

基于专利分析的石墨烯技术态势研究

李 潇¹ 黄超美² 李绮斌¹ 唐 飞¹ 丁 娜¹ 张冠南¹

(1.山东省科学技术情报研究院战略研究中心,济南 250101;

2.山东省菏泽信息工程学校,菏泽 274000)

摘 要 在对石墨烯材料特性、制备、发展态势概述的基础上,以 orbit 专利数据库为数据源,通过对石墨烯专利申请量、技术领域、专利权人、专利地图和专利被引量等指标的定性分析,研究石墨烯产业的发展趋势、技术特点、主要竞争者和整体专利布局。采用定性定量相结合,以事实性数据结合石墨烯产业的整体态势,分析目前的石墨烯技术难点和瓶颈问题,并提出建议。

关键词 石墨烯,专利分析,趋势,事实性数据

Research on graphene technical situation based on patent analysis

Li Xiao¹ Huang Chaomei² Li Qibin¹ Tang Fei¹ Ding Na¹ Zhang Guannan¹

(1.Shandong Institute of Scientific and Technical Information,Jinan 250101;

2.Heze Information Engineering School of Shandong Province,Heze 274000)

Abstract The preparation,characteristics,development situation of graphene materials were researched.On the basis of the orbit patent database,grapheme patent was qualitatively analyzed,through the patent applications,technology,patent holder,patent map and the patent cited amount.Then,it could reflect the graphene industry trends,technical characteristics,main competitors and the whole patent layout.The combination of qualitative and quantitative data,and combined with graphene industry situation,the current technical difficulties and bottlenecks were analyzed.The suggestions were put forward.

Key words graphene,patent analysis,trend,factual data

石墨烯作为目前发现的最薄、最坚硬、导电和导热性能最强的一种新型纳米材料,被称为“黑金”,自 2004 年石墨烯被分离出来就引起了世界的瞩目。2015 年 10 月,习近平参观曼彻斯特大学国家石墨烯研究院,指出中英在石墨烯领域完全可以实现“强强联合”。2015 年 11 月,发改委、科技部、工信部联合印发《关于加快石墨烯产业创新发展的若干意见》,提出了石墨烯产业的发展目标和路径、关键技术以及引导金融投资等事宜。

1 概述

石墨烯是一种由单层碳原子构成的片层结构材料,具有结构稳定、强度超高、导电性强、导热性强以及超薄等优异的物理特性,因此,在能源、环境、信息、生物等领域应用广泛。根据层数的不同,石墨烯可以分为单层石墨烯、少层石墨烯和石墨烯微片。

石墨烯的层数越少、密度越低,性能和价值越高,反之就越低^[1-3]。

石墨烯的制备方法主要有两大类,一类是由石墨制备石墨烯,主要有微机械剥离、液相剥离、石墨插层、氧化-还原法等;一类是由含碳化合物制备石墨烯,主要有化学气相沉积(CVD)、外延生长、有机合成等。这些方法各有特点,其中,微机械剥离法是最早发现的石墨烯制备方法,2010 年诺贝尔物理学奖获得者就是用该方法获得了石墨烯;该方法制备的产品质量高,但是成本高、可控性较差,不适合大规模生产。氧化-还原法可在常温下进行,工艺简单、成本低、可以大规模制备,被认为是目前大批量生产石墨烯的有效办法之一,但是制备高品质的石墨烯较为困难。CVD 法加工的原料是碳氢化合物,成本低,制备的产品质量较高,被认为是目前最有潜力制备高质量、大面积石墨烯的方法,但是其制备工

艺温度较高,易出现结构缺陷。

2 国内外石墨烯产业发展现状

据报道,目前世界上在石墨烯领域处于领先地位的国家依次是美国、日本、韩国以及欧盟国家。美国的石墨烯产业布局多元化,从制备、应用研究,到产品生产,最后到下游应用,形成了相对完整的石墨烯产业链^[4]。在石墨烯原料的制备方面,石墨烯粉体、石墨烯薄膜生产线已建立;在应用方面,石墨烯场效应晶体管、石墨烯基航空结构材料、石墨烯复合电极材料、石墨烯基超级电容器、石墨烯基导电油墨等方面都有大型公司从事专业研发。

