(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2024 年 9 月 12 日 (12.09.2024)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2024/183307 A1

(51) 国际专利分类号:
C01B 33/193 (2006.01) *B82Y 40/00* (2011.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/128180

(22) 国际申请日: 2023 年 10 月 31 日 (31.10.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202310204552.3 2023年3月3日 (03.03.2023) CN

(71) 申请人:北京化工大学(**BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路15号, Beijing 100029 (CN)。

(72) 发明人:陈建峰(**CHEN, Jianfeng**); 中国北京市朝阳区北三环东路15号, Beijing 100029 (CN)。 王康(**WANG, Kang**); 中国北京市朝阳区北三环东路15号, Beijing 100029 (CN)。 王洁欣(**WANG, Jiexin**); 中国北京市朝阳区北三环东路15号, Beijing 100029 (CN)。 孙宝昌(**SUN, Baochang**); 中国北京市朝阳区北三环东路15号, Beijing 100029 (CN)。 王丹(**WANG, Dan**); 中国北京市朝阳区北三环东路15号, Beijing 100029 (CN)。

(74) 代理人:北京万景律师事务所(**BEIJING WANJING LAW OFFICE**); 中国北京市海淀区学院南路62号中关村资本大厦2层201-02, Beijing 100081 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,

(54) **Title:** METHOD FOR RAPIDLY PREPARING NANOMETER HOLLOW SILICON DIOXIDE

(54) 发明名称: 一种快速制备纳米空心二氧化硅的方法

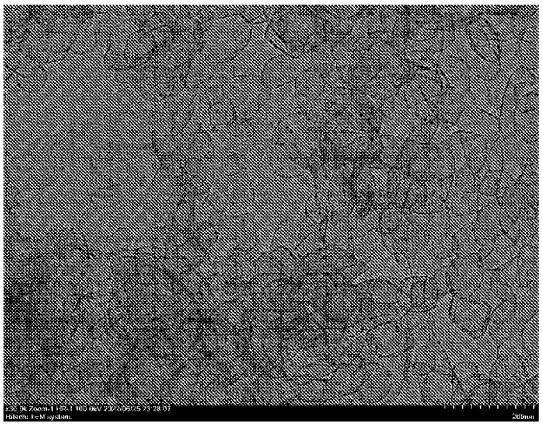

图 2

(57) **Abstract:** A method for rapidly preparing nanometer hollow silicon dioxide. The method comprises the following steps: adding a nanometer calcium carbonate filter cake and sodium silicate to water at a certain ratio, so as to prepare a suspension of nanometer calcium carbonate and sodium silicate, which is denoted as a feed liquid A; adding an organic acid or an inorganic acid to water, so as to prepare an acidic solution, which is denoted as a feed liquid B; simultaneously pouring the feed liquid A and the feed liquid B into a supergravity rotating packed bed reactor via a feed port, fully mixing and reacting the feed liquid A with the feed liquid B, collecting a slurry, subjecting same to heat preservation and aging, and filtering and washing same to obtain a $CaCO_3$@SiO_2 composite particle filter cake; and placing the filter cake in an acid solution to dissolve nanometer calcium carbonate, and filtering, washing and drying same to obtain nanometer hollow silicon dioxide. A low-cost high-quality nanometer hollow silicon dioxide material can be rapidly prepared by using a supergravity technique, the particle size thereof is 10-500 nm, and the thickness thereof can be controlled to be 1-20 nm; and no organic solvent is required in the preparation process, and the method is suitable for large-batch production.

WO 2024/183307 A1

[见续页]

SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 一种快速制备纳米空心二氧化硅的方法，包括如下步骤：将纳米碳酸钙滤饼和硅酸钠按一定比例加入水中，配制成纳米碳酸钙和硅酸钠的悬浮液，记为料液A；将有机酸或无机酸加入到水中，配置成酸性溶液，记为料液B；将料液A和料液B通过进料口同时注入到超重力旋转填充床反应器中，使料液A和料液B充分混合反应，收集浆料并保温陈化，过滤、洗涤得到$CaCO_3$@SiO_2复合粒子滤饼；将滤饼置于酸溶液中溶解纳米碳酸钙，过滤、洗涤、干燥得到纳米空心二氧化硅。利用超重力技术，可快速制备出低成本优质纳米空心二氧化硅材料，粒径在10-500nm，厚度可控为1-20nm；制备过程中无需任何有机溶剂，适合大批量生产。

一种快速制备纳米空心二氧化硅的方法

技术领域

本发明属于材料制备技术领域，尤其是涉及一种快速制备纳米空心二氧化硅的方法。

背景技术

空心材料与常规材料相比，独特的空心结构使它们具有低密度、大比表面积、特殊的光学性质和高负载能力。因此，它们在过去的几十年中被广泛应用于光学、电子学、催化和缓控释等领域。在可用的无机基质中，二氧化硅具有高度的生物相容性、热力学和机械稳定性，且易于功能化。因此，纳米空心二氧化硅与其他中空无机材料相比具有更大的利用潜力。

目前，国内外制备纳米空心二氧化硅的方法有很多，主要包括：模板辅助合成、喷雾干燥法、自组装技术、乳液/界面聚合法等。其中模板辅助合成是最为常见的。华中农业大学的高云昊以聚苯乙烯为硬模板，表面活性剂为十六烷基三甲基溴化铵（CTAB）作为扩孔剂，正硅酸乙酯（TEOS）为硅源来制备纳米空心二氧化硅。最后得到了粒径大约为 500 nm，孔径为 2.96 nm，比表面积为 711.28 m^2/g 的纳米空心二氧化硅（高云昊，华中农业大学硕士学位论文，2018）。

李珠柱（L-X Wen , Z-Z Li , H-K Zou, et al. Controlled release of avermectin from porous hollow silica nanoparticles[J]. Pest Management Science, 2005, 61, 583.）利用纳米纳米碳酸钙为硬模板，表面活性剂为软模板，以硅酸钠为硅源，制备了直径约为 70 nm，壁厚约为 15 nm，孔径 4 nm 的纳米空心二氧化硅。

在上述制备方法中，聚苯乙烯微球、正硅酸乙酯价格昂贵，难以满足大规模应用需求。与此同时，以硅酸钠为硅源的制备方法，都是采用滴加的方式加料，且主要是间歇反应生产过程中拆装设备及装料出料的辅助时间和反应时间较长，且各批次间产品性能不稳定，工业放大困难。因此，针对现有方法的不足，需要一种工艺流程简单、能耗低、时间短、成本低且易大批量生产的纳米空心二氧化硅的制备方法。

发明内容

本发明要解决的技术问题是提供一种快速制备纳米空心二氧化硅的方法；该制备方法通过采用超重力旋转填充床反应器，极大地强化了反应的传质和微观混合过程，制备出粒度均一的 $CaCO_3@SiO_2$ 复合粒子；再将 $CaCO_3@SiO_2$ 复合粒子置于酸性溶液中溶解纳米碳酸钙，过滤、洗涤、干燥得到纳米空心二氧化硅。

为解决上述第一个技术问题，本发明采用如下的技术方案：

一种快速制备纳米空心二氧化硅的方法，包括如下步骤：

S1、将纳米碳酸钙滤饼和硅酸钠按一定比例加入水中，配制成纳米碳酸钙和硅酸钠的悬浮液，记为料液 A；

S2、将有机酸或无机酸加入到水中，配置成酸性溶液，记为料液 B；

S3、将料液 A 和料液 B 通过进料口同时注入到超重力旋转填充床反应器中，使料液 A 和料液 B 充分混合反应，收集浆料并保温陈化，过滤、洗涤得到 $CaCO_3@SiO_2$ 复合粒子滤饼；

S4、将 $CaCO_3@SiO_2$ 复合粒子滤饼置于有机酸或无机酸溶液中溶解纳米碳酸钙，过滤、洗涤、干燥得到纳米空心二氧化硅。

优选地，步骤 S1 中，所述纳米碳酸钙的形状为针状、纺锤状、球形、立方形、花瓣形或片状。

优选地，步骤 S1 中，所述料液 A 中的纳米碳酸钙浓度为 2-40 wt%。

优选地，步骤 S1 中，所述料液 A 中硅酸钠的浓度为 2-40 wt%。

优选地，步骤 S2 中，所述有机酸或无机酸为盐酸、硫酸、硝酸、醋酸、硒酸、磷酸、高氯酸、氢氟酸、氢溴酸、氢碘酸、氢氰酸、亚硫酸、亚硝酸、柠檬酸、乳酸、酒石酸、苹果酸、偏酒石酸、乙二酸、富马酸溶液的一种或多种。

优选地，步骤 S2 中，所述料液 B 的浓度为 0.01 mol/L-2 mol/L。

优选地，步骤 S3 中，所述保温陈化的温度为 20-90℃；更优选地，所述保温陈化的温度为 30-80℃；

优选地，步骤 S3 中，所述保温陈化时间为 5-120 min。

优选地，步骤 S3 中，所述料液 A 进料流率为 20-2000 mL/min，料液 B 进料流率为 20-2000 mL/min；所述料液 A 与料液 B 进料流率比为 1:3-3:1，且所述料液 A 与料液 B 通

