(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110467211 A
(43)申请公布日 2019.11.19

(21)申请号 201910857202.0

(22)申请日 2016.05.27

(30)优先权数据
10-2015-0075336 2015.05.28 KR

(62)分案原申请数据
201680031225.0 2016.05.27

(71)申请人 汉田大学产学协力机构
地址 韩国大田市

(72)发明人 申相模 朴正浩 金东旻 李延昇

(74)专利代理机构 北京友联知识产权代理事务所(普通合伙) 11343
代理人 尚志峰 汪海屏

(51)Int.Cl.
C01F 11/18(2006.01)

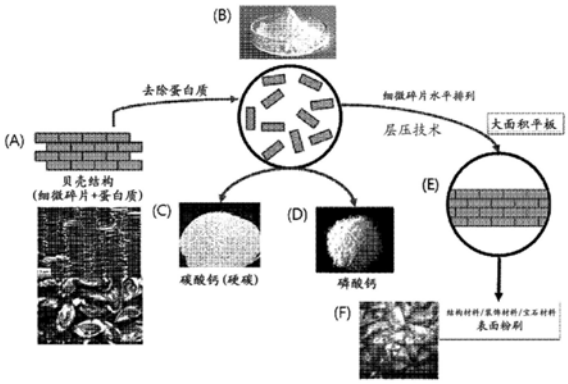
权利要求书1页 说明书7页 附图11页

(54)发明名称

利用贝壳制造细微碎片的方法以及利用贝壳细微碎片制造的材料

(57)摘要

本发明涉及一种利用贝壳制造细微碎片粉末的方法。本发明的制造方法包括以下步骤:对贝壳的粉碎物进行碱性溶液处理,分离出贝壳的细微碎片,和从所述溶液中制备出沉淀物形态的细微碎片。



CN 110467211 A

1.一种碳酸钙粉末的制造方法,从贝壳制造碳酸钙粉末,其特征在于,包括以下步骤:

(1)对贝壳进行粉碎而获得贝壳粉碎物;

(2)对所述贝壳粉碎物进行酸性溶液处理,在分离出钙离子与二氧化碳之后,捕集所述二氧化碳;

(3)对分离出所述钙离子的溶液进行碱性溶液处理从而提高pH值;

(4)在pH值升高的所述溶液中引入捕集的所述二氧化碳以使碳酸钙重结晶;

(5)从所述溶液中分离出沉淀物。

2.如权利要求1所述的碳酸钙粉末的制造方法,其特征在于,

预处理步骤,在所述酸性溶液处理之前,去除附着于所述贝壳外部的污物,并粉碎所述贝壳。

3.如权利要求1所述的碳酸钙粉末的制造方法,其特征在于,

所述酸性溶液处理步骤还使用以下方法中的一种或多种:

利用热膨胀收缩的方法;

利用超声波施加振动的方法;

照射紫外线的方法。

4.如权利要求1所述的碳酸钙粉末的制造方法,其特征在于,

所述酸性溶液为盐酸;

所述碱性溶液为氢氧化钠水溶液。

5.如权利要求1所述的碳酸钙粉末的制造方法,其特征在于,

所述钙离子的分离步骤在pH值小于2的环境下进行。

6.一种碳酸钙粉末,通过如权利要求1所述的方法来制造。

利用贝壳制造细微碎片的方法以及利用贝壳细微碎片制造的材料

[0001] 本申请是申请日为2016年5月27日、申请号为201680031225.0、发明名称为“利用贝壳制造细微碎片的方法以及利用贝壳细微碎片制造的材料”、进入中国国家阶段日期为2017年11月28日的中国专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种制造构成贝壳的细微碎片的方法和利用贝壳细微碎片制造的平板、碳酸钙硬碳粉末、磷酸钙粉末以及其制造方法。

背景技术

[0003] 碳酸钙粉末应用于造纸、涂料、塑料、橡胶、医疗等多种产业。特别是，常用于造纸产业，产出的成品中碳酸钙粉末的重量占比高达30％。世界造纸量为一亿吨左右，其市场规模达到100兆元。其中，约50％也就是0.5亿吨的产量源于中国。因每年石灰石的开采量为数亿吨，对于韩国来说本国优质的石灰石已匮乏，主要从中国、越南等地大量进口。

[0004] 碳酸钙粉末的生产方法现今有两种。称为重碳的碳酸钙大部分是开采石灰石之后，经过选矿、粉碎、筛选过程而形成。石灰石是数亿年前沉入海底的贝类、珊瑚、甲壳类等的骨经地壳的隆起、高温、高压而形成，其平均纯度为50％左右。因此，重碳有纯度低、杂质多的缺点。

[0005] 相比重碳，被称为硬碳的高纯度碳酸钙粉末，其通过以下过程制造。首先，通过对采矿得到的优质石灰石在高温(～1000℃以上)下进行烧成，生成生石灰。在此过程中，将排放出大量的二氧化碳，其中，总原子量100中二氧化碳的原子量为44，因此大致有一半以上的重量排放至大气中。制成的生石灰与水混合即可成为氢氧化钙($Ca(OH)_2$)。接着，再次吹入大量的二氧化碳时，会析出高纯度的碳酸钙，该产物即为硬碳。

[0006] 如上所述，为制造重碳硬碳粉末，石灰石的开采量每年高达数亿吨，因此优质的石灰石总有一天会枯竭。而且，制造过程中不仅需要矿产设备、选矿粉碎设备等费用，还需要为运输大量货物而支付不少的运费。除此之外，因采矿引起的环境损害，粉尘的发生，粉尘引起的肺癌等呼吸道疾病的发生，废矿区域的环境污染，高达数千万顿的大量温室气体的发生等后果带来的间接费用也是人类要承担的代价。身为石灰石主要产国的中国现也将环境问题视为国家重要课题，而且人工费也逐渐上涨中，因此即便当前碳酸钙的价格低，但今后其价格只会上涨。

