



热点专利技术

分析与运用

(第1辑)

国家知识产权局专利局专利审查协作江苏中心◎主编



知识产权出版社

全国百佳图书出版单位



热点专利技术 分析与运用

(第1辑)

国家知识产权局专利局专利审查协作江苏中心◎主编



知识产权出版社

全国百佳图书出版单位

图书在版编目 (CIP) 数据

热点专利技术分析与运用. 第 1 辑 / 国家知识产权局专利局专利审查协作江苏中心
主编. —北京: 知识产权出版社, 2015. 10

ISBN 978-7-5130-3754-9

I. ①热… II. ①国… III. ①专利—研究—世界 IV. ①G306.71

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 212414 号

内容提要

为了深入实施创新驱动发展战略, 加强地方知识产权服务, 助力创新发展, 特编写本书。

本书的专利技术分析与运用涉及机械、电学、化学三大领域, 通过对国内外专利数据库的检索和分析, 对相关领域内的热点技术的专利申请状态、国内外申请人、技术演进路线等方面进行了细致的梳理与研究, 对于相关领域的科研机构与企业具有一定的参考价值。

本书适合专利实务工作者、高校及科研院所相关专业研究人士、企业技术管理与研发人员。

责任编辑: 杨晓红 李 瑾

责任出版: 孙婷婷

封面设计: 李志伟

热点专利技术分析与运用 (第 1 辑)

国家知识产权局专利局专利审查协作江苏中心 主编

出版发行: 知识产权出版社有限责任公司

社 址: 北京市海淀区马甸南村 1 号

责编电话: 010-82000860 转 8114

发行电话: 010-82000860 转 8101/8102

印 刷: 北京中献拓方科技发展有限公司

开 本: 787mm×1092mm 1/16

版 次: 2015 年 10 月第 1 版

字 数: 600 千字

ISBN 978-7-5130-3754-9

网 址: <http://www.ipph.cn>

天猫旗舰店: <http://zscqcbbs.tmall.com>

责 编 邮 箱: 1152436274@qq.com

发 行 传 真: 010-82000893/82005070/82000270

经 销: 各大网上书店、新华书店及相关专业书店

印 张: 28

印 次: 2015 年 10 月第 1 次印刷

定 价: 68.00 元

出版权专有 侵权必究

如有印装质量问题, 本社负责调换。

编委会

主 任：陈 伟

副主任：崔 峥 杨 帆

主 编：杨 帆

副主编：李彦涛 李 捷

编 委：张仁杰 曹 维 黄超峰 杨娇瑜 杨燕婷

游国忠 王雪莲 周 文

序 言

为了深入实施创新驱动发展战略，加强地方知识产权服务，助力创新发展，专利审查协作江苏中心开展了专利技术分析工作。

专利技术分析有助于本领域技术人员了解现有技术水平，对专利申请的技术方案作出准确理解和客观评判，同时有助于企业技术研发人员了解专利技术的发展脉络和重点技术。

本书分为机械领域、电学领域以及化学领域三大部分，通过对国内外专利数据库的检索和分析，对相关领域内的热点技术的专利申请状态、国内外申请人、技术演进路线等方面进行了细致的梳理与研究，对于相关领域的科研机构与企业具有一定的参考价值。

本书的研究和撰写，得到了中心各部门的大力支持，感谢全体人员为书稿的形成所付出的辛勤努力，再次表示最诚挚的感谢。

希望《热点专利技术分析与运用》的出版能为促进地方知识产权服务起到积极作用。由于时间仓促、水平有限，本书中的内容难免存在偏颇和不足之处，希望读者批评指正，提出宝贵的意见和建议。

国家知识产权局专利局专利审查协作江苏中心

2015年7月29日



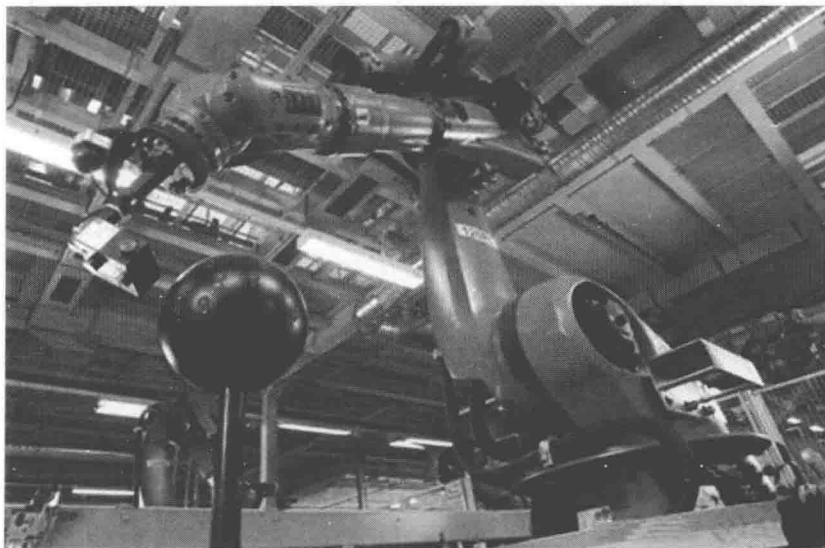
目 录

第一部分 机械领域	(1)
还原法制备石墨烯专利技术分析 (吴莹莹)	(2)
真空电弧法制备石英坩埚专利技术分析 (朱晓燕)	(15)
连续平压热压机专利技术分析 (曹俊静)	(30)
车辆乘员自动识别技术专利技术分析 (俞观华)	(54)
可转位铣刀刀片的切屑排出结构专利技术分析 (袁媛)	(82)
与主驱动装置分开的电梯平层控制装置专利技术分析 (王珊)	(98)
固体喷墨专利技术分析 (金华)	(118)
汽车内后视镜专利技术分析 (张俊彪)	(137)
剃须刀驱动方式专利技术分析 (侯敏)	(156)
发动机曲轴橡胶扭转减振器专利技术分析 (牛治军)	(167)
综丝耐用专利技术分析 (董宪君)	(180)
冰箱保鲜专利技术分析 (朱丽霞)	(193)
导电油墨领域专利技术分析 (刘琥)	(207)
太阳能级多晶硅有毒副产物处理专利技术分析 (王晓龙)	(216)
吸油烟机降噪专利技术分析 (张晴)	(227)



