

# 石墨烯储能领域应用 专利分析报告

# 2021

2021 Report on Patenting Activity of Graphene for Energy Storage Applications

中国科学院宁波材料技术与工程研究所浙江省石墨烯制造业创新中心浙江省石墨烯应用研究重点实验室中国科学院石墨烯工程实验室中国石墨烯产业技术创新战略联盟

## 2021 石墨烯储能领域应用专利分析报告

作者: 韩雪 邓伟 周旭峰 刘兆平

# **2021 Report on Patenting Activity of Graphene for Energy Storage Applications**

Prepared by Han Xue, Deng Wei, Zhou Xufeng, Liu Zhaoping

中国科学院宁波材料技术与工程研究所 浙江省石墨烯制造业创新中心 浙江省石墨烯应用研究重点实验室 中国科学院石墨烯工程实验室 中国石墨烯产业技术创新战略联盟

#### 报告摘要

本文为了解石墨烯在储能领域研究开发的知识产权现状,以锂离子电池、超级电容器、锂硫电池、锂空气电池、锂金属电池、钠离子电池、铅炭电池等电化学储能体系为切入点,对石墨烯在储能领域应用技术进行专利检索,并从全球专利申请趋势、主要来源国家、各结构部件中应用专利分布、重要专利申请人等方面进行了详尽的分析。以期为我国石墨烯储能技术创新及产业发展规划等提供有价值的参考。

### 目 录

<b>一</b> 、	前言	1
	1.1 研究背景及意义	1
	1.2 数据来源与方法	2
_,	石墨烯在储能领域应用专利概况	4
	2.1 全球专利申请趋势	4
	2.2 国家/地区分布分析	5
	2.3 专利运营情况	6
三、	石墨烯在锂离子电池领域应用的专利分析	8
	3.1 全球专利申请趋势	8
	3.2 主要来源国家	9
	3.3 各结构部件中应用专利分布	9
	3.4 重要专利申请人	13
四、	石墨烯在超级电容器领域应用的专利分析	.17
	4.1 全球专利申请趋势	17
	4.2 主要来源国家	18
	4.3 各结构部件中应用专利分布	18
	4.4 重要专利申请人	21
五、	石墨烯在其它储能领域应用的专利分析	.24
	5.1 锂硫电池	24
	5.2 锂空气电池	26

#### 2021 石墨烯储能领域应用专利分析报告

	5.3 锂金属电池	28
	5.4 钠离子电池	30
	5.5 铅酸电池	32
六、	总结与展望	35

#### 一、前言

#### 1.1 研究背景及意义

石墨烯具有独特的单原子层二维晶体结构,集多种优异特性于一身,如超高的载流子迁移率、电导率、热导率、透光性、强度等[1-3]。自2004年被首次发现,尤其是自2010年斩获诺贝尔奖以来,石墨烯吸引了大量研发人员将其应用于众多领域方向。石墨烯作为一种年轻的新材料,在储能技术中表现出巨大的应用潜力,具体应用方向有锂离子电池、锂空气电池、锂硫电池、超级电容器、储氢等储能体系[4]。同时,各国政府和相关机构也在积极鼓励石墨烯在储能领域应用的研发工作,推进产学研融合,进一步推动了石墨烯储能技术创新和产业发展[5]。由中科院宁波材料所及浙江省石墨烯制造业创新中心等发布的《2019石墨烯技术专利分析》显示,在石墨烯应用技术相关专利中,储能领域相关专利占比达到22.5%[6]。可见,储能领域是石墨烯应用研究最为集中的领域之一。

在全球绿色低碳可持续的发展大势下,我国主动提出碳达峰与碳

<sup>[1]</sup>Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene[J]. Science, 2008, 321(5887):385-388.

<sup>[2]</sup>Chae H K ,Siberio-Perez D Y ,Kim J,et al. A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals[J]. Nature, 2004, 427(6974):523-527.

<sup>[3]</sup>Zhang Y, Tan Y W, Stormer H L, et al. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene[J]. Nature, 2005, 438(7065):201-204.

<sup>[4]</sup> 黄澍, 王玮, 王康丽,等. 石墨烯在化学储能中的研究进展[J]. 储能科学与技术, 2014, 3(2):85-95.

<sup>[5]</sup>车子璠, 张辰, 安琴友等. 我国石墨烯发展现状及展望[J]. 中国基础科学, 2020, 136(04):60-66.

<sup>[6]</sup>韩雪,马经博,周旭峰,刘兆平等. 2019 全球石墨烯技术专利分析[J]. 新材料产业,2019,312(11):10-18.

<sup>[7]</sup>刘毅,李岱素. 面向科技情报的专利分析研究综述及应用建议[J]. 科技管理研究, 2018, 416(22):162-167.

中和目标。在此背景下,以新能源材料和技术为依托的储能技术无疑 是最为重要的抓手之一,而突破更为先进的储能技术就成为未来科技 发展的重要目标。专利文献是研究技术创新和产业经济不可缺少的重 要数据<sup>[7]</sup>,本文以专利文献为分析对象,在综合考虑研发进展和产业 化进程后,选取石墨烯在锂离子电池、超级电容器、锂硫电池、锂空 气电池、锂金属电池、钠离子电池、铅炭电池等储能体系中应用的相 关专利进行分析,发现石墨烯在储能领域的专利技术申请态势,为政 府和企业做出科学决策提供参考。

#### 1.2 数据来源与方法

为了解石墨烯在储能领域的应用现状,本文按照电化学储能体系类型对石墨烯应用领域进行分类,并做相应的专利分析。本文分析的数据均来自由北京合享智慧科技有限公司开发的专利数据库 incopat,为获取石墨烯及其衍生物在其中起关键作用的专利技术,以标题和摘要作为检索字段,将专利类型限定为发明专利。本文采用分总式检索策略,采用关键词与 IPC 分类号相结合的方式检索获取专利数据,具体内容如表 1-1 和表 1-2 所示。表 1-1 为石墨烯应用于锂离子电池、锂硫电池、锂空气电池、锂金属电池、钠离子电池、铅炭电池的检索要素及对应的关键词、IPC 分类号。在表 1-1 中,鉴于本文部分研究内容为二次电池,且石墨烯目前应用于二次电池电极材料居多,选取IPC 分类号 H01M4(其含义为"电极")、H01M10(其含义为"二次电池;及其制造")加入检索式。在获取检索结果后,通过人工阅

读清理其中的无关项,对与检索主题密切相关的专利进行人工数据标引,以确定石墨烯应用的储能体系类型和具体结构部件。本文以专利公开文本作为分析对象,既包括专利申请公布文本又包括专利授权公告文本。文中所指专利数量均指专利简单同族数量,简单同族指优先权完全相同的一组专利,同一专利申请的申请公布文本与授权公告文本在本文中计为一件专利。文中专利主要来源国家指专利申请人所属

表 1-1 石墨烯应用于电池体系的检索要素、关键词及 IPC 分类号

检索要素	关键词	IPC 分类号
锂离子	锂; Lithium; Li-ion	_
锂金属	锂金属;Li-metal;Lithium-metal	_
锂空气	锂空;锂氧;Lithium-air;Li-O2;Li-air	_
锂硫	锂硫;Lithium-sulfur; Li-S	_
钠离子	钠; Sodium-ion	_
铅炭	铅酸;铅蓄;铅碳;铅炭; lead-acid; lead-storage;	_
	lead-carbon	
电池	电池;	H01M4; H01M10
	cell\$;battery;batteries;accumulator\$;accumulateur	
石墨烯	石墨烯; graphene	_

表 1-2 石墨烯应用于超级电容器的检索要素、关键词及 IPC 分类号

检索要素	关键词
超级电容	超级电容;双电层电容; 赝电容;法拉第准电容; supercapacitor\$;
器	ultra-capacitor\$;electrochemical-capacitor\$;
	electrical-double-layer-capacitor\$; EDLC; EDLCs; pseudocapacitor\$;
	pseudo-capacitor\$
石墨烯	石墨烯; graphene