[0007] 目前，碳酸钙产品本身也具有局限性，对于重碳而言，粉碎生成粉末的过程中，很难制成几个μm以下的大小，对于硬碳而言，虽然其纯度高、粒度小，但也很难制成1μm以下的大小。硬碳的情况下，由于需要吹入大量的二氧化碳，工厂需要建在发电厂等能够产生大量二氧化碳的场所附近。

[0008] 除碳酸钙以外，磷酸钙粉末是用于牙科/整形外科的材料，目前是通过移植自身骨骼或者从尸体提取骨骼而粉碎制粉的方法来解决。但是，移植自身骨骼在量上有限制，尸体

骨骼的粉末的利用则在免疫反应或者细菌感染等存在忧虑。对于从尸体采取骨骼粉末，在韩国是禁止的。但是由于老年人口激增，骨质疏松患者的增多，对骨骼粉末的需求量也随之增加。

[0009] 另外，贝壳是指贝类的外壳，是一种软体动物为围绕软体起到保护作用的无机分泌物。其组成成分为95％无机盐类(大部分为碳酸钙，1～2％的磷酸钙，0.5％以下的碳酸镁)与蛋白质性的贝壳硬蛋白，最外层部分由薄的壳皮层覆盖，其里层为角质层，最里层部分，即贴于外套膜表面有下角层。由外套膜端部的肥厚部分泌角皮层，其内部分泌角质层，下角层在外套膜的所有表面形成。这样的贝壳，以细微粉末形态用于瑚粉或者制酸剂，焦状形态的贝壳可用于涂料,媒染剂、肥料等，另外，多种贝壳在贝壳细工中利用。

[0010] 贝壳具有由细微碎片(microplate)排布而成的结构，是一种优秀物理性质已被证实的天然材料。按照重量厚度比的强度而言，比人工制造的任何一种材料结构高出3000倍。但是，对贝壳细微碎片结构的研究还未扩展到贝壳本身的应用，而是停留在只进行生物体物性的模拟研究，虽有很多国家试图模拟贝壳的结构开发防弹、手套、轻质高强度的材料，但是均以失败而告终。其失败理由在于未能像贝壳制造出细微碎片并将其以“之”字形积层。

[0011] 另外，最近填埋在海岸沿线堆积如山的废弃贝壳诱发着水质污染等环境问题。即便贝壳作为天然材料的利用价值非常高，但对利用贝壳本身的材料开发还未能积极实现，废弃贝壳依旧是环境污染的“主谋”。

[0012] 综上所述，如今通过开采石灰石制造碳酸钙的方法中，因采矿以及粉碎过程中发生的粉尘可诱发大气污染、肺癌等疾病，而且因大量运送产生的运费以及车辆移动导致的二氧化碳的排放都成为问题，现处于需要开发新的替代资源的状况。

[0013] 另外，石灰石在高温烧成过程中，产生达数千万吨的温室气体二氧化碳，还需要供石灰石进行高温煅烧的燃料费以及电费，而且燃烧燃料时也会产生二氧化碳导致地球环境问题。

[0014] 今后对几个μm以下大小碳酸钙粉末的需求在汽车、高级涂料、医疗产业等领域会进一步增加，因此需要挖掘新资源的来源。另外，就碳酸钙骨粉末而言，其供应量本身具有局限，而且存在对于免疫排斥反应以及细菌感染等的忧虑。

[0015] 现需要作出同时解决上述多个问题点的对策，作为其替代资源，大部分由碳酸钙组成、资源丰富的贝壳是主要被关注的对象。但是，从贝壳的细微碎片结构有效的分离碳酸钙的步骤开始至今，还未有令人满意的研究成果，也没有成功完成大量生产的事例。

[0016] 相关现有技术有大韩民国注册专利第10-0221156号(利用贝壳粒子制造用于建筑物外部装饰的装修材料的方法)。

[0017] 发明详述

[0018] 技术问题

[0019] 本发明目的在于，利用贝壳制造碳酸钙的细微碎片。

[0020] 另外，本发明的另一个目的在于，制造具有优异机械性能的平板，所述平板通过层压利用贝壳制造的细微碎片而制成。

[0021] 另外，本发明的另一个目的在于，利用贝壳制造的细微碎片加工瓷砖或者壁纸等的表面。

[0022] 另外，本发明的另一个目的在于，从贝壳获取硬碳粉末。

[0023] 另外，本发明的另一个目的在于，从贝壳获取高纯度的磷酸钙粉末。

[0024] 课题解决方法

[0025] 为实现上述目的，根据本发明的第一方面，利用贝壳制造细微碎片粉末的方法包括以下步骤：(1)对贝壳的粉碎物进行碱性溶液处理，分离出贝壳的细微碎片；(2)从所述溶液中制备出沉淀物形态的贝壳的细微碎片。

[0026] 根据本发明的第二方面，利用贝壳制造细微碎片粉末的方法包括以下步骤：(1)对贝壳的粉碎物进行酸性溶液处理，分离出钙离子与二氧化碳之后，捕集二氧化碳；(2)对分离出所述钙离子的溶液进行碱性溶液处理从而提高pH值；(3)在所述pH值上升的溶液中引入所捕集的二氧化碳而进行碳酸钙重结晶；(4)从所述溶液分离沉淀物。