第二部分 电学领域	(237)
太阳能双轴跟踪专利技术分析（杨丹）	(238)
自我监测血糖仪专利技术分析（于园园）	(250)
电润湿液体变焦透镜专利技术分析（杨威）	(261)
多电平逆变器专利技术分析（王伟）	(285)
电话会议专利技术分析（陈思）	(310)
单点登录专利技术分析（苏星晔）	(320)
物联网技术专利技术分析（张倩茹）	(328)
基于视觉的火焰火灾探测专利技术分析（李莉）	(340)
第三部分 化学领域	(353)
儿茶素在发用化妆品中的专利技术分析（李小晶）	(354)
四氢噻吩并吡啶类抗血栓剂结构改造专利技术分析（吕世华）	(362)
作用于非结构蛋白的抗 HCV 药物专利技术分析（刘慧）	(376)
Tau 蛋白专利技术分析（陈瑞 王岩）	(391)
鱼类的低温保鲜方法专利技术分析（丛文蓉）	(400)
聚丙烯酸类高吸水性树脂的专利技术分析（李玲娟）	(409)
铈盐阳离子光引发剂的专利技术分析（吴姗姗）	(423)

第一部分
机械领域





还原法制备石墨烯专利技术分析

吴莹莹

一、概述

石墨烯是一种由单层碳原子以 sp^2 杂化轨道组成的六角形呈蜂巢晶格的二维晶体结构,厚度仅为单层碳原子直径。自 2004 年 Geim 等^[1]将石墨烯成功从石墨中剥离出以来,这种材料所具有的高模量(约 1 100 GPa)、高强度(125 GPa)、良好的导热性[约 5 000 W/(m·K)]、优异的载流子迁移率[200 000 $cm^2/(V \cdot s)$]以及超大的比表面积(计算值为 2 630 m^2/g)等^[2-3]性能使其在电子器件、传感器、储能器件以及复合材料等领域展示出了广阔的应用前景。目前石墨烯的制备方法可分为物理法(包括微机械剥离法、液相/气相直接剥离法、化学气相沉积法、外延生长法、纵向切割碳纳米管法等)和化学法(主要包括还原法和有机合成法等)。

石墨烯/石墨用于表示碳氧(C/O)比率 ≥ 4 的碳质材料,氧化石墨烯/氧化石墨用于表示 C/O 比率 < 4 的材料。石墨本身是一种憎水物质,经化学氧化后,边缘或表面含有羧基($-COOH$)和羟基($-OH$),层间含有环氧基($C-O-C$)及羰基($C=O$ 、 $O-C=O$)等含氧基团,这些基团的亲水性使其容易与其他试剂发生反应,但这些基团的生成改变了 C—C 之间的结合方式,使其导电性急剧下降,所具有的各种优异性能也随之消失;另外,这些基团使石墨层间距从 0.35 nm 增大到约 0.7~1 nm,有利于其他物质分子的插层。

还原法制备石墨烯是指从氧化石墨或氧化石墨烯出发,采用还原剂还原、高温热处理还原、电化学还原、水热/溶剂热还原、辐射还原等方法将其进行还原得到石墨烯。氧化石墨或氧化石墨烯一般采用 Brodie 法、Staudenmaier 法(含改进的 Staudenmaier 法)、Hummers 法(含改进的 Hummers 法)三种方法制备。

图 1 为各类还原法制备石墨烯的技术演进路线图,从图中可以看出,普林斯顿大学和美国西北大学在 2005 年分别申请了涉及高温热处理还原法和还原剂还原法的专利 US20050249404、US20050738334;CN200910050333 为首件涉及溶剂热还原法制备石墨烯的申请;EP09161106 为首件涉及水热还原法制备石墨烯的申请;同时在 2009 年提出的新技术还有 CN200910052042、US20090285271,前者利用电子束辐照将氧化石墨还原,后者将氧化石墨暴露于紫外光、可见光或红外线下脱氧还原成石墨烯;最早涉及电化学还原法的专利申请为 CN201010159976。

