

# 基于专利数据的混合基质膜发展趋势和 研究热点分析

李旭泽<sup>1</sup>, 姜红丙<sup>1\*</sup>, 王 景<sup>2</sup>, 张亚涛<sup>2</sup>, 李东洋<sup>2\*</sup>

(1. 郑州大学 管理学院, 郑州 450001; 2. 郑州大学 化工学院, 郑州 450001)

**摘要:** 混合基质膜兼具高分子连续相和分子筛分散相的优势,且制备过程简易、性能更加稳定,因而受到广泛关注。本研究基于 Incopat 全球专利数据库,采用专利计量结合主路径分析的方法,系统分析了全球混合基质膜技术的发展趋势与创新热点。研究发现,自 2019 年起全球混合基质膜专利申请量显著增长,中国以超过 85% 的占比成为技术主导力量,大连理工大学等高校是核心创新主体。当前膜技术的创新重点聚焦于膜材料的改性策略和功能集成设计;作为核心构件,混合基质膜在气体分离与水处理等高端制造支撑领域的产业化应用地位不断提升。技术路径分析表明,ZIF-8、MOFs 等功能性填料与 Pebax 等聚合物基质的协同优化是突破渗透性与选择性权衡效应的关键。混合基质膜的热门应用领域仍集中在气体分离等方面,研究建议通过强化产学研协同、聚焦构建以企业为核心的混合基质膜创新生态,推动混合基质膜产业化进程,为“双碳”目标提供技术支撑。

**关键词:** 混合基质膜; 专利信息计量; 主路径分析; 技术发展趋势; 热点识别

**中图分类号:** TQ028.8; G01N33 **文献标志码:** A

**文章编号:** 1007-8924(2026)01-0230-10 **doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2026.01.020

混合基质膜 (mixed matrix membranes, MMMs) 又称混合基质复合材料膜或无机-有机杂化膜,因结合了有机聚合物基质[如聚酰亚胺、聚砜、聚二甲基硅氧烷 (PDMS)] 与无机/有机纳米填料[如金属有机框架材料 (MOF)、共价有机框架材料 (COF)、沸石、碳纳米管等] 的共同优势而表现出强化分离效用<sup>[1]</sup>。以气体分离应用为例,其常能表现出突破传统膜面临的“Robeson 上限”,在实现更高渗透性的同时保持良好选择性<sup>[2]</sup>。同时,MMMs 兼具优异的机械强度和化学稳定性<sup>[3]</sup>,并在实际应用

中可较传统膜降低 30%~50% 的能耗<sup>[4]</sup>。据新思界产业研究中心发布的《2021—2025 年混合基质膜行业深度市场调研及投资策略建议报告》显示<sup>[5]</sup>,混合基质膜材料在气体分离、液体分离等多个关键领域均占据重要地位。

尽管专利数据能有效反映技术热点与趋势<sup>[6-7]</sup>,但现有对膜材料的专利分析多聚焦于专利申请量、技术态势与机构布局等表层信息,难以揭示其深层次的技术演化脉络与应用导向。更重要的是,MMMs 研究起步较晚、专利布局尚不完善,数据的

收稿日期: 2025-07-26; 修改稿收到日期: 2025-11-01

基金项目: 国家自然科学基金项目 (C 类) (22208317); 河南省科技攻关项目 (252102321072)

第一作者简介: 李旭泽 (2002-), 男, 河南周口人, 硕士研究生, 主要研究方向为专利数据挖掘。\* 通讯作者, 姜红丙, E-mail: jhbymx@foxmail.com; 李东洋, E-mail: dyli@zzu.edu.cn

引用本文: 李旭泽, 姜红丙, 王 景, 等. 基于专利数据的混合基质膜发展趋势和研究热点分析[J]. 膜科学与技术, 2026, 46(1): 230-239.

Citation: Li X Z, Jiang H B, Wang J, et al. Analysis of development trends and research hotspots in mixed matrix membranes based on patent data[J]. Membrane Science and Technology (Chinese), 2026, 46(1): 230-239.

深度分析仍显匮乏。因此,本研究聚焦 MMMs 领域,创新性地融合主路径分析方法,解析其技术演化路径与产业化应用方向,旨在提供基于实证的系统趋势研判与策略建议,支持该领域科研与产业化发展。

## 1 专利数据采集与研究方法

本研究选用国际主流的 Incopat 全球专利检索数据库平台开展混合基质膜的专利文献分析。根据膜分离技术术语中对混合基质膜的定义<sup>[8]</sup>,选取混合基质膜(mixed matrix membranes/mixed-matrix membranes/MMM)、无机-有机复合膜(inorganic-organic composite film)等关键词,系统地检索了 IPC 国际专利分类号。基于混合基质膜的制备方法、分离工艺、材料组成等技术内涵,选取了 B01D、B01J、C02F 等 7 个大类专利数据进行统计分析。截至 2025 年 4 月 23 日,共检索到全球专利 1 229 条,有效专利 498 条,审查期中专利 253 条,专利合作条约有效期内专利 2 条,经过简单同族合并、人工查阅和专家咨询,共得到 704 个专利族,国内专利族 474 个。

本研究采用专利信息计量方法与搜索路径计数 (SPC) 主路径分析法,对全球范围内混合基质膜的专利数据进行定量和定性的综合分析。专利信息计量是一种融合数学、统计学与信息计量学的方法,通过量化、可视化专利文献中的数量、申请人、引文关系等要素,从而揭示技术创新活动的内在规律<sup>[9]</sup>。主路径分析法即通过计算专利间的引用路径次数从而获取引文网络的主路径。在算法计算前,本研究对原始引文网络进行了清洗,移除了 60 余个无引用关系和引用关系极少的专利。然后借助 Pajek 软件的 SPC 算法完成引文网络的主路径计算。具体使用的搜索策略为全局搜索。为保证结果的可复现性,本研究进行了 5 次重复实验,输出路径皆相同。以图 1 的专利引文网络为例,假设存在链路  $X \rightarrow Y$ , SPC 算法会对所有经过该链路的路径进行遍历统计。在该网络中有路径  $A \rightarrow D \rightarrow X \rightarrow Y \rightarrow F$ 、 $A \rightarrow D \rightarrow X \rightarrow Y \rightarrow E$ 、 $A \rightarrow X \rightarrow Y \rightarrow F$ 、 $A \rightarrow X \rightarrow Y \rightarrow E$ 、 $B \rightarrow X \rightarrow Y \rightarrow F$ 、 $B \rightarrow X \rightarrow Y \rightarrow E$  经过链路  $X \rightarrow Y$ ,算法会计算出这些路径的数量,从而得到链路  $X \rightarrow Y$  的 SPC 值为 6,最后找出 SPC 路径值最大的链路即为专利引文网络的主路径。

