

石墨烯材料专利计量分析及启示

文 / 董璐 陈枢舒 郑菲
中国科学院文献情报中心

石墨烯^[1](Graphene)是一种由碳原子以 sp^2 轨道互相键结成六方蜂巢晶格的平面结构,其厚度只有1个碳原子厚,C-C键长约为0.142nm,C-C之间夹角为 120° 。石墨烯出现在实验室中是在2004年,英国曼彻斯特大学的科学家安德烈·海姆和康斯坦丁·诺沃肖洛夫成功地在试验中通过微机械剥离的方法从石墨中得到了石墨烯,2人也因此于2010年共同获得了诺贝尔物理学奖^[2]。自2004年被发现以来,因其特殊的纳米结构以及优良的力学、光学、热学、电学和化学性能,石墨烯应用范围非常广泛,在超轻材料、触摸屏、晶体管、电极、传感器、生物医学和海水淡化等众多领域均展现出巨大的应用潜能,其理论科学研究和产业化发展持续升温。

本文拟从专利计量分析的角度,揭示石墨烯领域的专利活动现状和区域布局情况,并对石墨烯材料所涉及的技术领域、核心技术进行初探,对国内外重点研发机构进行分析比较,为科技决策和课题研究提供参考。本文分析所用专利数据来源于美国汤森路透科技公司TI平台(Thomson

Innovation)的增值专利信息数据库(DWPI和DCPI),共计检索到石墨烯相关专利(族)16517件(检索式:ABD=graphene or graphenes,数据检索日期为2015年9月20日)。

一、石墨烯专利时间及区域分布

在本质上,石墨烯是分离出来的单原子层平面石墨。早在20世纪初科学家就利用X射线对晶体的散射发现了石墨烯的特色,但一直被认为无法在非绝对零度情况下稳定存在。直到2004年,才被证实其可以单独存在。

从石墨烯专利的年度变化趋势图(基于最早优先权年,见图1)可以看出,全球石墨烯相关专利的申请在上世纪末就已出现(1991年美国GRAFTECH公司发明了制备低表面酸度插层石墨的方法),但随后发展较为平缓,处于技术萌芽期。2008年石墨烯专利年申请量出现实质性的增长,特别是随着2010年上述2为科学家获得诺贝尔物理学奖以后,全球石墨烯技术相关专利申请数量急剧增加,说明石墨烯相关技术进入快速成长阶段。由于从专利申请到专利公开存在

时滞,2014年数据有所回落。

全球有从40多个国家/地区在石墨烯领域有专利申请,但申请国家/地区较为集中,主要集中在4个国家,其专利申请量占总量的91.89%,分别是中国(50.53%)、美国(17.81%)、韩国(17.54%)和日本(6.01%)。其中美国和日本对石墨烯的研究起步相对较早,是最早进入该技术领域的国家,但日本的申请量增长速度相对美国较为缓慢。韩国于2005年开展相关研究,专利数量增长较快,逐渐在国际上占据了一席之地。相对而言,中国起步较晚,于2007年才有相关专利的申请,但其增长速度最为迅速,尤其是近3年年专利申请量均突破了1000件,大幅领先于其他国家/地区,位居世界第1位。

从表1来看(基于优先权国/地区),排名前10位的技术来源国家/地区均在除本国(地区)外的多个国家/地区进行了专利布局,说明各国(地区)都非常重视石墨烯相关专利技术的保护。在4个主要专利技术来源国中,美国、日本和韩国的海外专利布局相对较多,均占其专利申请量的30%以上,美国高达50%,而中国在国际市场虽然也有一定的专利