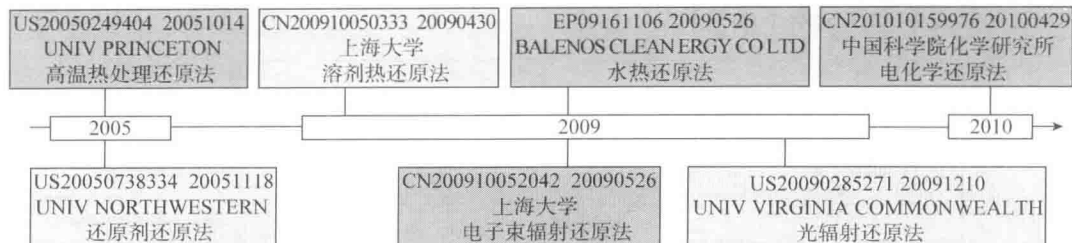


图1 各类还原法制备石墨烯的技术演进路线

图2为各类还原法历年专利申请量的变化趋势。

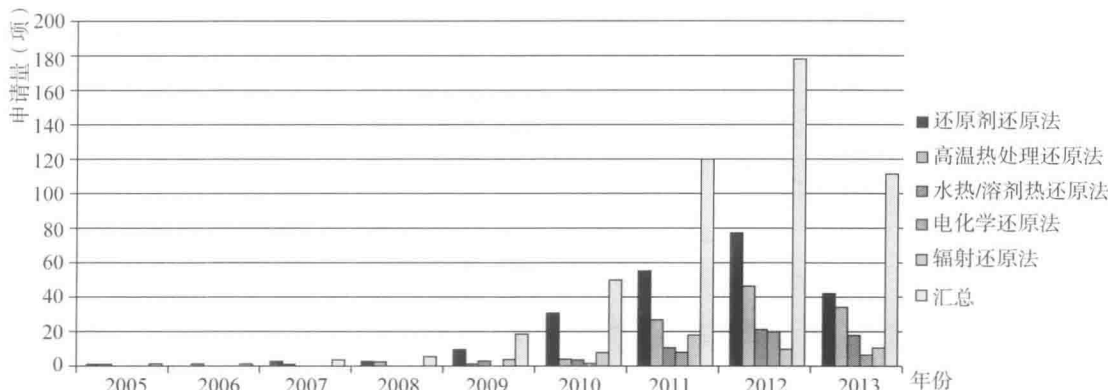


图2 各类还原法历年专利申请量变化趋势

注：期末统计数量下降是某些专利申请尚未公开所致，并非申请量下降，本文中所有数据统计截止到2013年12月31日。

还原法制备石墨烯的申请人主要为科研机构、研究院所，且申请人分布分散，2008年以前各类还原法制备石墨烯的专利均为外国申请，仅涉及高温热处理还原法和还原剂还原法，申请量较少；2009年开始出现涉及水热/溶剂热还原法和辐射还原法的申请，申请量较少；2010年各类还原法制备石墨烯的国内外专利申请较之前均有了明显的增长，但2009—2010年主要的研究热点依然集中在还原剂法，其所占的比重分别为52.6%和62%；从2011年开始各类还原法制备石墨烯的国内外专利申请都出现了爆发式的增长，申请量总和达到120件，2012年各类还原法制备石墨烯的专利申请总和为178件，由于部分申请未公开的原因，截至2013年12月31日，各类还原法制备石墨烯的专利申请总和为112件。

图3为各类还原法制备石墨烯专利申请量比重变化图。从图中可以看出，自2009年以来还原剂法始终为制备石墨烯的研究重点，2010年该类申请的比重达到62%，但之后呈下降趋势；对高温热处理还原法的研究呈平稳上升趋势，到2013年该类申请的比重达到30.4%；2009年出现的水热/溶剂热还原法在该年的比重为15.8%，2010降至8%，之后该类申请的比重逐年增加；电化学还原法申请自2009年起逐渐平稳上升，由于统计不完全，2013年比重下降为6.3%；2009年出现的辐射还原法在该年的比重为21.1%，之



后该类申请整体来说呈现下降趋势。

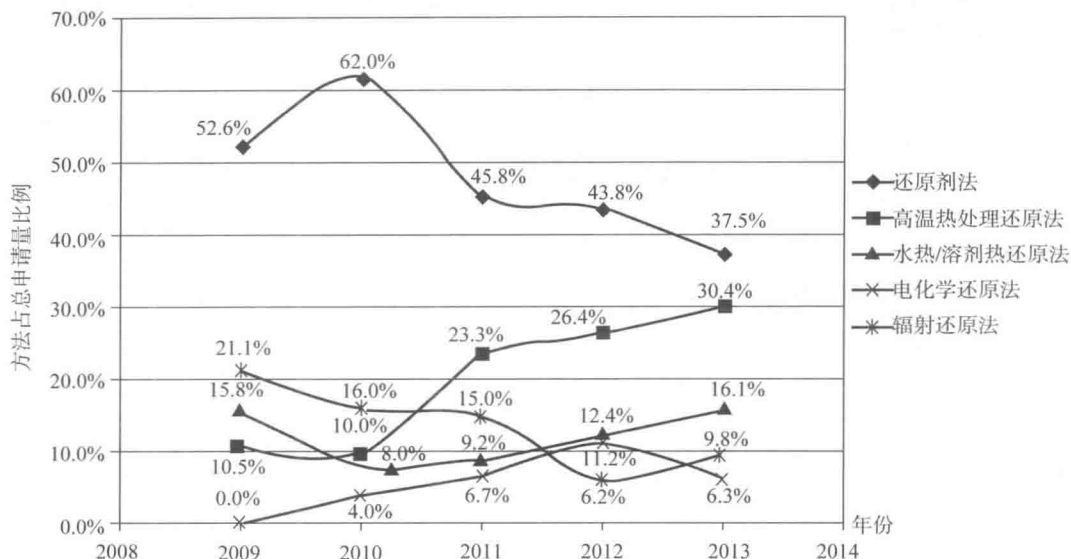


图3 各类还原法制备石墨烯历年专利申请量比重变化趋势

从图4可以看出,无论哪种方法,中国申请都占据了大部分。具体而言,水热/溶剂热法专利申请中中国申请的比重达到91.4%,还原剂法专利申请中中国申请的比重为61.3%,高温热处理法专利申请中中国申请的比重为72.4%;韩国申请量排在第二位,其中还原剂法为22.2%,高温热处理法11.4%,辐射还原法15.4%;美国申请量为第三,主要涉及还原剂法、高温热处理法和辐射还原法,几乎不涉及水热/溶剂热法和电化学还原法。日本申请主要的研究重点为电化学还原法,所占比重为10.8%。日本申请主要的研究重点为电化学还原法,所占比重为10.8%。

