



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106082252 B

(45)授权公告日 2018.05.25

(21)申请号 201610369590.4

(22)申请日 2016.05.28

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 106082252 A

(43)申请公布日 2016.11.09

(73)专利权人 曲阜师范大学  
地址 273100 山东省济宁市曲阜市静轩西路57号

(72)发明人 朱万诚 陈秀平 李杰 翟配艳  
张恒 张兆顺 张强

(74)专利代理机构 北京高沃律师事务所 11569  
代理人 李娜

(51)Int.Cl.  
C01B 35/12(2006.01)

(56)对比文件  
CN 1252775 A,2000.05.10,全文.

CN 103011187 A,2013.04.03,全文.

CN 104556082 A,2015.04.29,全文.

CN 104817094 A,2015.08.05,全文.

Zhaoqiang Zhang et al..“Hierarchical porous Ca(BO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> microspheres: Hydrothermal-thermal conversion synthesis and their applications in heavy metal ions adsorption and solvent-free oxidation of benzyl alcohol”.《Chemical Engineering Journal》.2015,第283卷第1273-1284页.

Zhi-Hong Liu et al..“Preparation of nanoplates assembled 4CaO·5B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O oval-like microspheres via a hydrothermal method”.《Materials Letters》.2008,第62卷第2692-2695页.

审查员 高琼

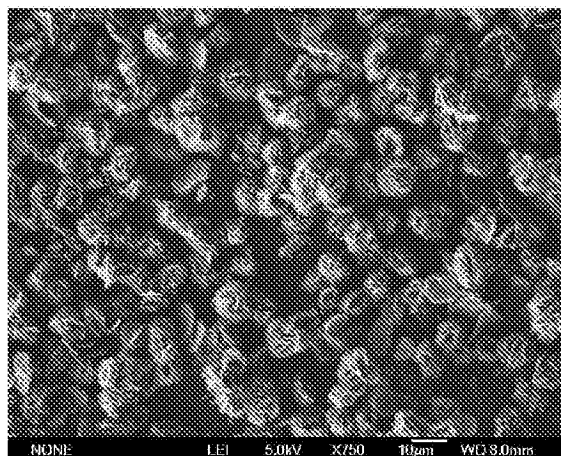
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

## (54)发明名称

一种水合硼酸钙微球、无水硼酸钙微球及其制备方法

## (57)摘要

本发明提供一种水合硼酸钙微球和无水硼酸钙微球及其制备方法。本发明采用水热-热转化方法,以钙盐、硼源和碱源为原料,通过在水溶液中加入表面活性剂,有效调控产物组成及形貌,经水热反应得到尺寸均一的水合硼酸钙微球,再经焙烧提高结晶度,得到尺寸均一的无水硼酸钙微球,有望在含重金属离子或染料废水处理、负载催化、阻燃等领域得到广泛应用。本发明提供的制备方法操作简单、条件温和、能耗低、成本低廉、工艺易控,适宜大规模工业推广。



1. 一种水合硼酸钙微球的制备方法,包括以下步骤:

(1) 将钙盐、碱源和水混合,得到混合浆液;所述钙盐中 $\text{Ca}^{2+}$ 和碱源中 $\text{OH}^-$ 的摩尔比为1:2~4;

(2) 将所述步骤(1)得到的混合浆液与表面活性剂混合,得到混合溶液;所述表面活性剂为柠檬酸、柠檬酸钠、乙二胺四乙酸二钠和乙二胺四乙酸中的一种或多种;

(3) 将所述步骤(2)得到的混合溶液与硼源混合,水热反应得到水合硼酸钙微球;所述水热反应的温度为150~210℃,水热反应的压力为0.12~0.23MPa,水热反应的时间为1~24h。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中表面活性剂的摩尔量为所述钙盐中 $\text{Ca}^{2+}$ 摩尔量的1.6~50%。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中硼源中的B与所述钙盐中 $\text{Ca}^{2+}$ 的摩尔比为1:2~4。