[0027] 优选地，所述碱性溶液处理或者酸性溶液处理之前，还包括去除附着于所述贝壳外部的污物和粉碎所述贝壳的预处理步骤。另外，所述碱性溶液处理或者酸性溶液处理步骤可以进一步使用以下一种或多种方法：利用热膨胀收缩的方法；利用超声波施加振动的方法；通过照射紫外线促进内部连接蛋白质分解的方法。另外，所述酸性溶液为盐酸，所述碱性溶液为氢氧化钠水溶液。另外，所述钙离子的分离步骤是在pH值小于2的环境下进行的。

[0028] 根据本发明的第三方面是通过前述的方法制造的碳酸钙粉末。

[0029] 根据本发明的第四方面是利用贝壳细微碎片制造平板的方法，包括以下步骤：(1)将贝壳的细微碎片排布于基板(substrate)；(2)将排布的细微碎片固定于所述基板。

[0030] 优选地，在所述排布步骤之前，通过使基板具有亲水疏水性(Hydrophilic hydrophobicity)或者通过施加电荷到所述基板的表面使所述基板带电，或者是进行蚀刻使表面凹凸，使得所述细微碎片在所述表面的排布顺利完成。另外，所述排布步骤采用以下方法中的至少之一：使细微碎片粉末随着流体的流向排布的方法；利用3D打印方法排布的方法；砖(brick)交叉层压技术；卷绕片材(roll to roll sheet)连续处理的方法。另外，所述固定步骤采用以下方法中的至少之一：通过涂敷或者喷射粘合材料将所述细微碎片固定于所述基板的方法，与以光学方式将所述基板的一面与所述细微碎片一起硬化的方法。

[0031] 根据本发明的第五方面的贝壳细微碎片平板，包括基板和通过将贝壳细微碎片排布固定于所述基板而形成的贝壳细微碎片层。

[0032] 根据本发明的六方面的利用贝壳细微碎片在对象物体表面粉刷的方法，包括以下步骤：(1)将贝壳细微碎片排布于对象物体表面；(2)将所排布的细微碎片固定于所述对象物体表面。

[0033] 根据本发明的第七方面的利用贝壳细微碎片制造硬碳粉末的方法，包括以下步骤：(1)将贝壳细微碎片的粉末溶解于酸性液体而制备钙离子溶液；(2)在制备出的钙离子溶液中加入碱性液体，并将二氧化碳注入到所述溶液从而析出碳酸钙结晶。

[0034] 根据本发明的第八方面的利用贝壳细微碎片制造磷酸钙粉末的方法，包括以下步骤：(1)将贝壳细微碎片的粉末投入磷酸根离子溶液中，形成沉淀物；(2)通过洗涤并干燥所述沉淀物从而获取磷酸钙粉末。

[0035] 优选地，所述沉淀物的形成步骤中磷酸根离子溶液为焦磷酸盐溶液。

[0036] 发明效果

[0037] 根据本发明，可提供利用贝壳制造的碳酸钙细微碎片粉末。

[0038] 另外，可提供具有均一排布有贝壳细微碎片的结构的平板。另外，贝壳细微碎片可在结构材料、装饰材料、宝石材料等多个领域中利用。另外，可利用贝壳细微碎片制造表面具有多种色彩的珍珠等。

[0039] 另外，可从贝壳获得高纯度硬碳粉末，从而利用在汽车、造纸等产业中。

[0040] 另外，可从贝壳中获取磷酸钙粉末作为医疗材料利用。

[0041] 另外，还可以废物利用海岸沿线废弃的贝壳，从而防止废弃贝壳引起的环境污染，还具有再利用废弃物的效果，并且通过利用新的碳酸钙资源减少了因开采石灰石引起的环境污染。

附图说明

[0042] 图1是根据本发明实施例的利用贝壳制造细微碎片，通过所述细微碎片制造平板、碳酸钙硬碳粉末、磷酸钙粉末的流程图。

[0043] 图2是碳酸钙结晶的种类以及结构图。

[0044] 图3是本发明一实施例中对贝壳进行碱性溶液处理制造碳酸钙粉末的过程说明图。

[0045] 图4是本发明另一实施例中对贝壳进行酸性溶液处理后捕集二氧化碳并进行碱性溶液处理，从而制造碳酸钙粉末的过程说明图。

[0046] 图5是本发明实施例中制造的贝壳细微碎片碳酸钙粉末与比较对象粉末的EDX光谱图。

[0047] 图6a至图6d是本发明实施例中制造的贝壳细微碎片碳酸钙粉末的粒子大小以及形态的示意图。

[0048] 图7是本发明实施例中制造的贝壳细微碎片碳酸钙粉末的吸光度(白度)与从石灰石制造的粉末的吸光度的比较图。

[0049] 图8是利用根据本发明另一实施例中的贝壳细微碎片碳酸钙粉末制造大面积平板的装置概念图。

[0050] 图9a以及图9b是本发明另一实施例中制造的磷酸钙粉末的大小以及形态的示意图。

[0051] 图10a是本发明另一实施例中制造的磷酸钙粉末的EDX曲线图(A)，图10b是对本发明另一实施例中制造的磷酸钙粉末采用XRD分析确定其为三斜磷钙石(Monetite)结晶结构的曲线图。

具体实施方式

[0052] 下面，参照附图对本发明实施例进行详细的描述。

[0053] 本说明书中，贝壳是指贝类动物的外壳，所述贝类为属于双壳纲(Bivalvia)软体动物的统称。代表性的贝类有牡蛎、蚌、青蛤、血蛤以及鲍鱼等。本实施例可利用丢弃在沿岸的废弃贝壳。