国家。本文专利检索截止日为 2021 年 3 月 31 日。因专利从申请到公 开,到数据库收录,会有一定时间延迟,本文中近两年数据会小于实 际数值,仅供参考。

#### 二、石墨烯在储能领域应用专利概况

#### 2.1 全球专利申请趋势

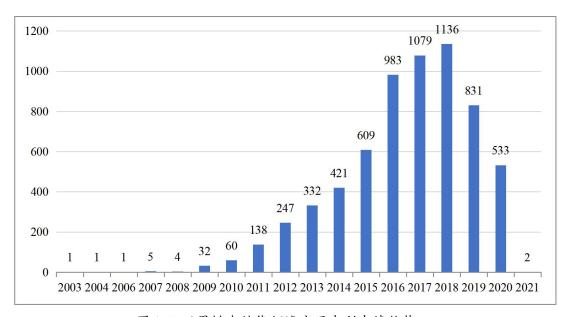


图 2-1 石墨烯在储能领域应用专利申请趋势

如图 2-1 所示,石墨烯应用于储能领域相关专利共计 6415 件。 专利申请开始于 2003 年,到 2009 年每年相关专利申请量较少,每年 仅有少量申请;2010 年,诺贝尔物理学奖颁给两位石墨烯研究先驱, 全球范围内掀起了石墨烯研究的热潮。同时,随着石墨烯规模化制备 工艺的突破<sup>[8]</sup>、各国政府相继出台政策支持石墨烯相关研究,大量的

<sup>[8]</sup> 化信. 全球首条石墨烯生产线落户宁波[J]. 化工新型材料, 2013(05):187-187.

研究团队涌进石墨烯储能领域,石墨烯在储能领域应用相关专利申请进入快车道。2018年当年,相关专利申请量达到1136件,达到历年最高点。

#### 2.2 国家/地区分布分析

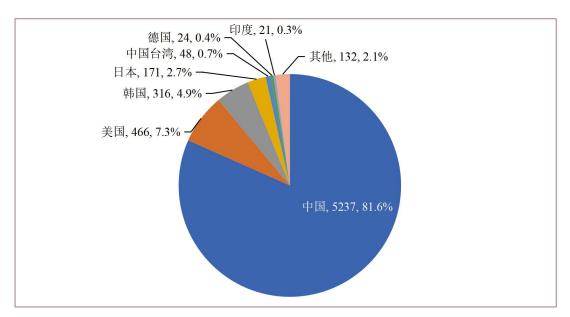


图 2-2 石墨烯在储能领域应用专利申请来源国

本文以第一申请人国籍作为专利申请来源国来分析专利技术起源地。如图 2-2 所示,中国申请人在相关领域专利申请量最多,占比达 81.6%。专利申请数量排名第二、第三的为美国、韩国,占比分别为 7.3%和 4.9%。日本、中国台湾、德国、印度也申请了一定数量的相关专利。

分析一件专利的申请来源国及对应的专利受理国,可以知道专利 技术的输入输出情况。如图 2-3 所示,中国申请人在本国的申请量最 大,在海外的申请量比例明显偏低。美国、韩国和日本申请人在本国 和海外均有较多的专利申请。各国均较为重视在美国的专利布局,通 过世界知识产权局提交专利申请是各国进行海外专利布局的重要途径。

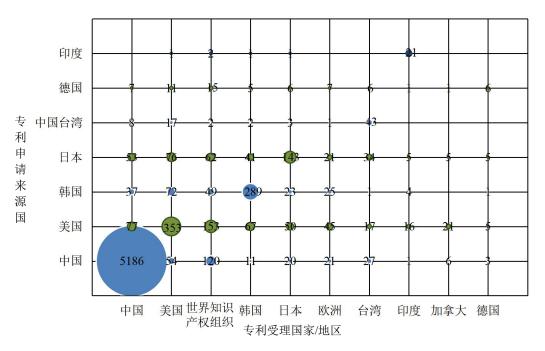


图 2-3 石墨烯在储能领域应用专利流向

#### 2.3 专利运营情况

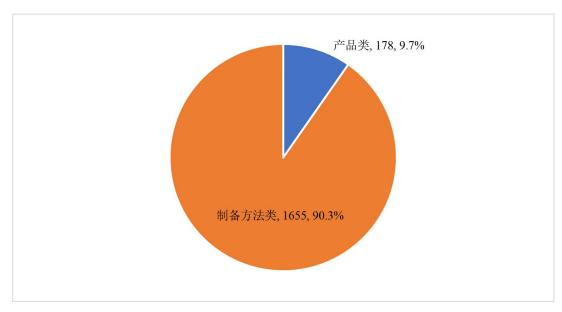


图 2-4 有效专利保护主题

人工分析其中 1833 件有效专利文本的独立权利要求后获得图

2-4。从保护主题来看,有效专利文本中有90.3%的专利为制造方法类专利,产品类专利仅占9.7%。

另外,从有效专利的转让和许可情况来看,发生专利权转让的 专利占 15.8%,许可专利仅占 0.4%,专利转让和许可比例明显偏低。

#### 三、石墨烯在锂离子电池领域应用的专利分析

#### 3.1 全球专利申请趋势

锂离子电池是目前世界上应用最广泛的高性能二次电池,但其性能依然难于满足 3C 电子产品、电动汽车、规模储能、电动工具等应用场景对其能量密度、倍率性能及循环性能等不断提出的更高要求。石墨烯独特的二维结构和优异的力学、电学性能使其成为一种极具应用潜力的锂离子电池材料,为解决这类问题带来了新的思路<sup>[9]</sup>。

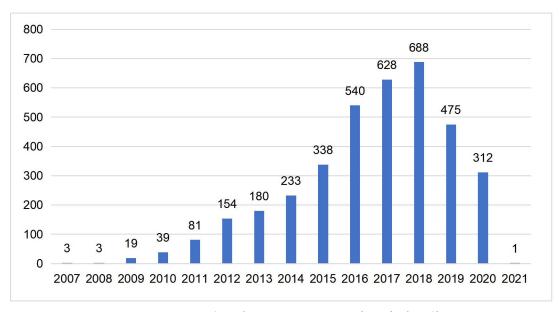


图 3-1 石墨烯在锂离子电池领域应用专利申请趋势

如图 3-1 所示,石墨烯在锂离子电池领域应用共有专利申请 3694件。从 2012 年开始,相关专利申请量快速增长;2018 年当年专利申请达到峰值,申请量达到 688 件;2019 年之后,申请量增长放缓。可见,将石墨烯应用于锂离子电池在近些年备受关注。

8

<sup>[9]</sup>曹亮, 王安安, 艾立华,等. 石墨烯在锂离子电池材料性能优化中的应用[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(004):807-820.

#### 3.2 主要来源国家

由图 3-2 可知,石墨烯在锂离子电池领域应用专利申请人中,中国是主要专利技术来源国,申请总量达 3073 件,占比 83.2%,其次为美国、韩国、日本,分别占比 6.4%、4.1%、4.1%。纵观整个锂离子电池材料领域,日本、韩国两国占有技术优势并拥有可观的专利储量<sup>[10]</sup>。然而在石墨烯应用于锂离子电池这一技术路线中,日韩两国则显得较为谨慎,在该领域的专利申请量远低于中国。



图 3-2 石墨烯在锂离子电池领域应用专利申请来源国

#### 3.3 各结构部件中应用专利分布

在锂离子电池领域,石墨烯目前主要用在正极、负极、导电添加剂、电解质、隔膜、集流体、粘结剂等结构部件。从图 3-3 可知,在专利文献中,锂离子电池负极中采用石墨烯材料的专利数量最多,明

<sup>[10]</sup> 王云飞,初志勇,管泉等.基于专利分析的动力型锂离子电池发展态势分析[J].现代情报,2015,35(006):102-106.