日本的石墨烯研究起步较早,主要集中于 CVD 石墨烯薄膜的连续化制备,及其在电子器件等领域的应用开发。韩国对石墨烯的研究与美国基本同步,目前主要集中在 CVD 石墨烯薄膜的规模化制备,及其在半导体、触摸屏、柔性显示、可穿戴设备等领域的应用开发。

欧洲是石墨烯的诞生地,但与美国相比还没有形成相对完整的产业链。其研究主要集中在石墨烯粉体、石墨烯薄膜、石墨烯复合材料的制备,涉足下游应用开发的企业还较少,主要应用领域包括涂料、电池及电子器件等。其中,英国石墨烯产业格局与欧洲整体相似,大多从事石墨烯材料制备技术,下游应用开发主要包括导电油墨、柔性显示器、涂料、储能等。德国在石墨烯应用方面突出的成就主要集中在电子及光电子器件开发领域。

我国的石墨烯产业虽然起步较晚,但是经过近年来的快速发展,已经有了深厚的技术积累。江苏是最早实现石墨烯产业化的省份,其中常州第六元素材料科技股份有限公司拥有全自动控制的粉体石墨烯生产线,无锡市集聚了石墨烯技术开发和商业化企业,形成了较为完整的石墨烯产业链;重庆墨希科技有限公司的大规模石墨烯薄膜生产线、电子级石墨烯产品生产线已跨入了世界先进行列;山东建立了“山东石墨烯产业技术创新战略联盟”,并构建省级石墨烯新材料产业集群,其中青岛赛瑞达的石墨烯装备制造走在全国前列;浙江宁波墨希的电子级和普通级石墨烯产品生产线实现了技术改造;北京、福建等地启动了石墨烯新材料产业化布局,建立石墨烯产业园区和技术研究院。但是,与韩国三星、美国纳米制造等优势企业相比,我国在高品质石墨烯的规模化制备和石墨烯基材料产业化应用方面,还有一定的差距,附加值高、应用广的石墨烯产业的

下游技术积累和研发投入尚有不足。

3 国内外石墨烯专利分析

石墨烯被成功分离出来以后,全球范围内开始了大量的研究,从原料的制备到石墨烯基材料在各领域的应用都有较快的进展,但是目前各国对于大规模制备高质量石墨烯的研究还存在差距,研究的侧重点有所不同。因此,有必要利用专利分析的手段^[5-6],以 orbit 专利数据库为采集源,对石墨烯相关专利进行分析,以事实性数据更全面、更客观地分析石墨烯在国内外的专利布局和发展现状。

本研究的专利数据时间从 1985 年到 2017 年 8 月,以主题词和 IPC 主分类号进行检索,通过人工筛选共采集涉及石墨烯领域的国内外公开专利 20013 项。由于专利自申请到公开有 18 个月的时间滞后,因此,本次分析中 2016 年后的各项统计指标仅供参考,不能代表本领域的发展趋势。

3.1 产业发展趋势分析

图 1 为 1997—2017 年石墨烯国内外专利的申请量分布图。由图可见,在 2004 年之前,有关石墨烯的专利申请量很少,主要是与碳纳米管相关的石墨烯薄层的专利。2004 年以后,随着 Geim 和 Novoselov 将石墨烯成功分离,各研究机构、企业逐渐关注石墨烯的研发。2004—2006 年石墨烯产业的专利申请量略有增加,至 2007 年达到 97 件。2008 年以后,尤其是在 2010 年 Geim 和 Novoselov 获得诺贝尔物理学奖以后,石墨烯的专利申请量出现了实质性的增长,这主要归因于随着对石墨烯优异性能的认可,国内外各大研究机构、跨国公司开始致力于石墨烯、石墨烯基复合材料的制备与应用。专利申请量的变化能够反映石墨烯整个产业的发展态势,目前全球范围内石墨烯还处于快速发展期。