[0054] 图1是根据本发明实施例的从贝壳制造细微碎片，通过所述细微碎片制造平板、碳酸钙硬碳粉末、磷酸钙粉末的流程图。

[0055] 本实施例利用碱性溶液对废弃贝壳(图1的(A))进行处理,并去除含有蛋白质的有机层从而将构成贝壳的细微碎片制成粉末状态(图1的(B)),还通过层压使其形成均匀的排布结构从而制造具有优异机械性能的大面积平板(图1的(E))。另外,本实施例提供利用所述制造的细微碎片在对象物体的表面用各种色彩进行粉刷的方法(图1的(F)),且提供利用所述制造的细微碎片制造碳酸钙(硬碳)细微碎片粉末的方法(图1的(C)),还提供制造磷酸钙粉末的方法(图1的(D))。

[0056] 石灰石为数亿年前的贝壳。取代粉碎石灰石的方法,有可利用贝壳制造重碳粉末的方法。该方法的第一步骤为利用贝壳产出细微碎片。根据诸多学者的研究结果,如图1(A)所示,贝壳形成微米大小的细微碎片如砖头般层压的结构。这样的细微碎片从贝壳产出时,细微碎片本身就可以构成具有均一粒度和高纯度(所知为98%以上)的碳酸钙粉末。类似于用来粘合砖头的泥浆,细微碎片之间通过内部连接蛋白质及有机物彼此结合在一起,因此去除该蛋白质或者施加大于蛋白质结合力的能量,可制备剩下的细微碎片本身。

[0057] 从贝壳产出的碳酸钙最终以结晶形态析出,如图2所示,碳酸钙的结晶具有方解石(calcite)或者霰石(aragonite)结构。

[0058] 现有研究中,从贝壳产出碳酸钙粉末的方法包括:i)微粉碎贝壳,或者ii)在酸性溶液中对贝壳进行处理而产出氯化钙或者氢氧化钙之后,在高温中注入二氧化碳析出碳酸钙的过程。

[0059] 本实施例中,首先去除废弃贝壳外部的污物,对废弃贝壳施加外力以将废弃贝壳粉碎(粗粉碎)为适当的大小(cm单位以上)。去除废弃贝壳外部物质的步骤可以是自然放置由风、光、动物、虫、细菌去除,或者利用含碱的液体进行强制去除,可选择采用一种或者多种方法。实施例中是通过在自然放置数日去除外部污物之后用水清洗。

[0060] 另外,利用贝壳产出的细微碎片可排列在瓷砖或壁纸等表面,从而达到材料装饰的效果(参照图1(F))。通过调节细微碎片层的排列与积层厚度,选择被反射的光的色彩,从而得到多种颜色。珍珠主要呈乳白色和黑色,但是通过利用该方法在珍珠表面进行涂层,可制造出多种颜色的珍珠。

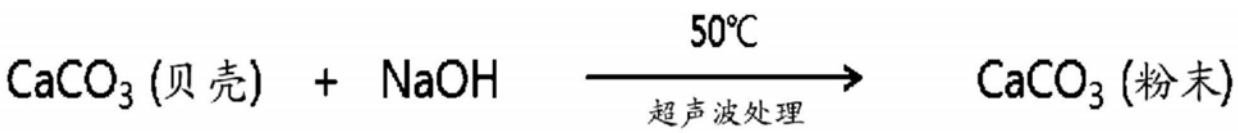
[0061] 另外,利用贝壳可产出碳酸钙硬碳粉末(参照图1的(C))。现有制造硬碳粉末的方法是通过使生石灰与水反应得出氢氧化钙,但是可将贝壳或者贝壳重结晶而形成的粉末本身用于制造硬炭粉末的方法取代现有方法。

[0062] 图3是本发明一实施例中对贝壳进行碱性溶液处理制造碳酸钙粉末的过程说明图。

[0063] 如化学式1所示,用氢氧化钠水溶液处理贝壳,并在50℃下经过4小时的超声波处理之后得出粉末形态的碳酸钙。这种反应是氢氧化离子分解内部结合蛋白质的缩氨酸结合而进行(肽键的水解,Hydrolysis of pepride bond)的,还可以抑制碳酸盐以二氧化碳的形式分解。该溶液中,待碳酸钙细微碎片沉淀,并去除含有污染物质以及被分解的有机物质的溶液,则生成细微碎片。如果增加超声波处理的频率或者加长处理时间会产出颗粒更小的细微粉末,可通过改变反应时间以及温度、超声波等处理条件来调节粒子的大小。

[0064] [化学式1]

[0065]



[0066] 图4是本发明另一实施例中对贝壳进行酸性溶液处理后，捕集二氧化碳，并进行碱性溶液处理，从而制造碳酸钙粉末的过程说明图。

[0067] 在粗粉碎的废弃贝壳的粉碎物中倒入水的状态下，加入作为酸性溶液的盐酸(4M浓度)从而将pH值调节至2以下。其结果，钙离子(Ca^{2+})分离，二氧化碳以气体形态分离，此时将该二氧化碳引入作为碱性溶液的6M氢氧化钠溶液时，以碳酸盐的形态捕集于碱性溶液中。用6M氢氧化钠溶液处理具有钙离子的酸性溶液重新提高pH值。去除杂质固体会导致钙离子残留在溶液层，钙离子与捕集于6M氢氧化钠溶液的碳酸根离子结合生成碳酸钙结晶。去除并过滤未反应的溶液后得到碳酸钙粉末。通过该过程，在不经过消除二氧化碳及再吹入的分离处理的情况下，允许通过贝壳产出硬碳。

[0068] 所述细微粉末的制造方法以及碳酸钙的重结晶法可以采用以下一种或者多种方法：利用热膨胀收缩降低贝壳蛋白质之间的粘合力而分离的方法；利用超声波施加振动而分离细微碎片的方法；通过照射紫外线促进贝壳蛋白质分解的方法。

