能够提高复合材料层间的强-韧化性能, 获得高冲击抵抗和高损伤容限, 覆盖典型航空航天复合材料结构应用的温度范围^[22]; 在陶瓷配方中加入 T-ZnOw, 能够使该陶瓷材料的抗碎裂和抗急冷性能大幅度提高^[23]; 由聚苯硫树脂, 二氧化硅粒子和四角锥体形状晶须的树脂组合物构成的光纤定位部件, 其能够极大地减小各向异性, 保证部件尺寸精度^[24]。成都仁泰实业有限责任公司提供了一种用作高速铁路振用轨下胶垫板的复合材料组合物, 其组分包括 T-ZnOw, 该材料制备的轨下胶垫拉伸强度提高 10%—30%, 老化后强度下降值减少 15%—40%, 耐磨性提高 15%—50%, 振动衰减系数提高 20%—50%, 降噪音效果提高 5%—20%^[25]。

2.2 耐磨防滑材料

杜邦·三井氟化学株式会社制备了一种添加有 T-ZnOw 的氟树脂组合物构成的滑动部件和密封装置, 该润滑部件和密封装置具有良好的耐摩擦磨损性和耐压蠕变性, 使其在高温、高压条件下也没有密封装置的磨损和突出损伤^[26-27]。青岛华瑞丰机械有限公司开发了一种风力发电机偏航摩擦片, 其由以 T-ZnOw 为调节剂制备的复合材料构成, 该方法改变摩擦片的总体性能, 完全消除摩擦噪音, 同时提高材料强度^[28]。

2.3 抗静电材料

采用 T-ZnOw 作为导电填料制备的涂料不仅理化性能

好,其抗静电效果也优良持久^[29]。增加了 T-ZnOw 制备的无卤阻燃聚酰胺 6 组合物,其缺口冲击强度增加 80%以上、断裂伸长率提高 20 倍、电阻率降低 4 个数量级、阻燃性能达到 UL94V-0 级的同时韧性基本维持在纯聚酰胺 6 的水平,而热变形温度远远高于纯聚酰胺 6 的 65℃^[30]。

2.4 抗菌材料

T-ZnOw 具有极强的抗菌效果。到目前为止,已经开发了多种包含 T-ZnOw 的抗菌、灭菌产品。将包含 T-ZnOw 的抗菌层用于制备具有抗菌功能的木地板^[31-32]是其中最为广泛的应用。另外,具有 T-ZnOw 活性剂涂层的翅片,在空气对流和热传导的过程中能够持续进行除菌处理,且翅片不变色、无需进行光催化^[33]。通过高温固溶技术将银离子载入 T-ZnOw 的晶格中,有效地解决了长期困扰银系抗菌剂的变色、稳定性和抗菌持久性差,以及纯银系抗菌剂抗菌效果较差的问题^[34]。

掺杂了 T-ZnOw 的涂料组合物,经一般的喷涂或刷涂施工,固化成膜后具有长效的抗菌和空气净化效果,而且对室内空气中的金黄色葡萄球菌、大肠埃希氏菌、鼠伤寒沙门氏菌等常见细菌的抗菌效果达到 95%以上,对浓度为 0.75—0.85mg/L 的甲醛降解率达到 85%以上^[35]。

2.5 催化材料

将 T-ZnOw 用作催化剂,用于木塑材料制备的甘蔗渣超声化学前处理,具有条件温和、成本低、节能和环保等优点,具有很大的实用价值^[36]。使用 T-ZnOw 作为光催化材料,在紫外光照射下,能够高效地降解室内各种有害气体^[37]。将 T-ZnOw 负载到纤维上,使得四针状氧化锌晶须的高催化活性和纤维高比表面积特性得到良好的结合,大大提高了光催化剂催化效率,同时解决了光催化剂的回收问题^[38]。

2.6 其他方面

由于 T-ZnOw 的高密度和压电性导致较大的能量损耗,表现出良好的隔声、减振效果,用 T-ZnOw 晶须与树脂制成的材料是各向同性的,可用来制造音乐器材及电视、音响设备的扬声器,减少振动产生的杂音,提高音响的音质^[39]。含有 T-ZnOw 的材料是优良的振动阻尼材料,可以用于工业机器、建筑和运输结构中^[40]。由天然树脂或合成树脂为基料,再加入偶联处理的 T-ZnOw 所制备的涂料,与对应的同类油漆相比,具有较强的附着力、优异的防腐性能及力学性能,且制备成本不高于对应的同类油漆^[41]。