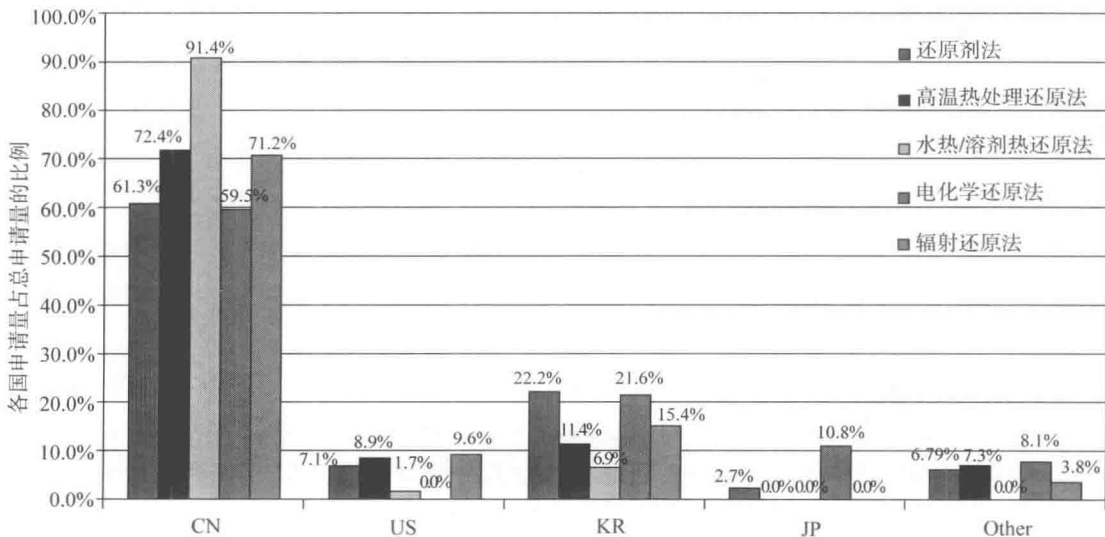


图4 各类还原法制备石墨烯各国申请量比重变化趋势



下面分别阐述还原剂还原法、高温热处理还原法、水热/溶剂热还原法、电化学还原法、辐射还原法的技术路线演进情况。

二、化学还原剂还原法技术路线演进

还原剂还原法，是在适当的温度下利用还原剂与氧化石墨烯的反应制备石墨烯，该方法具有成本低廉、产量高、易实现、应用范围广等优点。图 5、图 6、图 7 列出了 2005—2013 年还原剂法制备石墨烯的代表性专利。

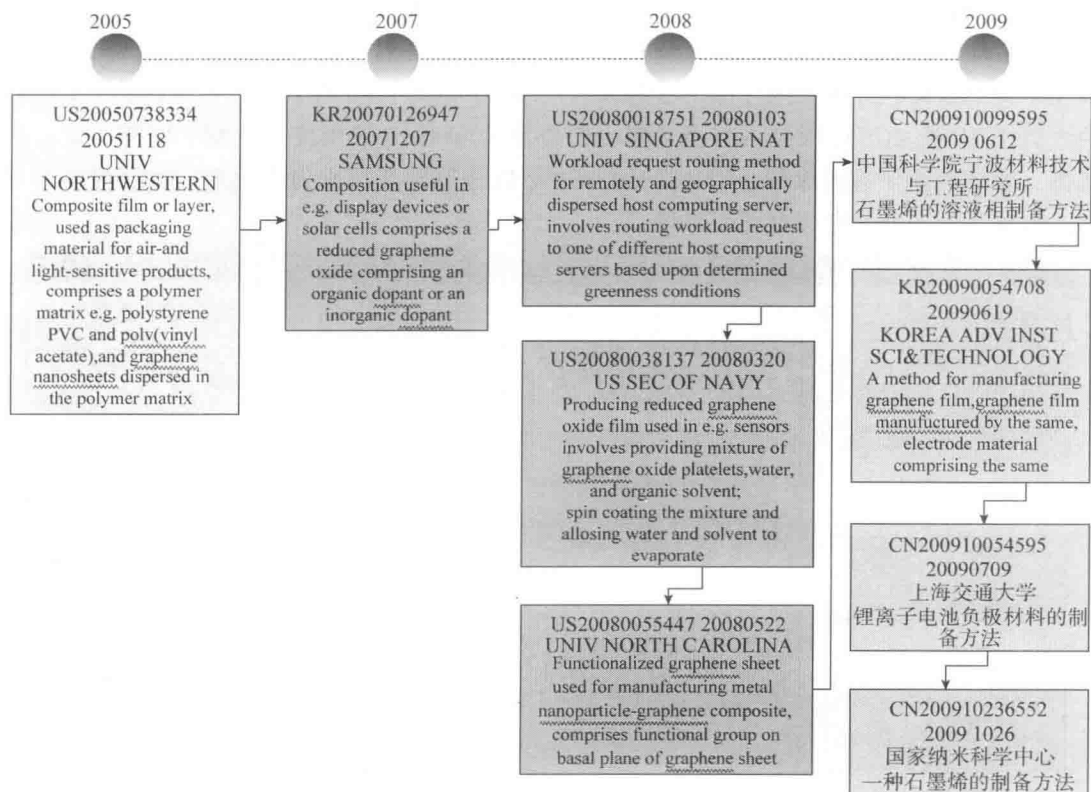


图 5 2005—2009 年化学还原剂还原法技术路线演进

2005—2008 年涉及还原法制备石墨烯的专利申请均为国外申请，采用的还原剂主要有肼类、碱金属氢化物，如硼氢化钠、氢化锂铝等，代表性专利有 US20050738334、KR20070126947、US20080018751、US20080038137、US20080055447 等。这几篇专利对后续还原法制备石墨烯的技术发展产生了深远的影响，制备思路主要为先采用 Brodie 法、Staudenmaier 法、Hummers 法制备氧化石墨或氧化石墨烯后再利用还原剂进行还原。肼类还原剂可以得到还原程度较高的石墨烯，但其成本高、本身具有剧毒性，存在环境污染的危险。硼氢化钠类还原剂的还原效率不太理想，这些还原剂制备过程中石墨烯团聚较严重，为此可通过原位功能化来解决，如 US20080018751 披露了将石墨氧化后剥离并原位