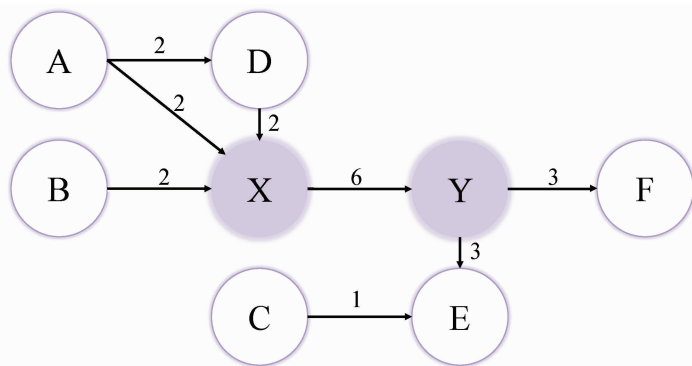


图 1 主路径分析 SPC 算法专利引文网络示例

Fig. 1 Network example of main path analysis SPC algorithm of patent citation

## 2 混合基质膜领域专利发展态势分析

### 2.1 专利申请趋势

经统计,21 世纪前全球混合基质膜专利申请共 4 条(分别在 1958 年、1985 年、1986 年、1989 年申请),不足以展现趋势特征,故本研究统计自 2000 年起始的混合基质膜专利申请以开展趋势研究。同时,考虑到专利公开、审核需要一定时间,暂时排除当年数据不做分析。综上,本研究将着重分析 2000—2024 年共 25 个年份的混合基质膜领域专利

申请数量趋势。

如图 2 所示,2006 年前全球混合基质膜专利的申请数量每年约 10 件,2007~2018 年稳定在 20 件左右,直至 2019 年,全球申请数量激增。值得注意的是,我国从 2000 年专利申请数量为零到 2024 年国内专利申请数量是国外的五倍,说明我国混合基质膜领域发展迅速。同时,自 2015 年起,我国的申请量一直稳居全球首位,于 2019 年取得较大突破,并于 2024 年达到历史峰值。但 2023 年的申请数量出现了大幅下滑,具体原因为政策调控对专利泡沫

的挤压和“双碳”政策的重心转向削弱了气体分离膜的短期需求。并且据当年中国膜工业协会发布的报告判断,膜技术投资开始向成熟领域倾斜,混合基质膜的研发资源被分流。整体而言,尽管2023年

出现波动,但从长期趋势判断,混合基质膜技术仍处于快速发展期,尤其在中国,研发投入持续增长与相关技术不断突破,专利布局始终保持着领先水平。

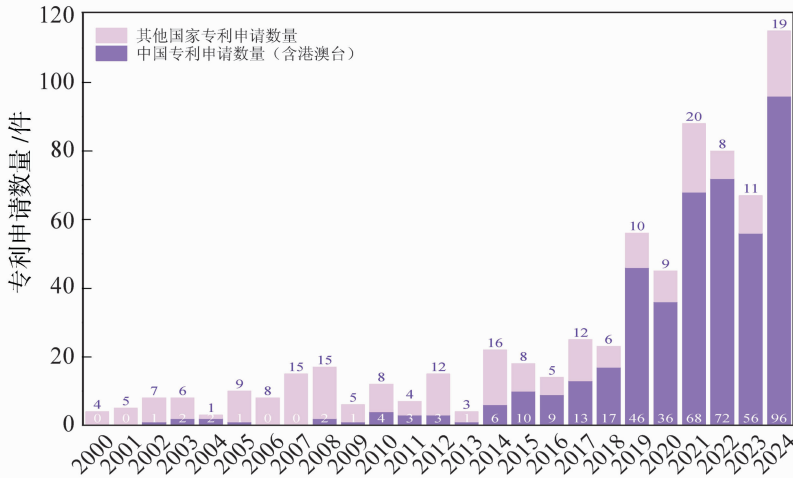


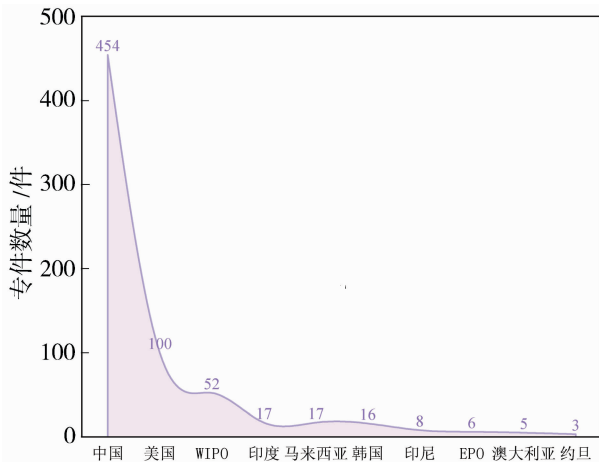
图2 混合基质膜专利申请量变化趋势

Fig. 2 Annual change trend of patent application number of mixed matrix membranes

### 2.2 主要技术来源国家和研究机构

图3为MMMs专利申请的主要来源国,中、美两国占据了较高比例。中国在混合基质膜专利申请方面的表现尤为突出,这与“十二五”时期将膜产业纳入战略性新兴产业、“十三五”规划中将高性能分离膜材料列为重点发展的关键战略材料等政策密切相关。此外,膜分离技术市场对新型膜材料的迫切需求也在客观上加速了混合基质膜技术的创新与应用。