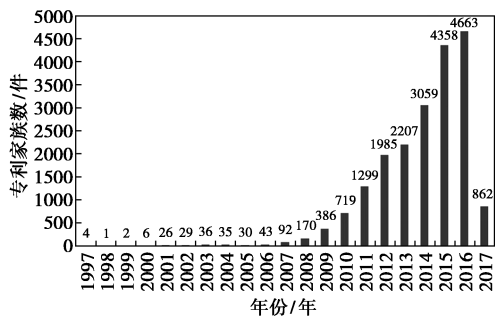


图 1 1997—2017 年石墨烯国内外专利申请量分布图

3.2 各国布局分析

通过对石墨烯专利家族国家的分析对比,可见

中国的专利申请量排名首位,为16000余件,其次是韩国、美国、WO、日本、台湾地区和欧洲专局。从专利优先权国家的时间分布图(图2)来看,美国、WO、日本、欧洲专局的石墨烯专利申请的较早,并且整体显示缓慢增长的趋势,但变化幅度不大,说明这些国家和地区对于石墨烯的研究处于长期且持续的稳定阶段。我国石墨烯产业的专利主要出现在2007年以后,2012年以后专利申请量明显增加,这与我国对石墨烯战略布局和知识产权的保护密切相关。2012年工信部发布《新材料产业“十二五”发展规划》,首次明确提出支持石墨烯新材料发展;2016年《新材料产业“十二五”发展规划》再次提出了以石墨烯、金属及高分子增材制造材料等为重点发展前沿新材料;这些政策、规划的出台都推进了我国石墨烯产业的快速发展。

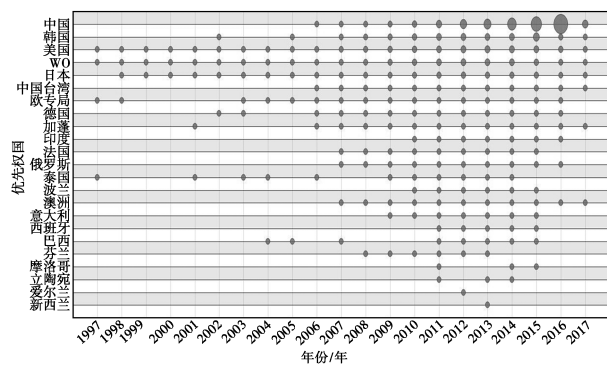


图2 1997—2017年石墨烯专利主要优先权国家时间分布图

3.3 技术类别分析

石墨烯专利申请主要集中在化学与冶金、作业与运输和电学三大类。图3为石墨烯的国际专利分类(IPC)分布图。从图3可以看出,排名靠前的主要是C01B-031/04、C08K-003/04、B82Y-030/00、C01B-031/02、B82Y-040/00和H01M-004/62等,既包括中上游的石墨烯材料、石墨烯基复合材料、纳