功能化,之后用还原剂进行还原;US20080055447 先将超声剥离后的氧化石墨烯用还原剂还原后,用含磺酸基团的有机物进行功能化修饰以改善其分散性能。

韩国三星公司 2007 年提出的申请 KR20070126947 率先提出了利用还原法制备石墨烯膜的技术构思:将氧化石墨烯与水、有机溶剂旋涂后得到氧化石墨烯膜,用还原剂还原后得到石墨烯膜,可用于制造透明电极、显示器、太阳能电池等,所述还原剂为 NaBH_4 、 N_2H_4 、 LiAlH_4 、TBAB、乙二醇、聚乙二醇、金属钠;随后 US20080038137 披露了将氧化石墨烯片、水、有机溶剂旋涂在基底上干燥形成氧化石墨烯膜,将其用水合肼蒸气或稀有机气体退火或 H_2 气氛下退火还原得到石墨烯膜。

2009 年起还原剂法的研究热点主要为寻找新类型的还原剂、提高石墨烯的分散性能等,代表性专利 CN200910099595 采用吐温类等表面活性剂,水合肼为还原剂将氧化石墨烯还原为石墨烯,并能稳定分散于水溶液中;KR20090054708 将氧化石墨烯膜置于氨溶液中或置于 H_2 吹扫下还原制备石墨烯膜;CN200910054595 采用抗坏血酸、甲醛、聚合醇或连二亚硫酸钠作为还原剂;CN200910236552 以金属或其盐作为催化剂,在反应溶剂中通入氢气作为还原剂还原氧化石墨烯。

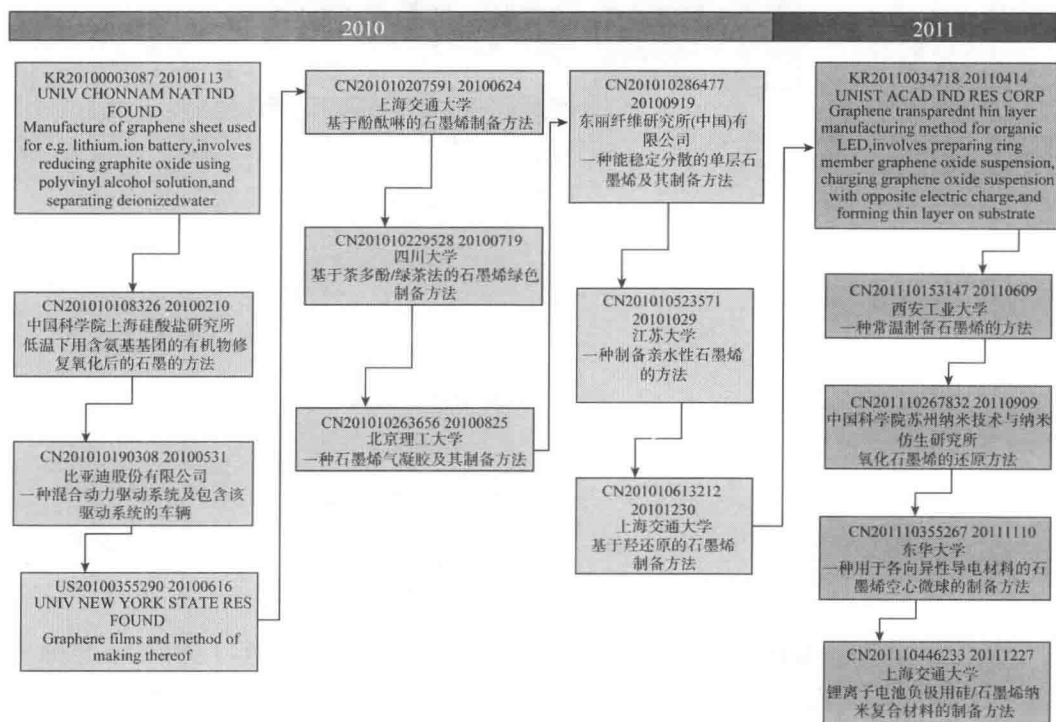


图 6 2010—2011 年化学还原剂还原法技术路线演进

2010 年该领域的研究热点除了寻找绿色环保还原剂、提高石墨烯分散性能之外,还涉及石墨烯的功能化、特殊形貌的石墨烯如石墨烯气凝胶的制备。代表性专利 KR20100003087 将氧化石墨烯置于聚乙二醇溶液中,在超声条件下还原制备石墨烯;CN201010108326 提出氧化还原石墨烯的还原剂为尿素;CN201010190308 披露了以碘化



铝作为还原剂；US20100355290 披露了还原剂为氨水、硫酸、盐酸、一氧化碳、氢氧化钾、萘基钾、萘基锂、萘基钠、菲基钾、菲基锂、菲基钠、联二苯钾、联二苯锂、联二苯钠、金属、金属锂、金属钾或上述之组合；CN201010207591 采用酚酞喹作为氧化还原石墨烯的还原剂和稳定剂；CN201010229528 采用茶多酚或绿茶汁作为还原剂；CN201010263656 以甲醛、糖类化合物、氨基酸等作为还原剂还原氧化石墨烯后冷冻干燥制备石墨烯气凝胶；CN201010286477 采用酚基胺类化合物还原制备石墨烯；CN201010523571 以铁粉作为还原剂回流反应得到在水中稳定分散的石墨烯分散液；CN201010613212 采用盐酸羟胺作为还原剂。