[0069] 参照作为产物的碳酸钙粉末的EDX光谱(参照图5)可知，标记为'Hanbat A'(通过碱性溶液处理产出的细微碎片)以及'Hanbat B'(通过酸性溶液处理的重结晶的碳酸钙)的贝壳细微碎片碳酸钙粉末，很好地仅分离为钙、碳以及氧。其纯度与Aldrich Sigma公司的试剂相比也没有降低，与来自石灰石的重碳(标示为OMYA GCC)与硬碳粉末(标示为OMYA PCC)相比，杂质明显少很多。

[0070] 通过碳酸钙制造轻质碳酸钙(硬碳)的另一实施例为如下所描述。首先，碳酸钙在含有氢离子的酸性离子水液体溶解从而生成钙溶液。在此过程中产生二氧化碳，对产生的二氧化碳可通过捕集装置同时捕集。通过利用二氧化碳捕集装置，控制产生的二氧化碳不会被排出至大气，在粉末制造系统内按照封闭循环式方法冲洗被利用。在从贝壳溶解钙离子的酸性溶液，注入/吹入含有氢氧化离子的碱性离子溶液与在前步骤捕集的二氧化碳，从而在溶液底部沉淀碳酸钙的结晶。将所生成的碳酸钙通过洗涤以及干燥，最终产出碳酸钙粉末。粉末的粒度可通过改变浓度与温度进行调节。

[0071] 图6a至图6d是本发明实施例中制造的贝壳细微碎片碳酸钙粉末的粒子大小以及形态的示意图。图6a是欧米亚(OMYA)碳酸钙(重碳)，图6b是图6a的放大图。图6c是根据本实施例制造的碳酸钙，图6d是图6c的放大图。如图6a至图6d所示，根据本实施例制造过程得出的碳酸钙粉末与现有的从石灰石中产出的产品相比，具有更好的粒度，更好的结晶度和更为均匀的分布。

[0072] 图7是本发明实施例中制造的贝壳细微碎片碳酸钙粉末的吸光度(白度)与从石灰石制造的粉末的吸光度的比较图。

[0073] 可以发现，根据本实施例制造得出的碳酸钙粉末的白度(吸光度)高于从石灰石产出的Omya粉末的白度(吸光度)。

[0074] 图8是利用根据本发明另一实施例中的贝壳细微碎片碳酸钙粉末制造大面积平板的装置概念图。对根据前述过程取得的贝壳细微碎片粉末，采用细微碎片水平排列技术与

层压(lamination)技术可制造出大面积平板。

[0075] 采用层压一层或者多层的方法，首先，准备好用于排布细微碎片粉末的基板。其次，在所述基板上排布细微碎片粉末，并将所排布的细微碎片粉末固定在该基板。接着在排布固定的细微碎片粉末层上面排布第二层的细微碎片粉末，通过反复排布第二层细微碎片粉末的过程，直到制造出具有期望物理属性的贝壳细微碎片平板。

[0076] 准备用于排布细微碎片粉末的基板的过程包括选取基板的种类和为了排布与固定顺利对基板表面进行预处理的操作。此时，可通过使基板表面具有亲水疏水性或者通过施加电荷到所述基板的表面使所述基板带电的方法进行预处理。另外，通过在基板表面进行蚀刻处理使其具有凹凸感而对基板进行预处理，从而让细微碎片排布良好。

[0077] 在准备好的基板上排布细微碎片粉末的方法可采用以下一种或者多种方法：使细微碎片粉末随着液体的流向排布的方法；利用3D打印方法排布的方法；砖交叉层压技术；卷绕片材连续处理方法等。

[0078] 举一具体排布过程来说，如图8所示，可通过使含有粉末的流体(液滴，droplet)层叠到基板表面从而形成均匀的层。

[0079] 固定已排布的细微碎片粉末的方法可以采用下列一种或多种方法：涂敷或者喷射漆、天然粘合剂或人造粘合剂等粘合材料而固定的方法；光学硬化的方法等。

[0080] 细微碎片如砖般形成层压结构，这种结构受外部机械冲击时会按照“之”字形破裂，从而吸收冲击力。平坦排列利用贝壳产出的细微碎片粉末并层压平坦面，形成如贝壳外皮的轻质又具有高强度的结构。

[0081] 利用贝壳制造磷酸钙粉末的实施例为如下所示。首先，将贝壳或者利用贝壳产出的细微碎片粉末放入磷酸根离子溶液(pH值小于2)中，以形成沉淀物。该过程中磷酸根离子溶液的磷酸根离子与贝壳的碳酸钙成分反应生成磷酸钙，碳酸则被气化并去除作为二氧化碳被去除。接着对沉淀形成的磷酸钙的结晶进行洗涤以及干燥过程，最终产出磷酸钙粉末。在该过程中，可将磷酸或者焦磷酸盐溶液作为磷酸根离子溶液使用。

[0082] 图9a以及图9b是本发明另一实施例中制造的磷酸钙粉末的大小以及形态的示意图。图10a是本发明另一实施例中制造的磷酸钙粉末的EDX曲线图，图10b是对本发明另一实施例中制造的磷酸钙粉末采用XRD分析确定其为三斜磷钙石结晶结构的曲线图(B)。

[0083] 如图10a所示，可知磷酸钙粉末结构具有高纯度，如图10b所示，能够看到具有与三斜磷钙石结晶结构的峰值相同的峰值，从而可确认主结构为三斜磷钙石结晶结构。

[0084] 如上详述了本发明的实施例。对于本领域技术人员来说，上述的具体技术仅是优选的实施例，应当明确不能以此来限制本发明的保护范围。本发明的实际保护范围应当以权利要求书中记载的内容以及其等同内容为限。