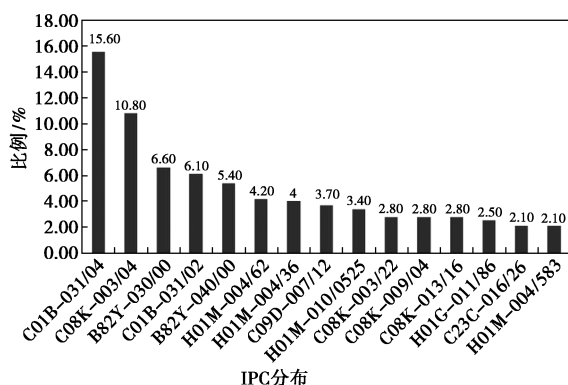


图3 1997—2017年石墨烯的IPC分布图

米材料的制备和处理,也涉及下游的活性电极材料、非水电解质蓄电池、涂料添加剂等应用领域。

专利权人和IPC分布图可以显示某一行业的主要发明人和重点发展的技术,从而可分析其在整个行业中的位置和专利布局。图4为石墨烯专利权人与IPC分布图,由图可见,石墨烯的主要技术重点与IPC分类的统计结果是一致的。从石墨烯专利权人的专利布局来看,排名前20位中有15家中国机构,包括两家企业,其中海洋之王照明科技公司在2010—2013年4年内申请了293项专利;其他均为高校和科研院所,包括清华大学、浙江大学、复旦大学、上海交通大学等。国外的机构主要是韩国三星电子、日本半导体能源株式会社、美国纳米技术及仪器公司。虽然我国石墨烯专利的拥有量较大,但主要集中在高校和科研院所,企业的专利拥有量较少,这说明成果转化还存在问题;国外虽然专利拥有量相对较少,但主要技术掌握在跨国公司中,并且三星电子和纳米技术仪器公司的石墨烯专利早在2005年就开始布局,远早于我国。从技术分类来看,3家主要跨国公司在石墨烯产业的布局主要集中在石墨烯材料的制备和电极材料的研发和生产上。而我国的高校和部分企业在石墨烯方面的研究比较分散,从材料的制备到石墨烯基复合材料,再到电极、电池和涂料添加剂均有涉猎。

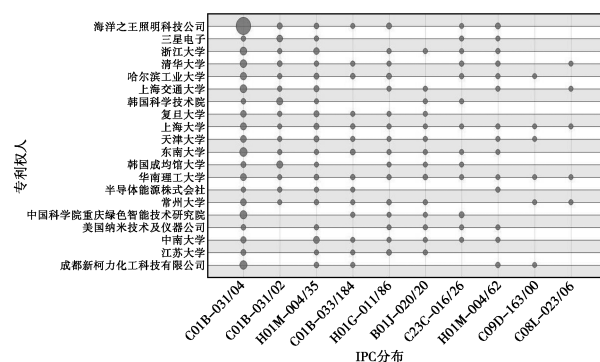


图4 1997—2017年石墨烯专利权人与IPC分布图

专利地图是通过科技、经济、法律在内的各类专利情报的加工、分析和整理,以类似地图的形式对专利信息及其组合的可视化表现。专利地图可以指明技术发展方向,分析技术分布态势,为行业发展提供更直观的决策支持^[7]。从石墨烯的专利地图来看,其专利涵盖上中下游整个产业链。其热点技术主要集中在石墨烯的制备,包括石墨烯薄膜、石墨烯粉末、碳纳米管材料、磁性石墨烯等材料;石墨烯用于电池的电极材料、超级电容器材料等方面;石墨烯

用于晶体管、导电薄膜等半导体材料;石墨烯基复合材料的制备,以及石墨烯材料在水处理、涂料中的应用等诸多方面。总的来说,从专利地图的布局来看,较多的专利还是集中在石墨烯、石墨烯片层、石墨烯氧化物及其复合材料的制备方面,在应用层面的专利相对较少,主要涉及太阳能电池、半导体、磁性材料、水处理等方面,主要原因还是高端石墨烯制备技术薄弱,产品性能不能满足下游产品商业化开发的要求。

3.4 专利权人竞争力分析

专利引用是专利分析的一个重要指标,专利被引用越多,表明专利中所包含的技术重要程度越高,而且重大技术突破的专利备受关注。从专利权人的引用情况分析(图 5),排名前 10 位的专利权人为韩国三星电子、格罗方德半导体、美国纳米技术及仪器公司、日本富士通、IBM 等跨国公司,没有一家中国的机构。在前 20 位中仅有中科院重庆绿色智能技术研究院、清华大学、上海交通大学、中科院宁波工业技术研究院等 6 家高校和科研院所。这表明,我国虽然开始了石墨烯产业的大量研究,但是多局限于高校和科研院所,并且对于核心专利、重大技术的拥有量很低,核心竞争力与发达国家还有很大的差距。