3 四针状氧化锌晶须的改性

纵观 T-ZnOw 的相关专利或专利申请,除了在其制备方法和应用领域占据较大的比例之外,还有部分涉及对 T-ZnOw 进行改性以获得更为优异的材料的相关专利。

3.1 改性后提高原有性能

日本松下电器产业株式会社提出了采用半固化环氧树脂 T-ZnOw 进行改性处理,用溶剂将半固化环氧树脂溶解,然后涂敷到晶须表面,进行干燥,溶剂被去除,半固化环氧树脂固化在晶须表面,可以显著提高 T-ZnOw 的耐磨性^[42];该公司

还采用二氧化硅对 T-ZnOw 进行改性,将二氧化硅与 T-ZnOw 混合,进行加热处理,经处理得到 T-ZnOw 的拉伸强度和弹性分别提高了 1.2 倍和 1.5 倍^[43]。北京交通大学将 Ga³⁺掺杂于 T-ZnOw,在 T-ZnOw 的悬浮液中滴加相同溶剂的 GaCl₃ 溶液,超声分散使 Ga³⁺被完全吸附;水浴锅上恒温放置,逐滴加入氨水转化剂;步加入旋转蒸发器内,旋转蒸干;焙烧,制备的晶须电阻率降至 3.8×10²Ω·cm,从而能够用作高效、持久的抗静电添加剂^[44]。

3.2 改性后增加新性能

中南大学提出了将 T-ZnOw 掺杂银、氧化铁、二氧化钛或混合改性,拓展其在可见光领域的响应性^[45]。随后利用稀土改性 T-ZnOw,将四针状氧化锌晶须和分散剂加入分散介质中,经分散后获得四针状氧化锌晶须分散体系;然后在超声条件下加入稀土元素化合物,经充分搅拌和超声振荡后,经过滤、洗涤、干燥、烘干,在 T-ZnOw 晶须晶体中引入晶格缺陷或改变结晶度,扩展 T-ZnOw 的光谱响应范围,提高了对可见光的有效利用率,大大提高了光催化剂催化效率^[46]。在低温(80℃)条件下对 T-ZnOw 的表面进行镍铁氧体化学镀,获得的四角状氧化锌晶须/镍铁氧体材料改善了其在低频和高频波段的吸波性能,使其在吸波材料领域得到更好的应用^[47]。

国防科技大学在四针状氧化锌晶须表面上包覆有含金属有机硅聚合物,通过高温裂解反应制成的产品,不仅可以获得导电晶须或磁性晶须,还可以维持其形态规整性和尺寸一致性,仍然具有高强度、高模量、耐高温等特点,在抗静电、电磁屏蔽、雷达吸波等领域有着巨大的潜在应用价值^[48]。西南交通大学开发了一种在 T-ZnOw 表面均匀地合成有磁性纳米颗粒的磁性纳米改性氧化锌晶须的改性方法,其是将四针状氧化锌晶须均匀地悬浮在溶有二氯化铁的聚乙二醇水溶胶中,调整水溶胶的 pH 值为 7—12,加入过氧化氢反应,过滤反应产物,将滤渣真空干燥,然后通氮进行第一次焙烧,再通氮进行第二次焙烧,随炉冷却而得到的,获得的产品具有良好的磁性能及综合性能,主要用于国防设备、电器设备及通讯设备等领域^[49]。

3.3 改性晶须界面

北京矿冶研究总院通过使铜、银以金属态与 T-ZnOw 结合,获得负载铜、银或铜银两种金属的四针状氧化锌晶须,其中负载金属与 T-ZnOw 结合紧密,负载金属量可控,产品可满足制备抗菌材料和复合材料的不同要求^[50]。华南理工大学提出了一种表面包覆纳米二氧化硅的四脚针状氧化锌晶须及其制备方法,该方法包括如下步骤:将四脚针状氧化锌晶须分散在去离子水中,加入水合硅酸钠,40—80℃搅拌,再加入乙酸乙酯,搅拌后,产物过滤,洗涤后得到的产物与 95%乙醇混合,再加入有机硅氧烷,在 30—60℃下搅拌 0.5—3h,过滤,洗涤,干燥后即得到产物,该方法使晶须表面得到比较完全的包覆,改善晶须和聚合物的界面结合,使四脚针状氧化锌晶须在聚合物体系中的分散性和相容性得到改善,从而提高聚合物综合性能^[51]。