4. 权利要求1~3任意一项所述制备方法制备的水合硼酸钙微球,由纳米片组装而成,所述水合硼酸钙微球的粒径为6~15 $\mu\text{m}$ 。

5. 一种无水硼酸钙微球的制备方法,其特征在于,将权利要求4所述水合硼酸钙微球进行焙烧,得到无水硼酸钙微球。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述焙烧的温度为650~750℃,所述焙烧的时间为1~12h。

7. 权利要求5或6所述制备方法制备的无水硼酸钙微球,所述无水硼酸钙微球的粒径为9~16 $\mu\text{m}$ 。

## 一种水合硼酸钙微球、无水硼酸钙微球及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及无机化工技术领域,特别涉及一种水合硼酸钙微球、无水硼酸钙微球及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,三维多级结构纳米材料由于性能优异,结构独特,比表面积高,机械强度良好等优点而备受关注,并被广泛应用于储能,传感器,水处理,催化剂载体等领域。由于硼酸盐多变的组成及其在众多领域内的独特性能及潜在应用受到了越来越多关注。其中,硼酸钙可广泛用作阻燃剂,还可以用于白色颜料、陶瓷、玻璃、造纸、橡胶和塑料等工业。合成硼酸钙的成本相当于硼酸价格的1.3倍,是成本最低的阻燃剂,而具有三维多级结构的硼酸钙更成为研究热点。

[0003] 目前,三维多级结构的硼酸钙主要利用水热法、溶剂热法和固相反应法合成得到。溶剂热法以有机溶剂作为反应介质,对三维形貌的调控有一定帮助,但大部分有机溶剂对人体健康有害,后处理过程中产生的废水易造成水体污染;固相反应法相比其它方法所得产物热稳定性高,但反应条件苛刻,能耗大,且产物形貌不均一。因此,相比较而言,水热法是一种被广泛应用的合成三维多级结构硼酸钙的方法。

[0004] Zhu,W.C.等报道了一种由菱形片组装而成的多级水合硼酸钙( $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )超结构(Zhu,W.C.;Wang,X.L.et al.Hierarchical laminar superstructures of rhombic priceite( $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ):Facile hydrothermal synthesis,shape evolution,optical,and thermal decomposition properties.Cryst.Growth Des.2011,11:2935-2941.),但该产品尺寸较大,且由于菱形片与片之间相互作用力弱,致使产品粒子稳定性偏差,容易发生解组装,不能经焙烧处理得到无水硼酸钙;公开号为CN104817094A的中国专利也公开了一种通过水热-热转化制备水合及无水多级多孔硼酸钙微球的方法,但上述产品粒子形貌均一性差,微球表面相对光滑致密,孔结构不够丰富,且微球大小不均,直径分布宽泛。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种水合硼酸钙微球、无水硼酸钙微球及其制备方法,旨在提供一种热稳定性好、具有多级孔结构且尺寸均匀的水合硼酸钙微球、无水硼酸钙微球及其制备方法。

[0006] 本发明提供了一种水合硼酸钙微球的制备方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 将钙盐、碱源和水混合,得到混合浆液;

[0008] (2) 将所述步骤(1)得到的混合浆液与表面活性剂混合,得到混合溶液;

