

氧化石墨烯专利研发态势分析

陈松丛¹ 陈 春¹ 马建霞^{1*} 刘建华² 夏春谷²

(1.中国科学院兰州文献情报中心,兰州 730000;2.中国科学院兰州化学物理研究所,兰州 730000)

摘 要 采用文献计量分析和文本挖掘法对氧化石墨烯领域专利进行全面扫描,分别从国家、机构和技术领域等角度进行分析,进而得出氧化石墨烯领域的竞争态势分析报告,以为氧化石墨烯领域研究人员提供一定的参考和指导。分析结果表明:氧化石墨烯的应用领域非常广泛,在化学原料、电力机械和多功能材料等领域有非常多的应用。该领域目前正处于专利研发的发展阶段,具有广泛的应用前景。

关键词 氧化石墨烯,专利,态势分析

International development trend analysis for patented technology of graphene oxide

Chen Songcong¹ Chen Chun¹ Ma Jianxia¹ Liu Jianhua² Xia Chungu²

(1.Lanzhou Library, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000;
2.Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract Using bibliometric analysis and text mining method full scanned the patent of graphene oxide, the competition analysis of reports in graphene oxide field was drew from the point of country, institution and technology fields respectively. The aim was providing certain reference and guidance for researchers in the field of graphene oxide. The results showed that the graphene oxide was widely applied in chemical raw materials, electric power machinery and multi-functional materials. The field was currently in the development stage of patent research, and had a very strong application prospect.

Key words graphene oxide, patent, trend analysis

石墨烯是由碳原子构成的只有一层原子厚度的二维晶体,独特的结构赋予其许多无以伦比的独特性能,因此在电子、能源、材料和信息等领域有广阔的应用前景^[1-3]。但是石墨烯由于具有强大的范德华力,导致其具有疏水性和易团聚的特点,限制了其应用,因此功能化石墨烯因然而生,其中最常见的是氧化石墨烯(GO)^[4-7]。GO作为石墨烯的氧化物,与石墨烯的结构大体相同,具有典型的准二维结构,只是在—层碳原子构成的二维空间无限延伸的基面上连接有大量含氧基团,平面上含有—OH和C—O—C,而在其片层边缘含有C=O和COOH^[8-10]。与石墨烯相比,GO具有更加优异的性能,其不仅具有良好的润湿性能和表面活性,而且能被小分子或

者聚合物插层后剥离,因此在改善材料的热学、电学和力学等综合性能方面发挥着非常重要的作用^[11-13]。为了进一步拓展GO作为载体的应用范围,研究人员对GO进行改性,合成功能化的GO。功能化的方法主要是通过共价键功能化、非共价键功能化和元素掺杂功能化^[9,12]。共价键功能化是利用GO结构中的大量羟基、羧基和环氧键等活性基团和其他分子之间的化学反应合成具有某种功能的GO,主要分为碳骨架功能化、羟基功能化、羧基功能化和环氧基功能化。非共价键功能化是指GO与分子之间的非共价键相互作用,主要分为 π - π 键相互作用、氢键作用、离子键作用以及静电作用几种方式。元素掺杂功能化分为N、B、P等不同元素的掺

基金项目:国家自然科学基金(21673260、21373248和71373260);甘肃省科技厅项目(17ZC1LA017);中国科学院兰州文献情报中心创新能力建设项目(Y7AJ012005)

作者简介:陈松丛(1984-),女,硕士研究生,中级馆员,主要从事化学学科情报服务研究。

联系人:马建霞(1972-),女,博士,研究馆员,硕士研究生导师,主要研究方向为知识发现与情报分析技术。

杂功能化^[13]。

1 数据获取与方法

采用文献计量和文本挖掘法对 GO 的专利研究热点和趋势进行分析和揭示, 以为行业研究人员提供参考^[14]。本研究数据来源于主要参考智慧芽专利分析数据库, 采用专利名称或摘要中含有 GO 的检索式 [TA = (氧化石墨烯 or “graphene oxide”)], 在 103 个国家/组织中 共得到检索结果 11824 件, 检索时间为 2017 年 8 月。由于专利申请到专利公开有一定的延迟, 所以 2016 年之后的数据并未更新完整, 仅供参考。