4 结论

从以上综述不难看出,虽然国外率先开发和保护了 T-ZnOw 的制备技术,但后期对该技术的研究和保护却相对较少,相比而言,国内的相关研究单位不仅开发了多种 T-ZnOw 的制备技术以适应国内对生产成本低、制造周期短、产品纯净度高的需求,更加可喜的是,相关单位将 T-ZnOw 的外围也更多地纳入到专利保护当中——T-ZnOw 具体到应用领域中的产品和对 T-ZnOw 进行改性获得的优质产品,这非常有利于国内单位占领专利高地,为后期占领市场、获取经济价值奠定了坚实的基础。

与此同时,也应该看到当前存在的问题,首先,尽管 T-ZnOw 国外的申请量不大,但其多数为具备较强生产能力的大型公司,如杜邦·三井氟化学株式会社,松下电器产业株式会社等,而国内的大部分申请人集中于科研院所,由于种种因素,这类申请人把这些专利技术转化为产品的能力是相对薄弱的,而真正具有转化能力的大规模公司的申请量寥寥无几,导致中国难以形成有效的专利保护屏障。因此相关的制造企业应当加强与科研院所的合作,扩大投入和保护,早日占领 T-ZnOw 的市场;其次,目前 T-ZnOw 的专利申请多数是对现有的核心技术的改进,真正原创的专利申请并不多,也就是说,T-ZnOw 的专利保护还处于技术含量较低的状态,对于一些高附加值的产品需要进一步研究和投入,这样才能通过技术创新提升核心竞争力,从而在市场竞争中立足于不败之地。

参考文献 (References)