[0009] (3) 将所述步骤(2)得到的混合溶液与硼源混合,水热反应得到水合硼酸钙微球。

[0010] 优选的,所述步骤(1)钙盐中 $\text{Ca}^{2+}$ 和碱源中 $\text{OH}^-$ 的摩尔比为1:2~4。

[0011] 优选的,所述步骤(2)中表面活性剂的摩尔量为所述钙盐中 $\text{Ca}^{2+}$ 摩尔量的1.6~

50%。

[0012] 优选的,所述表面活性剂为柠檬酸、柠檬酸钠、乙二胺四乙酸二钠和乙二胺四乙酸中的一种或多种。

[0013] 优选的,所述步骤(3)中硼源中的B与所述钙盐中 $\text{Ca}^{2+}$ 的摩尔比为1:2~4。

[0014] 优选的,所述步骤(3)中水热反应的温度为150~210℃,水热反应的压力为0.12~0.23MPa,水热反应的时间为1~24h。

[0015] 本发明还提供了上述技术方案所述制备方法制备的水合硼酸钙微球,由纳米片组装而成,所述微球的粒径为6~15 $\mu\text{m}$ 。

[0016] 本发明还提供了一种无水硼酸钙微球的制备方法,将上述技术方案所述水合硼酸钙微球进行焙烧,得到无水硼酸钙微球。

[0017] 优选的,所述焙烧的温度为650~750℃,所述焙烧的时间为1~12h。

[0018] 本发明还提供了上述技术方案所述方法制备的无水硼酸钙微球,所述微球的粒径为9~16 $\mu\text{m}$ 。

[0019] 本发明采用水热-热转化方法,以钙盐、硼源和碱源为原料,通过在水溶液中加入表面活性剂,有效调控产物组成及形貌,经水热反应得到尺寸均一的水合硼酸钙微球,再经焙烧提高结晶度,得到尺寸均一的无水硼酸钙微球,有望在含重金属离子或染料废水处理、负载催化、阻燃等领域得到广泛应用。实验结果表明,本发明提供的方法制备得到的水合硼酸钙微球和无水硼酸钙微球均为具有多级孔结构,热稳定性好,粒径均匀,水合硼酸钙微球的粒径为6~15 $\mu\text{m}$ ,所述无水硼酸钙微球的粒径为9~16 $\mu\text{m}$ 。

[0020] 本发明提供的制备方法操作简单、条件温和、能耗低、成本低廉、工艺易控,适宜大规模工业推广。

## 附图说明

[0021] 图1为实施例1中得到的水合硼酸钙微球的XRD图谱;

[0022] 图2为实施例1中得到的水合硼酸钙微球的SEM图像;

[0023] 图3为实施例2中得到的无水硼酸钙微球的XRD图谱;

[0024] 图4为实施例3中得到的水合硼酸钙微球的SEM图像;

[0025] 图5为实施例6中得到的无水硼酸钙微球的SEM图像。

## 具体实施方式

[0026] 本发明提供了一种水合硼酸钙微球的制备方法,包括以下步骤:

[0027] (1) 将钙盐、碱源和水混合,得到混合浆液;

[0028] (2) 将所述步骤(1)得到的混合浆液与表面活性剂混合,得到混合溶液;

[0029] (3) 将所述步骤(2)得到的混合溶液与硼源混合,水热反应得到水合硼酸钙微球。

[0030] 本发明将钙盐、碱源和水混合,得到混合浆液。本发明对所述混合的操作没有特殊的限定,采用本领域技术人员熟知的制备混合浆液的方法即可。本发明优选将钙盐与水先进行混合,得到钙盐溶液;再将所述钙盐溶液与碱混合,得到混合浆液。在本发明中,所述混合优选在搅拌条件下进行。在本发明中,所述搅拌优选为磁力搅拌;所述搅拌的速率优选为350~450rpm/min;所述搅拌的时间优选为5~10min。在本发明中,所述钙盐溶液中 $\text{Ca}^{2+}$ 的摩

尔浓度优选为0.5~2mol/L,更优选为1~1.5mol/L。

[0031] 为使钙盐与碱源充分反应,本发明优选将所述碱源以溶液形式滴加到所述钙盐溶液中进行混合得到混合浆液。在本发明中,所述碱源溶液的摩尔浓度优选为1~8mol/L,更优选为3~5mol/L。在本发明中,所述滴加的速率优选为2.5~3.5mL/min。在本发明中,所述混合优选在搅拌条件下进行。在本发明中,所述搅拌优选为磁力搅拌;所述搅拌的速率优选为350~450rpm/min;所述搅拌的时间优选为10~15min。

