

专利视域下陶瓷膜技术创新现状、历程与热点

冯 君^{1,2}, 陈献富³, 邱鸣慧³, 张 俊¹

(1. 南京工业大学 高校国家知识产权信息服务中心, 南京 211816;

2. 南京工业大学 张家港产业学院, 苏州 215699;

3. 南京工业大学 国家特种分离膜工程技术研究中心, 南京 211816)

摘要: 陶瓷膜具有优良的热稳定性和化学稳定性,是过程工业理想的分离膜材料. 本文以全球陶瓷膜领域专利为研究对象,采用专利信息计量和主路径分析的方法研究陶瓷膜技术的创新现状、历程和当前热点,以期为我国陶瓷膜领域的技术创新提供参考. 研究表明,陶瓷膜技术正处于发展期,中、日、美是当前陶瓷膜技术创新最活跃的国家. 专利引文网络的主路径分析显示,1990年以前陶瓷膜领域主要围绕膜制备基础技术创新;随着陶瓷膜制备技术的日益成熟,1991~2005年陶瓷膜的分离应用成为创新的重点;2007年之后科研人员开始面向应用的高性能陶瓷膜制备创新. 当前,创新热点主要集中在围绕低碳目标的陶瓷膜材料应用,基于新型二维材料的陶瓷膜制备与应用,以及高精度陶瓷膜材料的制备与应用等.

关键词: 陶瓷膜; 专利分析; 专利信息计量; 主路径分析

中图分类号: TQ028; G306 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)03-0153-10

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.03.018

陶瓷膜是以氧化铝、氧化锆、氧化硅、碳化硅等氧化物或碳化物等陶瓷材料为原料制备而成的一类无机膜^[1],具有机械强度高、热稳定性好、耐酸碱和有机溶剂等优点,是过程工业理想的分离材料. 近年来,随着全球水资源、能源、环境及传统产业改造等领域的问题日益凸显,新型陶瓷膜材料及膜技术的不断涌现,陶瓷膜技术的认知度和接受度逐渐提高,应用领域也在不断拓宽,根据 QYResearch 的统计数据,2020 年全球陶瓷膜材料市场规模已达到 16 亿元,预计 2026 年将达到 21 亿元^[2].

在陶瓷膜市场不断增长的背景下,技术创新对产业发展举足轻重. 专利既是技术创新的引导和保

障,也是技术创新呈现的重要载体. 据世界知识产权组织(WIPO)的报道,全世界每年 90%~95%的发明创造成果都会体现在专利中,其中约有 80%的发明成果甚至不会再在其他非专利文献上发表^[3]. 有效分析和利用专利对于引领创新决策和提高创新起点等至关重要. 目前,已有学者开展了陶瓷膜及相关领域的专利研究工作^[4-6],左勇刚等^[4]从专利申请时间、区域分布、IPC 布局等角度分析研究了1980~2013年间的国内外无机膜专利;王裕芳等^[5]以1985~2019年间陶瓷膜领域的中国专利为样本,从申请趋势、地域分布、申请人等角度对我国陶瓷膜技术的发展态势进行了研究;徐慧芳等^[6]从年发文

收稿日期: 2023-07-18; 修改稿收到日期: 2023-10-07

基金项目: 国家重点研发项目计划(2022YFB3805001)

第一作者简介: 冯 君(1980-),女,江苏淮安人,博士,研究馆员,研究方向为专利信息分析、学科情报研究. * 通讯作者, E-mail: fengjun@njtech.edu.cn

引用本文: 冯 君,陈献富,邱鸣慧,等. 专利视域下陶瓷膜技术创新现状、历程与热点[J]. 膜科学与技术,2024,44(3): 153-162.

Citation: Feng J, Chen X F, Qiu M H, *et al.* Development status, innovation process and hotspot of ceramic membrane technology Innovation from the perspective of patent[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44 (3): 153-162.

量、国家分布、研究机构等角度对膜分离领域的相关论文和专利进行了统计分析,以明晰中国膜产业的竞争力。

已有陶瓷膜领域专利的研究大都采用专利计量的方法从较为宏观的视角揭示技术发展态势,技术层面的分析还不够深入。笔者以全球陶瓷膜领域专利为研究对象,在采用专利信息计量方法系统研究技术发展现状的基础上,通过主路径分析法研究陶瓷膜领域专利的引文网络,发掘技术发展主路径,并结合近 3 年专利申请高频词,分析当前的创新热点和未来的发展趋势,以期为我国陶瓷膜领域的技术创新提供参考。

1 专利数据采集与研究方法

1.1 专利数据采集

本文的专利数据来源 Incopat 专利数据库,该系统是目前国内外主流的专利信息检索与分析平台,收录了全球 120 个国家及组织/地区的专利。本文综合运用关键词和 IPC(国际专利分类号)进行专利检索,根据膜分离技术术语中对陶瓷膜的定义^[1],选取的关键词有陶瓷(ceramic)、氧化铝(alumina)、氧化钛(titania)、氧化锆(zirconia)、氧化硅(silica)、碳化硅(silicon carbide)和膜(membrane)等;选取的 IPC(国际专利分类号)主要包括与膜分离技术有关的 B01D063、B01D065、B01D061、B01D071 和 B01D069。通过阅读专利和专家咨询的多轮迭代不断调整检索策略,截止 2022 年 11 月 16 日,检索到国内外陶瓷膜领域专利申请 17 640 件,授权专利 11 240 件,有效专利 12 996 件。

1.2 研究方法

1.2.1 专利信息计量

专利信息计量^[7]是对专利所含的各种信息要素进行统计、排序、对比和分析,从而揭示技术发展态势及竞争格局的一种文献计量学方法。本文通过分析专利申请量和申请人数量的变化揭示陶瓷膜技术的生命周期,分析专利申请来源国,揭示陶瓷膜领域主要创新国家,并对主要技术来源国家的创新机构及其重点布局领域进行了挖掘分析。

1.2.2 专利引文网络主路径分析

专利之间的引用网络关系可以反映技术之间的发展和迭代。1989 年 Hummon 和 Dereian 提出主路径分析法(Main Path Analysis),用于从纷繁复杂的

网络关系中找出主要的发展路径^[8],近年来被很多学者应用于专利引文网络的分析^[9-10]。专利之间的引用关系在专利之间形成了“链路”,主路径分析法通过“遍历计数”来衡量这些“链路”的重要性,进而发掘技术发展主路径。