布局,但比例与其他3个国家相差较远,占其专利申请量的2%。

二、石墨烯专利技术布局

通过对石墨烯相关技术专利进行基于IPC的统计分析,可以了解分析其涉及的主要技术领域和技术重点等。表2列出了石墨烯专利申请量超过200件的前19位专利技术领域(基于IPC小组)及申请情况,可以看出石墨烯专利技术主要集中在以下几个方向:①石墨烯的制备,涉及化学气相沉积和氧化还原法等,主要分类号包括C01B-31/02、C01B-31/04、B82Y-30/00等;②石墨烯用于制备电极等,主要分类号包括H01M-04/62、H01M-04/36、H01M-04/58、H01M-04/583、H01M-04/38等;③石墨烯用于制备半导体器件、光电器件及场发射晶体管等,主要分类号包括H01B-01/04、H01B-13/00、H01L-21/336。

通过TI的专利地图功能对石墨烯专利技术的研究布局进行分析,可以看出石墨烯专利的热点技术领域主要集中在6个方面。

1. 石墨烯及粉末的制备

石墨烯的制备方法包括机械剥离法、液相或气相直接剥离法、外延生长法、化学气相沉积法以及氧化还原法等^[3],由于目前的制备技术仍很难实现规模化制造大面积石墨烯,因而发展高质量低成本规模化制备石墨烯材料的绿色流程、工艺、技术和装备至关重要。

2. 能量转换与存储领域

石墨烯具有高透光性、高电子迁移率以及高热传导率等优异性能被应用于太阳能电池领域。同时,石墨烯具有比表面积高、电导率高、化学稳定性好及力学性能优异等优点,被应用于

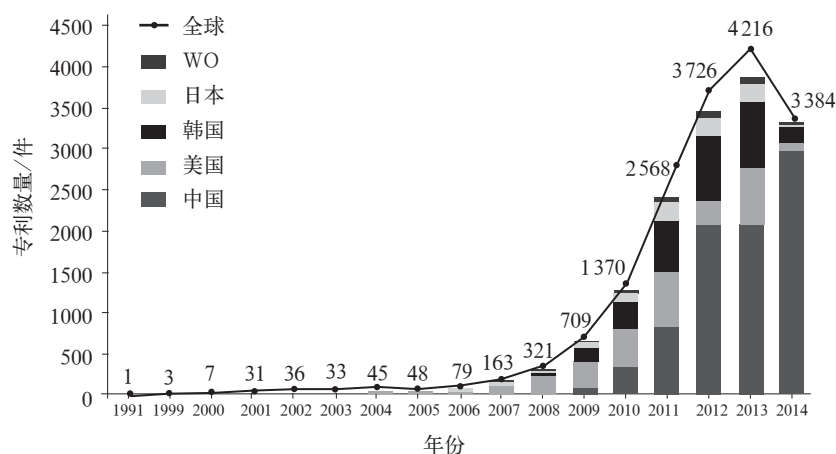


图1 石墨烯技术相关专利年代变化趋势

表1 石墨烯专利技术来源与技术市场国家/地区分布

技术市场国(地区)	中国	美国	韩国	WO	日本	EP	台湾	德国	加拿大	印度
中国	8330	136	16	126	43	20	60	2	4	—
美国	475	2588	292	1421	340	506	181	85	202	87
韩国	191	732	2851	372	144	118	36	13	—	2
日本	156	282	127	235	912	92	84	20	9	9
WO	67	128	19	221	52	53	19	2	9	4
台湾	60	140	5	2	15	3	214	—	—	—
EP	52	77	45	136	54	154	29	2	14	10
德国	28	56	27	92	26	55	10	166	11	5
英国	39	72	28	123	32	68	6	1	14	11
法国	22	49	28	78	31	52	—	—	5	4

锂离子电池领域和超级电容器领域。

3. 电子信息领域

电子信息领域主要集中在制备透明导电薄膜、薄膜晶体管、光电器件等。石墨烯是一种没有能隙的半导体,可被用来制作具有无散射传输特性的高频率晶体管^[4],此外因其优异的性能被认为有望取代铟锡氧化物,在柔性显示领域表现出巨大的应用潜力。