[0032] 在本发明中,所述钙盐优选为可溶性钙盐,更优选为硝酸钙、氯化钙和醋酸钙中的一种或多种。在本发明中,为了方便分离纯化,提高产物的纯度,所述钙盐最优选为硝酸钙、氯化钙和醋酸钙中的一种。本发明对所述碱源的种类没有特殊的限定,采用本领域技术人员熟知的碱源即可。为了避免有机碱存在的危险性大、环境污染大和放大困难等缺陷,在本发明中,所述碱源优选为无机碱源,更优选为无机可溶性碱源,具体的可为可溶性氢氧化物,最优选为氢氧化钾和/或氢氧化钠;为了方便分离纯化,提高产物的纯度,所述碱源最优选为氢氧化钾或氢氧化钠。在本发明中,所述水优选为去离子水。

[0033] 在本发明中,所述钙盐中 $\text{Ca}^{2+}$ 和所述碱源中 $\text{OH}^-$ 的摩尔比优选为1:2~4,更优选为1:2.5~3.5。

[0034] 得到混合浆液后,本发明将所述混合浆液与表面活性剂混合,得到混合溶液。在本发明中,所述表面活性剂的摩尔量优选为所述钙盐中 $\text{Ca}^{2+}$ 摩尔量的1.6~50%,更优选为10~30%,最优选为20~25%。在本发明中,所述表面活性剂优选为柠檬酸、柠檬酸钠、乙二胺四乙酸二钠和乙二胺四乙酸中的一种或多种;为了方便分离纯化,提高产物的纯度,所述表面活性剂更优选为柠檬酸、柠檬酸钠、乙二胺四乙酸二钠和乙二胺四乙酸中的一种。

[0035] 本发明优选将所述表面活性剂加入混合浆液中,搅拌得到混合溶液。在本发明中,所述表面活性剂能够与溶液中 $\text{Ca}^{2+}$ 反应形成螯合物,降低溶液中游离 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度,从而控制产物缓慢生成,促使纳米片定向生长及自组装生成尺寸较小且均匀、形貌均匀的微球。在本发明中,所述搅拌优选为磁力搅拌;所述搅拌的速率优选为350~450rpm/min;所述搅拌的时间优选为10~20min,更优选为14~16min。

[0036] 得到混合溶液后,本发明将所述混合溶液与硼源混合,水热反应得到水合硼酸钙。在本发明中,所述硼源中B与所述钙盐中 $\text{Ca}^{2+}$ 的摩尔比优选为1:2~4,更优选为1:2.5~3.5。在本发明中,所述硼源优选为硼酸和/或硼砂,为了方便分离纯化,提高产物的纯度,所述硼源更优选为硼酸或硼砂。

[0037] 为使反应物更加充分地混合,促使产物粒子形貌更加均匀,本发明优选将所述硼源以溶液形式滴加到所述混合溶液中进行混合得到水热前驱体。在本发明中,所述硼源溶液优选为硼源的水溶液;所述硼源溶液的摩尔浓度优选为0.2~0.8mol/L,更优选为0.3~0.6mol/L。在本发明中,所述滴加的速率优选为2.5~3.5mL/min。在本发明中,所述混合优选在搅拌条件下进行。在本发明中,所述搅拌优选为磁力搅拌;所述搅拌的速率优选为350~450rpm/min;所述搅拌的时间优选为10~20min,更优选为14~16min。

[0038] 得到水热前驱体后,本发明将所述水热前驱体进行水热反应,得到水合硼酸钙微球。本发明对所述水热反应的装置没有特殊的限定,采用本领域技术人员熟知的水热反应的装置即可。在本发明中,所述水热反应优选在水热反应釜内进行。在本发明中,所述水热反应的温度优选为150~210℃,更优选为170~190℃,最优选为175~185℃;水热反应的压