入超重力旋转填充床反应器的体积流量比为 0.3-3。

优选地，步骤 S3 中，所述超重力旋转填充床反应器的转子转速为 300-3000 rpm；更优选地，所述超重力旋转填充床反应器的转子转速为 500-2500 rpm。

优选地，步骤 S4 中，所述纳米空心二氧化硅的壳层厚度为 1-30 nm。

优选地，步骤 S4 中，所述干燥为鼓风干燥，干燥温度为 25-120℃，干燥时间为 2-24 h；更优选地，干燥温度为 30-110℃，干燥时间为 3-14 h。

本发明所记载的任何范围包括端值以及端值之间的任何数值以及端值或者端值之间的任意数值所构成的任意子范围。

如无特殊说明，本发明中的各原料均可通过市售购买获得，本发明中所用的设备可采用所属领域中的常规设备或参照所属领域的现有技术进行。

与现有技术相比较，本发明具有如下有益效果：

1）现有技术中关于纳米空心二氧化硅的制备主要是聚苯乙烯有机模板法，粒径较大，价格昂贵，工业放大困难；且主要是间歇反应生产过程中拆装设备及装料出料的辅助时间和反应时间较长，且各批次间产品性能不稳定。本发明利用超重力技术来实现快速化生产纳米空心二氧化硅，并确定各种控制条件对产品性能的影响，从而制备出适合工业应用的优质纳米空心二氧化硅材料；

2）本发明制备的纳米空心二氧化硅成球形，粒径在 80-100 nm；

3）本发明制备的纳米空心二氧化硅成球形，厚度可控为 1-20 nm；

4）本发明工艺过程简单，制备过程中无需任何有机溶剂，且原料价格低廉易得，生产效率高，适合大批量生产。

附图说明

下面结合附图对本发明的具体实施方式作进一步详细的说明

图 1 为实施例 1 中制备纳米空心二氧化硅所用无机模板纳米碳酸钙的透射电镜图；

图 2 为实施例 1 中纳米空心二氧化硅透射电镜图；

图 3 为实施例 1 中纳米空心二氧化硅吸附脱附等温曲线；

图 4 为实施例 1 中纳米空心二氧化硅透射电镜图；

图 5 为实施例 2 中纳米空心二氧化硅透射电镜图；

图 6 为实施例 3 中纳米空心二氧化硅透射电镜图；

图 7 为实施例 4 中纳米空心二氧化硅透射电镜图；

图 8 为实施例 5 中纳米空心二氧化硅透射电镜图；

图 9 为实施例 6 中纳米空心二氧化硅透射电镜图；

图 10 为对比例 1 中纳米空心二氧化硅透射电镜图；

图 11 为对比例 2 中纳米空心二氧化硅透射电镜图；

图 12 为对比例 3 中纳米空心二氧化硅透射电镜图；

图 13 为对比例 4 中纳米空心二氧化硅透射电镜图；

图 14 为对比例 5 中纳米空心二氧化硅透射电镜图；

图 15 为对比例 6 中纳米空心二氧化硅透射电镜图；

图 16 为对比例 7 中纳米空心二氧化硅透射电镜图；

图 17 为对比例 8 中纳米空心二氧化硅透射电镜图；

图 18 为对比例 9 中纳米空心二氧化硅透射电镜图；

图 19 为对比例 9 中纳米空心二氧化硅吸附脱附等温曲线；

图 20 为对比例 10 中纳米空心二氧化硅透射电镜图；

图 21 为本发明技术方案的流程示意图。

具体实施方式

为了更清楚地说明本发明，下面结合优选实施例对本发明做进一步的说明。本领域技术人员应当理解，下面所具体描述的内容是说明性的而非限制性的，不应以此限制本发明的保护范围。

作为本发明的一个方面，本发明一种快速制备纳米空心二氧化硅的方法，包括如下步骤：

S1、将纳米碳酸钙滤饼和硅酸钠按一定比例加入水中，配制成纳米碳酸钙和硅酸钠的悬浮液，记为料液 A；

S2、将有机酸或无机酸加入到水中，配置成酸性溶液，记为料液 B；

S3、将料液 A 和料液 B 通过进料口同时注入到超重力旋转填充床反应器中，使料液 A

和料液 B 充分混合反应，收集浆料并保温陈化，过滤、洗涤得到 $CaCO_3@SiO_2$ 复合粒子滤饼；

S4、将 $CaCO_3@SiO_2$ 复合粒子滤饼置于有机酸或无机酸溶液中溶解纳米碳酸钙，过滤、洗涤、干燥得到纳米空心二氧化硅。

在某些实施例中，步骤 S1 中，所述纳米碳酸钙的形状为针状、纺锤状、球形、立方形、花瓣形或片状。

在某些实施例中，步骤 S1 中，所述料液 A 中的纳米碳酸钙浓度为 2-40 wt%，包括但不限于 2-35wt%、2-30wt%、2-25wt%、2-20wt%、2-15wt%、2-10wt%、5-40wt%、5-35wt%、5-30wt%、5-25wt%、5-20wt%、5-15wt%、5-10wt%、10-40wt%、10-35wt%、10-30wt%、10-25wt%、10-20wt%、10-15wt%、15-40wt%、15-35wt%、15-30wt%、15-25wt%、15-20wt%、20-40wt%、20-35wt%、20-30wt%、20-25wt%、25-40wt%、25-35wt%、25-30wt%、30-40wt%、30-35wt%或 35-40wt%。

在某些实施例中，步骤 S1 中，所述料液 A 中硅酸钠的浓度为 2-40 wt%，包括但不限于 2-35wt%、2-30wt%、2-25wt%、2-20wt%、2-15wt%、2-10wt%、5-40wt%、5-35wt%、5-30wt%、5-25wt%、5-20wt%、5-15wt%、5-10wt%、10-40wt%、10-35wt%、10-30wt%、10-25wt%、10-20wt%、10-15wt%、15-40wt%、15-35wt%、15-30wt%、15-25wt%、15-20wt%、20-40wt%、20-35wt%、20-30wt%、20-25wt%、25-40wt%、25-35wt%、25-30wt%、30-40wt%、30-35wt%、35-40wt%。

在某些实施例中，步骤 S2 中，所述有机酸或无机酸为盐酸、硫酸、硝酸、醋酸、硒酸、磷酸、高氯酸、氢氟酸、氢溴酸、氢碘酸、氢氰酸、亚硫酸、亚硝酸、柠檬酸、乳酸、酒石酸、苹果酸、偏酒石酸、乙二酸、富马酸溶液的一种或多种。

在某些实施例中，步骤 S2 中，所述料液 B 的浓度为 0.01 mol/L-2 mol/L。

在某些实施例中，步骤 S3 中，所述保温陈化的温度为 20-90℃，包括但不限于 20-80℃、20-70℃、20-60℃、20-50℃、20-40℃、20-30℃、30-90℃、30-80℃、30-70℃、30-60℃、30-50℃、30-40℃、20-30℃、40-90℃、40-80℃、40-70℃、40-60℃、40-50℃、50-90℃、50-80℃、50-70℃、50-60℃、60-90℃、60-80℃、60-70℃、70-90℃、70-80℃、80-90℃。

在某些实施例中，步骤 S3 中，所述保温陈化时间为 5-120 min，包括但不限于 5-110 min、

5-100 min、5-90 min、5-80 min、5-70 min、5-60 min、5-50 min、5-40 min、5-30 min、5-20 min、5-10 min、10-120 min、10-110 min、10-100 min、10-90 min、10-80 min、10-70 min、10-60 min、10-50 min、10-40 min、10-30 min、10-20 min、20-120 min、20-110 min、20-100 min、20-90 min、20-80 min、20-70 min、20-60 min、20-50 min、20-40 min、20-30 min、30-120 min、30-110 min、30-100 min、30-90 min、30-80 min、30-70 min、30-60 min、30-50 min、30-40 min、40-120 min、40-110 min、40-100 min、40-90 min、40-80 min、40-70 min、40-60 min、40-50 min、50-120 min、50-110 min、50-100 min、50-90 min、50-80 min、50-70 min、50-60 min、60-120 min、60-110 min、60-100 min、60-90 min、60-80 min、60-70 min、70-120 min、70-110 min、70-100 min、70-90 min、70-80 min。

在某些实施例中，步骤 S3 中，所述料液 A 进料流率为 20-2000 mL/min，料液 B 进料流率为 20-2000 mL/min；所述料液 A 与料液 B 进料流率比为 1:3-3:1，且所述料液 A 与料液 B 通入超重力旋转填充床反应器的体积流量比为 0.3-3。

在某些实施例中，步骤 S3 中，所述超重力旋转填充床反应器的转子转速为 300-3000 rpm，包括但不限于 300-2500 rpm、300-2000 rpm、300-1500 rpm、300-1000 rpm、300-500 rpm、500-2500 rpm、500-2000 rpm、500-1500 rpm、500-1000 rpm、1000-2500 rpm、1000-2000 rpm、1000-1500 rpm。