应用目前主流的网络分析软件 Pajek 的 SPC (Search Path Count)算法进行专利引文网络的链路遍历计数。图 1 为专利引文网络的局部示意图,图中的 A、B、C……代表专利,直线箭头代表引用关系,以链路 D→G 为例,SPC 算法会“遍历”所有通过 D→G 的路径,一共有 4 条,A→D→G→H、A→D→G→I、B→D→G→H、B→D→G→I,进而得出链路 D→G 的 SPC 值为 4,该链路也是示例图中 SPC 值最大的链路,在引文网络中起着至关重要的作用。引文网络的主路径正是基于这样的链路遍历计算筛选得出。

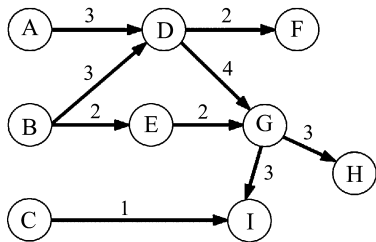


图 1 主路径分析 SPC 算法示例
Fig. 1 Illustration of SPC algorithm for main path analysis

2 陶瓷膜领域专利发展态势分析

2.1 技术生命周期

专利申请是技术创新的重要体现,通过综合分析专利申请和专利申请数量随时间的变化可以判断技术的生命周期^[11]。技术萌芽期,专利数量和专利申请数量均较少且增长较缓;随着技术的发展,市场的认可度逐渐升高,参与技术创新的机构数量会快速增长,专利申请量也会随之快速增长,技术由萌芽进入发展期;当市场逐渐稳定,参与技术创新的企业数量趋于稳定,专利申请数量增速放缓,技术进入成熟期;当出现更为先进的替代技术时,此时专利申请量以及专利申请人数都将呈现持续的负增长,这就标志技术已进入衰退期。

检索到最早的陶瓷膜领域专利是 1957 年法国原子能委员会(CEA)的专利 FR1174795A,该专利采用阳极氧化法制备 Al₂O₃ 膜。图 2 为陶瓷膜技术

领域专利申请量及专利申请人数量随时间变化的曲线图,从专利申请量和申请人变化趋势上可以判断陶瓷膜技术处于快速发展期。1980 年前,陶瓷膜领域专利申请每年在 10 件左右;1990 年左右,以中国科学技术大学和南京工业大学为代表的中国科研机构开始了陶瓷膜制备与应用技术的研发,陶瓷膜领域专利申请从每年 10 件左右逐步增长到每年 200 余件。2010 年后,陶瓷膜技术受到的关注越来越多。从专利申请量来看,2013 年全球陶瓷膜领域的专利申请量突破 1 000 件,2019 年全球陶瓷膜领域的专利申请量突破 2 000 件。从专利申请人数量来看,2016 年陶瓷膜领域的专利申请人数量突破 1 000 人。随着陶瓷膜制膜水平的不断提升,以及应用范围的不断拓展,可以预测未来一段时间陶瓷膜领域的专利申请数量以及专利申请人数量将会继续保持增长态势。

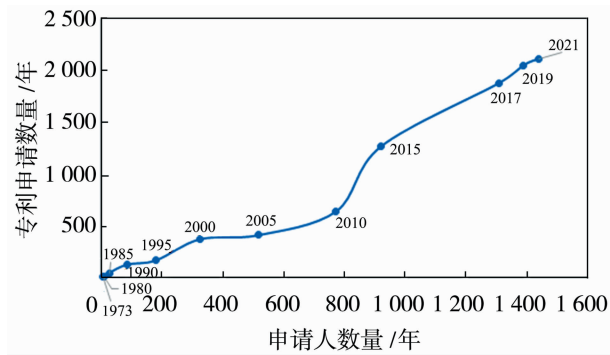


图 2 陶瓷膜技术生命周期分析

Fig. 2 Technology life cycle analysis of ceramic membrane

2.2 主要技术来源国家

考虑到发明专利的有效期限是 20 年,通过分析 2002 年以来陶瓷膜领域专利的发明人国别来看当前的主要技术来源国家。通过分析可见,全球有 56 个国家和地区开展陶瓷膜技术的研发,图 3 是专利申请量排名前 10 的国家。我国在陶瓷膜技术领域的研发虽起步较晚,但当前以 3 245 件的发明专利申请量远超越欧美国家位居创新榜首。其次是日本和美国,分别为 1 420 和 1 340 件。中、日、美 3 个国家在陶瓷膜技术的专利申请量占该领域全球专利申请量的 69.2%,是陶瓷膜技术的主要来源国。

2.3 主要研发机构

法国原子能委员会(CEA)、美国杜邦公司(Du Pont)等是最早从事陶瓷膜技术研发的机构,经过 70 多年的发展,目前全球有超千家机构开展陶瓷膜

制备及分离技术的研究。重点对中、日、美 3 国在陶瓷膜领域的主要研究机构及其重点布局领域进行了挖掘分析,结果见表 1。

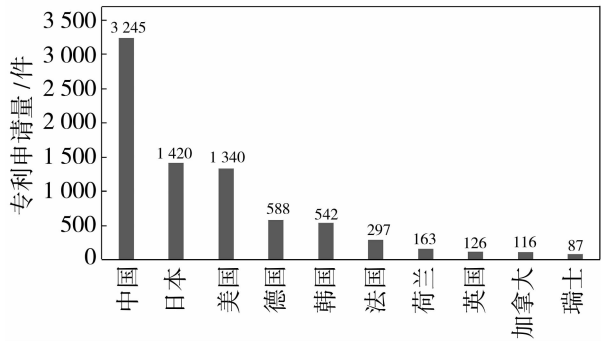


图 3 陶瓷膜技术来源国家 TOP10

Fig. 3 Top 10 patents' source countries in the field of ceramic membrane

日本 NGK 公司在陶瓷膜技术领域专利申请量排名第一,NGK 公司早在 20 世纪 70 年代就开始了陶瓷膜制备技术的研发,NGK 公司的蜂窝陶瓷膜制备技术全球领先,当前的专利布局领域主要涉及蜂窝构型陶瓷微滤、超滤、纳滤膜制备,陶瓷膜元件及成套装备、陶瓷膜水处理、陶瓷膜气体分离等领域。南京工业大学是我国最早一批开始陶瓷膜技术创新的科研机构,当前在陶瓷膜技术领域专利申请量排名全球第二,专利主要涉及陶瓷超滤、纳滤膜及复合膜制备,陶瓷膜成套装置,陶瓷膜废水(油)处理、气体净化等多个应用领域。