力优选为0.12~0.23MPa,更优选为0.15~0.21MPa;本发明优选在所述水热反应的温度下保温进行水热反应,所述保温的时间优选为1~24h,更优选为5~18h,最优选为10~12h。

[0039] 在本发明中,升温至所述水热反应温度的速率优选为5~15°C/min,更优选为8~12°C/min。在本发明中,所述反应温度和时间能够从动力学角度调控产物成相速度,通过熟化机制提升产品粒子结晶度同时又避免过高温度、过长时间导致的过度生长得到尺寸均匀的产物。

[0040] 为了提高产物的纯度,本发明优选对所述水热反应的产物进行洗涤、过滤和干燥。本发明对所述洗涤和过滤的操作没有特殊的限定,采用本领域技术人员熟知的洗涤、过滤和干燥的操作即可。在本发明中,所述洗涤用到的洗涤剂优选为去离子水和乙醇。在本发明优选将得到的水合硼酸钙微球依次经去离子水和乙醇各洗涤3~5次。在本发明中,所述过滤优选为抽滤;所述抽滤的装置优选为布氏漏斗。在本发明中,所述干燥的温度优选为70~100°C,更优选为80~90°C,最优选为84~88°C;所述干燥的时间优选为12~24h,更优选为16~20h,最优选为17~19h。

[0041] 本发明还提供了上述技术方案所述制备方法制备的水合硼酸钙微球,由纳米片组装而成,所述微球的粒径为6~15 $\mu\text{m}$ 更优选为7~12 $\mu\text{m}$ 。在本发明中,所述纳米片的形状优选为六边形,所述纳米片的厚度优选为70~90nm,更优选为75~85nm。

[0042] 本发明还提供了一种无水硼酸钙微球的制备方法,将上述技术方案所述水合硼酸钙微球进行焙烧,得到无水硼酸钙微球。本发明对所述焙烧的装置没有特殊的限定,采用本领域技术人员熟知的焙烧的装置即可。在本发明中,所述焙烧优选在管式炉中进行。在本发明中,所述焙烧的温度优选为650~750°C,更优选为680~720°C,最优选为690~710°C;在所述焙烧温度下焙烧的时间优选为1~12h,更优选为4~10h,最优选为6~8h。在本发明中,所述升温至焙烧温度的速率优选为1~10°C/min,更优选为4~6°C/min。在本发明中,所述焙烧可以实现 $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 到 $\text{Ca}(\text{B}\text{O}_2)_2$ 的相转变,同时提高无水 $\text{Ca}(\text{B}\text{O}_2)_2$ 微球的结晶度。

[0043] 本发明还提供了上述技术方案所述方法制备的无水硼酸钙微球,所述微球的粒径为9~16 $\mu\text{m}$ ,更优选为12~14 $\mu\text{m}$ 。

[0044] 为了进一步说明本发明,下面结合实施例对本发明提供的水合硼酸钙微球和无水硼酸钙微球的制备方法进行详细地描述,但不能将它们理解为对本发明保护范围的限定。

[0045] 实施例1:

[0046] (1) 将10mL去离子水加入盛有5mmol硝酸钙固体烧杯中,转速400rpm/min磁力搅拌10min后得到混合液;

[0047] (2) 将10mL  $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KOH溶液滴加至混合溶液中,滴加速度3mL/min,继续转速400rpm/min搅拌10min,得混合浆液;

[0048] (3) 将0.3125mmol EDTA-2Na固体加入到(2)所得混合溶液中,转速400rpm/min搅拌5min;

[0049] (4) 将30mL含有20mmol的 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 溶液滴入到(3)所得混合溶液,滴加速度3mL/min,继续转速400rpm/min搅拌15min,得到水热前驱体;