2 结果与讨论

2.1 专利研发趋势

图 1 列出了 GO 领域每年专利申请及授权的数量。由图可知, 2007—2017 年之间, 专利申请数量呈现急剧增长趋势 (由于专利的滞后性, 2016 和 2017 年的数据更新尚未完整, 因此数据量仅为当年部分数据), 2010 年为其专利研发的萌芽期, 2010 年以后为成长期, 目前仍未到该技术的成熟期, 未来该领域将会有更多的研究和更好的发展前景^[15-17]。

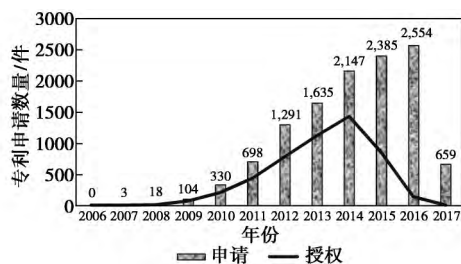


图 1 GO 专利申请和授权年度变化趋势

2.2 主要研发国家

图 2 为 GO 专利申请全球排名前 10 位的国家的分布情况图。由图可知, GO 领域全球专利申请量最多的国家是中国, 中国共申请了相关专利 8976 件, 占全球专利申请总量的 3/4, 其次是韩国, 美国位于第三位。结合 2007—2017 年专利的申请数量, 中国呈现急剧增长的趋势, 而其他国家在该领域的

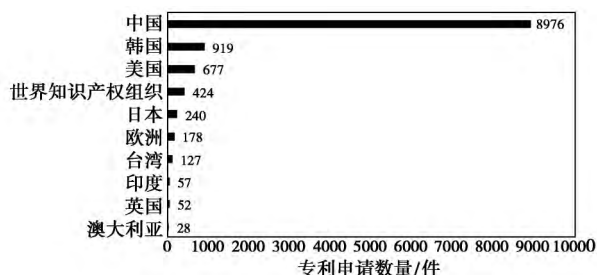


图 2 GO 领域在全球的专利分布情况图(2007—2017 年)

专利申请相对较少。

2.3 主要研发机构

图 3 列出了我国 GO 领域专利申请的主要机构, 数据为选择去除同族专利后的数据。由图可知, 专利申请数量最多的机构是浙江大学, 共申请专利 145 件; 排名第二的是江苏大学, 共申请专利 138 件; 海洋王照明科技股份有限公司申请专利的数量为 134 件, 位居第三位。前 10 位专利申请最多的机构中有 9 位为高校, 只有一位是海洋王照明科技有限公司, 这主要是由于 GO 目前的研究主要在科学研究阶段, 产业化研究处于起步阶段。

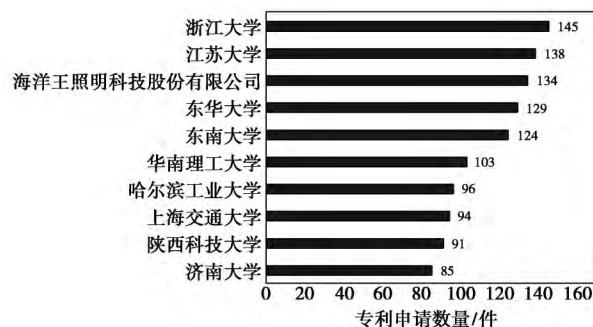


图 3 我国主要机构专利申请图

2.4 国民经济分类

表 1 列出了按照 Incopat 数据库中专利和国民经济分类的对应关系得出的 GO 领域申请专利的国民经济主要分类情况。由表可知, GO 最多应用在化学原料和化学制品制造业、电气机械和器材制造业, 排在第三位的是仪器仪表制造业, 此外在医药制造业、计算机通讯和金属制造及纺织行业和专用设备制造业等领域都有布局^[18-23]。

表 1 国民经济分类

国民经济分类	专利数量/件
C26(化学原料和化学制品制造业)	5572
C38(电气机械和器材制造业)	1830
C40(仪器仪表制造业)	539
C39(计算机、通信和其他电子设备制造业)	343
C27(医药制造业)	343
C31/32(基本金属的制造)	267
C30(非金属矿物制品业)	225
C28(化学纤维制造业)	153
C17(纺织业)	146
C35(专用设备制造业)	131