在某些实施例中，步骤 S4 中，所述纳米空心二氧化硅的壳层厚度为 1-30 nm。

在某些实施例中，步骤 S4 中，所述干燥为鼓风干燥，干燥温度为 25-120℃，干燥时间为 2-24 h；更优选地，干燥温度为 30-110℃，干燥时间为 3-14 h。

实施例 1

参见图 21 所示，本发明一种快速制备纳米空心二氧化硅的方法，包括如下步骤：

按 $SiO_2/CaCO_3$ 的比例为 20%（质量比）往 $CaCO_3$ 固含量为 6 wt%的悬浮液加入 $Na_2SiO_3·9H_2O$ 并溶解，搅拌均匀，记为料液 A；将盐酸加入到水中，配置成稀盐酸溶液，记为料液 B；将料液 A 和料液 B 通过进料口同时注入到超重力旋转填充床反应器中，流量比为 1：1，转速为 1500 rpm，使料液 A 和料液 B 充分混合反应，收集浆料并 60℃保温陈化 20 min，过滤、洗涤得到 $CaCO_3@SiO_2$ 复合粒子滤饼；将 $CaCO_3@SiO_2$ 复合粒子滤饼置于酸性溶液中溶解纳米碳酸钙，过滤、洗涤、干燥得到纳米空心二氧化硅。

图 1 为本实施例中制备纳米空心二氧化硅所用无机模板纳米碳酸钙的透射电镜图；

图 2 为本实施例 1 所获得的透射电镜图，空心结构明显、完整，比表面积高达 662.6 m^2/g；

图 3 为实施例 1 中纳米空心二氧化硅吸附脱附等温曲线；

图 4 为实施例 1 中纳米空心二氧化硅孔径分布曲线。

实施例 2

一种快速制备纳米空心二氧化硅的方法，包括如下步骤：

按 $SiO_2/CaCO_3$ 的比例为 20%（质量比）往 $CaCO_3$ 固含量为 6 wt%的悬浮液加入 $Na_2SiO_3·9H_2O$ 并溶解，搅拌均匀，记为料液 A；按 $HCl/Na_2SiO_3·9H_2O$ 比例为 1.6/1(摩尔比)配置稀 HCl 溶液，配置成稀盐酸溶液，记为料液 B；将料液 A 和料液 B 通过进料口同时注入到超重力旋转填充床反应器中，流量比为 1：1，转速为 300 rpm，使料液 A 和料液 B 充分混合反应，收集浆料并 40℃保温陈化 40 min，过滤、洗涤得到 $CaCO_3@SiO_2$ 复合粒子滤饼；将 $CaCO_3@SiO_2$ 复合粒子滤饼置于酸性溶液中溶解纳米碳酸钙，过滤、洗涤、干燥得到纳米空心二氧化硅。图 5 为本实施例 2 所获得的透射电镜图。

实施例 3

一种快速制备纳米空心二氧化硅的方法，包括如下步骤：

按 $SiO_2/CaCO_3$ 的比例为 20%（质量比）往 $CaCO_3$ 固含量为 6 wt%的悬浮液加入 $Na_2SiO_3·9H_2O$ 并溶解，搅拌均匀，记为料液 A；按 $HCl/Na_2SiO_3·9H_2O$ 比例为 1.6/1(摩尔比)配置稀 HCl 溶液，配置成稀盐酸溶液，记为料液 B；将料液 A 和料液 B 通过进料口同时注入到超重力旋转填充床反应器中，流量比为 1：1，转速为 300 rpm，使料液 A 和料液 B 充分混合反应，收集浆料并 25℃保温陈化 120 min，过滤、洗涤得到 $CaCO_3@SiO_2$ 复合粒子滤饼；将 $CaCO_3@SiO_2$ 复合粒子滤饼置于酸性溶液中溶解纳米碳酸钙，过滤、洗涤、干燥得到纳米空心二氧化硅。图 6 为本实施例 3 所获得的透射电镜图。

实施例 4

一种快速制备纳米空心二氧化硅的方法，包括如下步骤：

按 $SiO_2/CaCO_3$ 的比例为 20%（质量比）往 $CaCO_3$ 固含量为 6 wt%的悬浮液加入 $Na_2SiO_3·9H_2O$ 并溶解，搅拌均匀，记为料液 A；按 $HCl/Na_2SiO_3·9H_2O$ 比例为 1.6/1(摩尔比)配置稀 HCl 溶液，配置成稀盐酸溶液，记为料液 B；将料液 A 和料液 B 通过进料口同时注

入到超重力旋转填充床反应器中，流量比为 1：1，转速为 1000 rpm，使料液 A 和料液 B 充分混合反应，收集浆料并 60℃保温陈化 120 min，过滤、洗涤得到 $CaCO_3$@SiO_2 复合粒子滤饼；将 $CaCO_3$@SiO_2 复合粒子滤饼置于酸性溶液中溶解纳米碳酸钙，过滤、洗涤、干燥得到纳米空心二氧化硅。图 7 为本实施例 4 所获得的透射电镜图。

实施例 5

一种快速制备纳米空心二氧化硅的方法，包括如下步骤：

按 $SiO_2/CaCO_3$ 的比例为 20%（质量比）往 $CaCO_3$ 固含量为 6 wt%的悬浮液加入 $Na_2SiO_3·9H_2O$ 并溶解，搅拌均匀，记为料液 A；按 $HCl/Na_2SiO_3·9H_2O$ 比例为 1.6/1(摩尔比)配置稀 HCl 溶液，配置成稀盐酸溶液，记为料液 B；将料液 A 和料液 B 通过进料口同时注入到超重力旋转填充床反应器中，流量比为 1：1，转速为 2000 rpm，使料液 A 和料液 B 充分混合反应，收集浆料并 60℃保温陈化 20 min，过滤、洗涤得到 $CaCO_3$@SiO_2 复合粒子滤饼；将 $CaCO_3$@SiO_2 复合粒子滤饼置于酸性溶液中溶解纳米碳酸钙，过滤、洗涤、干燥得到纳米空心二氧化硅。图 8 为本实施例 5 所获得的透射电镜图。

实施例 6

一种快速制备纳米空心二氧化硅的方法，包括如下步骤：

按 $SiO_2/CaCO_3$ 的比例为 20%（质量比）往 $CaCO_3$ 固含量为 4.5 wt%的悬浮液加入 $Na_2SiO_3·9H_2O$ 并溶解，搅拌均匀，记为料液 A；按 $HCl/Na_2SiO_3·9H_2O$ 比例为 1.6/1(摩尔比)配置稀 HCl 溶液，配置成稀盐酸溶液，记为料液 B；将料液 A 和料液 B 通过进料口同时注入到超重力旋转填充床反应器中，流量比为 1：1，转速为 300 rpm，使料液 A 和料液 B 充分混合反应，收集浆料并 60℃保温陈化 20 min，过滤、洗涤得到 $CaCO_3$@SiO_2 复合粒子滤饼；将 $CaCO_3$@SiO_2 复合粒子滤饼置于酸性溶液中溶解纳米碳酸钙，过滤、洗涤、干燥得到纳米空心二氧化硅。图 9 为本实施例 1 所获得的透射电镜图。

对比例 1

重复实施例 1：不同之处仅在于，料液 A 与料液 B 的流量比为 2：1，其实验结果如下：由 TEM 电镜可看出（参见图 10 所示）所获得的纳米空心二氧化硅仍有大量的空心结构，但存在少量的实心颗粒。

对比例 2

重复实施例 1：不同之处仅在于，料液 A 与料液 B 的流量比为 4：1，其实验结果如下：由 TEM 电镜可看出（参见图 11 所示）所获得的纳米空心二氧化硅仍有大量的空心结构，但实心颗粒较对比例 1 有所增加。

对比例 3

重复实施例 1：不同之处仅在于，料液 A 与料液 B 的流量比为 20：1，其实验结果如下：由 TEM 电镜可看出（参见图 12 所示）所获得的纳米空心二氧化硅存在空心结构，出现大量的实心颗粒。

对比例 4

重复实施例 1：不同之处仅在于，料液 A 中 $CaCO_3$ 固含量为 45 wt%，其实验结果如下：由 TEM 电镜可看出（参见图 13 所示）所获得的纳米空心二氧化硅存在空心结构，但出现少许的实心颗粒。

对比例 5

重复实施例 1：不同之处仅在于，料液 A 中 $CaCO_3$ 固含量为 50 wt%，其实验结果如下：由 TEM 电镜可看出（参见图 14 所示）所获得的纳米空心二氧化硅存在空心结构，出现大量的实心颗粒。

对比例 6

重复实施例 1：不同之处仅在于，按 $HCl/Na_2SiO_3·9H_2O$ 比例为 2/1(摩尔比)配置料液 B，其实验结果如下：由 TEM 电镜可看出（参见图 15 所示）所获得的纳米空心二氧化硅存在空心结构，但出现实心颗粒。

对比例 7

重复实施例 1：不同之处仅在于，按 $HCl/Na_2SiO_3·9H_2O$ 比例为 2.4/1(摩尔比)配置料液 B，其实验结果如下：由 TEM 电镜可看出（参见图 16 所示）基本不存在空心结构。