成,其中高等院校在混合基质膜专利申请中占据主导地位,以理工清科(重庆)先进材料研究院有限公司为代表进行学术成果转化的国内企业数量较少,这在一定程度上反映出国内MMMs虽在实验室层面取得诸多突破,但其从研究阶段向实际应用的过渡过程相对滞后,核心技术尚未广泛实现产业规模的转化。以上海某高校开发的ZIF-8/Pebax混合基质膜和大连理工大学个别专利为例,虽在实验室中表现出优异的分性能,但因填料分散稳定性差和缺乏中试验证等问题,至今未能实现规模化生产。这反映出高校专利普遍存在技术成熟度低、工程化验证缺失、产业化成本高等转化瓶颈。



注:WIPO—世界知识产权组织;EPO—欧洲专利局

图3 混合基质膜专利申请主要来源国

Fig. 3 The main source countries for patent applications for mixed matrix membranes

图4展示了MMMs专利中国申请人类型构成

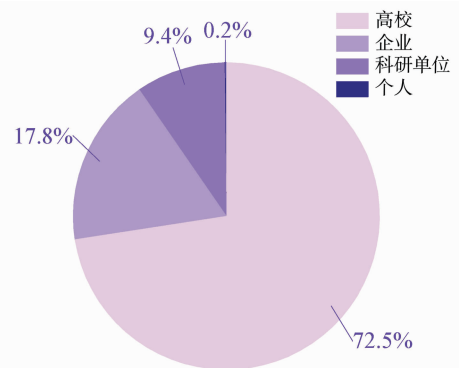


图4 混合基质膜专利中国申请人类型构成

Fig. 4 Composition of Chinese applicants for mixed matrix membranes patents

图 5 对 MMMs 专利申请来源机构进行了详细列举,可见中国高校占据了较高比例。其中,大连理工大学、天津工业大学等国内高校的专利申请数量均在 14~54 件之间,其中大连理工大学以 54 件专利申请数量位居全国高校之首。其最早的相关专利可追溯至 2017 年,申请了一种具有耐热和耐溶剂性能的混合基质膜制备方法<sup>[10]</sup>。大连理工大学的专利布局主要集中在膜材料的创新与制备工艺的优化上。其开发的多种功能性填料,如具有等级孔结构的 ZIF-8<sup>[11]</sup>、缺陷结构的 MOFs<sup>[12]</sup> 和液体功能化的 Silicalite-1@SiO<sub>2</sub><sup>[13]</sup> 等,均显著提升了膜的气体吸附与分离性能。在制备工艺方面,相关专利涵盖了硬模板法<sup>[14]</sup>、酸刻蚀法<sup>[12]</sup> 和原位合成策略<sup>[15]</sup> 等多种技术路径。以金万勤教授团队为代表的南京工业大学排在第九位,其构建了吸水/筛分型 MOF<sup>[16-17]</sup>、烷基化沸石<sup>[18]</sup> 等功能填料及原位蒸汽转化<sup>[19]</sup> 工艺,覆盖气体净化<sup>[19]</sup>、VOCs 回收<sup>[20]</sup> 的完整创新体系。除图示外,北京理工大学赵之平教授团队的专利被引次数亦名列前茅。该团队研发出串珠<sup>[21]</sup>、二维多孔片<sup>[22]</sup> 等纳米填料,并以多巴胺涂层<sup>[23]</sup> 等工艺提

升了填料与 PDMS 基之间的界面相容性。

此外,由图 5 可见,UOP LLC(美国联合碳化物公司)位居榜首,同时排名第 14 的 Liu Chunqing 和排名第 16 的 Wilson Stephen T 是 UOP LLC 诸多专利的联合发明人。由于三者存在重叠,因此不对后两位发明人单独进行分析。UOP LLC 最早于 2002 年申请有关微孔膜结构的专利<sup>[24]</sup>,之后其技术拓展至含氟聚合物涂层复合膜<sup>[25]</sup>。在高温气体分离方面,其开发了聚苯并咪唑基混合基质膜<sup>[26]</sup>;微结构控制方面,提出了薄片状分子筛颗粒的定向排列策略<sup>[27]</sup>;此外,在 MOF 类混合基质膜方面,其利用金属有机框架的孔隙效应强化聚合物基质的传质与力学性能,为天然气净化提供了高性能解决方案<sup>[28]</sup>。UOP LLC 凭借着多元的材料创新以及对工业化需求的准确覆盖,构建了完善的专利网络,技术特色鲜明地体现在明确的产业化导向上。Chevron(雪佛龙)公司位居第五,其核心创新在于通过高  $T_g$  聚合物<sup>[29]</sup> 与特定孔径或化学组成的分子筛<sup>[30]</sup> 相结合,借助新工艺<sup>[31]</sup> 解决材料问题。

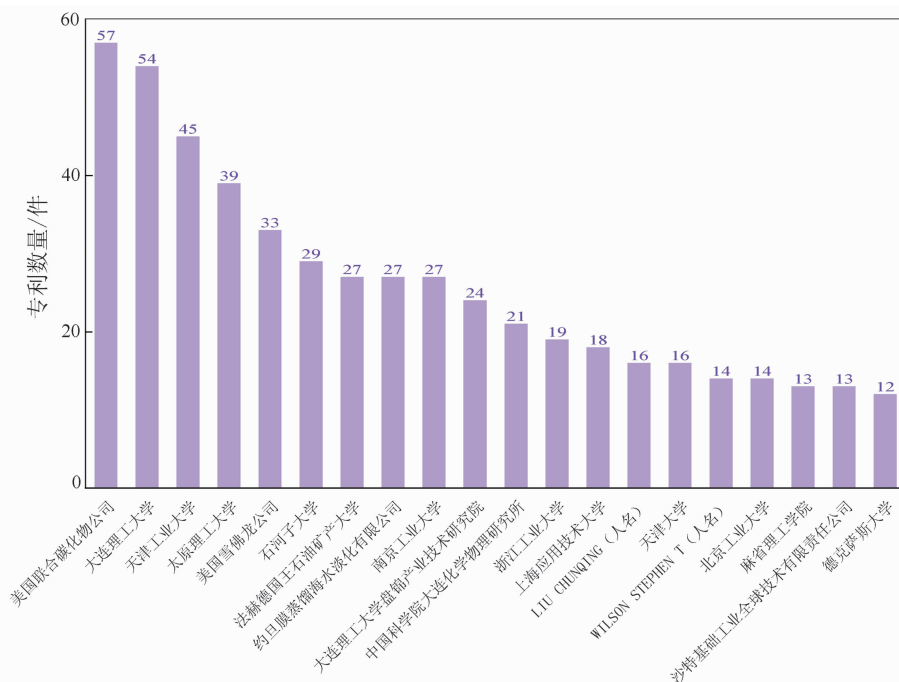


图 5 混合基质膜专利申请主要来源机构

Fig. 5 The main source institutions for patent applications for mixed matrix membranes