- [1] 戴英,张跃,方圆,等.高品质四针状氧化锌晶须的结构及生长机理[J].北京科技大学学报,2002,24(2):200-202.
Dai Ying, Zhang Yue, Fang Yuan, et al. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2002, 24(2): 200-202.
- [2] Kitano M, Hamab E T, Ma Eea S, et al. Growth of large tetrapod-like ZnO crystals II. Morphological considerations on growth mechanism [J]. *J Crystal Growth*, 1991, 108(1-2): 277-278.
- [3] Zhou Z W. Studies on the strength and wear resistance of tetrapod-shaped ZnO whisker-reinforced rubber composites [J]. *Applied Polymer Science*, 2001, 80(9): 1520-1525.
- [4] 杜娜,吴英绵,于海军,等.四针状氧化锌晶须的制备及应用[J].河北师范大学学报:自然科学版,2010,34(2):205-209.
Du Na, Wu Yingmian, Yu Haijun, et al. *Journal of Hebei Normal University: Natural Science Edition*, 2010, 34(2): 205-209.
- [5] Matsushita Electric Industrial Co, Ltd. Zinc oxide whiskers having a tetrapod crystalline form and method for making the same: Europe, 0325797A1[P]. 1989-08-02.
- [6] Matsushita Electric Industrial Co, Ltd. Method of producing zinc oxide whiskers: Europe, 0378995A1[P]. 1990-07-25.
- [7] Matsushita Electric Industrial Co, Ltd. Device for producing zinc oxide whisker: Japan, 4-144995A[P]. 1992-05-19.
- [8] Matsushita Electric Industrial Co, Ltd. Continuous production apparatus for zinc oxide whisker: Japan, 4-170399A[P]. 1992-06-18.
- [9] 云南省冶金研究设计院,云南冶金集团总公司技术中心.四针状氧化锌晶须生产工艺及设备:中国,02113881.8[P]. 2002-12-11.
Yunnan Metallurgical Research and Design Institute. Process and apparatus of producing four-needle zinc oxide whisker: China, 02113881.8[P]. 2002-12-11.
- [10] 中南大学.一种纳米四针状氧化锌晶须的制备方法:中国,200510031208.0[P]. 2006-08-09.
Central South University. Method for preparing nano four-needle-shape zinc oxide crystal whisker: China, 200510031208.0[P]. 2006-08-09.
- [11] 清华大学.氧化锌晶须的制备方法及其装置:中国,94107349.1[P]. 1995-03-08.
Tsinghua University. Zinc oxide crystal whisker preparing method and device: China, 94107349.1[P]. 1995-03-08.
- [12] 北京矿冶研究院.常压锌蒸汽氧化法制备四针状氧化锌晶须的技术:中国,200610097410.8[P]. 2007-06-27.
Beijing General Research Institute of Mining & Metallurgical. A technique for preparation of tetrapod-like zinc oxide whisker by using normal pressure zinc steam oxidation method: China, 200610097410.8 [P]. 2007-06-27.
- [13] 西南交通大学.碳还原剂控制氧化锌晶须生长工艺方法:中国,94111823.1[P]. 1995-04-26.
Southwest Jiaotong University. Controlling zinc oxide crystal whisker growth by carbon reducer: China, 94111823.1[P]. 1995-04-26.
- [14] 成都交大晶宇科技有限公司.一种氧化锌晶须制备方法:中国,97107607.3[P]. 1999-02-03.
Chengdu Crystream Co, Ltd. Method for preparing crystal whisker of zinc oxide: China, 97107607.3[P]. 1999-02-03.
- [15] 中国科学院金属研究所.四脚状氧化锌晶须的制备方法:中国,99112867.2[P]. 2000-11-01.
Institute of Metal Research, China Academy of Science. A process for preparing four-leg crystal whisker of zinc oxide: China, 99112867.2[P]. 2000-11-01.
- [16] 沈阳化工学院.四脚状氧化锌晶须连续生产工艺及旋转炉:中国,200410050238.1[P]. 2005-03-23.
Shenyang Chemical Engineering College. Continuous producing four-feet shape zinc oxide whisker and rotating furnace: China, 200410050238.1[P]. 2005-03-23.
- [17] 北京矿冶研究总院.电弧雾化辅助制备四针状氧化锌晶须方法:中国,200710150201.X[P]. 2008-08-06.
Beijing General Research Institute of Mining & Metallurgy. Preparing tetrapod-like zinc oxide whisker with assistant from voltaic arc atomization: China, 200710150201.X[P]. 2008-08-06.
- [18] 北京矿冶研究总院.一种氧化锌晶须形貌的调控方法:中国,201010531104.7[P]. 2011-02-09.
Beijing General Research Institute of Mining & Metallurgy. Regulation of feature of zinc oxide crystal whisker: China, 201010531104.7 [P]. 2011-02-09.
- [19] 北京矿冶研究总院.液态金属锌制备四针状及多针状氧化锌晶须的方法:中国,200910130827.3[P]. 2009-10-07.
Beijing General Research Institute of Mining & Metallurgy. Preparation of tetrapod-like and multineedle-like zinc oxide whisker: China, 200910130827.3[P]. 2009-10-07.
- [20] Matsushita Electric Industrial Co, Ltd. Ultraviolet absorbing resin composition: Japan, 5-70626A[P]. 1993-03-23.
- [21] 沈阳化工学院,辽宁润中供水有限责任公司.用于土木工程变形缝的食品卫生级增强型弹性止水材料:中国,200710011640.2[P]. 2008-01-16.
Shenyang Chemical Engineering College, Liaoning Runzhong Water Supply Co, Ltd. Enlarge type elastic water-stop material of food hygiene level for water-stop and water-proof construction: China, 200710011640.2[P]. 2008-01-16.
- [22] 中国航空工业第一集团公司北京航空材料研究院.一种刚性三维晶须层间改性连续纤维复合材料的制备方法:中国,200810183554.4 [P]. 2009-05-06.
Beijing Institute of Aeronautical Material, AVIC1. Modified continuous fiber composite material production involves utilizing heterogeneous rigid microstructure crystal whisker as interlaminar reinforcement: China, 200810183554.4[P]. 2009-05-06.