[0050] (5) 将水热前驱体转移至水热反应釜内,以10°C/min升温速率升温至210°C,恒温1.0h后自然冷却至室温得水热产物;

[0051] (6) 水热产物依次经过去离子水及无水乙醇各洗涤三次,用布氏漏斗抽滤,70°C干

干燥12.0h,得 $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 微球。

[0052] 本实施例制备得到的 $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 微球的XRD图谱如图1所示。从图中可以看出, $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 微球的XRD图与XRD标准卡片JCPDS No.10-0463匹配较好,说明产物组成较纯。

[0053] 本实施例制备得到的 $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 微球的SEM图像如图2所示。从图中可以看出, $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 微球由尺寸为75nm的二维纳米片组装而成,具有多级孔结构,粒径在7~12 $\mu\text{m}$ ,粒径分布均匀。

[0054] 实施例2:

[0055] 将实施例1得到的水合硼酸钙( $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )微球置于管式炉中,以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率升温至750 $^{\circ}\text{C}$ ,焙烧1.0h后自然冷却至室温,得到 $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ 微球。

[0056] 本实施例制备得到的 $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ 微球XRD图谱如图3所示。从图中可以看出, $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ 微球的XRD图与XRD标准卡片JCPDS No.78-1277匹配较好,并且具有非常好的结晶度。

[0057] 本实施例制备得到的 $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ 微球具有多级孔结构,粒径在9~14 $\mu\text{m}$ ,粒径分布均匀。

[0058] 实施例3:

[0059] (1) 将10mL去离子水加入盛有10mmol氯化钙固体的烧杯中,转速400rpm/min磁力搅拌10min后得到混合液;

[0060] (2) 将10mL 2mol $\cdot\text{L}^{-1}$ 的NaOH溶液滴加至混合溶液中,滴加速度3mL/min,继续转速400rpm/min搅拌10min,得混合浆液;

[0061] (3) 将2.5mmol EDTA固体加入到(2)所得混合溶液中,转速400rpm/min搅拌5min;

[0062] (4) 将30mL含有20mmol的 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 溶液滴入到(3)所得混合溶液,滴加速度3mL/min,继续转速400rpm/min搅拌15min,得到水热前驱体;

[0063] (5) 将转移至水热反应釜内,以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率升温至180 $^{\circ}\text{C}$ ,恒温12.0h后自然冷却至室温得水热产物;

[0064] (6) 水热产物依次经过去离子水及无水乙醇各洗涤三次,70 $^{\circ}\text{C}$ 干燥12.0h,得 $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 微球。

[0065] 本实施例制备得到的 $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 微球的SEM图像如图4所示。从图中可以看出, $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 微球由二维纳米片组装而成,具有多级孔结构,粒径在8~14 $\mu\text{m}$ ,粒径分布均匀。

[0066] 实施例4:

[0067] 将实施例3得到的水合硼酸钙( $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )微球置于管式炉中,以1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率升温至650 $^{\circ}\text{C}$ ,焙烧12.0h后自然冷却至室温,得到 $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ 微球。

[0068] 本实施例制备得到的 $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ 微球具有多级孔结构,粒径在10~15 $\mu\text{m}$ ,粒径分布均匀。

[0069] 实施例5:

[0070] (1) 将10mL去离子水加入盛有20mmol醋酸钙固体的烧杯中,转速400rpm/min磁力搅拌10min后得到混合液;

[0071] (2) 将10mL 4mol $\text{L}^{-1}$ 的KOH溶液滴加至混合溶液中,滴加速度3mL/min,继续转速400rpm/min搅拌10min,得混合浆液;

[0072] (3) 将0.625mmol柠檬酸钠固体加入到(2)所得混合溶液中,转速400rpm/min搅拌5min;

[0073] (4) 将30mL含有10mmol的硼砂溶液滴入到(3)所得混合溶液,滴加速度3mL/min,继续转速400rpm/min搅拌15min,得到水热前驱体;