基于实际应用的考虑，2011 年起该领域的研究热点明显转向特殊形貌的石墨烯以及石墨烯复合物的制备。KR20110034718 利用静电插层氧化石墨后用水合肼还原，之后在基体上自组装形成石墨烯膜；CN201110153147 将氧化石墨烯的溶液经过旋涂或者提拉工艺在基片表面获得氧化石墨烯薄膜，之后在常温和真空环境中，利用荷能氢原子/离子/分子将其还原；CN201110267832 将二异氰酸酯修饰的双亲性聚合物和氧化石墨烯在有机溶剂中反应，一步完成氧化石墨烯的还原和功能性；CN201110355267 利用 W/O 乳液自组合法制备氧化石墨烯空心微球，最后将其原位还原为石墨烯空心微球；CN201110446233 在表面活性剂的条件下，制备二氧化硅/石墨烯复合材料，然后通过镁热还原反应，制备硅/石墨烯复合材料用于锂离子电池负极。

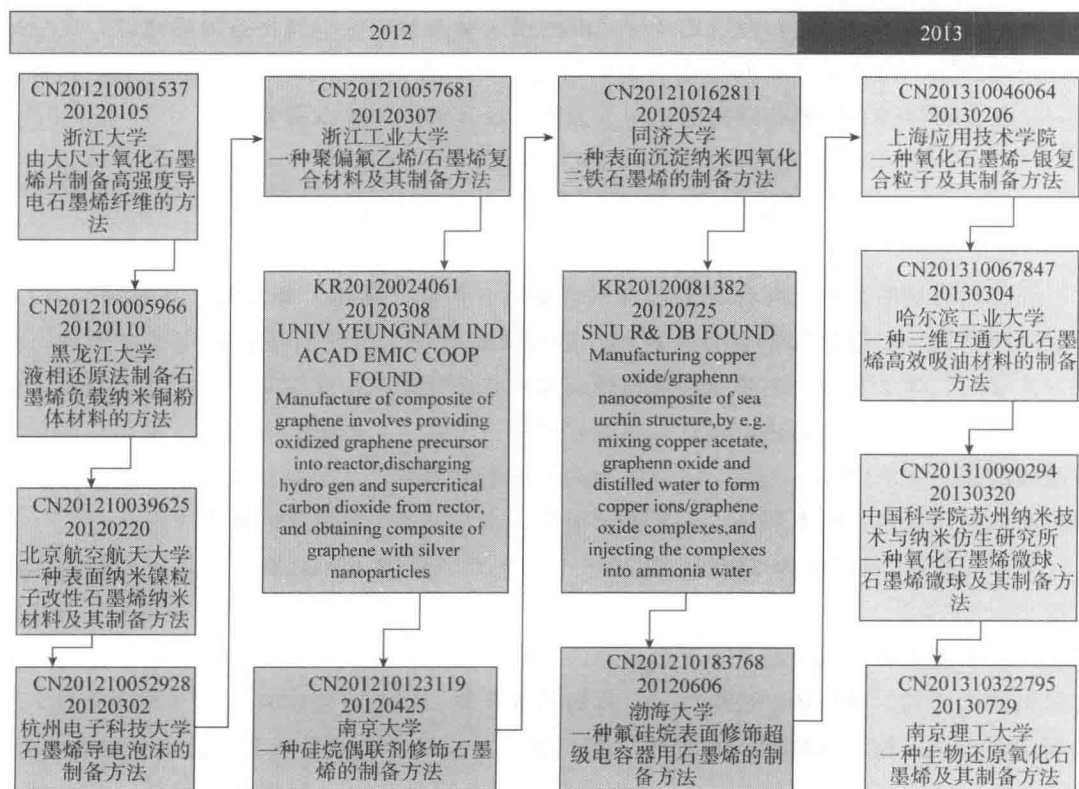


图 7 2012—2013 年化学还原剂还原法技术路线演进



进入 2012 年后, 研究人员关注石墨烯实际应用、复合的趋势更加明显。CN201210001537 将氧化石墨烯分散于水或极性有机溶剂中, 转入纺丝装置中, 将纺丝液从纺丝头毛细管中连续匀速挤出, 进入凝固液, 凝固后的初级纤维干燥后得到氧化石墨烯纤维, 经化学还原, 得到石墨烯纤维; CN201210005966 制备了石墨烯负载纳米铜粉体复合材料; CN201210039625 通过化学镀法制备出表面纳米镍粒子改性的石墨烯; CN201210052928 将泡沫分散于氧化石墨烯的水溶液中, 将氧化石墨烯涂覆在泡沫表面, 捞出泡沫后浸入含有还原剂的水溶液中进行还原, 获得表面涂覆石墨烯导电层的导电泡沫; CN201210057681 将还原后的石墨烯与聚偏氟乙烯在 N, N—二甲基乙酰胺溶剂中实现溶液共混, 干燥、热压后获得聚偏氟乙烯/石墨烯复合材料; KR20120024061 制备了含银纳米粒子的石墨烯复合物; CN201210123119 制备了硅烷偶联剂修饰的石墨烯; CN201210162811 利用双氧水作为氧化剂在碱性溶液中于石墨烯表面沉积 Fe_3O_4 ; KR20120081382 将醋酸铜/氧化石墨烯混合物注射至氨水中制备氧化铜/石墨烯复合物; CN201210183768 制备了氟硅烷表面修饰的石墨烯; CN201310046064 将表面包覆氧化石墨的核壳结构复合粒子与硝酸银溶液混合后加入还原剂在氮气气氛下进一步还原反应得到氧化石墨烯—银复合粒子; CN201310067847 向氧化石墨烯溶液中加入聚苯乙烯微球和抗坏血酸, 制备三维互通大孔石墨烯高效吸油材料; CN201310090294 将前驱体溶液经静电喷雾处理形成微球状液滴, 将所述微球状液滴输入凝固液, 制得氧化石墨烯微球, 之后采用还原剂还原、光化学还原或热化学还原法还原得到石墨烯微球; CN201310322795 将分散好的氧化石墨烯在反硝化细菌的作用下去除含氧官能团形成石墨烯。