总结来看,混合基质膜专利申请来源机构中,国内以高校、科研机构为主,国外以 UOP LLC、Chevron 等公司为主,麻省理工学院等国外高校较少。

这反映出我国在混合基质膜产业化方面,与国外先进企业主导、高校参与较少的格局相比,存在明显差距,科研成果转化和产业化应用相对滞后。未来需

通过设立中试孵化平台与专项转化基金,并推广校企共建研发中心模式,有效打通高校专利从实验室验证到产业化应用的转化路径。

### 2.3 IPC 分类号 Top15 注释技术分析

在专利数据库中占比前 15 名的 IPC 分类号及注释和申请占比被罗列在表 1。需注意,因每件专利关联若干个分类号,因此分类号占专利比重总和超 100%。如表 1 所示,混合基质膜专利主要分布在 B01D 类,即膜分离技术相关分类号下,反映出混合基质膜作为膜分离领域的重要发展方向,其研究焦点集中于膜材料的功能优化与结构设计。在

TOP15 分类号排名中,B01D67/00 高居首位,表明当前技术创新仍以膜材料本身的改性与功能集成为核心。其次,B01D53/22 与 B01D69/14 分别占比 61.68%与 37.43%,说明膜材料在化学处理、气体分离和溶剂抽提等场景已获广泛应用。此外,B01D71/02、B01D69/12、B01D69/02 等分类号的集中分布,反映出混合基质膜研发对无机/有机填料改性、薄膜复合结构构建以及聚合物混合体系等工艺路径的高度依赖。值得注意的是 C02F1/44 分类号的出现,表明混合基质膜在水处理领域已成为热点,尤其是针对脱盐、污染物去除等方向<sup>[32]</sup>。

表 1 混合基质膜专利 TOP15 IPC 分类注释

Table 1 IPC classification notes of the first fifteen patents of mixed matrix membranes

序号	分类号	分类号注释	申请占比/%
1	B01D67/00	专门适用于分离工艺或设备的半透膜的制备方法	67.94
2	B01D53/22	用扩散法进行气体或蒸汽的分离装置	61.68
3	B01D69/14	以无机材料为特征的用于分离工艺或设备的半透膜;其专用制备方法	37.43
4	B01D71/02	以性能为特征的用于分离工艺或设备的半透膜;其专用制备方法	23.52
5	B01D69/12	以性能为特征的用于分离工艺或设备的半透膜;其专用制备方法	23.19
6	B01D69/02	以形状、结构或性能为特征的用于分离工艺或设备的复合膜、超薄膜;其专用制备方法	21.07
7	B01D71/64	聚酰亚胺;聚酰胺-酰亚胺;聚酯-酰亚胺;聚酰胺酸或类似的聚酰亚胺产物母体	18.14
8	B01D71/06	以有机材料为特征的用于分离工艺或设备的半透膜;其专用制备方法	13.75
9	B01D71/68	以聚砜、聚醚砜为特征的用于分离工艺或设备的半透膜;其专用制备方法	10.41
10	B01D71/56	以聚酰胺,例如聚酯酰胺为特征的用于分离工艺或设备的半透膜;其专用制备方法	9.28
11	B01D61/36	利用半透膜分离的方法,例如渗析,渗透,超滤,全蒸发;膜蒸馏;液体渗透;其专用设备、辅助设备或辅助操作	7.57
12	B01D69/08	以形状、结构或性能为特征的用于分离工艺或设备的空心纤维膜;其专用制备方法	7.0
13	B01D71/52	以形状、结构或性能为特征的用于分离工艺或设备的空心纤维膜;其专用制备方法	6.75
14	C02F1/44	用透析、渗透或反渗透进行水、废水或污水的处理	6.67
15	B01D71/76	以有机材料为特征的用于分离方法或设备的半透膜;专门适用于此的制造方法;不包含 B01D71/08~B01D71/74 的高分子材料	6.51

### 2.4 国民经济行业构成

为揭示混合基质膜产业化的实际进程,本节从产业归属的视角切入,分析其国民经济行业构成。得益于“十四五”规划中对于“城镇污水处理及资源化利用”“膜法脱硫脱硝”等关键分离场景的需求引导,混合基质膜在化学原料和化学制品制造业

(C26)、专用设备制造业(C35)领域持续迸发出创新活力。其中,C26 的高占比得益于混合基质膜的化学制品属性,同时其在气、液体分离等方面的优异分离性能和低运行成本也契合绿色化工发展趋势<sup>[33]</sup>。专利在 C40 中的占比仅比 C26 高 0.8%,这可能源于高端分析设备对于预处理(膜分离)模块的集成需

求增加了统计量。此外,混合基质膜专利在 C43 和 C34 中的较高比例也预示了其走向产业化的光明前景<sup>[34]</sup>,为其在“双碳”目标下实现更大规模的工程应用奠定了实践基础。进一步,由图 6 所示,中国与全球的行业分布高度一致,这反映出我国在该领域的产业化路径与全球主流高度同步。

### 3 混合基质膜创新历程与热点分析

本研究使用 Pajek 软件的 SPC 算法识别混合基质膜专利引文网络中的关键路径,进而对未来的

发展趋势进行科学预测。同时,挖掘混合基质膜领域专利原文中的高频词汇,明确当前创新热点,以此对混合基质膜领域的技术发展和产业化研究提出科学建议。

#### 3.1 基于技术路径演化的混合基质膜创新热点分析

为明确国内混合基质膜技术路径的演化特征,本研究构建了国内 474 个混合基质膜专利族的引文网络,运用主路径分析法识别专利引文网络中的主路径,得到如图 7 所示的技术发展主路径。