[0074] (5) 将水热前驱体转移至水热反应釜内,以9°C/min升温速率升温至150°C,恒温24.0h后自然冷却至室温得水热产物;

[0075] (6) 水热产物依次经过去离子水及无水乙醇各洗涤三次,70°C干燥12.0h,得 $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 微球。

[0076] 本实施例制备得到的 $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 微球由二维纳米片组装而成,具有多级孔结构,粒径在8~14 $\mu\text{m}$ ,粒径分布均匀。

[0077] 实施例6:

[0078] 将实施例5得到的水合硼酸钙( $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )微球置于管式炉中,以2.5°C/min升温速率升温至700°C,焙烧3.0h后自然冷却至室温,得到 $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ 微球。

[0079] 本实施例制备得到的 $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ 微球的SEM图像如图5所示。从图中可以看出, $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ 微球具有多级孔结构,粒径在9~16 $\mu\text{m}$ ,粒径分布均匀。

[0080] 实施例7:

[0081] (1) 将10mL去离子水加入盛有10mmol氯化钙固体的烧杯中,转速400rpm/min磁力搅拌10min后得到混合液;

[0082] (2) 将10mL  $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的NaOH溶液滴加至混合溶液中,滴加速度3mL/min,继续转速400rpm/min搅拌10min,得混合浆液;

[0083] (3) 将1.25mmol柠檬酸固体加入到(2)所得混合溶液中,转速400rpm/min搅拌5min;

[0084] (4) 将30mL含有10mmol的硼砂溶液滴入到(3)所得混合溶液,滴加速度3mL/min,继续转速400rpm/min搅拌15min,得到水热前驱体;

[0085] (5) 将水热前驱体转移至水热反应釜内,以12°C/min升温速率升温至190°C,恒温6.0h后自然冷却至室温得水热产物;

[0086] (6) 水热产物依次经过去离子水及无水乙醇各洗涤三次,70°C干燥12.0h,得 $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 微球。

[0087] 本实施例制备得到的 $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 微球由二维纳米片组装而成,具有多级孔结构,粒径在6~12 $\mu\text{m}$ ,粒径分布均匀。

[0088] 实施例8:

[0089] 将实施例7得到的水合硼酸钙( $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )微球置于管式炉中,以5°C/min升温速率升温至750°C,焙烧6.0h后自然冷却至室温,得到 $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ 微球。

[0090] 本实施例制备得到的 $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ 微球具有多级孔结构,粒径在9~16 $\mu\text{m}$ ,粒径分布均匀。

[0091] 由以上实施例可以看出,本发明提供的或按照本发明制备方法制备的水合硼酸钙微球和无水硼酸钙微球具有多级孔结构,粒径分布均匀。

[0092] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,并非对本发明作任何形式上的限制。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若