在我国,开展陶瓷膜技术研究仍以高校和科研院所为主,除南京工业大学外,陶瓷膜领域专利申请量排前五的还有三达膜科技公司、中国科学院、久吾高科公司和清华大学。三达膜科技公司主要聚焦陶瓷膜材料制备,围绕陶瓷超滤、复合纳滤膜、平板陶瓷膜制备布局了系列专利,中国科学院侧重混合导体透氧膜、碳化硅等陶瓷膜的制备和应用,久吾高科公司重点围绕陶瓷膜在化工、造纸、食品等领域的分离应用申请了系列专利。

在日本,开展陶瓷膜技术研究的以公司为主,除 NGK 公司以外,专利申请量排前五位的还有则武公司(Noritake)、明电舍公司(Meidensha)、美得华公司(Metawater)和久保田公司(Kubota)。则武公司是日本老牌的陶瓷制品制造商,在陶瓷膜领域他们主要研发了用于氢燃料电池和固体氧化物燃料电池的陶瓷透氢、透氧膜材料;明电舍公司专注于平板陶瓷膜的研发,专利主要涉及平板陶瓷膜的制备及配

套水处理设备等;美得华公司是日本知名的水处理公司,他们将陶瓷膜和臭氧结合进行各类废水以及污泥的处理;久保田公司在陶瓷膜领域的专利主要涉及陶瓷膜组件以及水处理成套装备等。

在美国,开展陶瓷膜技术研究的也以公司为主,当前在陶瓷膜领域专利申请量排名前五的是康宁公司(Corning)、普莱克斯公司(Praxair)、纳斯通水务公司(Nanostone water)、埃克森美孚公司(Exxon-Mobil)和通用公司(GE)。康宁公司在 1970 年前后就推出蜂窝陶瓷载体并应用于汽车尾气净化,当前

在陶瓷膜领域康宁的专利布局重点在蜂窝陶瓷膜元件、堇青石、氧化铝陶瓷膜制备等;普莱克斯公司是全球知名的工业气体供应商,他们将陶瓷膜应用于氧气等工业气体分离;纳斯通水务公司是一家水处理公司,围绕水处理陶瓷膜元件、装置创新等方面布局了系列专利;埃克森美孚公司充分发挥陶瓷膜能在高温高压下操作等优势,将其应用于烃类流体分离;通用公司是一个多元化公司,在陶瓷膜领域,他们主要围绕陶瓷膜 CO₂ 气体分离以及陶瓷超滤膜制备进行了专利申请。

表 1 中、日、美 3 国陶瓷膜技术主要研发机构

Table 1 Main research institutions of ceramic membrane technology in China, Japan and the United States			
国别	机 构	专利申请/件	主要布局领域
中国	南京工业大学	134	陶瓷超滤、纳滤膜及陶瓷复合膜制备,陶瓷膜废水(油)处理、气体净化
	三达膜科技公司	61	陶瓷微滤、超滤、复合纳滤膜、平板陶瓷膜制备
	中国科学院	50	碳化硅膜、混合导体透氧膜、复合陶瓷膜的制备
	久吾高科公司	44	面向化工、造纸、食品等领域的陶瓷膜分离应用
	清华大学	27	多孔陶瓷支撑体、平板陶瓷膜、陶瓷膜水处理技术
日本	碍子株式会社 NGK	257	蜂窝结构陶瓷微滤、超滤膜,二氧化硅膜制备,陶瓷膜过滤装置
	则武公司 Noritake	45	氧分离膜元件、二氧化硅膜制备
	明电舍公司 Meidensha	26	平板陶瓷膜及水处理设备
	美得华水务公司 Metawater	22	陶瓷膜水处理方法及设备
	久保田公司 Kubota	12	陶瓷膜组件及水处理装置
美国	康宁公司 Corning	68	蜂窝陶瓷膜、堇青石、氧化铝陶瓷膜制备
	普莱克斯公司 Praxair	42	陶瓷透氧膜、气体分离膜制备及相关装置
	纳斯通水务公司 Nanostone water	36	陶瓷膜水处理方法及装置
	埃克森美孚公司 ExxonMobil	26	陶瓷膜烃类分离
	通用电气公司 GE	19	陶瓷膜气体分离、陶瓷超滤膜制备

3 陶瓷膜技术创新历程与当前创新热点

在分析全球陶瓷膜技术专利现状的基础上,应用主路径分析法,识别陶瓷膜专利引文网络关系中的主要路径,梳理技术发展历程,预测未来发展趋势;同时挖掘近 3 年陶瓷膜领域专利申请高频词,以明晰当前的创新热点。

3.1 创新历程

应用网络分析软件 Pajek 中的 SPC 算法对陶瓷膜领域的专利引文网络进行遍历计算,得出如图 4 所示的技术发展主路径。通过阅读技术发展主路径上出现的 29 件专利,可将陶瓷膜技术的创新分成 3 个阶段:陶瓷膜制备基础技术创新(1970~1990

年),陶瓷膜分离应用创新(1991~2006 年),面向应用的高性能陶瓷膜制备技术创新(2007 年至今)。以下分阶段对陶瓷膜技术发展主路径上出现的专利进行技术解读。

3.1.1 陶瓷膜制备基础技术创新(1990 年以前)

1990 年以前,主路径上一共有 7 件专利,主要与陶瓷膜制备有关,解决的是膜制备过程中的完整性、孔径分布以及机械强度等基础性问题。主路径的起点是 1972 年意大利蒙特爱迪生公司(Montedison)的专利 US3874899A,该专利在多孔载体上过滤微米级 Al₂O₃ 颗粒悬浮液制备多孔 Al₂O₃ 膜^[12]。1980 年法国的 2 件专利,一件是 SFEC 公司的专利 EP40282A1 采用挥发性液体对多孔载体进行预处理,制备出无裂缝陶瓷超滤

膜^[13]；另一件是法国通用公司的专利 FR2473313A1 将陶瓷膜用于牛奶的过滤杀菌^[14]。1983 年法国 Ceraver 公司的专利 FR2549736A1 用 10 μm 的陶瓷颗粒烧结成多孔支撑体，再涂覆更小粒度的陶瓷颗粒烧结成膜^[15]。1985 年日本 NGK 公司的专利 JP61209013A 采用玻璃相分离或气相

沉积的方法制备出孔径 $1\sim 500\text{ nm}$ 的陶瓷膜^[16]. 1987 年加拿大 Alcan 公司的专利 EP242209A1 以阳极氧化铝膜为载体, 通过界面聚合制备复合膜^[17]. 1988 年日本 NGK 公司的专利 JP01299607A 通过多层涂膜解决膜层的针孔和开裂问题, 有效提高陶瓷膜的分离精度^[18].