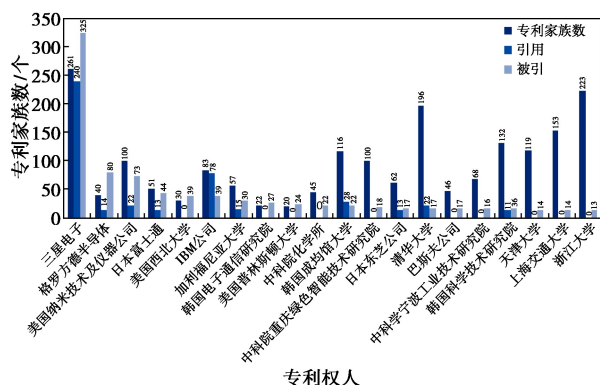


图 5 1997—2017 年石墨烯主要专利权人引用和被引数分布图

4 发展建议

近年来我国重视石墨烯产业的发展,在原材料制备、装备制造、石墨烯浆料制备等方面取得了较大的进展,但是与世界发达国家相比还存在很大的差距,主要表现在关键核心技术尚未突破、生产应用研发相对落后、产业应用技术缺乏引导等。针对诸多不足,建议从以下几方面推动我国石墨烯产业的发展:

首先,发挥政府引领作用,促进集群化发展,提高成果转化率。在国家“把石墨烯产业打造成先导产业”规划的指引下,结合石墨烯的发展特点,明确

产业发展方向、关键技术、应用推广等内容,有效整合资源,培育石墨烯产业集群化发展,并进一步推进石墨烯产业的成果转化。从国内外专利分析结果来看,发达国家的专利主要集中在跨国公司手中,而我国则主要集中在高校和科研院所,大量实验成果难于转化为产品;因此,我国的产业竞争力远不如美、日、韩等国。建议在加大科研投入的同时,鼓励校企联合,建立公共平台,明确研发方向,实现石墨烯研发和应用的有效衔接。

其次,发挥各机构自身优势,重点突破技术瓶颈。通过对专利权人与技术特征分析结果发现,我国专利申请量较高的机构对于石墨烯的研究较为分散,涉及材料的制备及电极材料、涂料、晶体材料的应用,而国外主要专利权人的研究都比较集中,这样的布局更便于集中力量突破重点技术,避免研究力量的分散。因此,建议我国各机构在技术研发和生产时结合自身优势有所侧重,重点突破高质量、低成本、绿色制备和提纯等制备技术;发展石墨烯在锂电池、超级电容器、复合材料、柔性显示等领域的应用,突破锂离子重复嵌脱、批量晶圆基和无转移合成技术、石墨烯纳米微板的大规模制备以及 CVD 法生产中的转移等技术瓶颈。

最后,增强知识产权意识,提高专利质量。虽然我国的专利申请量位居全球第一位,但是被引率都很低,少数被引专利也属于科研院所和高校,与韩国三星电子、美国纳米技术及仪器等公司差距甚远,这说明我国的专利质量和影响力远不如发达国家。因此,我国各机构对石墨烯产业专利的布局不应仅局限于数量,更应注重质量的提高,从而提升我国在全球市场的核心竞争力。

参考文献

- [1] 李雷,张静.中国石墨烯产业发展现状与风险分析[J].中外能源,2017,22(2):79-85.
- [2] 朱杰君,孙海斌,吴耀政,等.石墨烯的制备、表征及其在透明导电膜中的应用[J].物理化学学报,2016,32(10):2399-2410.
- [3] 刘霞.石墨烯及其复合材料的制备与性能研究[D].上海:东华大学,2016.
- [4] 沙建超,赵蕴华,罗勇.基于专利的中美石墨烯技术创新比较研究[J].全球科技经济瞭望,2014,29(1):35-41,55.
- [5] 王庆稳,邓小昭.专利引文分析及其应用研究[J].现代情报,2008,(4):189-192.
- [6] 沙振江,张蓉,刘桂峰.国内专利地图研究进展与展望[J].情报理论与实践,2014,37(8):139-144.
- [7] 陈旭,施国良.基于情景分析和专利地图的企业技术预见模式[J].情报杂志,2016,35(5):102-107,132.

收稿日期:2017-10-16

修稿日期:2018-01-15