---

干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

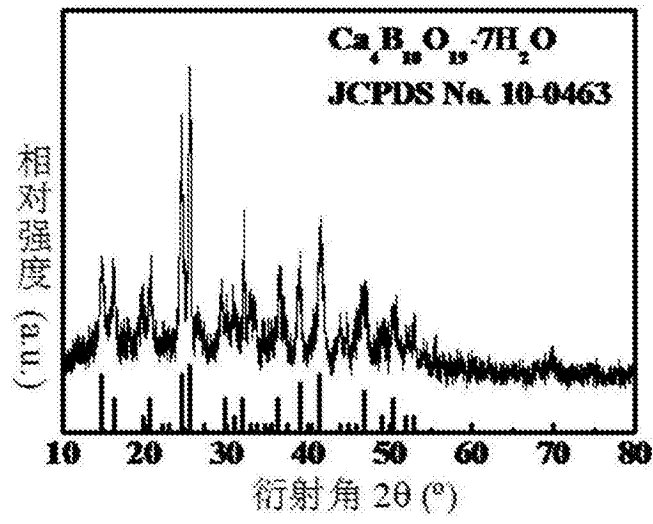


图1

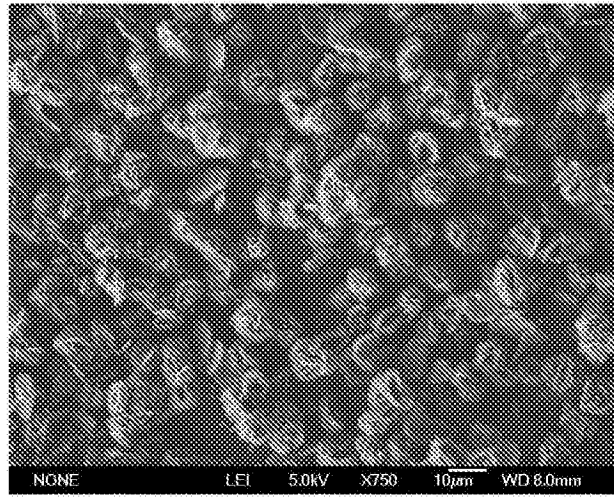


图2

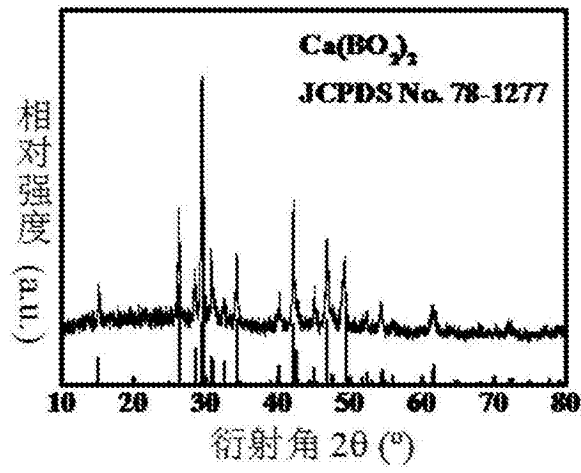


图3

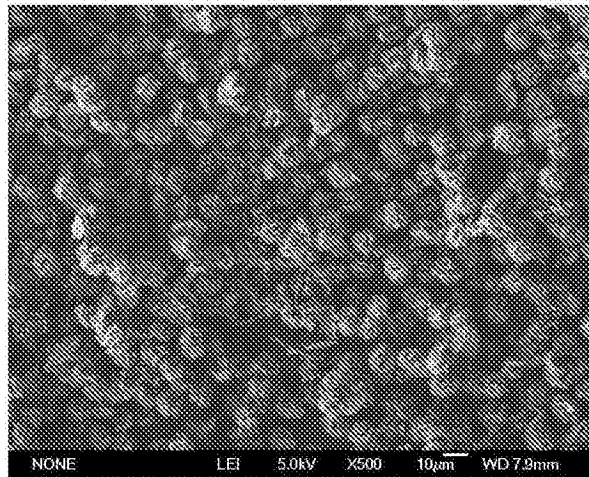


图4

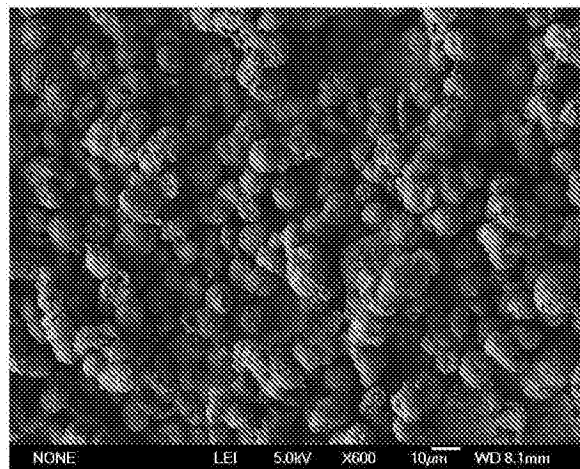


图5