对比例 8

重复实施例 1：不同之处仅在于，陈化温度为 15℃，陈化时间为 2 min，其实验结果如下：由 TEM 电镜可看出（参见图 17 所示）所获得的纳米材料空心结构不完整。

对比例 9

为了研究超重力技术对纳米空心二氧化硅形貌的影响，实验在常规搅拌槽反应器(STR)中进行，反应条件与实施例 1 中超重力旋转填充床反应器相同，其实验结果如下：由 TEM 电镜可看出（参见图 18 所示）所获得的纳米材料的空心结构大量破碎，且产率、比表面积与超重力技术相比较低。图 19 为对比例 9 中纳米空心二氧化硅吸附脱附等温曲线。

对比例 10

为了研究超重力技术对纳米空心二氧化硅形貌的影响，实验在常规搅拌槽反应器(STR)中进行，反应条件与实施例 1 中超重力反应器相同，不同之处仅在于采取滴加进料，滴加时间为 30 min，其实验结果如下：由 TEM 电镜可看出（参见图 20 所示）所获得的纳米材料存在实心的小颗粒，与超重力技术相比 STR 所需的时间大大延长。

显然，本发明的上述实施例仅仅是为清楚地说明本发明所作的举例，而并非是对本发明的实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说，在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无法对所有的实施方式予以穷举。凡是属于本发明的技术方案所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明的保护范围之列。

1.一种快速制备纳米空心二氧化硅的方法，其特征在于，包括如下步骤：

S1、将纳米碳酸钙滤饼和硅酸钠按一定比例加入水中，配制成纳米碳酸钙和硅酸钠的悬浮液，记为料液 A；

S2、将有机酸或无机酸加入到水中，配置成酸性溶液，记为料液 B；

S3、将料液 A 和料液 B 通过进料口同时注入到超重力旋转填充床反应器中，使料液 A 和料液 B 充分混合反应，收集浆料并保温陈化，过滤、洗涤得到 $CaCO_3@SiO_2$ 复合粒子滤饼；

S4、将 $CaCO_3@SiO_2$ 复合粒子滤饼置于有机酸或无机酸溶液中溶解纳米碳酸钙，过滤、洗涤、干燥得到纳米空心二氧化硅。

2.根据权利要求 1 所述快速制备纳米空心二氧化硅的方法，其特征在于：步骤 S1 中，所述纳米碳酸钙的形状为针状、纺锤状、球形、立方形、花瓣形或片状。

3.根据权利要求 1 所述快速制备纳米空心二氧化硅的方法，其特征在于：步骤 S1 中，所述料液 A 中的纳米碳酸钙浓度为 2-40 wt%；所述料液 A 中硅酸钠的浓度为 2-40 wt%。

4.根据权利要求 1 所述快速制备纳米空心二氧化硅的方法，其特征在于：步骤 S2 中，所述有机酸或无机酸为盐酸、硫酸、硝酸、醋酸、硒酸、磷酸、高氯酸、氢氟酸、氢溴酸、氢碘酸、氢氰酸、亚硫酸、亚硝酸、柠檬酸、乳酸、酒石酸、苹果酸、偏酒石酸、乙二酸、富马酸溶液的一种或多种。

5.根据权利要求 1 所述快速制备纳米空心二氧化硅的方法，其特征在于：步骤 S2 中，所述料液 B 的浓度为 0.01 mol/L-2 mol/L。

6.根据权利要求 1 所述快速制备纳米空心二氧化硅的方法，其特征在于：步骤 S3 中，所述保温陈化的温度为 20-90℃；更优选地，所述保温陈化的温度为 30-80℃。

7.根据权利要求 1 所述快速制备纳米空心二氧化硅的方法，其特征在于：步骤 S3 中，所述保温陈化时间为 5-120 min。

8.根据权利要求 1 所述快速制备纳米空心二氧化硅的方法，其特征在于：步骤 S3 中，所述料液 A 进料流率为 20-2000 mL/min，料液 B 进料流率为 20-2000 mL/min；所述料液 A 与料液 B 进料流率比为 1:3-3:1，且所述料液 A 与料液 B 通入超重力旋转填充床反应器的

体积流量比为 0.3-3。

9.根据权利要求 1 所述快速制备纳米空心二氧化硅的方法，其特征在于：步骤 S3 中，所述超重力旋转填充床反应器的转子转速为 300-3000 rpm；更优选地，所述超重力旋转填充床反应器的转子转速为 500-2500 rpm。

10.根据权利要求 1 所述快速制备纳米空心二氧化硅的方法，其特征在于：步骤 S4 中，所述纳米空心二氧化硅的壳层厚度为 1-30 nm；

优选地，步骤 S4 中，所述干燥为鼓风干燥，干燥温度为 25-120℃，干燥时间为 2-24 h；更优选地，干燥温度为 30-110℃，干燥时间为 3-14 h。

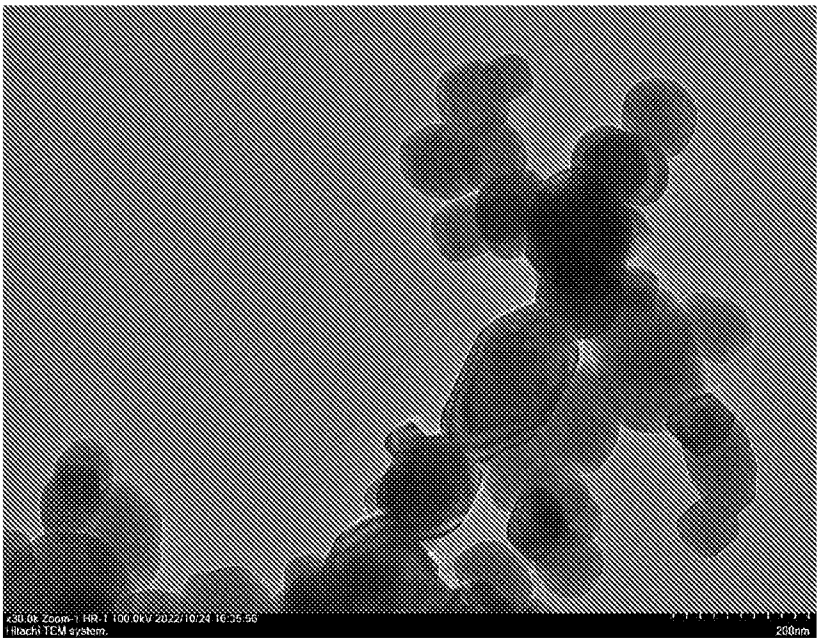

图 1

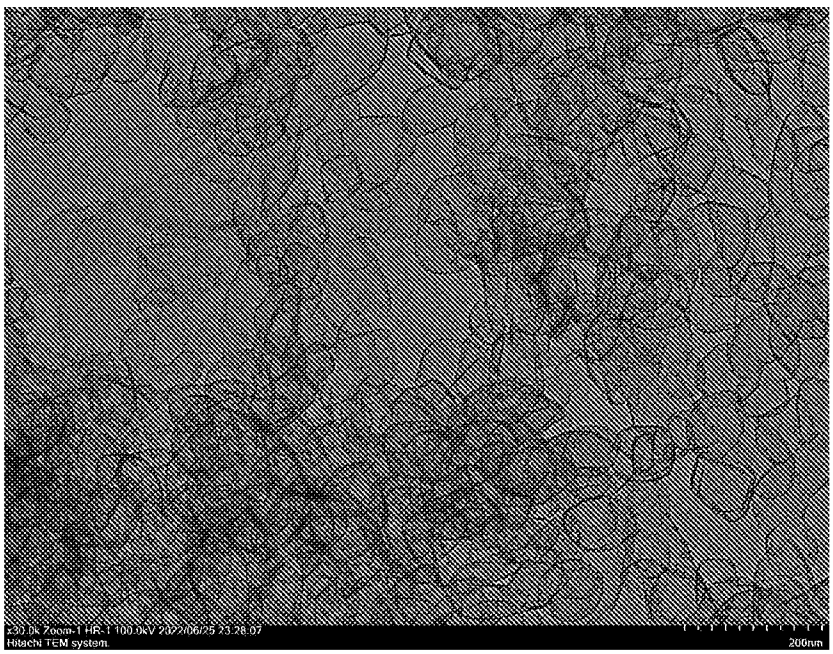

图 2

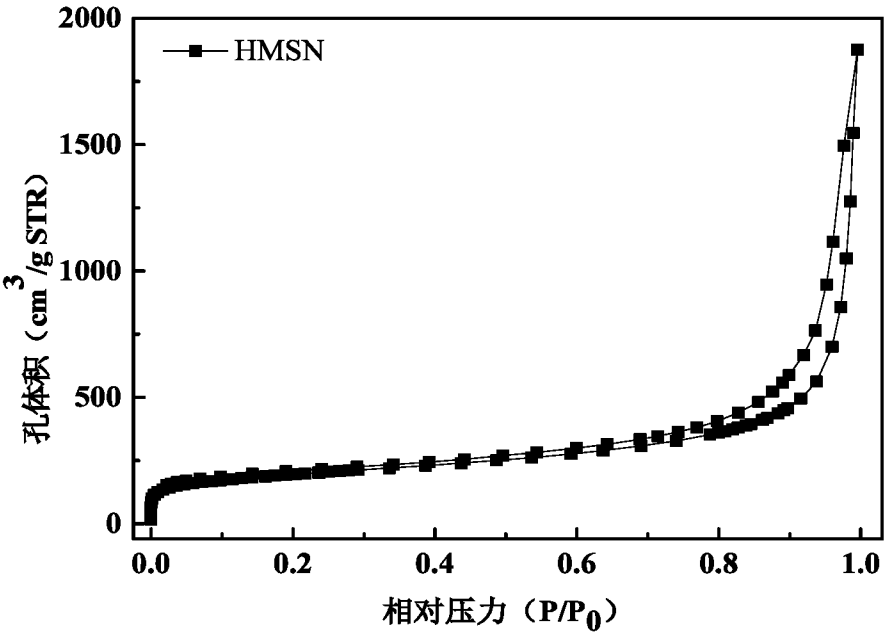
HMSN
2000
1500
1000
500
0
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
孔体积（cm3/g STR）
相对压力（P/P0）