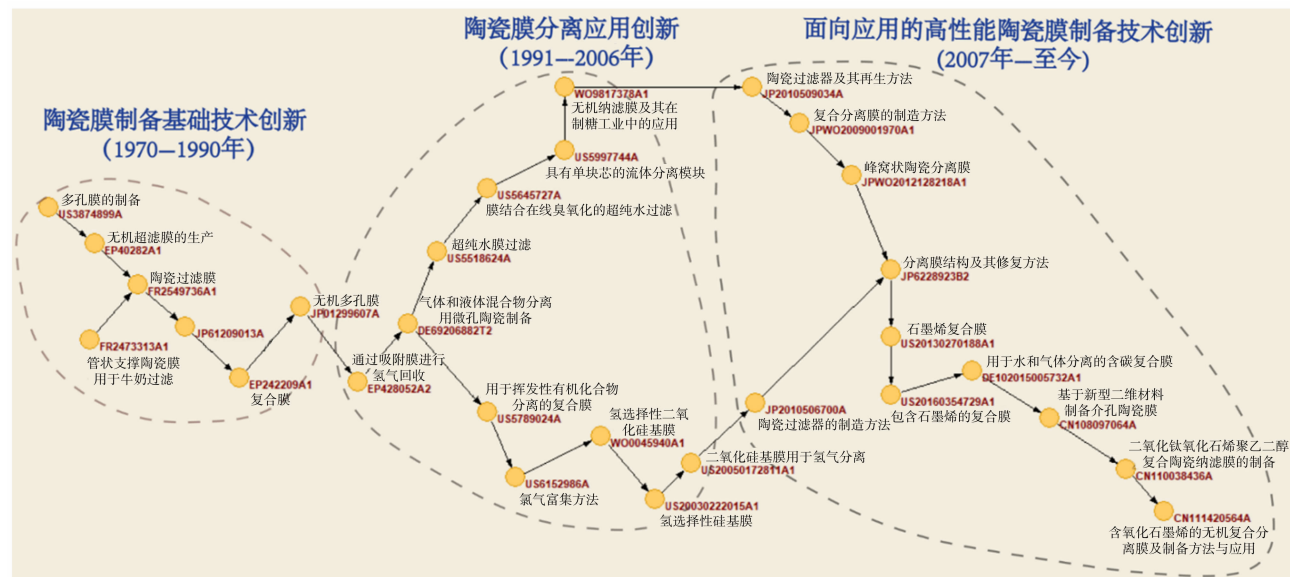


图 4 陶瓷膜技术发展主路径

Fig. 4 Main development path of ceramic membrane technology

3.1.2 陶瓷膜分离应用创新(1990~2006 年)

1990~2006 年间主路径上的 11 件专利主要都与陶瓷膜的分离应用有关,围绕陶瓷膜的应用形成了两条分支:一支为陶瓷膜在液相分离领域的应用 1992 年德国 Studiengesellschaft 公司的专利 DE69206882T2 采用电子束蒸发法制备孔径可控的连续微孔陶瓷膜,用于气体和液体混合物分离^[19]; 1994 年美国伊利诺伊州水处理公司(Illinois Water Treatment)的专利 US5518624A 采用孔径为 5~20 nm 的多通道金属氧化膜过滤制备超纯水^[20], 1996 年该公司专利 US5645727A 在陶瓷膜分离的基础上引入在线臭氧消毒,进一步提升超纯水质^[21];1997 年 Limaye 等的专利 US5997744A 创新了错流过滤的膜分离组件构型,整体芯组件具有 $2\sim 20\text{ cm}^2/\text{cm}^3$ 的高体积/比表面积^[22];1997 年 Orelis 等的专利 WO9817378A1 采用溶胶凝胶法制备多通道 ZrO_2 纳滤膜,将其用于精制蔗糖^[23]。

另一条分支为陶瓷膜在气相分离领域的应用。1990 年美国空气化工公司(Air Prod Chem)的专利

EP428052A2 采用多孔陶瓷膜从多种烃类混合物中分离氢气^[24]; 1996 年新泽西理工学院(New Jersey Tech Inst)的专利 US5789024A 采用低压化学气相沉积(LPCVD)在 Al_2O_3 载体上沉积 SiO_2 膜用于分离挥发性有机化合物^[25]; 1999 年美国 PPG 公司的专利 US6152986A 采用孔径 0.3~1.2 nm 的陶瓷膜净化富集氯气^[26]; 2000 年弗吉尼亚理工大学(Virginia Tech)的专利 WO0045940A1 在高温下通过正硅酸四乙酯(TEOS)的化学气相沉积(CVD)在多孔玻璃基上形成高氢选择性的 SiO_2 复合膜^[27]; 2002 年美国 Conoco 公司的专利 US20030222015A1 通过在低反应物气体浓度下的化学气相沉积(CVD)方法制备具有高氢分离性能的 SiO_2 基复合膜^[28]; 2004 年 Oyama 等的专利 US20050172811A1 在 Al_2O_3 膜上沉积 SiO_2 层, 形成具有高氢渗透率和高氢渗透选择性的复合膜^[29]。

3.1.3 面向应用的高性能陶瓷膜制备技术创新 (2007 年至今)

陶瓷膜应用领域的不断拓展对陶瓷膜分离性能

提出了更高的要求,面向应用的高性能陶瓷膜制备成为科研人员关注的焦点.主路径上第 19 到第 23 件专利均来自日本 NGK 公司,2007 年的专利 JP2010509034A 公开了一种用较少成膜次数制备高透水性和高分离性陶瓷膜的方法^[30],专利 JP2010506700A 将陶瓷溶胶与膜表面接触后烧结,以修复陶瓷分离膜中的缺陷,提高陶瓷膜的分离性能^[31];2008 年的专利 JPWO2009001970A1 公开了通过控制中间厚度提升三层结构复合陶瓷膜分离和选择性能的方法^[32];2012 年的专利 JP-WO2012128218A1 公开了一种用于液体分离的高强度蜂窝结构陶瓷膜的制备方法^[33];2013 年的专利 JP6228923B 公开了作为沸石膜底膜陶瓷膜的修复方法^[34].