4. 复合材料领域

如导热/导电材料、复合纤维/碳纤维、树脂等。石墨烯的高热导率、优异的韧性和润滑性能使其可用于奇高聚合物材料的力学性能及耐磨性能等。

5. 传感器领域

这方面主要涉及生物/化学传感器和物理传感器,如用石墨烯修饰碳电极。石墨烯是构建高效、快速、灵敏检测的生物传感器的理想材料,由

表2 石墨烯专利申请量居前19位的技术领域分布

IPC分类(小组)	申请量/件	技术领域	涉及年份	近3年占总量百分比/%
C01B-31/04	2455	石墨	2001-2014	74.62
C01B-31/02	1331	碳的制备	1999-2014	61.38
C08K-03/04	1082	碳	2002-2014	67.38
B82Y-30/00	907	用于材料和表面科学的纳米技术	2000-2014	64.61
B82Y-40/00	747	纳米结构的制造或处理	2000-2014	58.63
H01M-04/62	409	在活性物质中非活性材料成分的选择	2001-2014	74.08
B82B-03/00	364	通过操纵单个原子、分子或作为孤立单元的极少量原子或分子的集合的纳米结构的制造或处理	2001-2014	43.41
H01M-04/36	306	作为活性物质、活性体、活性液体的材料的选择	2002-2014	76.80
C23C-16/26	290	仅沉积碳	2000-2014	55.86
H01B-01/04	277	主要由碳硅化合物、碳或硅组成的	2001-2014	41.52
H01B-13/00	261	制造导体或电缆制造的专用设备或方法	2005-2014	72.03
C08K-09/04	255	用有机物质处理的配料	—	80.00
H01M-04/58	240	除氧化物或氢氧化物以外的无机化合物的	2001-2014	67.92
H01M-04/583	227	碳质材料	2001-2014	66.52
H01L-21/336	226	带有绝缘栅的	2006-2014	52.65
H01G-09/042	222	以材料为特征的	2007-2014	58.56
C09D-07/12	217	其他添加剂	2002-2014	76.50
H01G-11/86	213	特别适用于电极	2001-2014	85.92
H01M-04/38	210	元素或合金的	2005-2014	66.19

于石墨烯优异的导电性能和化学性能,可以固定多种生物分子,在免疫诊断、细菌侦测与诊断等医学化学领域有极大的应用潜力。

6. 功能材料领域

石墨烯功能材料主要涉及功能薄膜(石墨烯导热膜、石墨烯复合聚合物功能膜等)、功能改性和掺杂改性等。

三、石墨烯重点专利技术追踪分析

通过对从TI(Thomson Innovation)

平台的增值专利信息数据库(DWPI和DCPI)检索到的16517件石墨烯相关专利的统计分析,综合考虑被引频次、申请保护区域、是否为PCT申请或三方专利以及对标题和摘要信息的判读,从中选取2件重要专利技术利对其进行技术追踪分析,揭示其技术发展脉络和演进方向。

1. 专利 US20070092432A1 技术追踪与演进分析

2005年,美国普林斯顿大学申请了关于热膨胀制备石墨烯的方法及其应用,将石墨浸渍到强氧化溶剂中得到氧化插层石墨,后经清洗、干燥、高

温膨胀得到热剥离型石墨烯,其表面积为 $300 \sim 2600 \text{m}^2/\text{g}$ 。该专利还通过PCT申请(WO2007047084A2)途径,在欧洲专利局、印度、中国、韩国、日本、加拿大和中国台湾进行了申请保护,共有16件同族专利。

以在美国申请的公开号文献(US20070092432A1)进行专利技术追踪与演进分析。该专利申请引用了13件专利文献,7件非专利文献,被引频次为124次。从该专利的前引情况(基于专利权人,见图2)可以看出,该专利引用巴特利纪念研究所、三菱化

工、密歇根州立大学等机构与BAI Y 等个人共14个专利权人的在先专利,多涉及膨胀石墨、膨胀石墨氧化物、石墨增强、改性橡胶等。

从该专利的前引情况(基于专利权人,见图3)可以看出,普林斯顿大学、美国沃尔贝克材料有限公司和美国西北大学等申请人围绕该专利进行了大量的外围专利申请,主要涉及石墨烯的制备、石墨烯的分散、涂料、阻燃材料、超级电容器、传感器、导电油墨、改性橡胶、透明电极等诸多领域。