显高于其他部件。其次,锂离子电池正极、导电添加剂也是石墨烯在 其中应用较为广泛的结构部件。

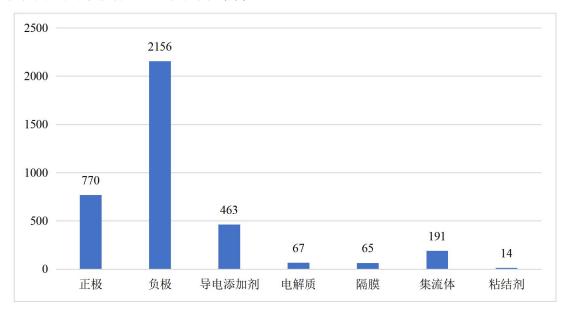


图 3-3 石墨烯在锂离子电池各结构部件中应用的专利申请量

由图 3-4 可知,石墨烯在锂离子电池负极材料应用相关专利申请时间最早,为 2007 年,并且在后续的技术发展中专利申请数量增长最快、技术密集度最高。相对来讲,在正极材料中应用的相关专利申请起步较晚,专利申请增长较慢。可见,科研人员更为关注将石墨烯

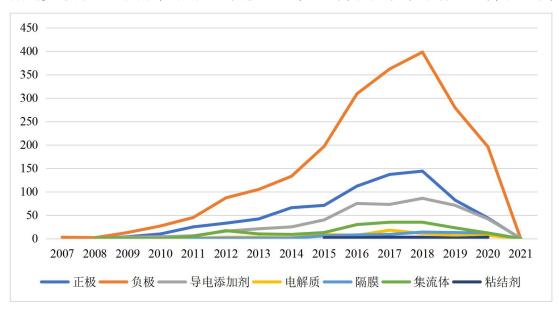
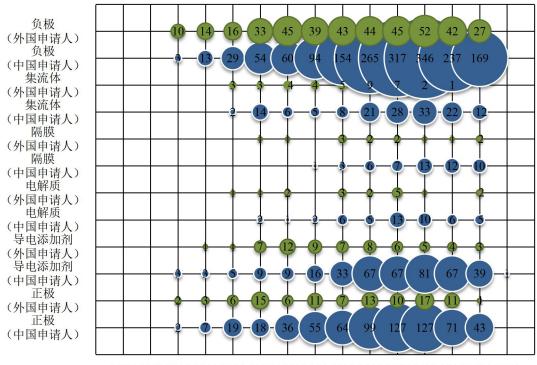


图 3-4 石墨烯在锂离子电池各结构部件中应用的专利申请趋势

材料应用于锂离子电池负极这一技术方向。

如图 3-5 中所示,在锂离子电池中,负极是国内外专利申请人都最为关注的石墨烯应用结构部件。与外国申请人相比,中国申请人在该领域专利申请总量上占有绝对优势。锂离子电池正极、导电添加剂也是中国申请人申请较为集中的石墨烯应用领域。



2007 2008 2009 2010 2011 2012 2013 2014 2015 2016 2017 2018 2019 2020 2021

图 3-5 石墨烯在锂离子电池各结构部件中应用的国内外专利申请对比

锂离子电池负极中,石墨烯应用方式通常有两类,一类是将石墨烯直接作为活性材料,一类是将石墨烯与活性材料复合,以缓解活性材料在充放电过程中的体积变化,改善活性材料导电性。由图 3-6 可知,直接使用石墨烯及其衍生物作为负极活性材料的专利实际上占比很少,仅为 8.3%。石墨烯与硅基材料、金属氧化物复合,尤其是与硅基材料复合是专利申请最为集中的领域。硅基负极材料因其具有较高理论比容量,被视为比较理想的下一代锂离子电池负极材料,不少

负极材料生产企业均已开始布局硅基负极的开发与商业化。可见,石墨烯及其衍生物在锂离子电池电极材料中大多数还是以与其他活性成分复合的方式存在,将石墨烯及其衍生物作为电极材料的专利申请量仅占少数。可见,如何让石墨烯在储能体系中发挥其最大效用仍然是研发人员需要解决的技术难题。需要说明的是,部分专利文献中对与石墨烯复合的活性材料类型没有特殊限定,在图 3-6 和图 3-7 中将此类专利归类为"石墨烯/未限定类型活性材料复合物",图 3-6 中此类专利归类为"石墨烯/未限定类型活性材料复合物",图 3-6 中此类专利有 120 件,占比 5.6%。

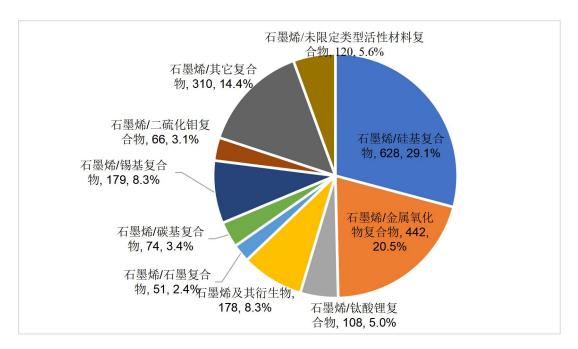


图 3-6 石墨烯在锂离子电池各类负极中应用的专利申请概况

将图 3-6 按时间线来梳理可以获得图 3-7。可以看出,在 2008 年至 2015 年,石墨烯在硅基负极和金属氧化物负极中应用的相关专利申请量及变化趋势相近。以 2016 年为转折点,石墨烯在硅基负极方面的应用相关专利申请量持续走高,而研发人员在石墨烯/金属氧化物复合负极方面的专利申请热情则逐渐消退。石墨烯及其衍生物直接



作为负极活性材料相关专利的申请量则随时间呈曲折上升态势。

图 3-7 石墨烯在锂离子电池各类负极中应用的专利申请趋势

#### 3.4 重要专利申请人

根据专利申请数量排名,我们整理出了排名前 20 的专利申请人,如表 3-1 所示。仅从申请数量上来看,排名靠前的专利申请人中有 12 位是来自中国的高校和科研院所。其中,中国科学院宁波材料技术与工程研究所刘兆平团队率先开展石墨烯锂离子电池应用研究,先后提出石墨烯导电浆料、涂炭集流体和石墨烯改性活性材料等研究思路。

申请人	类型	所属国家	申请量
美国纳米技术仪器公司&全球石墨烯公司&扎木·阿茹娜&张博增 (Nanoteck Instruments Inc & Global Graphene Group Inc & ZHAMU ARUNA&JANG BOR Z)	企业	美国	59
中南大学	高校	中国	52
株式会社半导体能源研究所	企业	日本	51
浙江大学	高校	中国	49
陕西科技大学	高校	中国	48

表 3-1 专利申请量排名前 20 的申请人汇总

天津大学	高校	中国	42
合肥国轩高科动力能源有限公司	企业	中国	40
上海交通大学	高校	中国	37
上海大学	高校	中国	33
成都新柯力化工科技有限公司	企业	中国	31
哈尔滨工业大学	高校	中国	27
株式会社 LG 化学	企业	韩国	27
三星集团	企业	韩国	25
复旦大学	高校	中国	24
东丽公司	企业	日本	23
山东星火科学技术研究院	科研院所	中国	23
中国科学院过程工程研究所	科研院所	中国	21
中国科学院宁波材料技术与工程研究所	科研院所	中国	20
广东工业大学	高校	中国	20

表 3-2 展示了申请 PCT 专利、欧专局专利或者多国专利的申请 人排名。有 2 位申请人来自中国,分别是鸿富锦精密工业(深圳)有 限公司与清华大学,两者作为共同申请人在中国大陆、中国台湾、美 国、日本等国家合作申请了 11 个专利族。其余 8 位申请人则来自日 本、美国和韩国。