2010 年前后,科研人员发现石墨烯、氧化石墨烯等二维材料特殊的结构可以提升膜材料的分离性能,这些二维材料开始被应用于陶瓷膜制备.2013 年麻省理工大学的专利 US20130270188 A1 以陶瓷膜为载体负载一层石墨烯以提升陶瓷膜的通量和选择性^[35];2013 年美国通用公司的专利 US20160354729A1 将石墨烯或氧化石墨烯以喷涂或沉积等方法涂敷在多孔陶瓷等载体上制备超滤及纳滤膜以提高膜分离通量^[36];2015 年德国于利希研究中心的专利 DE102015005732A1 公开了一种多层膜,大孔陶瓷载体层孔径为 50 nm 左右,中间层平均孔径为 2~50 nm,顶层为孔径 1.5 nm 的氧化石墨、石墨或部分还原的氧化石墨介孔材料^[37];2017 年南京工业大学专利的 CN108097064A 公开了一种基于新型二维材料 MXene 或 GO 纳米片制备孔径为 2~10 nm 介孔陶瓷膜的方法^[38];2019 年厦门三达公司的专利 CN110038436A 公开了一种二氧化钛氧化石墨烯聚乙二醇复合陶瓷纳滤膜的制备方法,该方法在氧化石墨烯上负载二氧化钛能够增加膜层的亲水性能,提高膜层的通量^[39];2020 年浙江美易膜科技公司的专利 CN111420564A 以多孔陶瓷膜作为支撑膜材料,氧化石墨烯和金属氧化物纳米颗粒混合烧结形成分离层,制得具有高通量、高截留、抗污染等优点的复合分离膜^[40].

3.2 基于近 3 年专利申请的创新热点分析

在挖掘分析技术发展主路径基础上,为进一步明晰近年来陶瓷膜技术领域的创新热点,对 2020 年以来陶瓷膜领域专利申请书标题以及摘要中出现的

关键词进行高频词分析,结果见图 5.除了较为常规的膜过滤、陶瓷过滤膜、陶瓷纳滤膜等词以外,出现的高频词还有“MXene”“陶瓷纳滤膜”“CO₂ 捕集”“膜接触”“气体选择性”“石墨烯”“平板陶瓷膜”等.

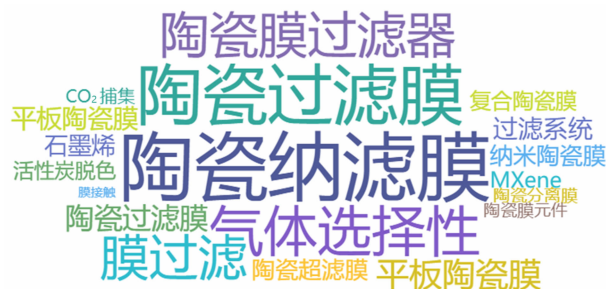


图 5 近 3 年陶瓷膜领域专利申请高频词分析
Fig. 5 Analysis of high-frequency words in patent applications in the field of ceramic membrane in recent three years

通过阅读这些高频词对应的专利可以发现,目前陶瓷膜技术领域的创新热点主要集中在以下 3 个方面:

1) 围绕低碳目标的陶瓷膜材料制备与应用:图 5 中的“气体选择性”、“CO₂ 捕集”、“膜接触器”等高频词背后对应的专利大部分和 CO₂ 分离、燃料电池、氢气分离、膜反应器、膜接触器等有关.南京工业大学专利 US11628410B2 将无机陶瓷膜进行胺化改性,进而增强膜的 CO₂ 分离效率^[41].韩国工业技术研究所专利 KR1020220087106A 公开了一种使用陶瓷膜接触器汽提二氧化碳的方法和装置^[42].中国科学院专利 CN109734438B 公开了一种不含钴和铁的钛基钙钛矿型陶瓷透氧膜材料,可用于 CO₂ 捕获、水解制氢等^[43].广东能源集团专利 CN115747867A 公开了一种质子陶瓷膜反应器能够克服现有固体燃料电池存在的电解困难、电解效率低问题,在降低资源浪费与温室效应的同时,制备得到低碳醇^[44].华南理工大学专利 CN116288435A 公开了一种具有优异的氢分离效率和合成氨性能的质子导体陶瓷膜反应器,其中的质子导体陶瓷膜材料的化学式为 Ln_xWO_{11.25-δ},Ln 为镧系元素,5.2≤x≤5.8,0≤δ≤1^[45].中山大学专利 CN114988875B 公开了一种高氧通量的含铜双相混合导体透氧膜材料,材料中掺杂铜元素,有效降低了烧结温度,显著提高了体系的电子导电率和氧空位数量,增强了透氧性能,在燃料电池领域有良好的应用前景^[46].浙江工业大学专利 CN111013584B 公开了一种高温质

子膜催化剂,载体为 ABO_x 复合金属氧化物,A 表示三价金属,B 表示四价金属,载体上负载的金属为 Ru、Fe 或 Ni,该高温质子膜催化剂在氨分解制氢反应中具有良好的催化效率,氨分解的转化率可高达 99.5% 以上,且在催化氨分解制氢的同时也能实现氢气的分离^[47].

2) 基于新型二维材料的陶瓷膜基复合材料创新及应用:继石墨烯成功应用于陶瓷膜制备后,石墨烯、氧化石墨烯、MXene、MOF 等二维材料被越来越多的应用于陶瓷基复合膜材料制备,力求打破传统分离膜的 trade-off 效应.北京石墨烯研究院的专利 CN115385724A 在陶瓷分离膜表面直接生长石墨烯层,经过石墨烯层的改性,陶瓷分离膜具有良好的疏水性能,同时石墨烯层具有独特的孔状结构,可用于含油废水的处理以及高价值油水的回收等^[48]. 武汉理工大学专利 CN115178101A 公开了一种 GO/SiO₂ 复合滤膜的制备方法,利用硅烷在氧化石墨烯表面的原位水解,形成全覆盖的二氧化硅纳米颗粒,在滤膜内获得了三维贯通的水通道,显著提升了滤膜的水通量^[49]. 大连理工大学专利 CN115945074A 以陶瓷基中空纤维管状膜或平板状膜为载体,利用真空抽滤法制备得到了热稳定的陶瓷基 MXene 复合膜,用于海水淡化、高盐水的零排放处理,取得良好的分离效果^[50]. 北京工业大学专利 CN111X672330A 采用热退火后合成技术制备 MOF 纳滤膜,在陶瓷基底表面涂覆金属凝胶,之后放入含有有机配体的溶液中,使 MOF 纳米颗粒在陶瓷基底上原位生长,从而形成连续无缺陷的 MOF 分离层,在不牺牲截留率的条件下,有效提升了复合纳滤膜的液体过滤通量^[51]. 中国科学院大连化物所的专利 CN116251486A 利用反应性晶种法在多孔 Al₂O₃ 载体表面预种一层 MIL 100 晶种,然后通过二次生长法制备得到杂化 MOF 膜,具有优异的醇/水分离性能和稳定性^[52].