2. 专利 US20090117467A1 技术追踪与演进分析

2009年,美国张博增教授与Nanotek仪器公司、ZhamuAruna共同申请了基于纳米石墨烯薄片复合材料的专利(专利公开号US20090117467A1),将纳米石墨烯(GNPS)作为导电添加剂应用于锂离子电池正极材料(钴酸锂、镍酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂和/或磷酸钒锂等)和/负极材料(硅、锗、锡、铅、铋、铋、铝和镉的合金或金属间化合物等)中以改善锂离子二次电池的充放电性能。该专利还通过PCT申请(WO2009061685A1)途径,在中国、韩国及日本进行了申请保护,共有9件

同族专利。

以在美国申请的公开号文献(US20090117467A1)进行专利技术追踪与演进分析。该专利申请引用了28件专利文献,35件非专利文献,被引频次为117次。从该专利的后引情况(基于专利权人,见图4)可以看出,该专利引用了夏普、佳能、3M与NASA等24个机构的在先专利,多涉及石墨烯的制备以及石墨烯用于超级电容器电极和电池电极材料。

从该专利的前引情况(基于专利权人,见图5)可以看出,三星、半导体能源实验室等公司与LIU JUN、ZhamuAruna等个人引用了这件专利,施引专利涉及的技术领域主要集中在:①石墨烯与氧化石墨烯的制备;②石墨烯用于透明电极、聚合物及锂离子电池电极材料。该专利可视作为石墨烯用于锂离子电池领域中的一件核心关键专利。

四、石墨烯重点研发机构

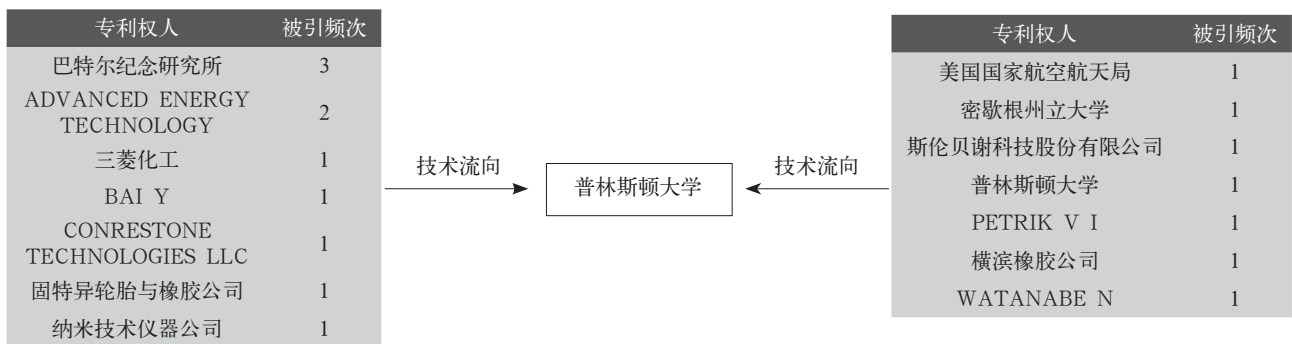
全球石墨烯专利数据中专利申请量前20位专利权人中高校研究所(13家)占到65%,说明石墨烯目前仍是一个新兴的技术领域,产业化程度较低。其中,中国有2家企业和10家高校研究所共12个机构,韩国有2家企