图 3

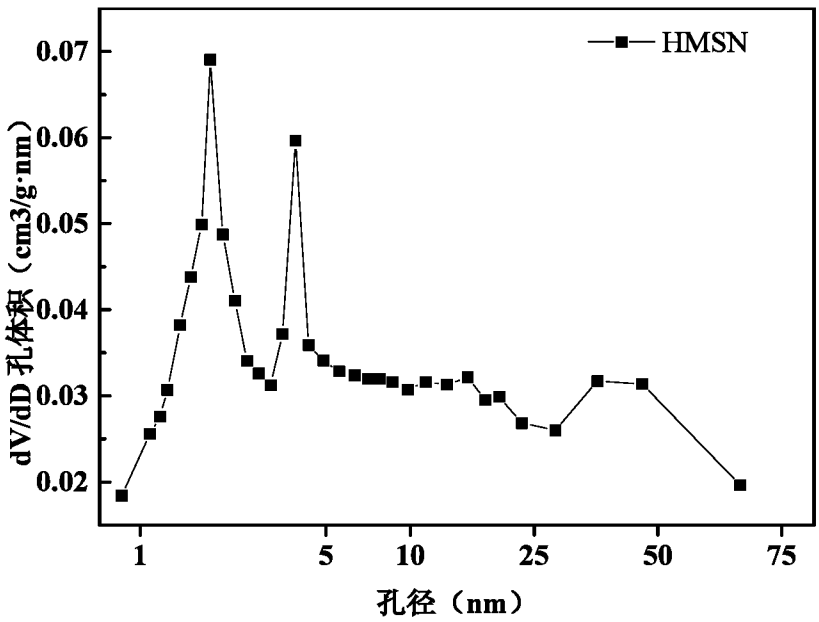
HMSN
0.07
0.06
0.05
0.04
0.03
0.02
1
5
10
25
50
75
dV/dD 孔体积（cm3/g·nm）
孔径（nm）

图 4

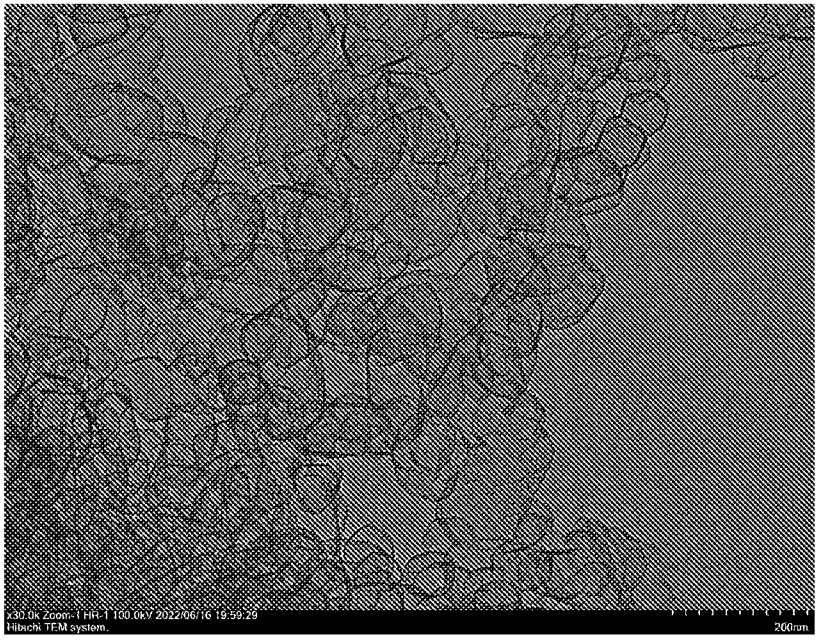
x30.0k Zoom-1 HR-1 100.0kV 2022/06/16 19:59:29
Hitachi TEM system.
200nm