3) 高精度、表面改性陶瓷膜的制备与应用:透过图 5 中高频词“陶瓷纳滤膜”、“陶瓷过滤膜”对应的专利可以发现,陶瓷纳滤膜以及表面改性陶瓷膜的制备及应用也是近年来的研究热点,陶瓷纳滤膜以及陶瓷膜表面改性技术的不断创新,极大拓展了陶瓷膜在传统液体分离领域,尤其是在生物医药及酸碱体系中的分离应用.上海城市水资源开发利用国家工程中心有限公司专利 CN115253687A 提供了一种低碳高效的由陶瓷超滤和纳滤组合而成的水

处理装置,其中陶瓷超滤的水回收率>97%,陶瓷纳滤回收率>90%^[53]. 沙特阿拉伯国家石油公司的专利 WO2021162977A1 将陶瓷纳滤膜嵌入油气分离系统中处理脱盐水流物^[54]. 南京工业大学专利 CN116617854A 提供了一种陶瓷基复合纳滤膜的制备方法,并用于渗析过程水洗实现天麻素和葡萄糖有效分离,拓展了膜材料在生物制药领域分离纯化的应用^[55]. 大连理工大学专利 CN114471511B 对传统的水热法进行改进,掺杂过渡金属离子合成获得可见光响应的二氧化钛纳米线,以陶瓷膜为载体,通过真空抽滤或喷涂工艺制备得到了具备独特结构和功能的纳米线陶瓷膜,改性后的陶瓷膜可在酸碱等极端环境稳定应用^[56]. 南京工业大学专利 CN114538960B 涉及一种聚丙烯酸改性的陶瓷膜,该陶瓷膜表面存在荷负电的改性层,在静电排斥作用下,可以减少微生物在过滤过程中对陶瓷膜的污染,提升陶瓷膜在发酵液过滤领域的应用效果^[57].

同时,陶瓷膜的制备方法也在粒子烧结法、溶胶凝胶法等的基础上不断创新,出现了相转化、3D 打印等新型制备方法.山东大学的专利 CN116020283A 公开了一种用于制备复合中空纤维陶瓷膜的相转化干湿纺丝技术,将陶瓷粉体、添加剂、纳米颗粒分散剂和纳米添加剂加入到有机溶剂中,再加入聚合物黏合剂搅拌,制备均匀分散的铸膜液;将铸膜液在真空下脱气后通过注射泵从管孔喷丝头挤出到外部凝固浴中以完成相转化过程,最终通过高温烧结获得复合中空纤维陶瓷膜^[58]. 南方科技大学的专利 CN116423822A 公开了一种固体氧化物燃料电池(SOFC)光固化多材料 3D 打印方法,能够成型传统制造无法实现的复杂几何形状,为优化提高 SOFC 的性能和效率拓展了充分的空间,同时减少材料浪费和降低制备成本^[59].

4 研究结论与展望

从专利的视角,采用专利信息计量和主路径分析法对全球陶瓷膜领域约 1.7 万件专利进行了系统研究.研究表明,陶瓷膜技术正处于快速发展期,专利申请量以及专利申请人数均呈现增长态势,每年有超 2 000 件陶瓷膜领域专利申请,全球有超 1 000 家机构从事陶瓷膜技术创新.中、日、美 3 国是目前陶瓷膜技术创新最活跃的国家,这 3 国陶瓷膜领域的专利申请总量占陶瓷膜领域专利申请总量的 69.2%,日本碍子公司(NGK)和南京工业大学是陶

瓷膜领域最重要也是最活跃的创新机构。

近年来,随着陶瓷膜应用领域的不断拓展,尤其是在我国实施“双碳”战略后,陶瓷膜作为一种绿色高效的膜分离技术,在零碳能源重构、低碳流程再造、负碳体系构建等领域发挥着越来越重要的作用^[60]。为打破膜分离过程中的 trade-off 效应,MXene、MOF、GO 等新型二维材料被越来越多应用于陶瓷膜制备,并在海水淡化、含油废水处理、醇水分离以及气体分离等领域取得良好的分离效果。与此同时,陶瓷纳滤膜以及表面改性陶瓷膜制备技术的不断成熟,也极大拓展了陶瓷膜在液相领域尤其是在生物医药和酸碱体系的应用,提升了陶瓷膜的分离性能。相转化、3D 打印等新型陶瓷膜制备技术的出现,也将在降低陶瓷膜制备成本的同时提升陶瓷膜的分离性能。未来,陶瓷膜技术势必会在减污降碳、促进经济社会绿色高质量发展等方面发挥越来越大的作用。

当然,我们也要认识到,目前在我国开展陶瓷膜技术创新的多为高校和科研院所,很多创新成果还未完全转化为生产力,未来应搭建更多工程应用研究平台,以国家平台建设为引领,将更多先进陶瓷膜制备及分离技术推向市场,为产业的发展带来更多颠覆性的变化。

参考文献:

- [1] 国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.膜分离技术 术语:GB/T 20103-2006[S].北京:中国标准出版社,2006.
- [2] 2021—2027 全球与中国陶瓷膜市场现状及未来发展趋势[R].北京:北京恒州博智国际信息咨询有限公司.2021.
- [3] 我国首次开放专利信息资源[BE/OL]. http://www.cac.gov.cn/2015-01/12/c_1113966901.htm. 2023-02-04.
- [4] 左勇刚,王亚利,龚跃鹏,等.无机膜技术专利分析研究[J].膜科学与技术,2015,35(4):84-88.
- [5] 王裕芳,鄢春根,肖卓豪,等.基于专利分析的陶瓷膜技术发展态势研究[J].陶瓷学报,2020,41(3):429-435.
- [6] 徐慧芳,谭送琴,况彩菱,等.基于计量的中国膜产业基础竞争力分析[J].膜科学与技术,2018,38(6):129-137,148.
- [7] 文庭孝.专利信息计量学[M]//北京:科学出版社,2017.
- [8] Hummon N P, Dereian P. Connectivity in a citation network: The development of DNA theory[J]. Soc Net-