三、高温热处理还原法技术路线演进

经氧化插层的石墨层间含有大量含氧官能团 (羟基、羰基、环氧基、羧基等), 使石墨层间距增加, 石墨层间结合力被弱化, 形成氧化石墨, 氧化石墨在特定温度下进行热解, 使层间的含氧基团 (主要为羟基和环氧基) 裂解气化, 在片层间产生瞬时高压, 使氧化石墨片层分离。高温热退火具有还原效果好、污染少、效率高等优点, 是高质量还原石墨烯的理想方法之一。但是, 该方法通常要求温度很高, 甚至高达 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 以上, 且需要稀有或还原气氛, 成本较高, 工艺要求很高, 因而不利于该方法的推广应用。

如图 8 所示, US20050249404 在 $300\sim 2\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下加热氧化石墨得到热剥离型石墨烯 (TEGO), 具有 $60/40\sim 95/5$ 的 C/O 比例, $500\sim 2\,600\text{ m}^2/\text{g}$ 的比表面积, 并指出热剥离型石墨烯可以用于高分子复合材料, 尤其是用于导电性高分子复合材料, 作为弹性体材料的添加剂、弹性体扩散阻挡层, 作为储氢介质、超电容器材料, 用于柔性电极, 作为吸附剂材料, 作为分散剂、润滑剂, 用于涂料, 尤其是用于要求 UV 稳定性的涂料等。US20060543872 披露了将 TEGO 与作为填料与聚合物复合制备官能性石墨烯—橡胶纳米复合材料; US20060543871 披露了用于阻气应用的官能性石墨烯—橡胶纳米复合材料;



US20080026264 披露了还原性气氛可为氢气。上述专利的申请人均为普林斯顿大学,均涉及热剥离型石墨烯的制备。在普林斯顿大学提出了高温热处理还原氧化石墨烯之后,该方法得到了迅速的普及和发展,特别是涉及石墨烯膜或特殊形貌石墨烯的制备,并在制备方法中还具有涉及其他类还原方法的特点,如在热处理的同时通入还原性气体或同时进行微波、红外辐射以增强还原效果:US20080038137 将氧化石墨烯片、水、有机溶剂旋涂在基底上鼓风干燥形成氧化石墨烯膜,将其在稀有气体退火或 H_2 气氛下退火的方法还原以得到石墨烯膜;US20080315701 将氧化石墨烯气凝胶在稀有气氛下 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 还原成石墨烯气凝胶;KR20100132532 将氧化石墨烯的乙醇溶液旋涂成膜后在 $500\sim 1\,200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 氢气或氨气气氛下还原制备石墨烯薄膜。