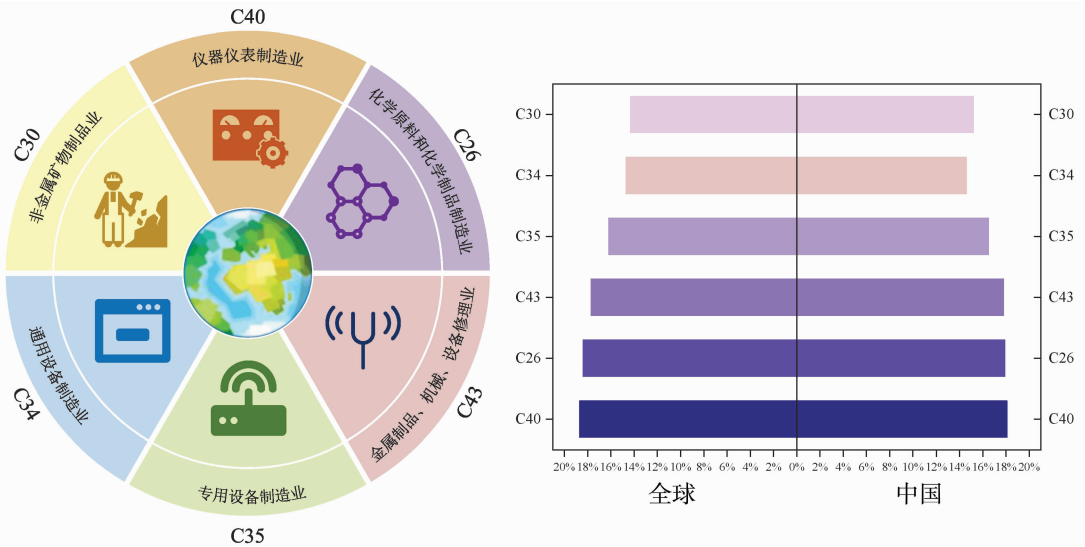
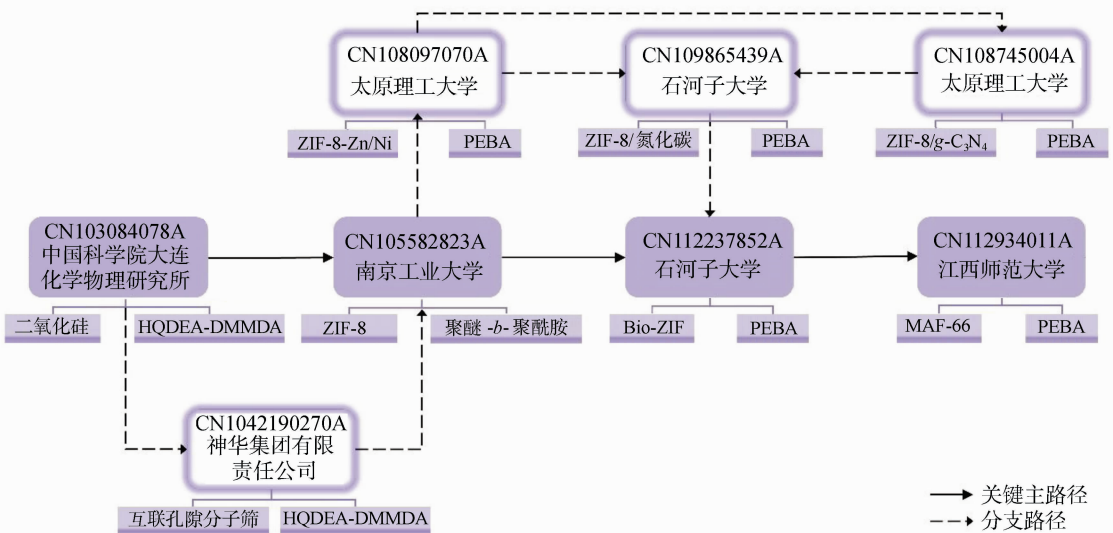


图 6 混合基质膜在全球、中国国民经济行业的分布情况

Fig. 6 Distribution of mixed matrix membranes in global/China national economic industries



注:HQDEA-DMMDA 全称三苯二醚四酸二酐-二甲基二苯甲烷二胺

图 7 混合基质膜技术发展的主路径示意图

Fig. 7 Main development path of mixed matrix membranes technology

如图 7 所示,主路径上共有八条专利,权重最高的关键主路径上共四条专利。分别是“一种聚醚酰亚胺(PEI)与气相二氧化硅混合基质膜、制备及应用”(2012 年)<sup>[35]</sup>，“ZIF-8/聚醚-*b*-聚酰胺混合基质膜及其制备和应用”(2015 年)<sup>[36]</sup>，“一种仿生材料 Bio-ZIF 填充的嵌段聚醚酰亚胺(PEBA)混合基质膜及其制备方法和应用”(2020 年)<sup>[37]</sup>，“一种用于 CO<sub>2</sub> 分离的膜材料及制备方法”(2021 年)<sup>[38]</sup>。从各专利引出的标签为其关键技术材料,可清晰展示主路径专利间关键材料和技术的传承与演进。

关键主路径上的首条专利采用可溶性的聚醚酰亚胺与气相二氧化硅提升气体渗透性与分离性能,奠定了混合基质膜的基本结构;第二条专利引入 ZIF-8,实现从无机粒子向 MOF 材料的技术创新,提升了 CO<sub>2</sub> 分离效率并简化了工艺;第三条专利通过 Bio-ZIF 仿生修饰增强 CO<sub>2</sub> 亲和性,协同强化了筛分与吸附;最后一条专利则扩展 MOF 种类,使用纳米粒子 MAF-66 进一步提升选择性与材料多样性。这些专利均以 CO<sub>2</sub> 高效分离为目标,延续了聚合物基质+功能填料的设计策略,伴随填料优化,性能持续提升,应用从实验室验证逐步推向工业化。

主路径上的第一条分支源自 2014 年神华集团申请的一项专利,为“混合基质膜、其制备方法及其应用”<sup>[39]</sup>。该专利通过将填料改进为互联孔隙分子筛,进一步增强了气体的筛分效应和渗透速率。这一分支不仅延续了主路径中聚醚酰亚胺材料的基质优势,还为后续 MOF 类填料的引入奠定了材料基础。值得注意的是,该专利明确利用了极性醚氧基团强化对 CO<sub>2</sub> 的亲和合作用的理念,这一理念在后续关键主路径的两项专利中得到了进一步的发展,反映出学者们在材料结构到界面相容性方面的认知在不断深化。