- works, 1989, 11(1):39-63.
- [9] 许冠南,谢梦娇,潘美娟,等.3D 打印产业技术的演变与预测研究—基于专利主路径分析[J].北京邮电大学学报(社会科学版),2016,18(4):77-85.
- [10] Mao G Z, Han Y X, Liu X, *et al.* Technology status and trends of industrial wastewater treatment: A patent analysis[J]. Chemosphere, 2022, 288: 132483.
- [11] 马天旗.专利分析:方法、图表解读与情报挖掘[M]//北京:知识产权出版社,2015.
- [12] Miszenti G S, Nannetti C A. Process for the preparation of porous membranes or composite barriers for gaseous diffusion installations[P]. US, US3874899A. 1972-08-17.
- [13] Cacciola A, Leung P S. Process for the production of a dry inorganic ultrafiltration membrane and membrane produced by such a method[P]. EP, EP40282A1. 1980-05-21.
- [14] Lerner P, Petitbon A. Sterilization device for a liquid[P]. FR, FR2473313A1. 1980-01-11.
- [15] Gillot J, Auriol A. Filter membrane [P]. FR, FR2549736A1. 1983-07-29.
- [16] Abe F, Fujita Y. Preparation of separation membrane [P]. JP, JP61209013A. 1985-03-13.
- [17] Davidson A P, Furneaux R C. Composite membranes [P]. EP, EP242209A1. 1987-04-15.
- [18] Abe F, Mori H, Takagi S. Inorganic porous membrane [P]. JP, JP01299607A. 1988-05-27.
- [19] Maier W F. Method for the preparation of microporous ceramic membranes for the separation of gas and liquid mixtures[P]. DE, DE69206882T2. 1992-05-16.
- [20] Filson J L, Carrera W R, Bhavé R R. Ultra-pure water filtration[P]. US, US5518624A. 1994-05-06.
- [21] Bhavé R R, Filson J L. On-line ozonation in ultra-pure water membrane filtration[P]. US, US5645727A. 1996-05-16.
- [22] Limaye S Y. Fluid separation module having a porous monolithic core[P]. US, US5997744A. 1997-12-16.
- [23] Thoraval V. Inorganic nanofiltration membrane and its application in the sugar industry [P]. WO, WO9817378A1. 1997-10-17.
- [24] Rao M B, Sircar S, Golden T C. Gas separation by adsorbent membranes[P]. EP, EP428052A2. 1990-11-07.
- [25] Levy R A, Ramos E S. Subnanoscale composite, N₂-permselective membrane for the separation of volatile organic compounds[P]. US, US5789024A. 1996-05-15.
- [26] Foller P C. Method of enriching chlorine gas[P]. US, US6152986A. 1999-07-07.
- [27] Oyama S T, Prabhu A k. Hydrogen-selective silica based

- membrane[P]. WO, WO0045940A1. 2000-01-31.
- [28] Oyama S T, Zang L X, Lee D, *et al.* Hydrogen-selective silica-based membrane [P]. US, US20030222015A1. 2002-06-04.
- [29] Oyama S T, Gu Y F, Lee D. Hydrogen-selective silica-based membrane [P]. US, US20050172811A1. 2004-02-10.
- [30] 磯村学. Ceramic filter and regeneration method therefor[P]. JP, JP2010509034A. 2007-10-18.
- [31] 磯村学, 菱木達也, 和田一朗. A method of manufacturing a ceramic filter[P]. JP, JP2010506700A. 2007-10-18.
- [32] 市川明昌, 野中久義, 富田俊弘. The separation membrane of the separation membrane composite body and complex manufacturing method[P]. JP, JPWO2009001970A1. 2008-06-27.
- [33] 寺西慎, 宫原诚, 市川真纪子, 等. The porous body, and a honeycomb-like ceramic separation membrane structure[P]. JP, JPWO2012128218A1. 2012-03-16.
- [34] 宫原诚, 市川真纪子. Separation membrane structure, and method for repairing thereof[P]. JP, JP6228923B2. 2013-11-01.
- [35] Karnik R N, O'hern S C, Boutilier M S H, *et al.* Graphene based filter [P]. US, US20130270188A1. 2013-03-15.
- [36] Kalaga M K, Arjun B, Rebika M D, *et al.* Membranes comprising graphene[P]. US, US20160354729A1. 2013-04-12.
- [37] Van Gestel T, Guillon O. Carbonaceous membrane for the water and gas separation [P]. DE, DE102015005732A1. 2015-05-07.
- [38] 景文珩, 孙雨晴, 夏成胜, 等. 一种基于新型二维材料制备介孔陶瓷膜的方法[P]. CN, CN108097064A. 2017-11-20.
- [39] 陈云强, 洪昱斌, 蓝伟光. 一种二氧化钛氧化石墨烯聚乙二醇复合陶瓷纳滤膜的制备方法[P]. CN, CN110038436A. 2019-04-04.
- [40] 韦 江, 陈楚龙. 一种含氧化石墨烯的无机复合分离膜及其制备方法与应用[P]. CN, CN111420564A. 2020-03-05.
- [41] 范益群, 徐 鹏, 邱鸣慧, 等. 改性多孔膜材料及其制备方法以及二氧化碳的液膜分离方法[P]. US, US11628410B2. 2020-6-17.
- [42] Song H, Lim H, Kang J, *et al.* Method of desorbing carbon dioxide using low energy and apparatus for desorbing carbon dioxide[P]. KR, KR1020220087106A. 2020-12-17.
- [43] 江河清, 贺广虎. 一种不含钴和铁的钛基钙钛矿型陶瓷透氧膜及其制备方法和应用 [P]. CN, CN109734438B. 2019-02-01.
- [44] 李明飞, 陈正鹏, 张宗明, 等. 一种质子陶瓷膜反应器及其制备方法和应用 [P]. CN, CN115747867A. 2022-11-08.
- [45] 薛 健, 翁国伟, 王海辉. 一种质子导体陶瓷膜反应器及其制备方法和应用 [P]. CN, CN116288435A. 2023-03-02.
- [46] 罗惠霞, 张 超, 王晓鹏, 等. 高氧通量的含铜双相复合导体透氧膜材料及其制备方法 [P]. CN, CN114988875B. 2022-06-16.
- [47] 唐浩东, 杜傲侠, 李利春, 等. 一种高温质子膜催化剂及其制备方法和应用 [P]. CN, CN111013584B. 2019-12-02.
- [48] 刘忠范, 薛载坤, 孙靖宇, 等. 改性陶瓷分离膜及其制备方法 [P]. CN, CN115385724A. 2022-05-18.
- [49] 钱 伟, 傅华强, 唐佳杰, 等. 超高水通量的 GO/SiO₂ 复合滤膜及制备方法 [P]. CN, CN202110364163. 8. 2021-04-04.
- [50] 董应超, 王 娜, 孙春意, 等. 一种热稳定性陶瓷基 MXene 复合膜及光热脱盐应用 [P]. CN, CN115945074A. 2023-01-05.
- [51] 王乃鑫, 李晓婷, 孙 皓, 等. 一种采用热退火后合成技术制备 MOF 纳滤膜的方法 [P]. CN, CN11672330A. 2020-06-16.
- [52] 杨维慎, 王悦诚, 班字杰. 一种用于醇水分离的杂化 MOF 膜的制备方法 [P]. CN, CN116251486A. 2021-12-09.
- [53] 张平允, 张 东, 叶 辉, 等. 低碳高效短流程全陶瓷膜过滤水处理方法和装置 [P]. CN, CN202210922238. 4. 2022-08-02.
- [54] Alghunaimi F I, Choi Y C, Vilagines R D A. Treating desalter water effluent for wash water reuse in a GOSP using a ceramic nanofiltration membrane [P]. WO, WO2021162977A1. 2021-02-08.
- [55] 邱鸣慧, 张月华, 陈国础, 等. 一种天麻素精制纯化的纳滤分离方法 [P]. CN, CN116617854A. 2023-05-16.
- [56] 董应超, 张功博. 一种高通量、可见光响应的纳米线催化陶瓷膜的制备方法 [P]. CN, CN114471511B. 2022-02-18.
- [57] 陈献富, 赵 晨, 叶亚哈, 等. 一种聚丙烯酸修饰的陶瓷膜、制备方法以及应用 [P]. CN, CN114538960B. 2022-02-15.
- [58] 赖艳华, 李昊伦, 吕明新, 等. 一种复合中空纤维陶瓷膜及其制备方法 [P]. CN, CN116020283A. 2023-01-05.
- [59] 袁金斯, 白家鸣, 孙进兴, 等. 一种固体氧化物燃料电池光固化多材料 3D 打印方法 [P]. CN, CN116423822A. 2023-04-26.
- [60] 徐南平, 赵 静, 刘公平. “双碳”目标下膜技术发展的思考[J]. 化工进展, 2022, 41(3):1091-1096.