表 3-2 PCT、欧专局及多国专利申请量排名前 10 的申请人汇总

申请人	类型	所属国家	申请量
株式会社半导体能源研究所	企业	日本	53
东丽公司	企业	日本	25
美国纳米技术仪器公司	企业	美国	23
株式会社 LG 化学	企业	韩国	17
日本电气株式会社	企业	日本	17
三星集团	企业	韩国	16
鸿富锦精密工业(深圳)有限公司	企业	中国	11
清华大学	高校	中国	11
巴特尔纪念研究院	科研院所	美国	10

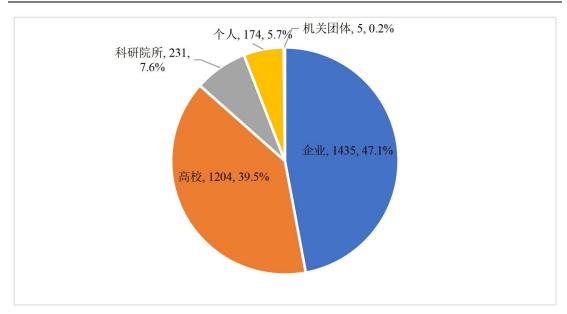


图 3-8 中国专利申请人类型

从图 3-8 可知,在中国申请人中,企业和科研单位(科研院所和高校)专利申请量各占专利申请总量的一半左右,可见,企业和高校/科研院所均较为重视石墨烯在锂离子电池领域的技术研发和专利申请。

从专利申请人来看,石墨烯锂离子电池相关专利拥有量较多的企业按照主营业务可以分为两类,一类企业锂离子电池并非其主营业务,这类企业重视知识产权布局和运营,试图通过石墨烯这种新兴材料在锂电池领域应用,在该领域取得技术突破,建立专利壁垒。这类企业有由张博增、扎木·阿茹娜共同创办的美国纳米技术仪器公司及全球石墨烯公司、成都新柯力化工科技有限公司、株式会社半导体能源研究所和东丽集团等。

第二类是以锂离子电池为主营业务,申请人有合肥国轩高科动力 能源有限公司、株式会社 LG 化学、三星集团。值得注意的是,在锂 电池材料领域专利申请数量一向靠前的申请人,如丰田、松下、索尼、 三菱、博世等企业[[10]并未出现在上述分析的重要专利申请人中。可见,对于将石墨烯应用于锂离子电池这项技术,各大锂离子电池企业态度各异,部分企业试图通过石墨烯的应用实现新的技术突破,而部分企业则对此项技术持观望态度。

<sup>[10]</sup> 王云飞,初志勇,管泉等. 基于专利分析的动力型锂离子电池发展态势分析[J].现代情报,2015,35(006):102-106.

#### 四、石墨烯在超级电容器领域应用的专利分析

#### 4.1 全球专利申请趋势

超级电容器具有充电时间短、使用寿命长、功率密度高、安全系数大、节能环保等特点。然而相较于传统的二次电池,较低的能量密度限制了超级电容器的规模化推广应用。同时,由于技术的进步,各应用领域对超级电容器在功率密度、充放电时间等方面提出了更高的要求。石墨烯具有独特的二维结构和优异的物化特性,研究人员开始对石墨烯在超级电容器中的应用进行相关试验和研究[11]。

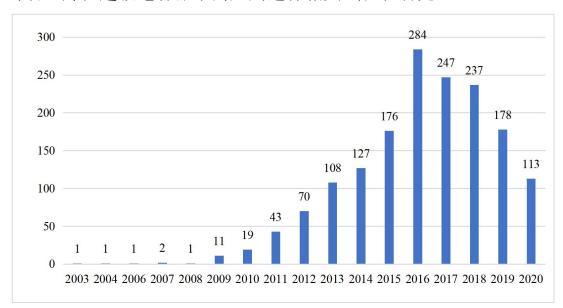


图 4-1 石墨烯在超级电容器领域应用相关专利申请趋势

截止至 2021 年 3 月 31 日,石墨烯在超级电容器领域应用的专利申请量共计 1619 件。从图 4-1 可知,2003 年到 2008 年期间,相关专利申请数量维持在个位数;2009 年至 2011 年,专利申请开始显现快

<sup>[11]</sup>El-Kady M F , Shao Y , Kaner R B . Graphene for batteries, supercapacitors and beyond[J]. Nature Reviews Materials, 2016, 1(7):1-14.

速增长趋势; 2012 年开始进入专利申请快速增长期。可见,鉴于石墨烯的优异性能,并伴随石墨烯大规模制备技术的突破,将石墨烯应用于超级电容器领域成为热门研究方向,其中 2016 年专利申请达 284件;从 2016 年开始,申请量放缓,专利申请数量开始逐年下降。

#### 4.2 主要来源国家

如图 4-2 所示,石墨烯在超级电容器领域应用相关专利主要由中国申请人申请,占比 77.3%,排名第二、第三的申请人分别是美国和韩国,专利申请占比为 8.2%、6.9%。

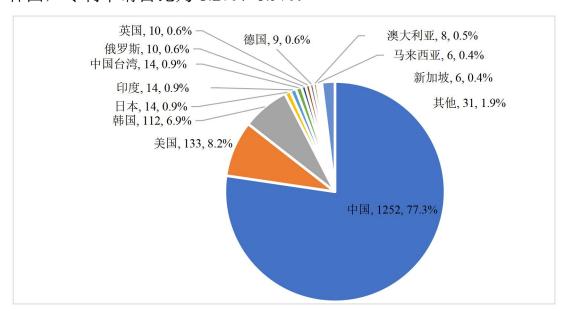


图 4-2 专利申请来源国

#### 4.3 各结构部件中应用专利分布

由图 4-3 可知,在专利申请中,石墨烯主要应用于超级电容器中的电极材料,占比达 96.0%,另外有少量专利中石墨烯应用于电解质、隔膜、集流体、导电剂、粘结剂。

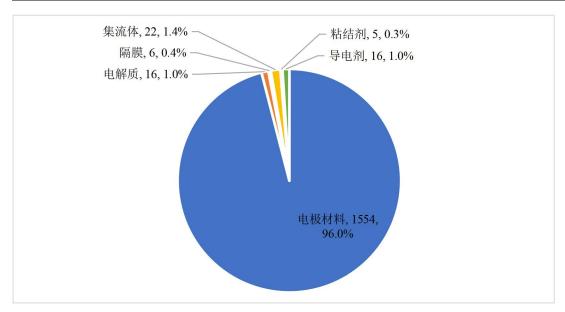


图 4-3 石墨烯在超级电容器各结构部件中应用的专利申请量

石墨烯在超级电容器中的应用主要分为两类,一类为将石墨烯及其衍生物直接作为超级电容器电极活性材料,另一类为石墨烯与其他活性材料复合。从图 4-4 可知,在超级电容器电极材料相关专利中,石墨烯及其衍生物直接作为电极材料、石墨烯与其他碳基材料复合、石墨烯与金属氧化物复合是申请量排名前三的应用领域。

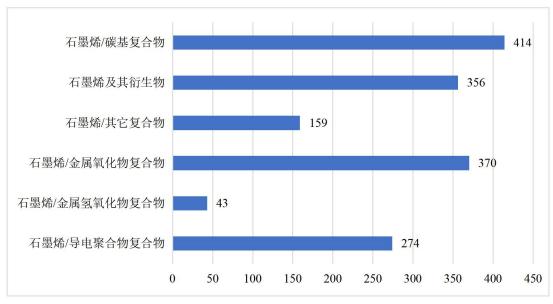


图 4-4 石墨烯在超级电容器各类电极材料中应用的专利申请量

将石墨烯及其衍生物直接作为超级电容器电极活性材料相关专

利中,石墨烯大多数具有多孔(气凝胶、泡沫结构、海绵结构等)、 杂原子掺杂、柔性(水凝胶、纤维)、透明等特征;应用场景除常规 的超级电容器外,还有柔性可穿戴、微电子设备用微型超级电容器。