关键主路径上的第二条专利<sup>[36]</sup>则延续了首条专利和第一条分支的设计理念,引入了金属有机骨架材料 ZIF-8。主路径上第二条大分支的首条专利是太原理工大学于 2017 年申请的“一种掺杂沸石咪唑酯的聚醚嵌段酰胺气体分离膜及其制备方法和应用”<sup>[40]</sup>,其与关键主路径的第二条专利<sup>[36]</sup>不同的是,它在上述专利基础上引入了 Zn/Ni 共掺杂的 ZIF-8。同时,制膜工艺由湿法铸膜改为干法相转化。其次,太原理工大学于 2018 年申请的“一种具有片层和笼状协同筛分作用的混合基质膜的制备方法及应用”

的专利<sup>[41]</sup>又创新性地引入了 *g*-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与 ZIF-8 复合,进一步增强分子筛分精度与气体通量。而石河子大学于 2018 年申请的“一种 ZIF-8/石墨相氮化碳填充的混合基质膜及制备方法和应用”的专利<sup>[42]</sup>同样采用了 ZIF-8 与 *g*-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合为填料,并保留了太原理工大学 2017 年申请专利中相同的基质材料和 ZIF-8 为核心填料的膜结构。新专利在此基础上通过复合填料优化微观结构,提升了 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离性能。

关键主路径上第三条专利<sup>[37]</sup>延续了 ZIF 类填料+PEBA 基质的组合策略,并通过引入仿生位点构建 Bio-ZIF 从而强化对 CO<sub>2</sub> 的选择性和渗透性,并利用 PEBA 的极性聚醚段增强 CO<sub>2</sub> 亲和性,同时保留了 ZIF 类填料提升筛分效果的设计理念。在主路径的最后,江西师范大学 2021 年申请的专利<sup>[38]</sup>给国内混合基质膜的技术演化路径做了一次暂时结尾。其同样采用 PEBA 为高分子基质,并引入纳米颗粒 MAF-66 作为填充剂,延续了通过 MOF 结构调控实现高选择性 CO<sub>2</sub> 分离的核心设计思路。

除了上述在主路径上具有代表性的专利外,其他高校的研究团队也在该领域取得了显著进展。这些研究团队的工作不仅验证了主路径专利演化的特征,还在此基础上进行了拓展和深化。天津大学的宋春风<sup>[43-45]</sup>、王志<sup>[46-47]</sup>、姜忠义<sup>[48]</sup>等团队在混合基质膜的研究中围绕 CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 分离应用,开发了多种功能性无机填料,丰富了传统填料体系。如水滑石<sup>[43]</sup>、氨基酸金属配合物<sup>[44]</sup>、希夫碱框架<sup>[46]</sup>和 MOF<sup>[47]</sup>,并分别与 Pebax<sup>[44]</sup>、聚醚酰亚胺<sup>[45]</sup>等聚合物基质复合。通过采用原位结晶<sup>[48]</sup>、共沉淀<sup>[44]</sup>、碳化处理<sup>[45]</sup>等多样化制备工艺,有效改善了界面相容性与结构稳定性,推动了高性能气体分离膜材料的实用化进程。郑州大学张亚涛<sup>[49-53]</sup>、南京工业大学衢州研究院王学瑞<sup>[54]</sup>等团队在混合基质膜研究中围绕 CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 及 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 等气体分离体系,设计了多种新型填料材料,如 Ag<sub>3</sub>pz<sub>3</sub><sup>[49-50]</sup>、POP<sup>[51]</sup>、C<sub>2</sub>N<sub>x</sub>O<sub>1-x</sub><sup>[52]</sup>、AZIF<sup>[53]</sup>及 SCA6<sup>[54]</sup>,并与 PIM-1<sup>[52]</sup>、Pebax<sup>[51]</sup>、6FDA-TMPDA<sup>[54]</sup>等高分子基质复合,解决界面不相容问题,拓展了混合基质膜在多气体分离领域的应用潜力和工程化基础。

综上,混合基质膜技术的主路径分析表明,该领域正从传统无机填料向功能化 MOF 及复合体系填

料发展,逐步形成以 Pebax 为基质、ZIF 型 MOF 为核心填料,并结合仿生修饰与结构调控的技术主线。但与国外更注重工程验证和规模化可行性的专利成果相比,国内仍偏重基础与材料创新。未来仍需聚焦高相容性混合基质膜界面设计,面向天然气净化、烯烃/烷烃分离等具体的工业场景,促进实验室技术向产业化应用转化。

### 3.2 基于应用领域导向的混合基质膜创新热点分析

为进一步明确混合基质膜技术的热门应用领域,本研究对全球混合基质膜领域专利申请高频词进行统计,具体步骤为提取专利标题、摘要中的关键词,在进行清洗后统计词频,选取词频大于 20 次的词汇定义为高频词,最后可视化为词云(见图 8),其中“混合基质”“聚合物基质”“MOF”等高频词较为集中。



图 8 混合基质膜领域专利申请高频词分析

Fig. 8 Analysis of high-frequency words in patent applications in the field of mixed matrix membranes

从图 8 的词云图可以看出,“混合基质”是最为突出的核心高频词,表明专利创新的主线仍集中在聚合物基质与 MOF 等无机多孔材料的复合与界面调控上,以实现分离性能的可控提升。关键词如“聚合物基质”“MOF”“纳米多孔碳”“表面官能化”等,反映出研究者围绕材料结构设计和界面相容性开展的系统探索。同时,“纺织工业废水”“复合膜”等词语的出现,说明混合基质膜的研究正从传统的气体分离拓展至水处理、有机污染物去除及渗透汽化等多元应用场景。近年来,MOF 及碳基多孔填料在高盐废水处理<sup>[55]</sup>和有机物分离<sup>[56]</sup>中表现出的高选择性与稳定性,使得该类膜在复杂工况下的应用潜力不断增强。总体来看,混合基质膜的发展呈现出明显的应用导向特征:从基础材料创新逐步迈向面向能源、环境及资源回收等关键领域的功能化设计,这为其在 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 等气体分离及过程强化应用中提供了坚实的技术基础与广阔的发展空间。