图 5

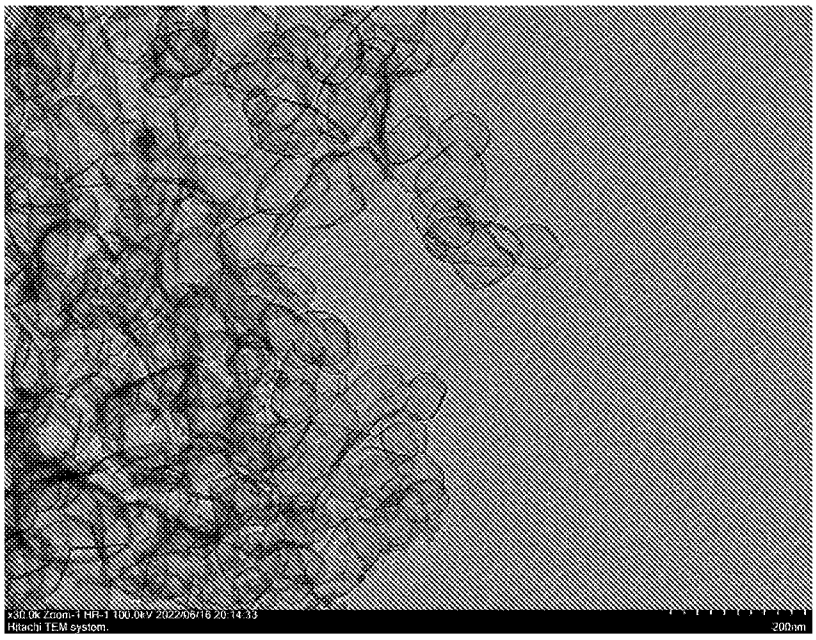
Hitachi TEM system.
200nm

图 6

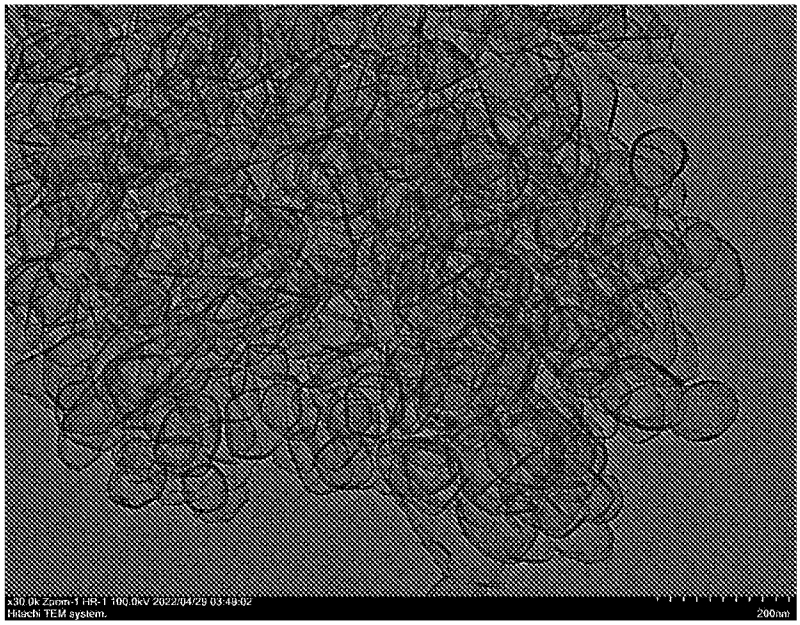

图 7

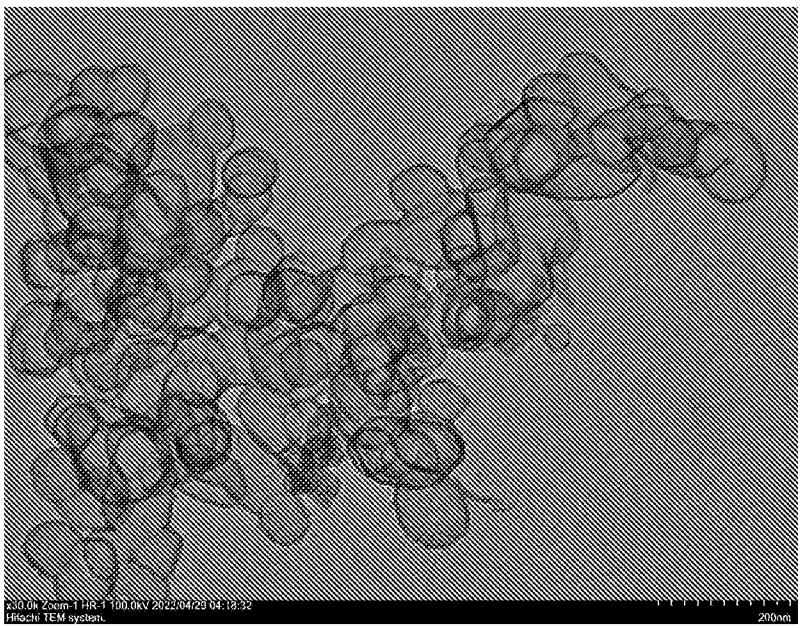

图 8

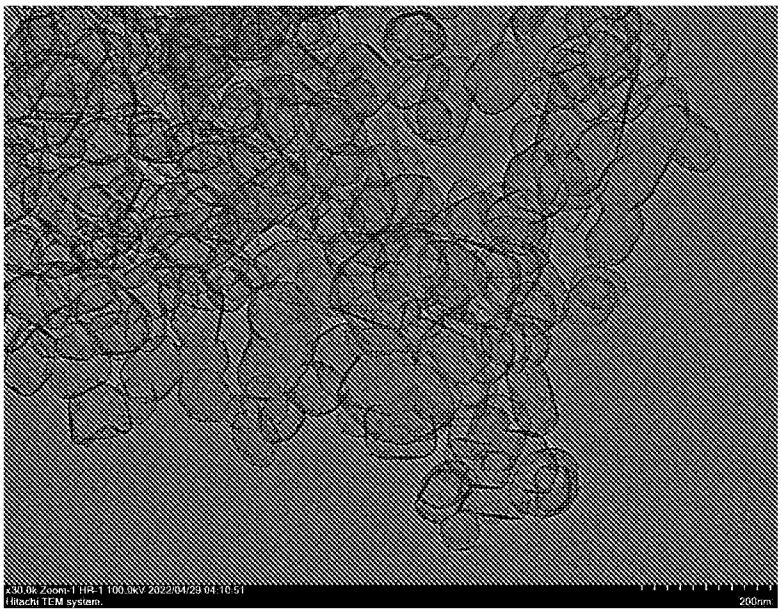

图 9

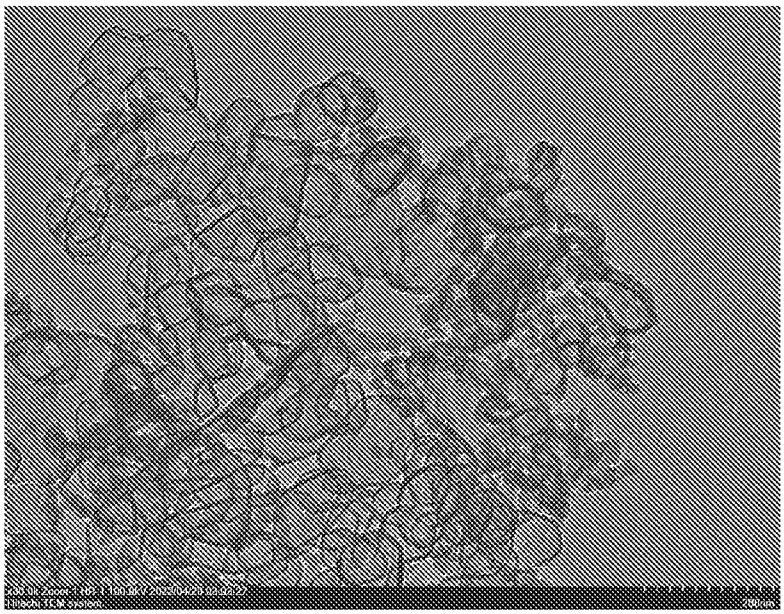

图 10

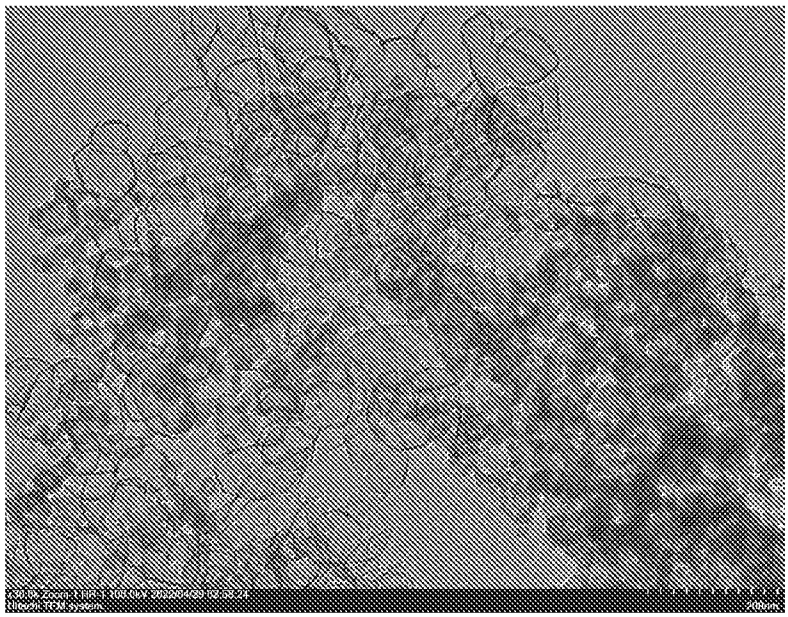

图 11

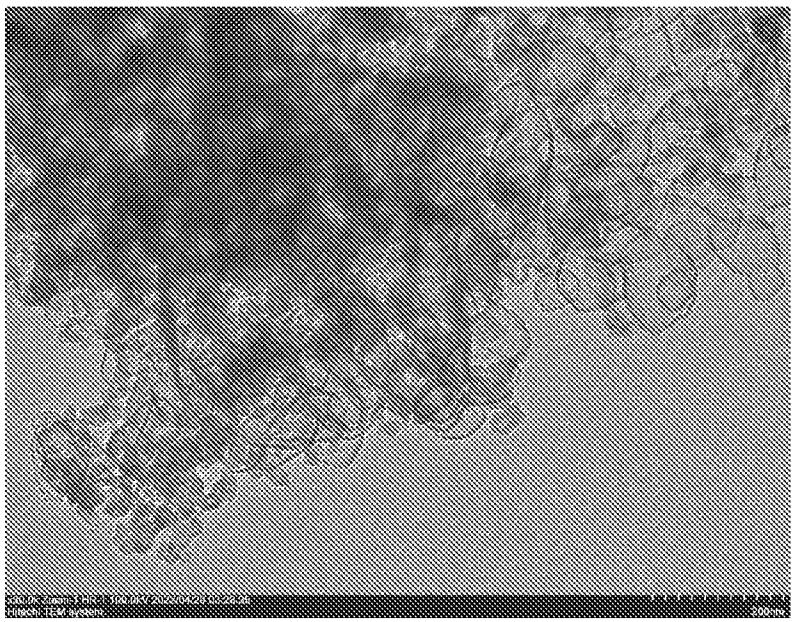

图 12

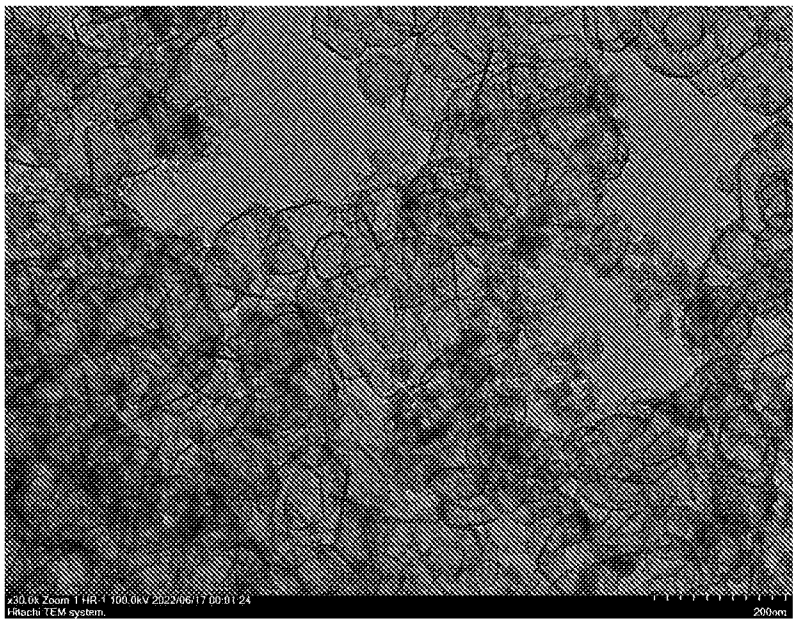
x30.0k Zoom-1 HR-1 100.0kV 2022/06/17 00:01:24
Hitachi TEM system.
200nm