- [23] 成都交大晶宇科技有限公司. 一种陶瓷材料组合物: 中国, 98111917.4[P]. 1999-10-06.
Chengdu Crystream Co, Ltd. A ceramic material composite: China, 98111917.4[P]. 1999-10-06.
- [24] 住友电气工业株式会社. 光纤定位部件: 中国, 01111605.6[P]. 2001-09-26.
Sumitomo Electric Ind Co. Optical fiber positioning member: China, 01111605.6[P]. 2001-09-26.
- [25] 成都仁泰实业有限责任公司. 轨下胶垫橡胶复合材料组合物: 中国, 02113432.4[P]. 2002-09-11.
Chengdu Rentai Ind Co, Ltd. Rubber composition as rubber pad under rail: China, 02113432.4[P]. 2002-09-11.
- [26] 杜邦·三井氟化学株式会社, 松下电器产业株式会社. 氟树脂组合物: 中国, 200380107713.8[P]. 2006-02-08.
Du Pont Mitsui Fluorochemicals Co, Ltd, Matsushita Electric Ind Co Ltd. Fluoresin composition: China, 200380107713.8[P]. 2006-02-08.
- [27] 株式会社阪上制作所, 三井·杜邦氟化物株式会社. 滑动部件及密封装置: 中国, 200810185841.9[P]. 2010-06-23.
Sakagami Seisakusho KK, Mitsui Du Pont Fluorochemicals Co, Ltd. Sliding component used for seal device: China, 200810185841.9 [P]. 2010-06-23.
- [28] 青岛华瑞丰机械有限公司. 四针状氧化锌晶须制备风力发电机偏航摩擦片的方法: 中国, 201110022169.3[P]. 2011-06-22.
Qingdao Huaruifeng Machinery Co, Ltd. Method for preparing yaw friction plate of wind driven generator from tetra-needle like zinc oxide whiskers: China, 201110022169.3[P]. 2011-06-22.
- [29] 广州秀珀化工有限公司. 新型无溶剂防静电环氧地坪涂料及生产方法: 中国, 03126628.2 [P]. 2003-12-10.
Guangzhou Xiubo Chem Co, Ltd. Solventless antistatic epoxy ground floor paint and its production method: China, 03126628.2 [P]. 2003-12-10.
- [30] 广东新会美达锦纶股份有限公司. 一种具有高韧性及抗静电性的无卤阻燃聚酰胺 6 组合物: 中国, 200810218776.5[P]. 2009-05-06.
Guangdong Xinhui Media Nylon Co, Ltd. Halogen-free flame retardant polyamide 6 composition: China, 200810218776.5[P]. 2009-05-06.
- [31] 西南交通大学, 成都交大晶宇科技有限公司. 抗菌表面装饰材料及其制备方法: 中国, 200510021351.1[P]. 2006-02-08.
Southwest Jiaotong University, Chengdu Crystream Co, Ltd. Antibacterial surface decorative material and its preparation method: China, 200510021351.1[P]. 2006-02-08.
- [32] 海帝木业(天津)有限公司. 能够清除有害气体并能抗菌的生态木地板及其制备方法: 中国, 200610058668.7[P]. 2007-01-17.
Haidi Timber Ind Tianjin Co, Ltd. Ecological wooden floor with harmful-gas eliminating and antibacterial functions and its production: China, 200610058668.7[P]. 2007-01-17.
- [33] 海信集团有限公司, 青岛海信空调有限公司. 具有氧化锌晶须活性剂涂层的翅片及其加工方法: 中国, 200510043921.7[P]. 2005-12-21.
Hisense Group Co, Ltd, Qindao Hisense Air-conditioning Systems Co, Ltd. Fin with zinc oxide whisker active agent coating and processing method thereo: China, 200510043921.7[P]. 2005-12-21.
- [34] 西南交通大学, 成都交大晶宇科技有限公司. 氧化锌晶格载银无机抗菌剂及其制备方法: 中国, 200510115039.9[P]. 2006-05-17.
Southwest Jiaotong University, Chengdu Crystream Co, Ltd. Inorganic antiseptic of zinc oxide lattice carried silver and its preparation: China, 200510115039.9[P]. 2006-05-17.
- [35] 中华制漆(深圳)有限公司. 具有抗菌和空气净化功能的涂料组合物: 中国, 200810045051.0[P]. 2008-08-20.
Chinese Paint Shenzhen Co, Ltd. Paint combination with antibacterium and air purification function: China, 200810045051.0[P]. 2008-08-20.
- [36] 中国科学院广州化学研究所. 木塑复合材料用甘蔗渣的超声化学前处理方法: 中国, 200410051466.0[P]. 2005-03-02.
Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences. Supersonic chemical pretreating method for biogases for wood-plastic composite material: China, 200410051466.0[P]. 2005-03-02.
- [37] 南京大学. 四针状氧化锌晶须光催化降解室内有机污染物的应用: 中国, 200510095087.6[P]. 2006-05-17.
Nanjing University. Application of four-needle zinc oxide whisker in photocatalysis for degrading indoor organic pollutant: China, 200510095087.6[P]. 2006-05-17.
- [38] 中南大学. 一种无机涂层抗菌纤维及其制备方法: 中国, 200810031489.3[P]. 2008-11-12.
Central South University. Inorganic coating anti-bacterial fiber and preparation thereof: China, 200810031489.3[P]. 2008-11-12.
- [39] Matsushita Electric Industrial Co.Ltd. Material for speaker box: Japan, 2-162998A[P]. 1990-06-22.
- [40] Matsushita Electric Industrial Co.Ltd. Vibration control material: Japan, 2-204374A[P]. 1990-08-14.
- [41] 沈阳化工学院. 高耐磨、防静电抗菌涂料: 中国, 200810228379.6[P]. 2009-04-01.
Shenyang Chemical Engineering College. High abrasion-proof and anti-static antibacterial coating: China, 200810228379.6[P]. 2009-04-01.
- [42] Matsushita Electric Industrial Co, Ltd. Surface treatment of zinc oxide whisker: Japan, 2-221200A[P]. 1990-09-04.
- [43] Matsushita Electric Industrial Co, Ltd. Modification of zinc oxide whisker: Japan, 3-160000A[P]. 1991-07-09.
- [44] 北京交通大学. 一种镓离子掺杂四角状氧化锌晶须的制备方法: 中国, 200810222754.6[P]. 2009-01-28.
Beijing Jiaotong University. Preparation of gallium ion doping zinc oxide crystal whisker with four feet: China, 200810222754.6[P]. 2009-01-28.
- [45] 中南大学. 一种无机涂层抗菌纤维及其制备方法: 中国, 200810031489.3[P]. 2008-11-12.
Central South University. High abrasion-proof and anti static antibacterial coating: China, 200810031489.3[P]. 2008-11-12.
- [46] 中南大学. 一种改性 T-ZnOw 抗菌材料及其制备方法: 中国, 201010300826.1[P]. 2010-07-14.
Central South University. Modified T-ZnOw antibiotic material and preparation method thereof: China, 201010300826.1[P]. 2010-07-14.
- [47] 北京航空航天大学. 一种四角状氧化锌/镍铁氧体材料及其制备方法: 中国, 201010234974.8[P]. 2010-12-29.
Beihang University. Quadrilateral zinc oxide/ nickel ferrite material and preparation method thereof: China, 201010234974.8[P]. 2010-12-29.
- [48] 国防科学技术大学. 功能包覆层四针状氧化锌晶须及其制备方法: 中国, 200710303423.0[P]. 2008-10-01.
National University of Defense Technology. Tetrapod zinc oxide whisker coated with functional layer and preparation thereof: China, 200710303423.0[P]. 2008-10-01.
- [49] 西南交通大学, 成都交大晶宇科技有限公司. 磁性纳米改性氧化锌晶须的制备方法: 中国, 200510020865.5[P]. 2005-12-28.
Southwest Jiaotong University, Chengdu Crystream Co.Ltd. Magnetic modified nanometer zinc oxide whiskers and production thereof: China, 200510020865.5[P]. 2005-12-28.
- [50] 北京矿冶研究总院. 一种氧化锌晶须负载铜银的制备方法: 中国, 201010531113.6[P]. 2011-02-16.
Beijing General Research Institute of Mining & Metallurgy. Method for preparing zinc oxide crystal whisker-supported copper and silver: China, 201010531113.6[P]. 2011-02-16.
- [51] 华南理工大学. 一种改性四脚针状氧化锌晶须及其制备方法: 中国, 200710032514.5[P]. 2008-09-10.
South China University of Technology. A modified four-legged needle-shaped zinc oxide crystal whisker and preparation thereof: China, 200710032514.5[P]. 2008-09-10.

(责任编辑 岳臣)