## 4 研究结论与展望

基于专利计量与主路径分析,本研究系统揭示了混合基质膜技术的发展特征:2019 年以来全球混合基质膜专利申请量显著攀升,中国以超过 85% 的占比确立主导地位。然而,创新主体呈现“高校主导”格局,大连理工大学等机构引领前沿研究,企业参与乏力,科研成果转化效率受限。当前技术演化聚焦于 MOFs、ZIF-8 等功能填料与聚合物基质的协同优化,界面调控及多尺度结构设计成为突破渗透性-选择性平衡限制的关键。

未来应构建以企业为核心、政产学研协同驱动的混合基质膜创新生态体系。建议通过政府、高校与企业共建中试与示范基地,形成覆盖从实验室样品研发到产业化试制的全链条支撑平台,以实现科研成果的高效转化与工程化落地。在技术层面需聚焦 MOFs、ZIF-8 等功能填料与聚合物基质的协同优化,强化界面相容性调控与多尺度结构设计,实现规模化生产与成本优化。与此同时,鼓励企业与高校联合设立混合基质膜技术联合研发中心,建立以共性关键技术攻关与高层次人才培养为核心的协作机制,从而实现科研创新与产业应用的深度融合,构建技术突破与应用示范的良性循环<sup>[57]</sup>。

### 参考文献:

- [1] 闫海龙,高缨佳,胡爱军,等. 分离 CO<sub>2</sub> 的纳米材料/Pebax 混合基质膜研究进展[J]. 膜科学与技术,2021, 41(5):174-182.
- [2] Guo X Y, Huang H L, Ban Y J, *et al.* Mixed matrix membranes incorporated with amine-functionalized titanium-based metal-organic framework for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation[J]. J Membr Sci, 2015, 478:130-139.
- [3] Tian Z Z, Wang S F, Wang Y T, *et al.* Enhanced gas separation performance of mixed matrix membranes from graphitic carbon nitride nanosheets and polymers of intrinsic microporosity[J]. J Membr Sci, 2016, 514: 15-24.
- [4] 俞江南,李康,陈飞,等. 面向 CO<sub>2</sub> 分离的混合基质膜研究进展[J]. 化学工业与工程,2023,40(3):74-83.
- [5] 北京新思界国际信息咨询有限公司. 2021—2025 年混合基质膜行业深度市场调研及投资策略建议报告[R]. 北京:北京新思界国际信息咨询有限公司,2021.
- [6] 邱天然,况彩菱,郑祥,等. 全球气体膜分离技术的研究和应用趋势——基于近 20 年 SCI 论文和专利的分析

- [J]. 化工进展, 2016, 35(7): 2299-2308.
- [7] 郑祥, 孔亚东, 谭送琴, 等. 中美膜领域科研实力比较——基于文献计量学的视角[J]. 膜科学与技术, 2020, 40(3): 136-144.
- [8] 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.
- [9] 文庭孝. 专利信息计量研究综述[J]. 图书情报知识, 2014(5): 72-80.
- [10] 李琳, 刘峤, 金鑫, 等. 一种具有耐热和耐溶剂性的混合基质膜及其制备方法和应用: 中国, CN107362702A[P]. 2017-11-21.
- [11] 刘毅, 夏婷, 吴雨洋. 一种等级孔结构 ZIF-8 材料、其制备方法和在混合基质膜中的应用: 中国, CN120005266A[P]. 2025-01-13.
- [12] 马沧海, 李泓锦, 贺高红, 等. 一种用于丙烯丙烷高效分离的缺陷 MOF 基自具微孔聚合物混合基质膜的制备方法: 中国, CN119819139A[P]. 2025-01-24.
- [13] 代岩, 陈通, 贺高红, 等. 一种离子液体功能化 Silicalite-1 @ SiO<sub>2</sub> 混合基质膜的制备方法: 中国, CN119499885A[P]. 2024-12-12.
- [14] 刘毅, 吴雨洋. 一种硬模板法制备等级结构 UiO-66 材料的方法及 MOF-有机聚合物混合基质膜的制备方法和应用: 中国, CN118165356A[P]. 2024-03-25.
- [15] 郑文姬, 马硕, 贺高红, 等. 一种用于碳捕集缺陷 MOFs 混合基质膜的制备方法: 中国, CN119680400A [P]. 2025-01-08.
- [16] 金万勤, 李倩倩, 华茵莹, 等. 吸水性金属有机骨架材料的壳聚糖混合基质膜及制备和应用: 中国, CN106621834A[P]. 2017-05-10.
- [17] 朱海鹏, 刘公平, 金万勤. 一种通过混合基质膜制备高纯碳酸二甲酯和甲醇的方法: 中国, CN114507137A [P]. 2022-05-27.
- [18] 朱海鹏, 王朔, 金万勤, 等. 一种烷基链改性沸石掺杂的聚二甲基硅氧烷混合基质膜及其制备方法和应用: 中国, CN119701691A[P]. 2025-03-28.
- [19] 刘公平, 陈桂宁, 金万勤. 一种混合基质膜、蒸气诱导原位合成方法以及在 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 分离中的应用: 中国, CN114602336A[P]. 2022-06-10.
- [20] 周浩力, 赵帅, 金万勤. 一种微孔聚合物颗粒/聚合物混合基质膜及制备方法和应用: 中国, CN115055066A[P]. 2022-09-16.
- [21] 赵之平, 徐李昊, 王涛, 等. 一种串珠状 MOF 填充硅橡胶的混合基质膜: 中国, CN112316741A[P]. 2021-02-05.
- [22] 毛恒, 陈欣如, 赵之平, 等. 一种二维多孔 F-Ce 纳米片/PVA 混合基质膜及其制备方法与应用: 中国, CN119113827A[P]. 2024-12-13.
- [23] 赵之平, 毛恒, 徐李昊, 等. 一种 MOF 粒子修饰纳米管填充硅橡胶的混合基质平板膜制备方法: 中国, CN110394062A[P]. 2019-11-01.
- [24] Kulprathipanja S, Charoenphol J. Mixed matrix membrane for separation of gases: US, WO03039728A2 [P]. 2003-05-15.
- [25] Liu C Q, Tang, Man W. Fluoropolymer coating film membrane-membran yang dilapisi fluoropolymer: ID, IDW00201003612A[P]. 2011-01-06.
- [26] Uop L, Liu C Q, Tang, *et al.* Polybenzoxazole polymer-based mixed matrix membranes: US, WO2010110986A2[P]. 2010-09-30.
- [27] Lesch D A, Liu C Q, Wilson S T. Mixed matrix membranes containing thin sheet topography molecular sieves: ID, IDW00201001099A[P]. 2010-09-23.
- [28] Willis R R. Metal organic framework polymer mixed matrix membranes: US, WO2011081779A2[P]. 2011-07-07.
- [29] Koros W J, Wallace D, Wind J, *et al.* Crosslinked and crosslinkable hollow fiber mixed matrix mambrane and method of making same: US, WO03053548A1 [P]. 2003-07-03.
- [30] Miller S J, Kuperman A, Vu D Q. Mixed matrix membranes with low silica-to-alumina ratio molecular sieves and methods for making and using the membranes: US, WO2005065152A2[P]. 2005-07-21.
- [31] Koros W J, Wallace D, Wind J, *et al.* Crosslinked and crosslinkable hollow fiber mixed matrix membrane and method of making same: US, US6755900B2 [P]. 2004-06-29.
- [32] 马凯来, 郑景峰, 周得辰, 等. MXene/CA 渗透气膜制备及脱盐性能研究[J]. 山东化工, 2024, 53(18): 1-3, 8.
- [33] 秦丹丹, 王华浩, 胡巧云, 等. 大孔径填料促进 Pebax 混合基质膜 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 分离[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(4): 113-123.
- [34] 徐亮. 基团转移聚合法合成聚山梨酸衍生物及其膜的性能研究[D]. 长春: 长春理工大学, 2024.
- [35] 任吉中, 张立秋, 李晖, 等. 一种聚醚酰亚胺与气相二氧化硅混合基质膜、制备及应用: 中国, CN103084078A[P]. 2013-05-08.
- [36] 潘宜昌, 徐龙尾, 王重庆. ZIF-8/聚醚-*b*-聚酰胺混合基质膜及其制备和应用: 中国, CN105582823A[P]. 2016-05-18.
- [37] 李雪琴, 黄路, 丁思远, 等. 一种仿生材料 Bio-ZIF 填充的嵌段聚醚酰胺混合基质膜及其制备方法和应