业和3家高校共4个机构,美国有2个人和1家企业共3个专利权人,说明石墨烯技术在我国日益受到重视,我国在该技术领域投入了很多的研发力量。

从前20位专利权人合作关系图(见图6)可以看出JANG B Z(Bor Z.Jang)和ZHAMU A(ArunaZhamu)合作强度非常高,2人合作申请了111件专利,2人为美国纳米技术仪器公司的创始人,同时也是该公司专利的重要发明人。韩国三星集团与清华大学、IBM公司、韩国成均馆大学、韩国高级科技学院、首尔大学及JANG B Z(Bor Z.Jang)和ZHAMU A(ArunaZhamu)间均存在合作关系,其中与韩国成均馆大学的合作强度相对较高。中国清华大学与鸿海精密仪器有限公司之间合作也比较多。而其余机构之间未共同申请专利,专利申请相对独立,可以看出中国在该技术领域的合作相对韩国较弱。

五、建议

通过对石墨烯领域的国内外发展现状进行调研,并借助分析工具对专利进行计量分析,可以得知:①石墨烯相关技术处于快速成长阶段,目



来源: Thomson InnovationTM, www.thomsoninnovation.com

图2 US20070092432A1引用的专利文献



来源: Thomson Innovation™, www.thomsoninnovation.com

图 3 引用 US20070092432A1 的专利文献



来源: Thomson Innovation™, www.thomsoninnovation.com

图 4 US20090117467A1 引用的专利文献

专利权人	引用频次
巴特尔纪念研究所	15
三星DENKAN株式会社	13
半导体能源实验室	13
JANG B Z	10
罗伯特·博世公司	5
三星电子	5
海洋王照明科技股份有限公司	4
LG化学	4
印度科学与工业研究理事会	3
西北大学	3
卡博特公司	2
陶氏全球技术有限公司	2
哈佛大学	2
劳伦斯·利弗莫尔国家实验室	2
威廉与玛丽学院	2
雷诺	2
三星SDI	2
南京大学	2
南加州大学	2
CHEN G	2
中国航空锂电池有限公司	2
可持续能源联盟有限责任公司	1
安居宝数码科技股份有限公司	1

专利权人	引用频次
专利权人	1
法国可替代能源和原子能委员会	1
DO I	1
杜邦公司	1
DUDNEY N J	1
乔治亚技术研究公司	1
光宇材料股份有限公司	1
宁波艾能锂电材料科技股份有限	1
公司	1
诺基亚公司	1
PPG工业	1
索尼公司	1
SUH K S	1
阿贡国家实验室	1
北京科技大学	1
加利福尼亚大学	1
匹兹堡大学	1
普林斯顿大学	1
清华大学	1
苏州大学	1
德克萨斯大学	1
华盛顿大学研究基金会	1
PERPETUUS研发有限公司	1
纳米技术仪器公司	1



来源: Thomson Innovation™, www.thomsoninnovation.com

图5 引用 US20090117467A1 的专利文献

前产业化程度较低。②石墨烯专利主要集中在中国、美国、韩国和日本,中国起步虽然相对较晚但发展迅速,近几年专利申请量大幅领先其他国家,位居世界第1位,但海外专利布局相对薄弱。③从技术领域布局来看,石墨烯专利主要集中在其制备以及其在能量转换与存储、复合材料、电子信息、传感器等领域的应用。随着石墨烯产业化中技术难题相继得到了突破,如批量化生产和大尺寸问题,其产业化进程正在加快。④石墨烯专利申请人以高校和科研院所为主,我国有12家机构位居世界石墨烯专利申请量前20位,说明石墨烯技术在我国日益受到重视,我国在该技术领域投入了很多