2.5 具体研究方向和技术领域分布

表 2 列出了 GO 专利涉及的具体研究方向和技

术领域分布情况。由表可知,GO 复合领域的主要研究热点在石墨烯复合材料、还原氧化石墨烯、电化和分散液等领域^[24-26]。其中,石墨烯复合材料主要涉及电极材料、催化材料、纳米纤维、制备工艺等方

表 2 具体研究方向和技术领域分布图

技术领域	总申请量/件	技术分解	申请量/件	技术分解	申请量/件
石墨烯复合	2257	复合膜	617	负极材料	116
		电极材料	251	复合气凝胶	75
		光催化	168	聚乙烯醇脂类	71
		纳米纤维	160	正极材料	70
		前驱体	136	纳米银材料	64
		悬浮液	122	纺织纤维石墨烯	34
分散液	1503	石墨烯复合材料	464	冷冻干燥	144
		还原氧化石墨烯	440	有机溶剂	129
		工艺简单	288	石墨烯纤维	110
		悬浮液	228	前驱体	102
		去离子水	164	复合膜	87
		电极材料	146	光催化	82
去离子水	734	水热反应	179	悬浮液	62
		还原氧化石墨烯	161	纳米片	54
		反应釜	133	石墨烯纳米颗粒	51
		成本低	129	光催化	47
		冷冻干燥	89	石墨烯纤维	36
		浓硫酸	67	纳米银材料	25
		电极材料	66	复合薄膜	17
		超级电容器	413	多孔石墨烯	83
石墨烯聚合物	80	悬浮液		31	
工艺简单	63	氧化锰		30	
纳米片	48	金属氧化物		20	
前驱体	45	石墨烯		19	
石墨烯纤维	37	离子液体		17	
氮掺杂石墨烯	244	混合液	53	氧化还原	19
		纳米复合材料	52	掺氮石墨烯	18
		三维石墨烯	40	抽真空	6
		石墨烯负载	37	功能化石墨烯	5
		前驱体	34	石墨烯包裹	4
		共掺杂	24	碳纳米纤维	2
		光催化	233	污染物	66
复合可见光催化剂	61			电子传输	12
水热反应	49			能耗低	6
氧化钛纳米	33			金属盐溶液	4
悬浮液	23			杂化材料	2

面。分散液领域的研究热点主要是石墨烯复合材料、悬浮液和还原氧化石墨烯以及相关工艺等。去离子水领域主要研究的是冷冻干燥、水热反应、还原氧化石墨烯以及低成本的相关研究。涉及到制备方法方面的研究主要有石墨烯负载、电极材料、纳米复合材料、低成本和相关操作工艺等领域^[27-28]。

2.6 重点专利分布情况

前 10 位引用次数最高的专利见表 3。由表可知,引用次数最高的专利是 US20110227000A1,该专利自 2011 年公开以来至今的引用次数高达 106 次。引用次数排名位居第二位和第三位的专利分别是 US20090146111A1 和 US20110121240A1,引用次数分别为 91 和 82 次。这 3 个专利均是电极涂层相关的专利。另外,引用次数前 10 名的其他专利也均与电极材料有关联,表明 GO 应用最广的领域是电极材料。

表 3 前 10 位引用次数最高的专利

专利号	标题	公开年	被引用数/次
US20110227000A1	利用氧化石墨烯电泳沉积和还原氧化石墨烯的方法制备石墨烯电极	2011	106
US20090146111A1	一种含有还原氧化石墨烯薄层的透明电极	2009	91
US20110121240A1	一种活性涂层电极材料	2011	82
US20110052813A1	一种功能化的氧化石墨烯材料	2011	72
US20120205606A1	利用氧化石墨烯电阻转化制备存储记忆装置的方法	2012	64
CN101857221A	高效率制备石墨烯复合物或氧化石墨烯复合物的方法	2010	62
CN101752561A	石墨烯改性磷酸铁锂正极活性材料及其制备方法以及锂离子二次电池	2010	60
WO2009085015A1	一种功能化氧化石墨烯	2009	55
US20100144904A1	石墨烯和氧化石墨烯气凝胶	2010	51
US20090235721A1	一种还原氧化石墨烯薄膜	2009	48