- 用:中国,CN112237852A[P]. 2021-01-19.
- [38] 张 飞,张瑜平,曾 君,等. 一种用于 CO<sub>2</sub> 分离的膜材料及制备方法:中国,CN112934011A[P]. 2021-06-11.
- [39] 任吉中,张立秋,陈茂山,等. 混合基质膜、其制备方法及其应用:中国,CN104190270A[P]. 2014-12-10.
- [40] 张新儒,王永洪,张 桃,等. 一种掺杂沸石咪唑酯的聚醚嵌段酰胺气体分离膜及其制备方法和应用:中国,CN108097070A[P]. 2018-06-01.
- [41] 张新儒,王永洪,张 桃,等. 一种具有片层和笼状协同筛分作用的混合基质膜的制备方法及应用:中国,CN108745004A[P]. 2018-11-06.
- [42] 李雪琴,黄 路,张海洋,等. 一种 ZIF-8/石墨相氮化碳填充的混合基质膜及制备方法和应用:中国,CN109865439A[P]. 2019-06-11.
- [43] 宋春风,郭 辉,连少翰,等. 镁铝水滑石基质膜及其制备方法和应用:中国,CN116099381A[P]. 2022-12-05.
- [44] 宋春风,郭 辉,连少翰,等. 用于气体分离的混合基质膜及其制备方法:中国,CN116272408A[P]. 2022-12-05.
- [45] 宋春风,杨 颖,毛炜炜,等. 杂化碳分子筛膜及其制备方法和应用:中国,CN118663080A[P]. 2024-05-26.
- [46] 王 志,王卫凡,原 野,等. 用于制备高性能二氧化碳分离混合基质膜的聚乙烯胺改性希夫碱框架材料的制备方法:中国,CN116655870A[P]. 2023-05-16.
- [47] 徐 冬,翁小涵,刘 毅,等. CO<sub>2</sub> 分离混合基质复合膜及其制备方法:中国,CN119588191A[P]. 2024-12-04.
- [48] 姜忠义,何光伟,蒲云川,等. 具有高二维金属有机框架填充量的混合基质膜及其制备方法和应用:中国,CN117531384A[P]. 2023-12-27.
- 参考文献[49]~[57]省略,有需要的读者请与作者联系  
——本刊编辑部

## Analysis of development trends and research hotspots in mixed matrix membranes based on patent data

LI Xuze<sup>1</sup>, JIANG Hongbing<sup>1</sup>, WANG Jing<sup>2</sup>,  
ZHANG Yatao<sup>2</sup>, LI Dongyang<sup>2</sup>

(1. School of Management, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** Mixed matrix membranes (MMMs), integrating the advantages of polymeric continuous phases with molecular sieve dispersed phases, have attracted significant research interest owing to their facile fabrication and enhanced operational stability. Leveraging the Incopat global patent database, this study employs patentometrics combined with main path analysis to systematically investigate the evolutionary trajectory and innovation focal points within global MMM technology. A pronounced surge in MMM-related patent applications globally since 2019, with China emerging as the dominant technological force (accounting for over 85% of filings), where academic institutions such as Dalian University of Technology serve as primary innovation drivers. The current innovations in membrane technology focus on modification strategies for membrane materials and functional integration design; as a core component, mixed matrix membranes are increasingly prominent in the industrial applications of high-end manufacturing support areas such as gas separation and water treatment. Technical pathway analysis reveals that synergistic optimization of functional fillers (e.g., ZIF-8, MOFs) and polymer matrices (e.g., Pebax) constitutes the critical breakthrough strategy for overcoming the permeability-selectivity trade-off. Gas separation persists as the predominant application domain. To accelerate MMM industrialization and advance carbon neutrality objectives, we propose strengthening industry-university-research collaboration and establishing enterprise-centered innovation ecosystems.

**Key words:** mixed matrix membranes; patentometrics; main path analysis; technological development trends; hotspot recognition