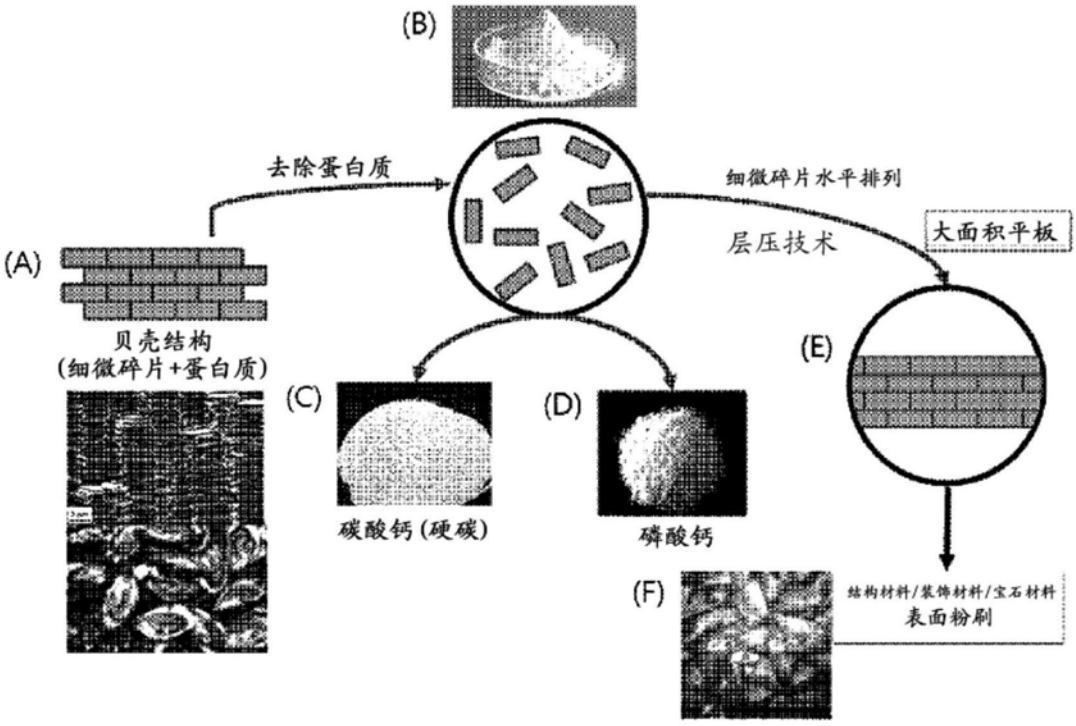

(B)
去除蛋白质
细微碎片水平排列
层压技术
大面积平板
(A)
贝壳结构
(细微碎片+蛋白质)
(C)
碳酸钙(硬碳)
(D)
磷酸钙
(E)
(F)
结构材料/装饰材料/宝石材料
表面粉刷