专利家族的数量可以从某种程度上反应出专利的市场和应用价值,专利家族数量越多,证明该专利有更大的竞争力值得在不同区域进行专利保护,也有助于其他人员判断自身专利的布局。表 4 列出了前 10 位专利家族数量最多的专利。由表可知,专利家族数量最多的是碱金属离子电池硬碳复合材料

(US20150270547A1), 该件专利于 2015 年公开, 专利家族的数量高达 116 件。专利家族数量位于第二位的是石墨烯氧化物和石墨氧化催化剂和系统 (US20130149211A1), 专利家族的数量为 52 件。

表 4 前 10 位专利家族数量最多的专利

标题	专利家族规模
用于碱金属电池的硬碳复合材料	118
氧化石墨烯和石墨氧化物催化体系	52
由碳纳米管制备石墨烯纳米材料及其衍生物的方法和装置	46
石墨烯和其衍生物的合成及其在摩擦学领域作为润滑剂的应用	40
石墨烯组合物和由此衍生的钻井液	23
利用氧化石墨烯复合材料增强电极(阳极和阴极)性能的方法	19
复合半导体器件的制造方法	18
锂离子电极正极活性材料制备方法	18
单层或多层石墨烯电器装置的制备方法	18
锂电池制备方法	16

3 结语

GO 近几年专利申请的数量呈现急剧上升的趋势, 审中专利占总申请专利的 40%, 说明 GO 领域目前正处于高速发展时期, 它在化学原料和化学制品、电气机械、医药, 计算机通讯和金属制造及纺织行业等领域有着非常广泛的应用。我国目前是 GO 专利申请最多的国家, 其次是韩国和美国。GO 领域发文的主要机构是浙江大学。GO 的专利布局主要分布在以下 5 个方面: 阻燃、包覆、印刷、胶料以及增强材料等方面; 吸附, 磁性, 水性等方面; 电池、锂电电子、导电、导热等方面的应用; 在催化, 尤其是光催化方面的应用; 在涂料、防腐材料、防火材料等方面的应用。GO 领域所涉及的专利申请关键词主要有分散液, 去离子水, 氧化石墨烯的还原、复合以及电容器, 生物传感器, 催化等。在 GO 复合领域的研究热点主要集中在前驱体、纳米纤维、光催化、电机材料和复合薄膜等方面。分散液领域主要研究的是石墨烯复合材料、悬浮液和还原氧化石墨烯以及相关工艺等。去离子水领域主要研究的是冷冻干燥、水热反应、还原氧化石墨烯以及低成本的相关研究。涉及到制备方法方面的研究主要是石墨烯负载、电极材料、纳米复合材料、低成本和相关操作工艺等领域。总之, GO 的应用非常广泛, 未来将成为化工材料领域研究热点。