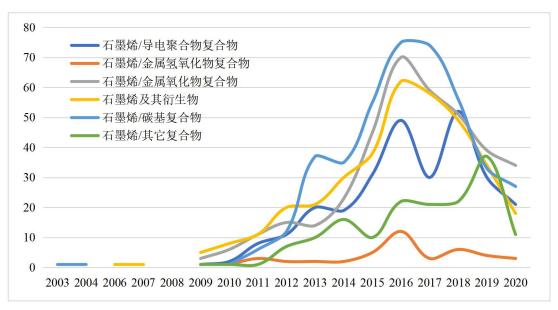
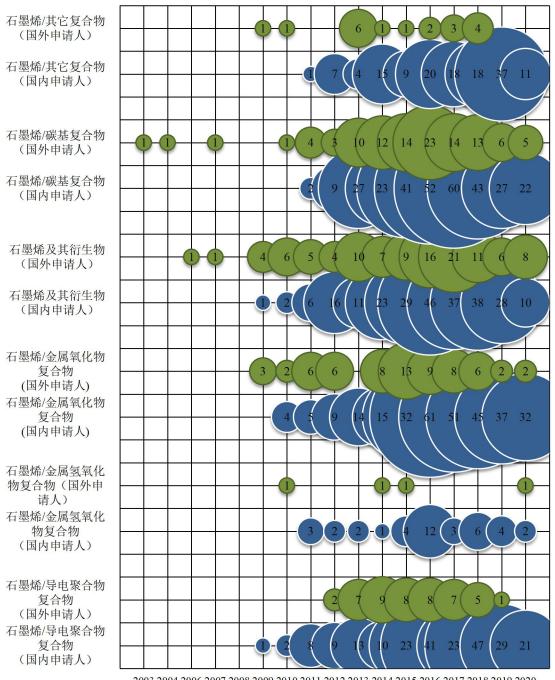


图 4-5 石墨烯在超级电容器各类电极中应用的专利申请趋势

如图 4-5 所示,石墨烯/碳基复合物、石墨烯/金属氧化物复合物、石墨烯及其衍生物、石墨烯/导电聚合物复合物等作为超级电容器电极材料的相关专利在 2016 年及以前申请量增长迅速,到 2016 年以后则开始出现下降趋势。

从图 4-6 可以看出,在超级电容器电极材料中应用石墨烯时,国外申请人较为关注石墨烯与碳基材料复合、石墨烯及其衍生物、石墨烯与金属氧化物复合 3 个领域,在石墨烯/导电聚合物的石墨烯复合电极领域,外国申请人关注度较低;国内申请人则在石墨烯与活性材料复合方面做了更多样的尝试,石墨烯与导电聚合物复合物、石墨烯与其它材料复合物(如金属硫化物、金属氮化物、金属单质等)领域均申请了较多专利。



2003 2004 2006 2007 2008 2009 2010 2011 2012 2013 2014 2015 2016 2017 2018 2019 2020

图 4-6 石墨烯在超级电容器各类电极中应用的国内外专利申请对比

#### 4.4 重要专利申请人

如表 4-1 所示, 在专利申请总量排名前 20 位的专利申请人中, 有17位是高校,有1位是科研院所,即中国科学院宁波材料技术与

#### 工程研究所,另外有2位是企业申请人。

表 4-1 专利申请量排名前 20 的申请人汇总

申请人	所属国家	类型	申请量
美国纳米技术仪器公司&全球石墨烯公司			
&扎木·阿茹娜&张博增			
(Nanoteck Instruments Inc & Global	美国	企业	36
Graphene Group Inc & ZHAMU			
ARUNA&JANG BOR Z)			
哈尔滨工业大学	中国	高校	29
<u></u> 东华大学	中国	高校	25
福州大学	中国	高校	23
浙江大学	中国	高校	22
江苏大学	中国	高校	19
加利福尼亚大学	美国	高校	18
北京化工大学	中国	高校	16
天津大学	中国	高校	16
广东工业大学	中国	高校	15
山东欧铂新材料有限公司	中国	企业	15
同济大学	中国	高校	15
电子科技大学	中国	高校	14
华南理工大学	中国	高校	14
中国科学院宁波材料技术与工程研究所	中国	科研院所	14
复旦大学	中国	高校	13
桂林理工大学	中国	高校	13
山东理工大学	中国	高校	13
上海应用技术大学	中国	高校	13
武汉工程大学	中国	高校	13

表 4-2 PCT、欧专局及多国专利申请量排名前 5 的申请人汇总

申请人	所属国家	类型	申请量
美国纳米技术仪器公司&全球石墨烯公司&扎木·阿茹娜&张博增			
(Nanoteck Instruments Inc & Global	美国	企业	13
Graphene Group Inc & ZHAMU			
ARUNA&JANG BOR Z)			
加利福尼亚大学	美国	高校	11
巴斯夫公司	德国	企业	6
德克萨斯大学系统	美国	高校	5
三星集团	韩国	企业	5

表 4-2 整理了在石墨烯超级电容器应用领域提交 PCT 专利申请或向欧洲专利局提交专利申请或提交多国专利申请的专利申请人排名。

如图 4-7 所示,在中国专利申请人中,专利申请主要集中在高校、科研院所这类科研单位中,占比总计达 75.1%,企业专利申请量占比 21.4%。可见,将石墨烯应用于超级电容器这一领域,研发主体集中 在科研单位中。

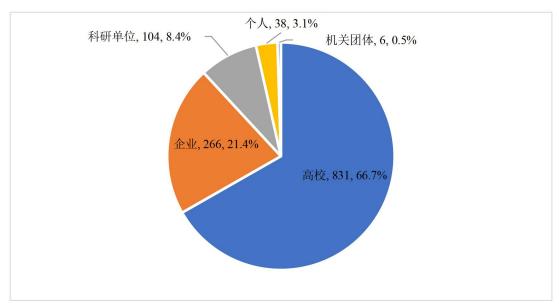


图 4-7 中国专利申请人类型

从专利申请人类型来看,高校和科研院所的专利申请量远超企业申请人。而纵观整个超级电容器领域,专利申请量一向排名靠前的松下电器、日本贵弥功株式会社、明电舍株式会社、旭硝子株式会社、宁波中车新能源科技有限公司等[12],均未出现在上述重要申请人之中。可见,目前超级电容器企业还未针对石墨烯在超级电容器领域应用展开大面积的专利布局。

<sup>[12]</sup>王鑫,靳军宝,郑玉荣等. 基于 DII 的超级电容器专利技术国际态势分析[J].储能科学与技术,2019,8(01):209-216.

#### 五、石墨烯在其它储能领域应用的专利分析

#### 5.1 锂硫电池

因为单质硫具有很高的理论放电比容量,使得锂硫电池具有极高的能量密度。同时,锂硫电池具有材料成本低、环境友好等优点,被认为是最具前景的下一代二次电池技术。但硫的绝缘性,体积膨胀及充放电过程中产生易溶于电解液的多硫化物,导致锂硫电池体系仍无法向实用化发展。由于石墨烯不仅可以提高硫的导电性,还可以为多硫化物提供物理吸附和化学吸附,将其应用于锂硫电池中成为研究热点<sup>[13]</sup>。

目前,石墨烯在锂硫电池领域的应用相关专利共计 558 件,由图 5-1 可知,2016、2017 年是相关专利申请数量快速增长期,2018 年申请数量开始出现下降趋势。

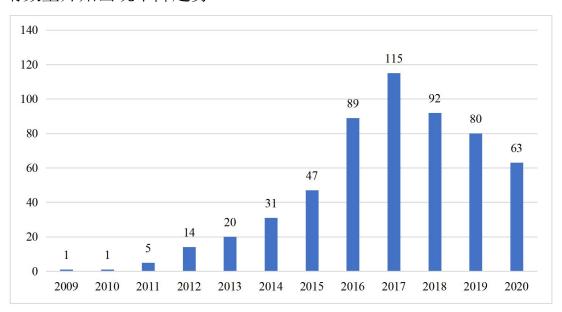


图 5-1 石墨烯在锂硫电池领域的应用相关专利申请趋势

<sup>[13]</sup>刘勇志, 王勇, 王聪伟,等. 石墨烯应用于锂硫电池的研究进展[J]. 新型炭材料, 2020, 35(01):9-19.