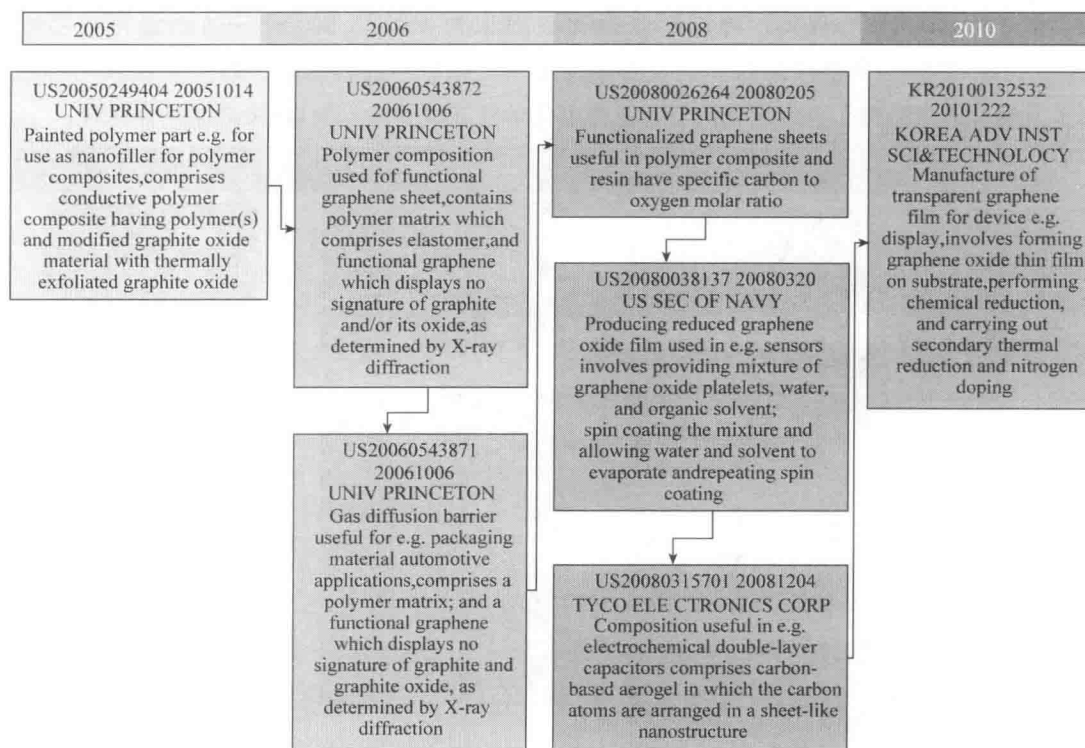


图8 2005—2010 年高温热处理还原法技术路线演进

如图9所示, CN201110048059 将氧化石墨与强碱溶液混合后置于 $700\sim 1\,200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温还原石墨烯, 可快速、大批量地在石墨烯表面腐蚀出纳米量级的微孔, 提高石墨烯的比表面积; CN201110205508 将氧化石墨烯薄膜置于管式炉中抽真空后再充满还原性气体和稀有气体, 之后加热至 $500\sim 1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 获得石墨烯导电薄膜; CN201210017773 在管线反应器中注入氧化石墨烯溶液并封口, 在 $100\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 将氧化石墨烯还原组装为含水石墨烯纤维; CN201210034168 将钛合金基片放入稀土改性的氧化石墨烯分散液中, 在其表面制备稀土改性氧化石墨烯复合薄膜, 加热还原制备成稀土改性还原氧化石墨烯复合薄膜; CN201210084427 将氧化石墨烯/Pluronic F-127 混合物置于稀有气体与氨气的混合气体氛围



下,加热至 800~1 000 °C 得到氮掺杂石墨烯;CN201210123313 将氧化石墨烯-碳纳米管分散液进行冷冻干燥或超临界干燥,得到氧化石墨烯-碳纳米管复合气凝胶,采用化学还原法还原或高温热还原法还原,得到石墨烯-碳纳米管复合全碳超轻弹性气凝胶;CN201210148114 将得到的磷酸铁/氧化石墨烯前驱体与锂盐配料后加入碳源球磨,然后在还原性气氛条件下于 600~700 °C 烧结,得到石墨烯基 LiFePO_4/C 复合材料;CN201210171362 将氧化石墨置于稀有气体与硼源气体构成的混合气体氛围中,升温至 800~1 100 °C 保温处理 0.5~2 h,得到硼掺杂石墨烯;US201213483297 将凹凸的物体浸渍在氧化石墨烯溶液中之后,从溶液中取出该物体干燥,通过在真空或还原气氛中对物体进行加热,使氧化石墨烯还原而得到石墨烯;CN201210312056 将氧化石墨粉末置于炉管内在真空度下通过红外辐照,加热至 350~1 000 °C 保温,冷却后获得比表面积为 400~1 500 m^2/g 的功能化石墨烯;CN201310235331 以水溶性淀粉和氧化石墨为原料,先后经淀粉水解、超声分散氧化石墨,两步升温合成炭微球,再经炭活化,制得电化学性能优异的石墨烯/炭微球复合材料。

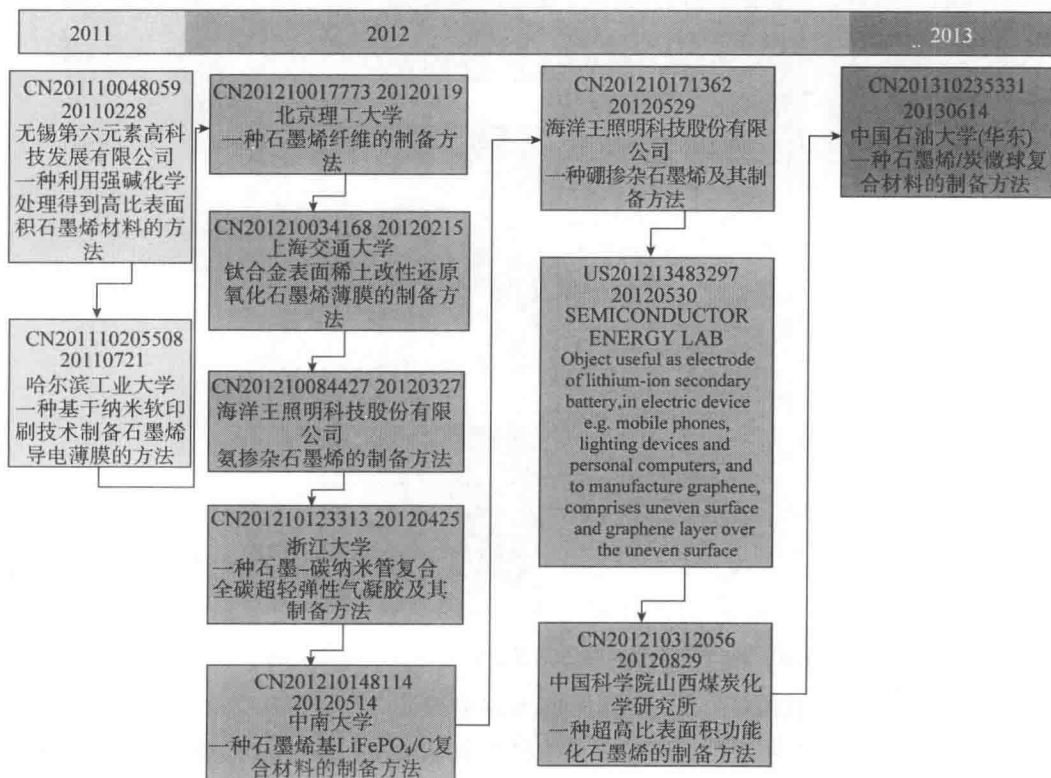


图9 2011—2013年高温热处理还原法技术路线演进

四、水热/溶剂热还原法技术路线演进

水热/溶剂热还原法是指以水/有机溶剂作为反应介质,在密闭反应器(如高压釜)