图 13

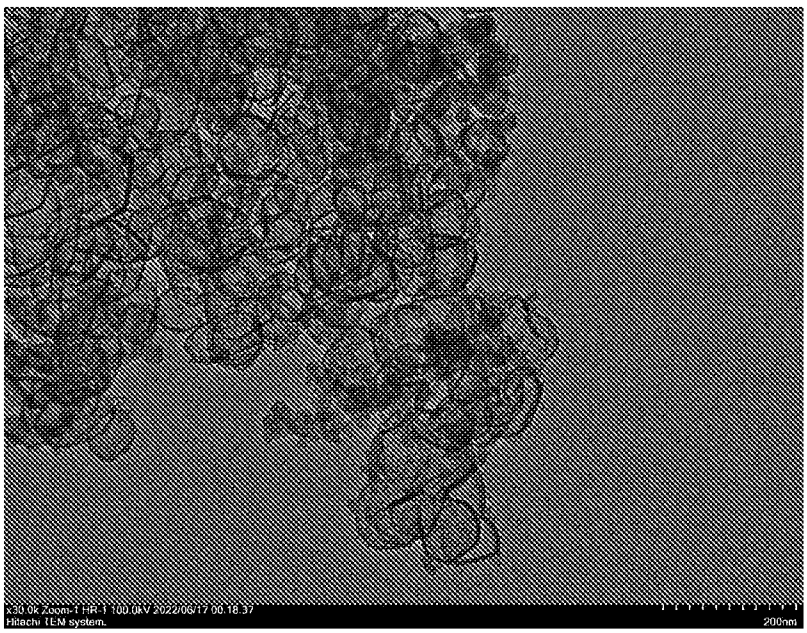
x30.0k Zoom-1 HR-1 100.0kV 2022/06/17 00:18:37
Hitachi TEM system.
200nm

图 14

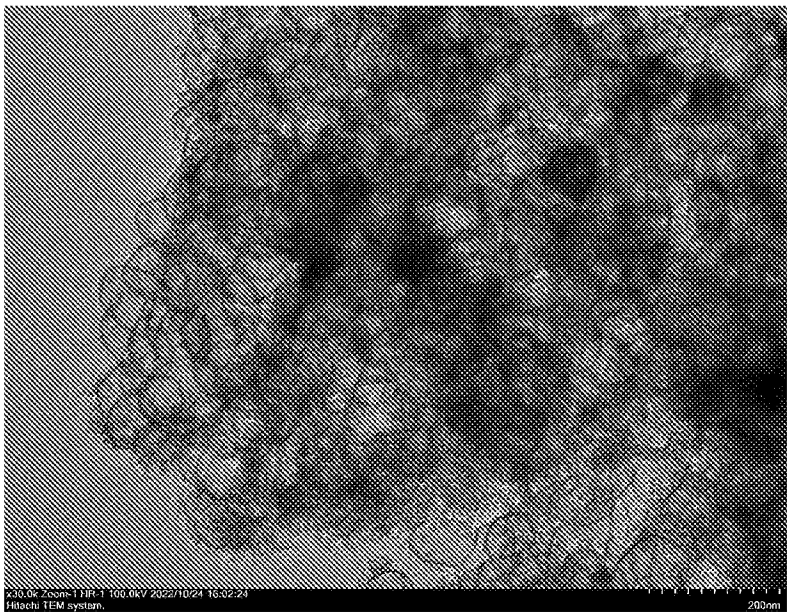
x30.0k Zoom-1 HR-1 100.0kV 2022/10/24 16:22:24
Hitachi TEM system.
200nm

图 15

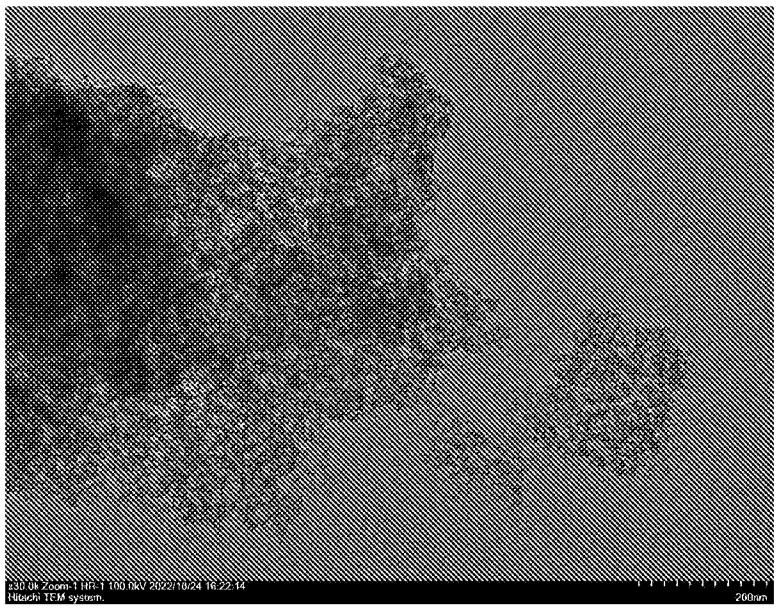
x30.0k Zoom-1 HR-1 100.0kV 2022/10/24 16:22:14
Hitachi TEM system.
200nm

图 16

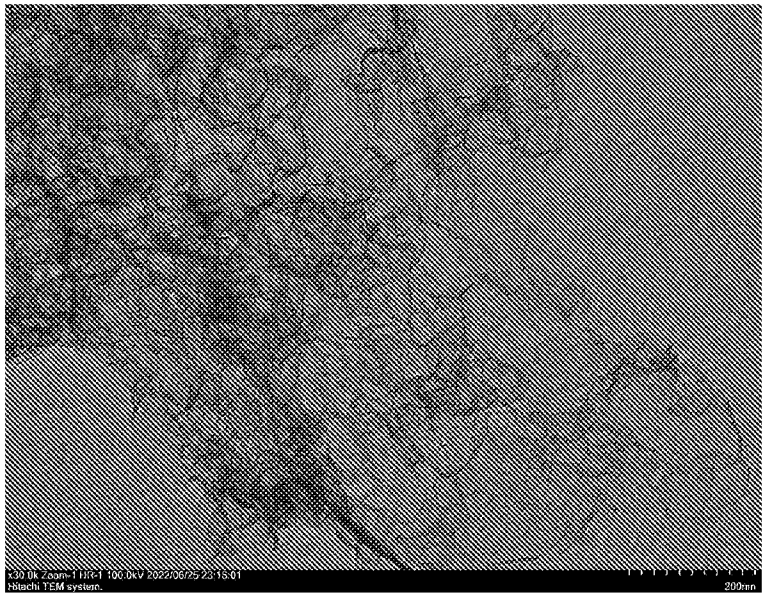
x30.0k Zoom-1 HR-1 100.0kV 2022/06/25 23:16:01
Hitachi TEM system.
200nm

图 17

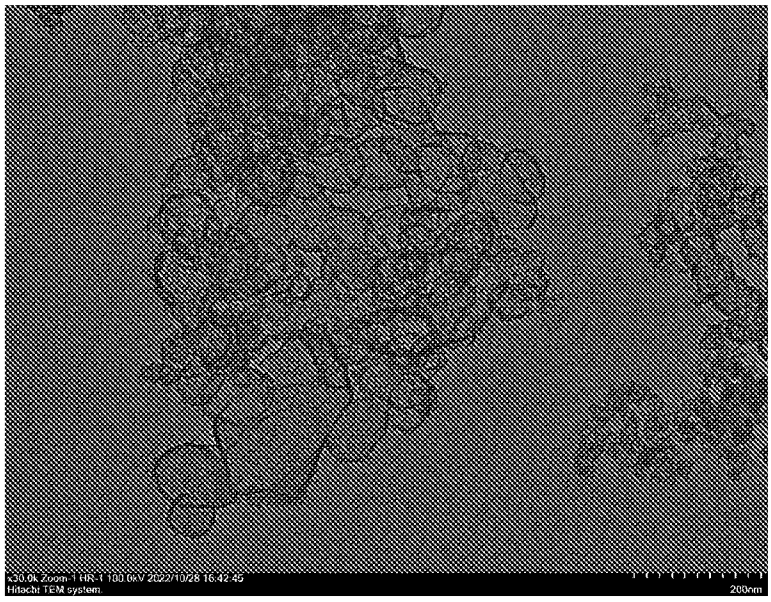
x30.0k Zoom-1 HR-1 100.0kV 2022/10/28 16:42:45
Hitachi TEM system.
200nm