石墨烯主要应用于锂硫电池的正极、隔膜等结构部件。由图 5-2 可知,将石墨烯应用于锂硫电池正极中的专利申请量最多,占比为82.1%。在锂硫电池专利技术中,研发人员集中关注于将石墨烯用于正极材料,来提高正极活性物质硫的利用率,防止多硫化物溶解于电解质中,并提高锂硫电池的电极导电性。

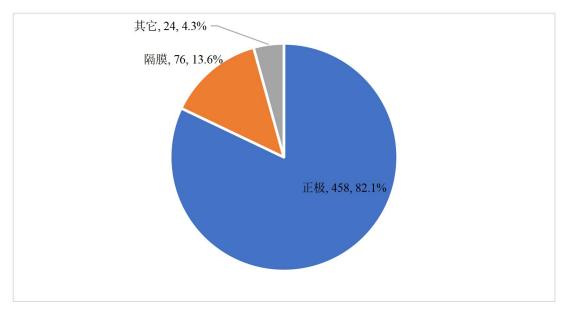


图 5-2 石墨烯在锂硫电池各结构部件中应用的专利申请量

世界各主要经济体高度重视锂硫电池技术的开发,已投入大量人力物力。相比于中国,美国、日本及欧洲在锂硫电池机理研究和产业化技术开发领域占据更多优势[14]。聚焦本文所关注的石墨烯在其中的应用研究,根据专利申请总量排名可以列出排名前5的专利申请人,如表5-1所示。可以看出,其中有3位是来自中国的科研单位,有2位是分别来自韩国和美国的企业。可见,中国的研发人员在石墨烯应用于锂硫电池方面表现更为积极。

<sup>[14]</sup>陈雨晴,杨晓飞,于滢等. 锂硫电池关键材料与技术的研究进展[J].储能科学与技术, 2017,6(2):169-188.

申请人	类型	所属国家	申请量
肇庆市华师大光电产业研究院	科研院所	中国	24
株式会社 LG 化学	企业	韩国	16
哈尔滨工业大学	高校	中国	13
美国纳米技术仪器公司 & 全球石墨烯 公司& 扎木·阿茹娜 & 张博增 (Nanoteck Instruments Inc & Global Graphene Group Inc & ZHAMU ARUNA&JANG BOR Z)	企业	美国	13
中南大学	高校	中国	12

表 5-1 专利申请量排名前 5 的申请人汇总

#### 5.2 锂空气电池

随着科技不断进步和人口快速增长,化石能源日渐枯竭,同时环境问题日趋严重,开发新型绿色、环保、高效的能源迫在眉睫。锂空气电池以其成本低、环境友好和理论能量密度高的优点引起人们广泛研究。但是,锂空气电池仍处于发展的初级阶段,在实际应用和商业化前仍面临诸多问题与挑战。研究人员尝试将石墨烯材料进行结构设计优化后应用于锂空气电池中,以期改善锂空气电池的循环性能、倍率性能、容量特性和能量效率[4]。

石墨烯在锂空气电池领域的应用相关专利共计 88 件,由图 5-3 可知,从 2011 第一件相关专利申请开始,每年的专利申请数量均较为稳定。

<sup>[4]</sup>黄澍, 王玮, 王康丽,等. 石墨烯在化学储能中的研究进展[J]. 储能科学与技术, 2014, 3(2):85-95.

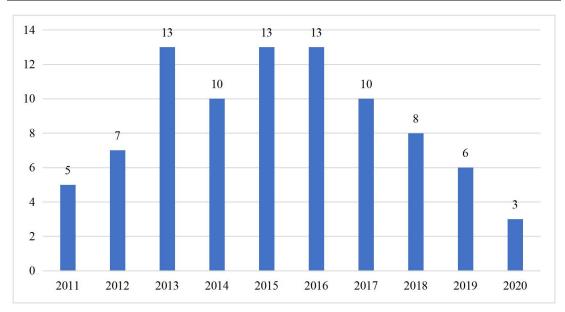


图 5-3 石墨烯在锂空气电池领域的应用相关专利申请趋势

石墨烯主要应用于锂空气电池的催化剂、空气电极、人造 SEI 膜等领域。由图 5-4 可以看出,石墨烯作为催化剂相关专利申请量最多,占比为 65.9%。

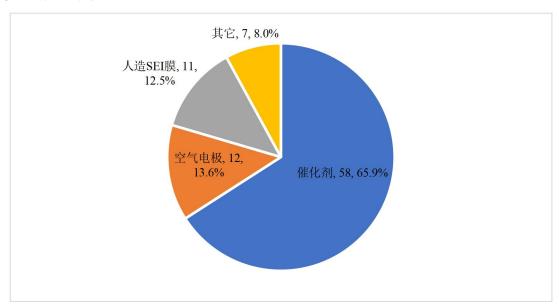


图 5-4 石墨烯在锂空气电池各结构部件中应用的专利申请量

由表 5-2 可知,各专利申请人拥有的专利数量并不多,排名居首的北京化工大学常州先进材料研究院其相关专利申请量也仅有 7 件,这与锂空气电池目前还未进入商业化阶段存在较大关系。

申请人	类型	所属国家	申请量
北京化工大学常州先进材料研究院	科研院所	中国	7
麻省理工学院	高校	美国	6
浙江大学	高校	中国	5
三星集团	企业	韩国	4
加州大学	高校	美国	3

表 5-2 专利申请量排名前 5 的申请人汇总

#### 5.3 锂金属电池

本节所述锂金属电池指以金属锂作为负极材料,采用除单质硫、氧气(空气)以外的物质作为正极材料的锂二次电池。目前,石墨烯在锂金属电池领域应用相关专利共 113 件。由图 5-5 可知,从 2009年之间,相关专利申请量始终处于较低位置,2018年相关专利申请量最大,达到 37 件。

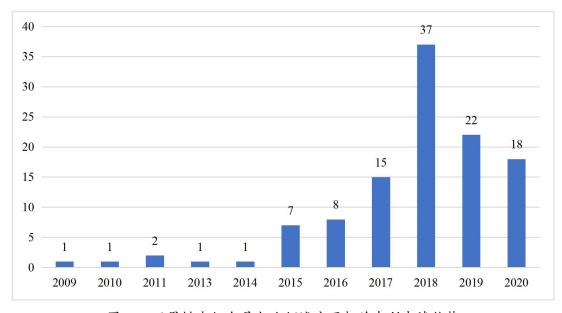


图 5-5 石墨烯在锂金属电池领域应用相关专利申请趋势

石墨烯在锂金属电池中主要应用于人造 SEI 膜、正极、复合负极、 集流体、隔膜等结构部件。由图 5-6 可知,石墨烯应用于人造 SEI 膜 中的专利申请量最多,占比为 33.3%,其次为在锂金属电池正极中专利申请量较多,占比 26.3%。石墨烯应用于人造 SEI 膜中有利于锂离子和电子的扩散与传递,缓解充放电过程中的金属锂体积变化和锂枝晶的生成,避免生成死锂以及防止枝晶刺穿隔膜,从而提高金属锂负极的循环稳定性和倍率性能<sup>[15]</sup>。

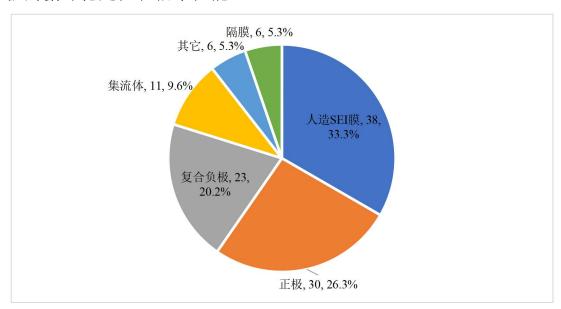


图 5-6 石墨烯在锂金属电池各结构部件中应用的专利申请量表 5-3 专利申请量排名前 5 的申请人汇总

申请人	类型	所属国家	申请量
美国纳米技术仪器公司 & 全球石墨烯公司& 扎木·阿茹娜 & 张博增 (Nanoteck Instruments Inc & Global Graphene Group Inc & ZHAMU ARUNA&JANG BOR Z)	企业	美国	16
中国科学院宁波材料技术与工程研究所	科研院所	中国	7
韩国科学技术研究院	科研院所	韩国	6
天津大学	高校	中国	6
西北大学	高校	美国	3

<sup>[15]</sup>张毅俊. 金属锂负极的改性及其电化学性能的研究[D]. 浙江大学, 2017.