图1

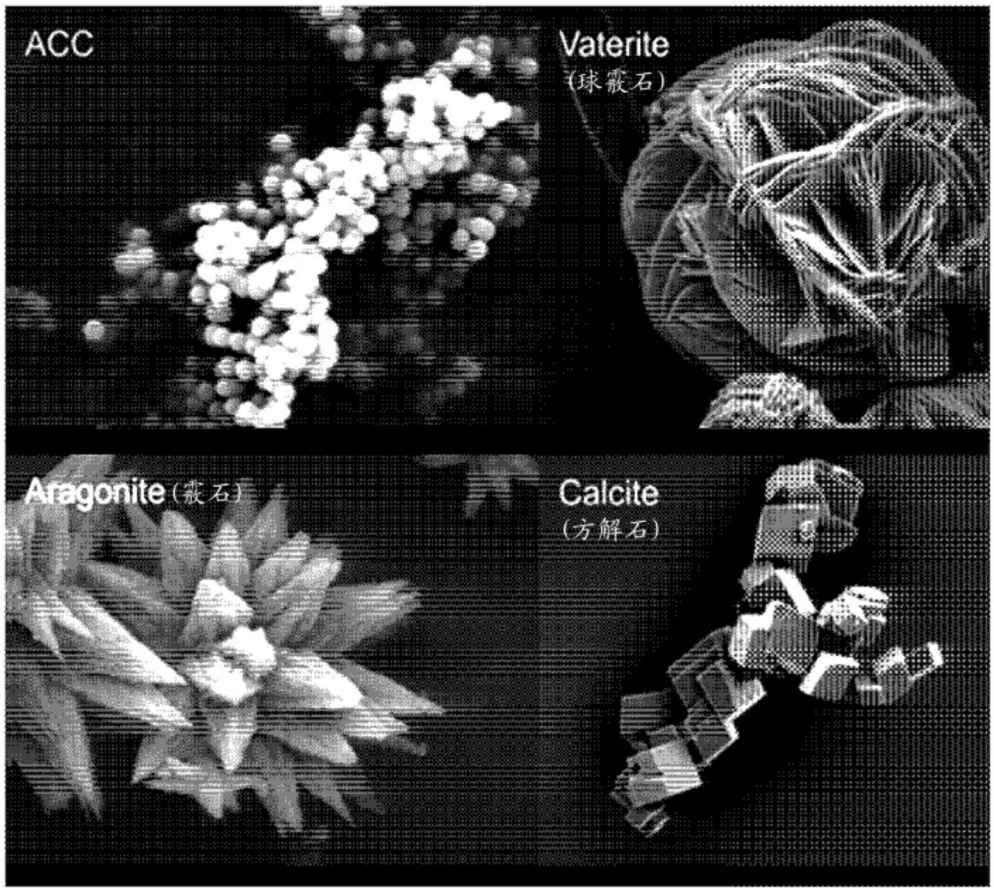


图2

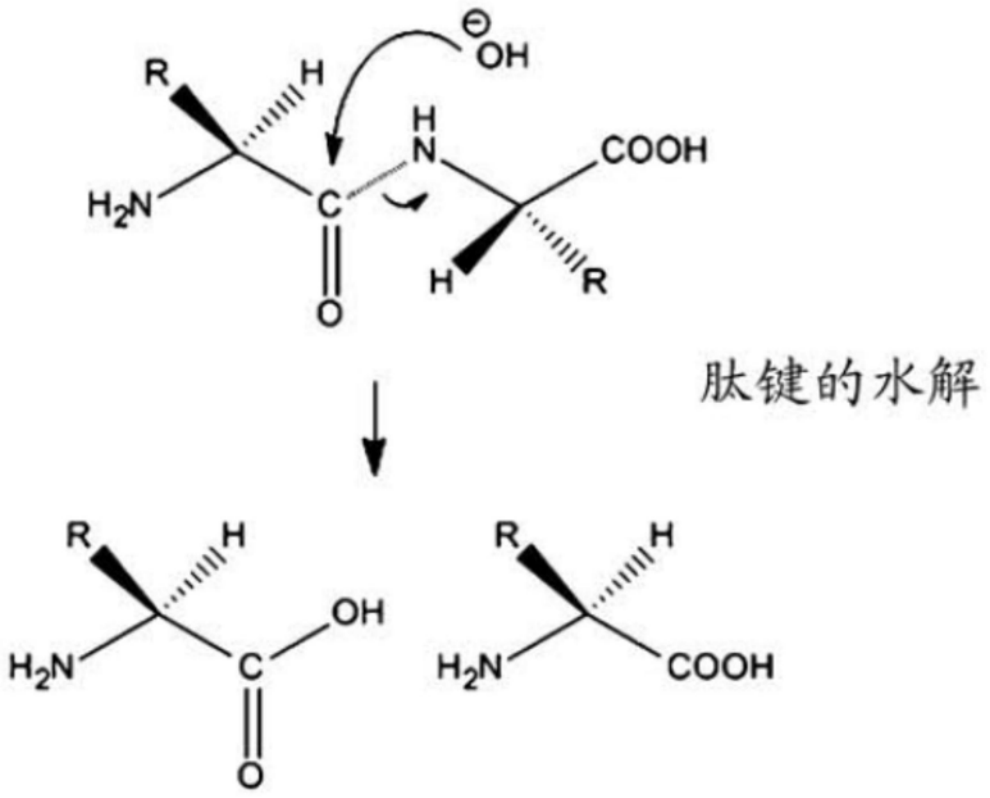


图3

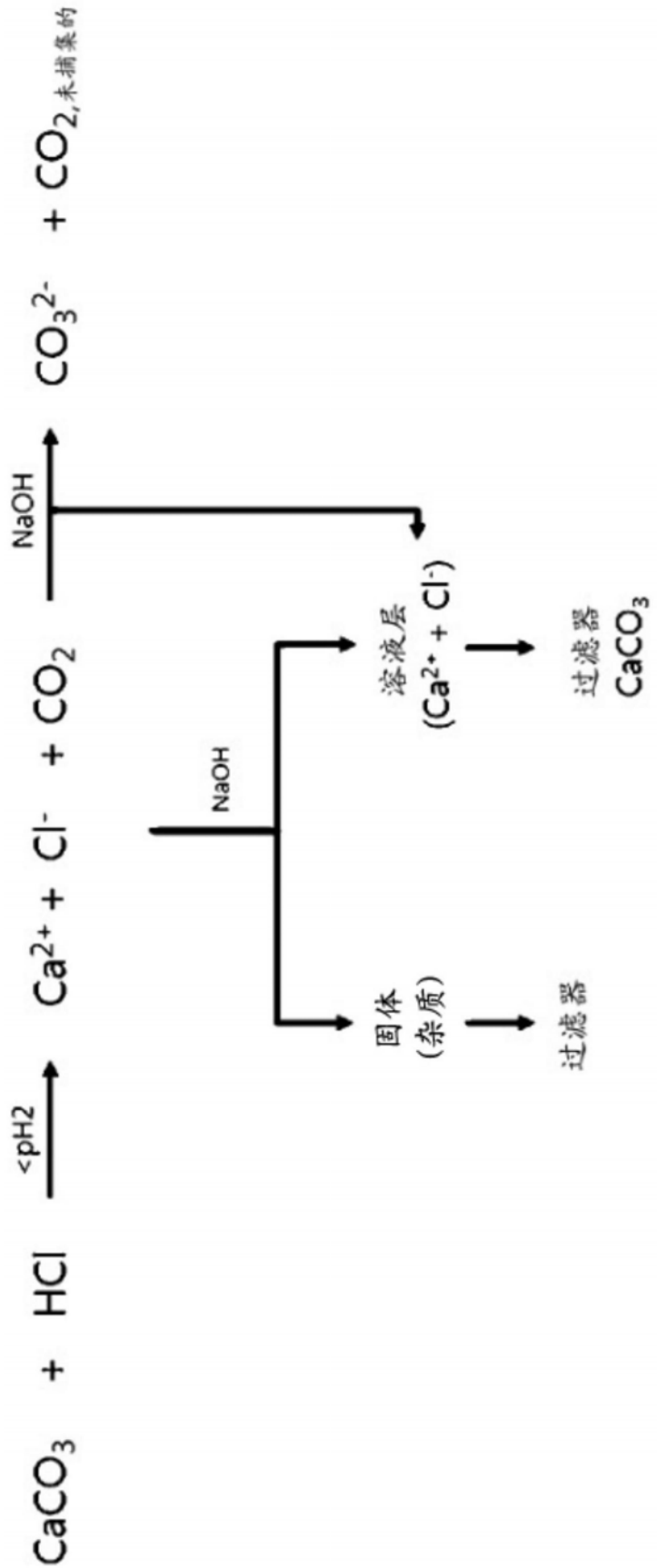

CaCO3 + HCl
<pH2
Ca2+ + Cl- + CO2
NaOH
溶液层
(Ca2+ + Cl-)
过滤器
CaCO3
固体
(杂质)
过滤器
NaOH
CO32-
+ CO2,未捕集的