图 18

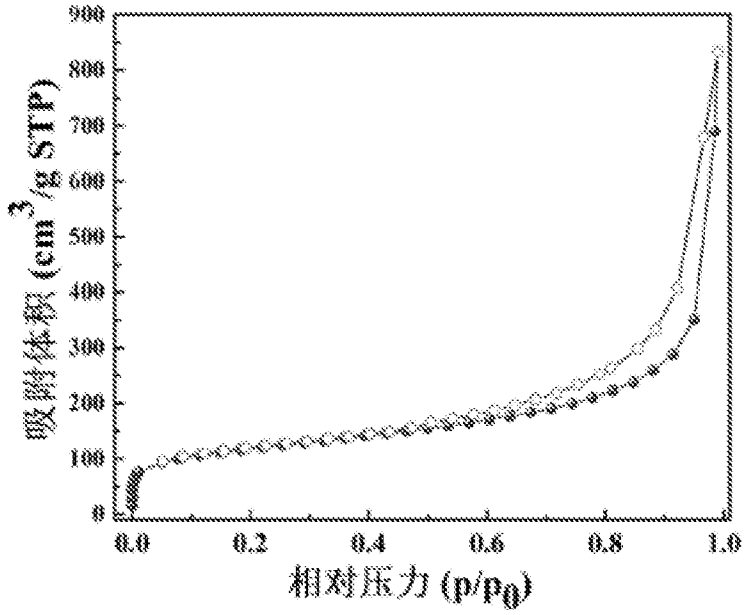
吸附体积 (cm3/g STP)
相对压力 (p/p0)
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0

图 19

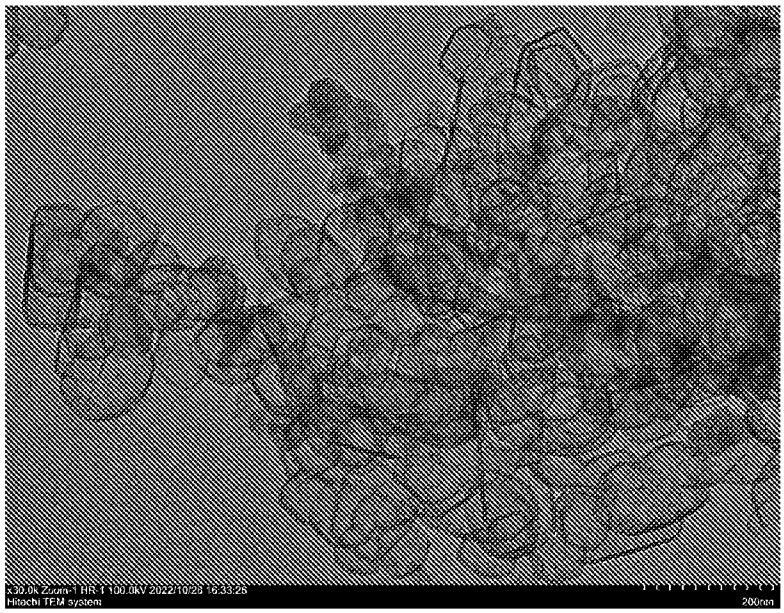
Hitachi TEM system
200nm

图 20

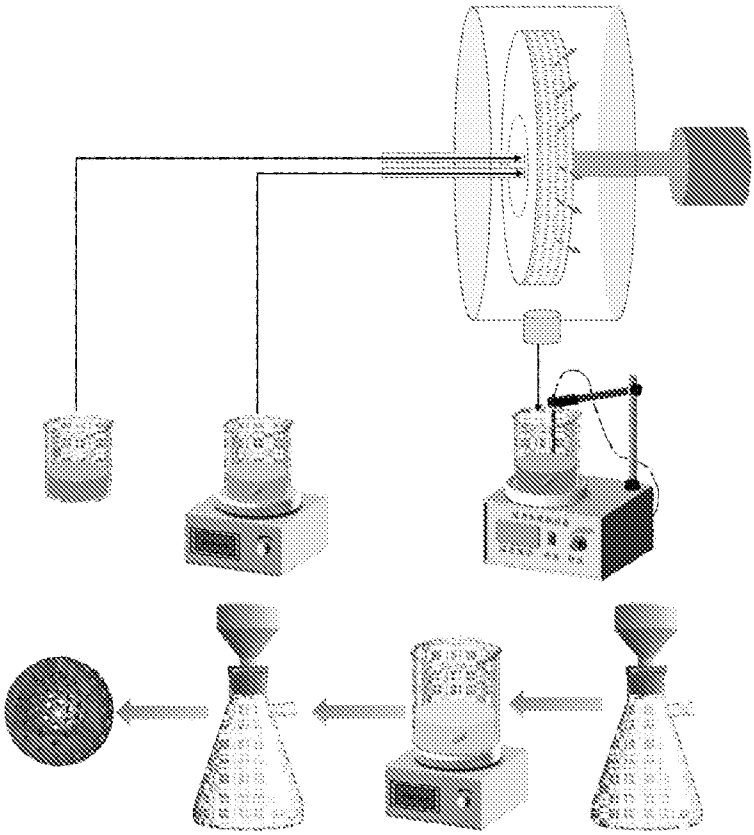

图 21

INTERNATIONAL SEARCH R

International application No.
PCT/CN2023/128180

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B33/193(2006.01)i; B82Y40/00(2011.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B; B82Y

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

DWPI; CNABS; CNTXT; ENTXT; ISI Web of Science; Elsevier Science Direct; 超星科技数字图书馆, CHAOXING; 中国期刊网全文数据库, CJFD: 氧化硅, 二氧化硅, SiO2, 碳酸钙, CaCO3, 硅酸钠, 水玻璃, Na2SiO3, 酸, 超重力, 旋转, 空心, 中空, silica, calcium carbonate, sodium silicate, water glass, acid, gravity, hollow

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 116282052 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 23 June 2023 (2023-06-23) claims 1-10	1-10
Y	CN 1445311 A (SINGAPORE NANO-MATERIAL SCIENCE & TECHNOLOGY LTD. et al.) 01 October 2003 (2003-10-01) description, page 4, paragraphs 26-30, page 5, paragraphs 6-7, and page 8, paragraphs 2-3	1-10
Y	CN 110563018 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 13 December 2019 (2019-12-13) description, paragraph 5	1-10
A	CN 1803938 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 19 July 2006 (2006-07-19) entire description	1-10
A	CN 110885087 A (LINYI UNIVERSITY) 17 March 2020 (2020-03-17) entire description	1-10

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
14 December 2023	**21 December 2023**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) **China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088**	Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2006120941 A1 (CHEN JIANFENG et al.) 08 June 2006 (2006-06-08) entire description	1-10

INTERNATIONAL SEARCH R
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2023/128180

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 116282052 A	23 June 2023	None	
CN 1445311 A	01 October 2003	WO 03097529 A1	27 November 2003
		US 2005170178 A1	04 August 2005
		US 7485367 B2	03 February 2009
		DE 10392432 T5	30 June 2005
		US 2008220255 A1	11 September 2008
		CN 100335567 C	05 September 2007
CN 110563018 A	13 December 2019	CN 110563018 B	27 October 2020
CN 1803938 A	19 July 2006	CN 1803938 B	29 June 2011
CN 110885087 A	17 March 2020	CN 110885087 B	03 January 2023
US 2006120941 A1	08 June 2006	CN 1781997 A	07 June 2006

国际检索报告

国际申请号 PCT/CN2023/128180

A. 主题的分类

C01B33/193(2006.01)i；B82Y40/00(2011.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C01B；B82Y

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

DWPI; CNABS; CNTXT; ENTXT; ISI Web of Science; Elsevier Science Direct; 超星科技数字图书馆; 中国期刊网全文数据库: 氧化硅，二氧化硅，SiO2，碳酸钙，CaCO3， 硅酸钠，水玻璃，Na2SiO3，酸，超重力，旋转，空心，中空，silica, calcium carbonate, sodium silicate, water glass, acid, gravity, hollow

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 116282052 A (北京化工大学) 2023年6月23日 (2023 - 06 - 23) 权利要求1-10	1-10
Y	CN 1445311 A (新加坡纳米材料科技有限公司 等) 2003年10月1日 (2003 - 10 - 01) 说明书第4页第26-30段，第5页第6-7段，第8页第2-3段	1-10
Y	CN 110563018 A (北京化工大学) 2019年12月13日 (2019 - 12 - 13) 说明书第5段	1-10
A	CN 1803938 A (北京化工大学) 2006年7月19日 (2006 - 07 - 19) 说明书全文	1-10
A	CN 110885087 A (临沂大学) 2020年3月17日 (2020 - 03 - 17) 说明书全文	1-10
A	US 2006120941 A1 (CHEN，J. F. et al.) 2006年6月8日 (2006 - 06 - 08) 说明书全文	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2023年12月14日	2023年12月21日

ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员
中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	夏瑞临 电话号码 (+86) 010-53962702

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/128180

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	116282052	A	2023年6月23日	无			
CN	1445311	A	2003年10月1日	WO	03097529	A1	2003年11月27日
				US	2005170178	A1	2005年8月4日
				US	7485367	B2	2009年2月3日
				DE	10392432	T5	2005年6月30日
				US	2008220255	A1	2008年9月11日
				CN	100335567	C	2007年9月5日
CN	110563018	A	2019年12月13日	CN	110563018	B	2020年10月27日
CN	1803938	A	2006年7月19日	CN	1803938	B	2011年6月29日
CN	110885087	A	2020年3月17日	CN	110885087	B	2023年1月3日
US	2006120941	A1	2006年6月8日	CN	1781997	A	2006年6月7日