29

从表 5-3 可知,专利申请量排名前 5 的专利申请人中有 2 位来自中国,为中国科学院宁波材料技术与工程研究所和天津大学。

#### 5.4 钠离子电池

尽管锂离子电池具有能量密度高、循环使用寿命长等特点,但受到锂资源匮乏因素影响,锂离子电池较难大规模应用于储能体系中。发展资源丰富、环境友好的钠离子电池具有重要的战略意义[16]。目前,石墨烯在钠离子电池领域的应用共有 263 件专利申请,图 5-7 为专利申请趋势。由图可知,2016 年到 2018 年是专利申请集中期,由于 2019年及以后申请的专利有一部分还处于未公开状态,所以近三年专利申请趋势尚不清晰,但从当前数据来看,2019年专利申请量预计将超过 2018年。可见,近些年,钠离子电池领域关于石墨烯应用的专利申请比较活跃。

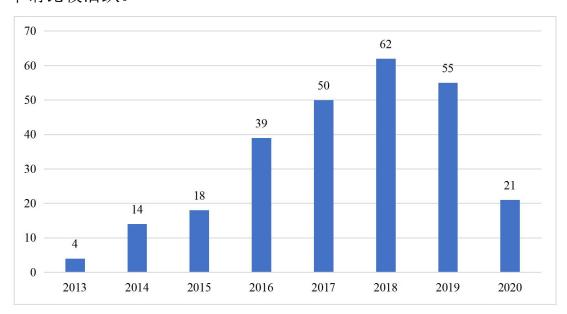


图 5-7 石墨烯在钠离子电池领域应用相关专利申请趋势

<sup>[16]</sup>叶飞鹏, 王 莉, 连 芳,等. 钠离子电池研究进展[J]. 化工进展, 2013(08):1789-1795.

从图 5-8 可知,在钠离子电池相关专利文献中,主要采用石墨烯 及其衍生物或者石墨烯复合物作为电极材料,缓解电极材料的体积膨 胀问题,从而提高钠离子电池的循环性能。

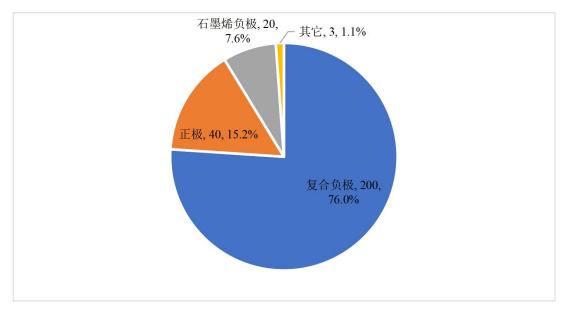


图 5-8 石墨烯在钠离子电池各结构部件中应用的专利申请量

从表 5-4 可知,石墨烯在钠离子电池领域专利申请量靠前的申请 人均为来自中国的高校,其中以陕西科技大学申请数量最多,该校曹 丽云团队共申请相关专利 15 件。这也从侧面说明,对于石墨烯在钠 离子电池领域的应用,目前仍处于实验室研究阶段,相关技术从实验 室跨越到大规模的工业应用仍需时日。

West A Marin and				
申请人	类型	所属国家	申请量	
陕西科技大学	高校	中国	23	
中南大学	高校	中国	20	
浙江大学	高校	中国	16	
华南理工大学	高校	中国	8	
天津大学	高校	中国	7	

表 5-4 专利申请量排名前 5 的申请人汇总

#### 5.5 铅酸电池

铅酸电池历史十分悠久,从 1860 年正式问世至今已有 160 余年历史,其制备工艺已十分成熟。在铅酸电池负极中加入炭材料可以改善铅酸电池的充电接受能力和活性物质的利用率,此类铅酸电池被称为铅炭电池<sup>[17]</sup>。而石墨烯作为近年来备受关注的新型炭材料,研究人员将目光转向在铅炭电池中使用石墨烯材料。

由图 5-9 可知,石墨烯在铅炭电池领域的应用相关专利共计 86件。从 2009 年开始,该领域专利申请量呈现波动上升趋势,但每年的专利申请量始终不多,申请数量最多的 2019 年其专利申请量也仅有 17 件。

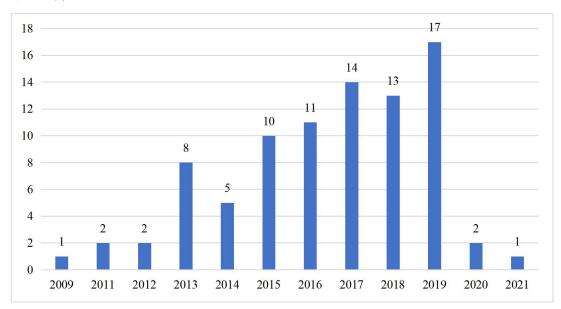


图 5-9 石墨烯在铅炭电池领域应用相关专利申请趋势

在相关专利中,石墨烯作为铅炭电池的负极活性材料应用方式分为三类: (1)复合,石墨烯与负极活性物质铅复合,形成包覆结构或负载结构,将该复合材料做为负极活性物质; (2)共混,石墨烯

<sup>[17]</sup>王乐莹, 张浩, 曹高萍,等. 炭材料在铅炭电池负极中的应用综述[J]. 电池, 2017(4):244-247.

部分取代负极活性物质铅,在和膏阶段,将石墨烯与铅粉混合均匀后制作成负极活性物质;(3)复合后共混,石墨烯与其他材料复合后作为复合添加剂,在和膏阶段,将该复合添加剂掺入铅粉后制作成负极活性物质。从图 5-10 中可知,在专利文献中,采用共混方式将石墨烯加入铅炭电池负极的专利数量占比最多,专利数量 62 件,占比达到 72.1%。

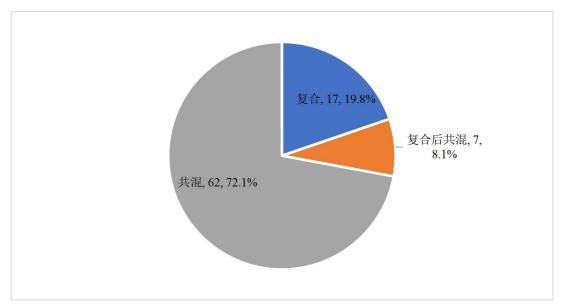


图 5-10 石墨烯在铅炭电池负极中应用方式的专利申请量

该领域专利申请量排名前 5 的申请人全部来自于中国,值得注意的是,与前述其它类型电化学储能器件相比,将石墨烯应用于铅炭电池专利申请排名靠前的申请人绝大多数为企业,表 5-5 中的双登集团股份有限公司、超威电源有限公司、浙江南都电源动力股份有限公司、广隆光电科技股份有限公司均为铅酸电池生产企业,并在目前的铅酸电池行业中占据一定的市场规模。

表 5-5 专利申请量排名前 5 的申请人汇总

申请人	所属国家	类型	申请量
双登集团股份有限公司	中国	企业	8
超威电源有限公司	中国	企业	6
浙江南都电源动力股份有限公司	中国	企业	5
广隆光电科技股份有限公司	中国	企业	3
华南师范大学	中国	高校	3

实际上,目前铅酸电池市场产品同质化严重,各厂商间大打价格战,而添加石墨烯的铅炭电池向市场提供差异化产品,将现有的铅酸电池市场区分为高能电池市场和普通电池市场,提升电池能量密度的同时成本保持稳定,有利于注重研发的企业把握更多市场份额。石墨烯材料的出现,让铅酸电池又焕发出新的生机[18]。

<sup>[18]</sup>中国石墨烯产业技术创新战略联盟 2019 全球石墨烯产业研究报告[M].2019.