FENG Jun^{1,2}, CHEN Xianfu³, QIU Minghui³, ZHANG Jun¹

Research progress on membrane reactor for CO₂ hydrogenation to fuels

*XU Yueyang*¹, *XUE Zhigang*², *LIU Bo*², *ZHOU Rongfei*²

Key words: membrane reactor; CO₂ hydrogenation; methanol; fuel; process intensification; water-selective membrane

基于 Incopat 专利信息的膜法天然气提氦技术发展态势分析

张超^{1,2}, 郑佩君³, 费鹏飞¹, 路厚源⁴, 罗双江^{3*}

(1. 中国科学院文献情报中心, 北京 100190;

2. 中国科学院大学经济与管理学院信息资源管理系, 北京 100190;

3. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190; 4. 山西大学经济与管理学院, 太原 030006)

摘要: 氦是一种与天然气伴生的不可再生惰性气体, 在高温气冷堆、核磁共振、半导体制造和大科学装置等领域都发挥着不可替代的作用. 近年来, 全球氦气的消耗量逐年增加, 但氦气的生产能力无法满足其消费量. 开发低成本、高效率的天然气提氦技术具有重要意义. 本文使用 Incopat 全球专利检索和分析系统, 精确检索了天然气提氦的相关专利技术, 介绍氦气分离领域专利的总体情况和揭示重点专利, 系统总结和讨论了该技术的发展趋势. 通过对重点专利技术的深入分析发现, 中国、美国、日本、德国和俄罗斯的技术创新能力和活跃程度相对较高, 是该技术领域的专利主要持有国, 前三位的提氦技术为深冷法、膜分离法和多技术耦合法, 膜分离技术是重点专利中快速发展的分离技术; 本文从膜材料和膜分离工艺两个方向, 重点概述天然气提氦膜分离技术最新研究进展. 研究发现, 开发和设计具有成本效益的膜工艺, 例如膜分离与低温技术耦合工艺等进行系统集成和优化, 是进一步提高提氦经济性的关键. 本文旨在揭示天然气提氦技术, 尤其是膜分离氦气技术的全球研发态势, 帮助研究人员准确把握研究趋势, 为科研机构制定科学政策和战略计划提供支持.

关键词: 天然气提氦; 专利分析; 膜分离

中图分类号: TQ460.6+4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)03-0163-11

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.03.019

氦气是一种沸点最低、电离能最高、分子尺寸最小、导热性极好的气体, 同时也是不可再生的稀缺性战略资源, 目前被广泛应用于各种科学和工业领域, 如在半导体制造、医用核磁共振、大科学装置中的低温超导设备、高端装备气密检测、焊接保护气、航空

航天发射、深海潜水呼吸气及特种金属冶炼等方面氦气都具有重要的用途^[1-2]. 随着社会的不断发展和进步, 全球对氦气的需求不断增长, 2005~2015年, 全球氦气消费量增长130%, 导致供需矛盾不断扩大^[3]. 氦气资源在世界范围内的分布也极不平衡,

收稿日期: 2023-08-25; 修改稿收到日期: 2023-11-27

基金项目: 中国科学院文献情报建设能力建设专项资助; 支撑产业链供应链自主可控的产业创新情报研究(EI291115); 中国科学院稳定支持基础研究领域青年团队项目(YSBR-017)

第一作者简介: 张超(1982-), 女, 山东滨州人, 博士, 研究馆员, 主要研究方向为化工能源领域学科情报研究. * 通讯作者, E-mail: sjluo@ipe.ac.cn

引用本文: 张超, 郑佩君, 费鹏飞, 等. 基于 Incopat 专利信息的膜法天然气提氦技术发展态势分析[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(3): 163-173.

Citation: Zhang C, Zheng P J, Fei P F, *et al.* Analysis of the development trend of helium recovery from natural gas technology based on incopat patent information[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(3): 163-173.