参考文献

- [1] Orecchioni M, Menard-Moyon C, Delogu L G, et al. Graphene and the immune system: challenges and potentiality[J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2016, 105: 163.
- [2] Pollard A J. Metrology for graphene and 2D materials[J]. *Measurement Science and Technology*, 2016, 27(9): 14001.
- [3] Zhu J J, Sun H B, Wu Y Z, et al. Graphene: synthesis, characterization and application in transparent conductive films[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2016, 32(10): 2399.
- [4] Liu Q, Xu G R. Graphene oxide (GO) as functional material in tailoring polyamide thin film composite (PA-TFC) reverse osmosis (RO) membranes[J]. *Desalination*, 2016, 394: 162.
- [5] Makharza S, Cirillo G, Bachmatiuk A, et al. Graphene oxide-based drug delivery vehicles: functionalization, characterization, and cytotoxicity evaluation[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2013, 15(12): 2099.
- [6] Su Y Y, Lv Y. Graphene and graphene oxides: recent advances in chemiluminescence and electrochemiluminescence[J]. *RSC Adv*, 2014, 4(55): 29324.
- [7] Zheng Q B, Li Z G, Yang J H, et al. Graphene oxide-based transparent conductive films[J]. *Prog Mater Sci*, 2014, 64: 200.
- [8] Jeong J H, Kim M S, Kim Y H, et al. High-rate $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{N}$ -doped reduced graphene oxide composite using cyanamide both as nanospacer and a nitrogen doping source[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 336: 376.
- [9] Ji X L, Xu B, Yao M M, et al. Graphene oxide quantum dots disrupt autophagic flux by inhibiting lysosome activity in GC-2 and TM4 cell lines[J]. *Toxicology*, 2016, 374: 10.
- [10] Kim Y H, Lee K, Jung H, et al. Direct immune-detection of cortisol by chemiresistor graphene oxide sensor[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2017, 98: 473.
- [11] 陈浩, 彭同江, 刘波, 等. 氧化石墨烯在气体传感器中的应用研究进展[J]. *材料导报*, 2016(17): 57.
- [12] Huang G, Chen Z, Li M, et al. Surface functional modification of graphene and graphene oxide[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2016, 74(10): 789.
- [13] 吕生华, 朱琳琳, 李莹, 等. 氧化石墨烯复合材料的研究现状及进展[J]. *材料工程*, 2016, 44(12): 107.
- [14] 陈松丛, 马建霞. 基于期刊文献的镍基超合金领域发展态势分析[J]. *材料导报*, 2014, 28(7): 116.
- [15] 洪晓东, 陆玉刚, 梁兵. 氧化石墨烯的改性及其聚合物复合材料的研究进展[J]. *化工新材料*, 2017, 45(3): 1.
- [16] 俞文英, 余陈欢, 方杰, 等. 氧化石墨烯纳米载体的生物相容性研究进展[J]. *中国现代应用药学*, 2017, 34(5): 777.
- [17] 郑玉婴, 曹宁宁. 氧化石墨烯纳米带杂化粒子和石墨烯纳米带的研究进展[J]. *材料工程*, 2017, 45(6): 118.
- [18] Kumar R, Kumar R M, Bera P, et al. Temperature-time dependent transmittance, sheet resistance and bonding energy of reduced graphene oxide on soda lime glass[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 425: 558.

(下转第 15 页)

termination of aluminum in dialysis concentrates with 3,5-diterbutylsalicylfluorone and ionic liquid 1-butyl-3-trimethylsilyl-imidazolium hexafluorophosphate[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2007, 43(5): 1609-1614.

- [10] 单海霞,李在均.新型离子液体富集-石墨炉原子吸收法测定透析液中超痕量铅[J].*光谱学与光谱分析*, 2008, 28(1): 214-217.
- [11] Cheng D H, Chen X W, Shu Y, et al. Selective extraction/isolation of hemoglobin with ionic liquid 1-butyl-3-trimethylsilyl-imidazolium hexafluorophosphate (BtmsimPF₆) [J]. *Talanta*, 2008, 75(5): 1270-1278.
- [12] 张娇霞,郑亚萍,兰岚,等.具有表明活性的功能化离子液体 N-(三甲氧硅丙基)-N-甲基-2-2 吡咯烷酮盐酸盐的合成与表征[J].*有机化学*, 2011, 31(7): 1076-1080.
- [13] 易芳文.新型含硅离子液体的合成及其在有机合成中的应用[D].湘潭:湖南科技大学, 2012.

- [14] 李静静,赵地顺,胡晶晶,等.氯化 1-(三甲基硅甲基)-3-癸基咪唑的合成及性能[J].*精细化工*, 2015, 32(12): 1360-1363.
- [15] 谭景林.阳离子有机硅表面活性剂的制备及其聚集行为研究[D].济南:山东大学, 2014.
- [16] 曹洋,杜志平,王国永.三硅氧烷咪唑离子液体表面活性剂的合成与表面活性[J].*日用化学工业*, 2011, 41(6): 391-394.
- [17] Santosh C, Aarti T, Tharamani C N, et al. Ether and siloxane functionalized ionic liquids and their mixtures as electrolyte for lithium-ion batteries[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2016 (18): 16116-16126.
- [18] Takatsugu E, Shinya N, Yuki M, et al. Fast solute diffusivity in ionic liquids with silyl or siloxane groups studied by the transient grating method[J]. *Chemical Physics*, 2016 (472): 128-134.