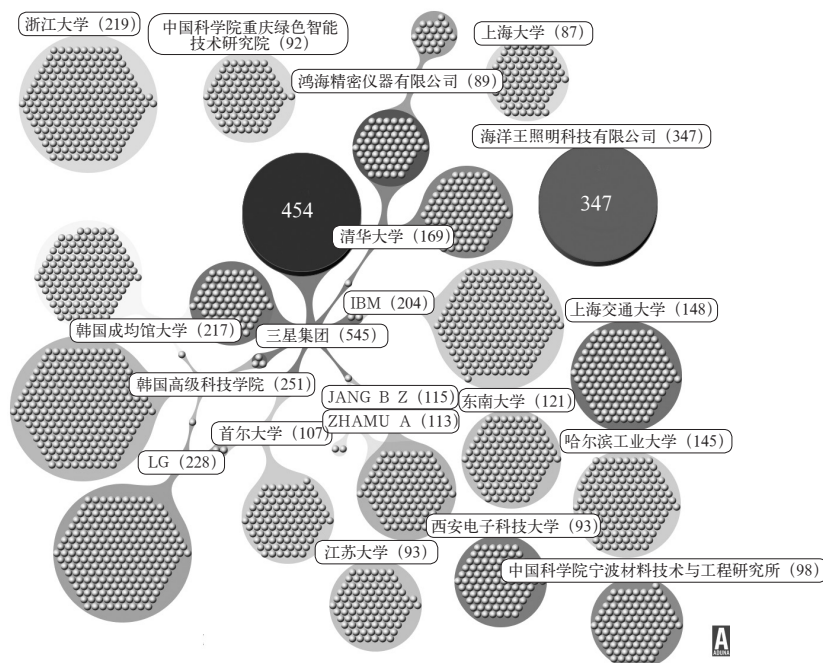


图6 TOP20 专利权人间的合作关系

表3 石墨烯专利 TOP20 专利权人

全球排名	专利申请人	区域	专利数量/件	专利申请延续时间	近3年专利占总量的比例/%
1	三星集团	韩国	545	2007-2014	44.40
2	海洋王照明科技有限公司	中国	347	2010-2013	88.47
3	韩国高级科技学院	韩国	251	2007-2014	54.98
4	LG集团	韩国	228	2009-2014	74.56
5	浙江大学	中国	219	2008-2014	72.15
6	韩国成均馆大学	韩国	217	2007-2014	44.70
7	IBM公司	美国	204	2004-2014	47.55
8	清华大学	中国	169	2009-2014	69.23
9	上海交通大学	中国	148	2009-2014	80.41
10	哈尔滨工业大学	中国	146	2010-2014	79.45
11	东南大学	中国	121	2010-2014	76.03
12	JANG B Z(Bor Z.Jang)	美国	115	2002-2014	38.26
13	ZHAMU A(ArunaZhamu)	美国	113	2005-2014	39.82
14	首尔大学	韩国	107	2005-2014	53.27
15	中国科学院宁波材料技术与工程研究所	中国	98	2009-2014	72.45
16	江苏大学	中国	93	2010-2014	89.25
17	西安电子科技大学	中国	93	2009-2014	94.62
18	中国科学院重庆绿色智能技术研究院	中国	92	2011-2014	89.13
19	鸿海精密仪器有限公司	中国	87	2009-2014	55.17
20	上海大学	中国	87	2009-2014	74.71

的研发力量。

针对上述调研和分析,为了提升我国在石墨烯领域的国际竞争力,提出以下几点建议:①加强石墨烯专利的分析与保护,对现有的专利技术进

行全面分析、规避或合理借鉴,以此提高研发效率,同时还需要积极进行海外专利布局,抢占国际市场。②采取产学研结合的策略,以充分发挥高校、科研院所和企业的优势,为石墨烯材料

研究提供技术支持和服务。③制定优惠政策和奖励措施,创造良好的研发环境,加强政府引导,对瓶颈技术进行集中攻关,寻求产业发展突破口。
10.3969/j.issn.1008-892X.2015.11.005

参考文献

[1] 曹也文.功能化石墨烯的制备及在高性能高分子材料中的应用[D].上海:复旦大学,2012.
 [2] 石墨烯是未来高技术产业竞争的战略制高点[J].中国粉体工业,2014(2):51-53.
 [3] 何大方,吴健,刘战剑,等.面向应用的石墨烯制备研究进展[J].化工学报,2015(8):2888-2894.
 [4] 许士才.石墨烯的制备、表征及光电性质应用研究[D].济南:山东师范大学,2014.