#### 六、总结与展望

专利申请数量体现的是知识产权制度中专利技术的确权与保护, 由于技术的发展必然伴随着专利的产生,以专利数量作为统计指标能 够一定程度上体现石墨烯在储能领域应用的研发热点和发展态势。

在技术层面上,锂离子电池和超级电容器是石墨烯应用最为广泛的储能体系。其中石墨烯与硅基材料、金属氧化物复合是锂离子电池负极材料领域研究最为集中的技术分支,侧面说明其技术优势和工业大规模应用的可行性;石墨烯及其衍生物、石墨烯复合其他碳基材料、石墨烯复合金属氧化物作为超级电容器电极材料的相关研究也较为密集,未来或可成为石墨烯在超级电容器领域产业化应用的重要方向;另外,石墨烯作为锂离子电池导电添加剂相关研究也相对较多。在实际产业化进展来看,前述将石墨烯应用于电极材料技术均处于研究或小批量量产阶段,石墨烯导电添加剂则是在储能领域目前最为成熟的产品之一。

就专利技术来源国和专利申请人类型来看,绝大多数相关领域专利的技术来源国均为中国;其中,除铅炭电池外,本文分析的其他类型储能体系中申请人集中为高校和科研院所。可见目前石墨烯应用于储能领域的专利技术研发主体集中在中国,并且以科研单位为主,侧面可以看出,目前距石墨烯大规模应用于储能领域仍然未到时机。从专利布局区域来看,中国申请人的专利布局区域基本集中于中国大陆,在海外的专利布局较少;而反观 PCT、欧洲专利申请的主要申请

人,则主要来自于日本、韩国、美国和德国。这说明,相比于国外申请人,国内申请人在专利申请的海外布局上,仍有较大的提升空间。

在专利运营方面,虽然目前我国已拥有较大的专利体量,但距离 专利权实际发挥其作用,仍然有很长一段路要走。从有效专利文本的 保护主题来看,制造方法类专利,尤其是非新产品制造方法类专利占 绝大多数,此类专利在发生侵权纠纷时专利权人举证难度较大,权利 人在维护合法权益时将障碍重重。此外,从有效专利的转让和许可情 况来看,发生专利权转让、许可的专利占比明显偏低,可见专利技术 的转让和扩散程度处于低位,有相当一部分研发成果与产业实际需求 存在脱节现象。

基于前述专利分析结论,笔者认为,为推动我国在石墨烯储能领域应用的专利技术优势转化为市场优势,还可以从以下两点作进一步完善和提升:

一是政府部门应多举措强化公众知识产权意识。教育主管部门应增加知识产权课程在高等教育尤其是研究生教育课程中的比重,优化课程结构,提高未来研发人员的知识产权认知水平;地方政府部门应大力加强知识产权宣传力度、拓宽宣传渠道,通过组织培训、讲座、大型论坛等形式,加强研发主体单位最高管理者在知识产权管理方面的主体意识,增加知识产权管理人员专业水平。在宣传方向上,要注意纠正公众对知识产权的重保护轻运用、重数量轻质量等错误观念。另外,鉴于政府的政策导向对专利发展走向起着举足轻重的作用,建议政府部门在引导和培育高价值专利产出时,制定更为科学合理的评

估指标。

二是研发主体应将专利战略与研发、市场紧密结合。在技术研发 全过程中,通过对相关专利技术信息的跟踪和解读,了解行业的发展 动态和热点技术,制定和调整技术开发策略,合理进行专利规避。重 视专利申请和布局,"产品未动,专利先行",在石墨烯应用于储能 领域这一新的技术赛道上,研发主体应围绕核心产品构建自身的专利 技术壁垒,为后续激烈的市场竞争奠定基础。积极强化海外专利布局, 通过有效而全面的专利布局为自身产品进入海外市场保驾护航。



## NGIC 浙江省石墨烯制造业创新中心

浙江省石墨烯制造业创新中心是根据《中国制造 2025 浙江行动纲要》、《浙江省制造业创新中心建设工程实施方案》、《宁波市人民政府关于宁波市推进"中国制造 2025"试点示范城市建设的若干意见》指示精神,在宁波市推进"中国制造 2025"工作领导小组的统一领导下,在浙江省、宁波市经济和信息化委员会具体指导下,由中国科学院宁波材料技术与工程研究所牵头并联合我国石墨烯行业前十名的骨干企业、产业链上下游企业以及投资基金、产业资本以及中国石墨烯产业技术创新战略联盟等十余家股东单位共同出资成立的独立企业法人的石墨烯产业技术创新平台——宁波石墨烯创新中心有限公司,注册资本 1 亿元,落户于宁波新材料初创产业园。

浙江省石墨烯制造业创新中心按照《中国制造 2025》规划制定的石墨烯产业技术发展路线图,重点面向电动汽车、海洋工程、功能复合材料、柔性电子、电子信息等领域对石墨烯及其改性材料的重大需求,突破技术创新水平 4-8 级的石墨烯产业关键共性技术和产业前沿技术,打通石墨烯基础研究与产业需求间缺失的关键创新环节,为石墨烯产业提供成套与系统性技术解决方案,并通过融合各创新要素完成向下游的技术转移扩散,实现首次商业化,促进传统产业转型升级和先导产业培养发展。

浙江省石墨烯制造业创新中心秉持"宁波小核心、长三角大平台、全国大网络"的发展思路,充分依托中国科学院宁波材料技术与工程研究所、长三角区域高校/科研院所以及石墨烯行业骨干企业等的石墨烯技术研究开发、测试分析公共平台以及人才资源优势,着力建设服务于石墨烯产业技术创新的研发设计平台、中试开发平台、技术转移平台、行业服务平台,打造完善的石墨烯技术创新链、产业链系统和跨界协同创新生态系统。



浙江省石墨烯制造业创新中心目标是建成具有国际领先水平、引领石墨烯技术创新和产业发展的国家级制造业创新中心。到 2020 年,研发场地达 3 万平米,人员规模达 150 人,培育孵化石墨烯企业 20 家以上;全面突破原材料规模化生产技术,在动力电池、超级电容器、防腐涂料、电加热膜、热界面材料等方面率先实现产业化应用。到 2025 年,研发场地达 5 万平米,人员规模达 300 人,培育孵化石墨烯企业 50 家以上;在能源化工、电子信息等领域全面实现规模化应用,支撑石墨烯原材料产业达 10 亿元规模、石墨烯应用领域材料产业集群达 100 亿元规模、石墨烯终端应用产业达 1000 亿元规模。





浙江省石墨烯制造业创新中心 (宁波石墨烯创新中心有限公司)

地址:浙江省宁波市镇海区中官西路1818号,宁波新材料初创产业园内 Ningbo New Materials Startups Park,No.1818 Zhongguan West Road, Zhenhai District,Ningbo City,Zhejiang Province,China

# 2021石墨烯储能领域应用专利分析报告

2021 Report on Patenting Activity of Graphene for Energy Storage Applications



浙江省石墨烯制造业创新中心