收稿日期: 2016-12-19

修稿日期: 2018-01-18

(上接第 8 页)

- [19] Li Y H, Zhang H Y, Wu B W, et al. Improving the oxidation resistance and stability of Ag nanoparticles by coating with multilayered reduced graphene oxide[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 425: 194.
- [20] Li Z Q, Qi M Y, Tu C Y, et al. Highly efficient removal of chlorotetracycline from aqueous solution using graphene oxide/TiO₂ composite: properties and mechanism [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 425: 765.
- [21] Ma W, Zhang F, Li L P, et al. Facile synthesis of mesocrystalline SnO₂ nanorods on reduced graphene oxide sheets: an appealing multifunctional affinity probe for sequential enrichment of endogenous peptides and phosphopeptides [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(51): 35099.
- [22] Oliveira R D, Santos C S, Ferreira R T, et al. Interfacial characterization and supercapacitive properties of polyaniline-gum arabic nanocomposite/graphene oxide LbL modified electrodes[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 425: 16.
- [23] Wang F P, Li G F, Zhou Q Q, et al. One-step hydrothermal synthesis of sandwich-type NiCo₂S₄@reduced graphene oxide

composite as active electrode material for supercapacitors[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 425: 180.

- [24] Zhang Y, Hao H L, Wang L L. Effect of morphology and defect density on electron transfer of electrochemically reduced graphene oxide[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 390: 385.
- [25] Cruz-Silva R, Endo M, Terrones M. Graphene oxide films, fibers, and membranes [J]. *Nanotechnology Reviews*, 2016, 5 (4): 377.
- [26] Hao R, Zhang C Y, Lu Y, et al. Preparation and surface-enhanced raman scattering effect of graphene oxide/(Au/Ag) hybrid materials [J]. *Progress in Chemistry*, 2016, 28 (8): 1186.
- [27] 黄国家,陈志刚,李茂东,等.石墨烯和氧化石墨烯的表面功能化改性[J].*化学学报*, 2016, 74(10): 789.
- [28] Khan Z U, Kausar A, Ullah H, et al. A review of graphene oxide, graphene buckypaper, and polymer/graphene composites: properties and fabrication techniques [J]. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 2016, 32(4): 336.

收稿日期: 2017-11-14

修稿日期: 2017-12-13

(上接第 11 页)

- [22] 苍风波,蔡怀福.负离子添加剂在涂料中的应用[J].*中国涂料*, 2003, 34(2): 60-61.
- [23] 陈春云,姚尧,吴永伟,等.环境功能负离子涂料的制备及抗菌性能研究[J].*中山大学学报(自然科学版)*, 2007, 46(1): 171-172.
- [24] 褚昌亚.尼龙 6 负离子纤维的制备与性能研究[D].广州:华南理工大学, 2011.
- [25] 姜迎娟,葛艳蕊,张瑜.负离子功能 PET 纤维的研制[J].*聚酯工业*, 2011, 24(4): 17-19.
- [26] 李青山,胡玉洁,任长权,等.负离子丙纶的制备及应用[J].*合成纤维工业*, 2004, 27(5): 43-44.
- [27] 王连军,刘方.聚酯负离子纤维的制备及其性能研究[J].*聚酯工业*, 2007, 19(6): 14-17.
- [28] 杜冰,魏取福,郑来久.基于静电纺丝制备电气石/海藻酸钠/聚乙烯醇复合纤维[J].*化工新型材料*, 2015, 43(5): 40-42.
- [29] Hu Y M, Yang X. The surface organic modification of tourmaline powder by Span60 and its composite[J]. *Applied Surface*

Science, 2012, 258(19): 7540-7545.

- [30] 任飞,张多.电气石/HDPE 复合材料的功能性研究[C].重庆:中国仪器仪表学会会议功能材料分会, 2011.
- [31] 郭彬,李青山,吕珍珍,等.梅花电气石改性 PBT 回收料研究[J].*现代塑料加工应用*, 2011, 23(3): 17-19.
- [32] 钟湖.电气石/聚丙烯酸酯复合乳液的合成及其性能研究[D].延吉:延边大学, 2013.
- [33] Yeh J T, Wei W, Hsiung H, et al. An investigation of negative air ions releasing properties of tourmaline contained polypropylene resins [J]. *Journal of Polymer Engineering*, 2006, 26 (1): 117-132.
- [34] Yeh J T, Hsiung H H, Wei W, et al. Negative air ion releasing properties of tourmaline/bamboo charcoal compounds containing ethylene propylene diene terpolymer/polypropylene composites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 113(2): 1097-1110.

收稿日期: 2017-01-04

修稿日期: 2018-01-28