图4

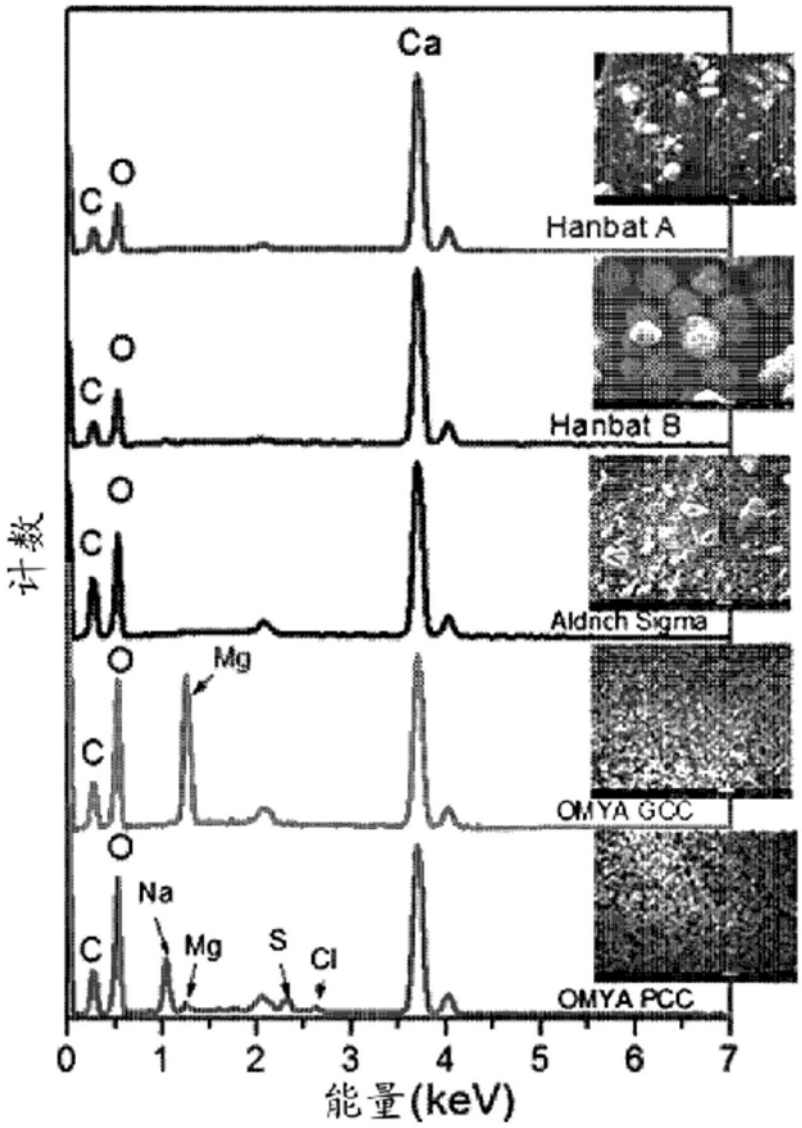

Ca
O
C
Hanbat A
Hanbat B
Aldrich Sigma
Mg
OMYA GCC
Na
Mg
S
Cl
OMYA PCC
计数
0
1
2
3
4
5
6
7
能量(keV)

图5



图6a

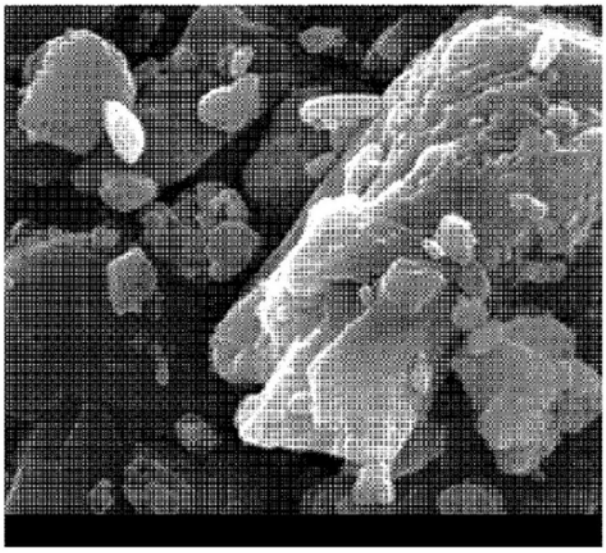


图6b

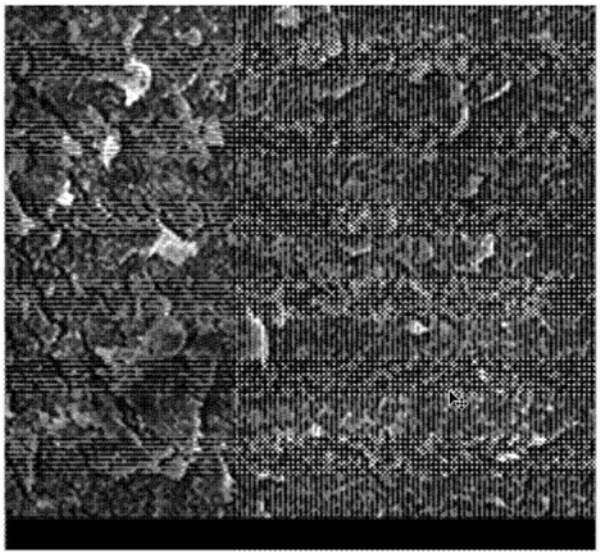


图6c

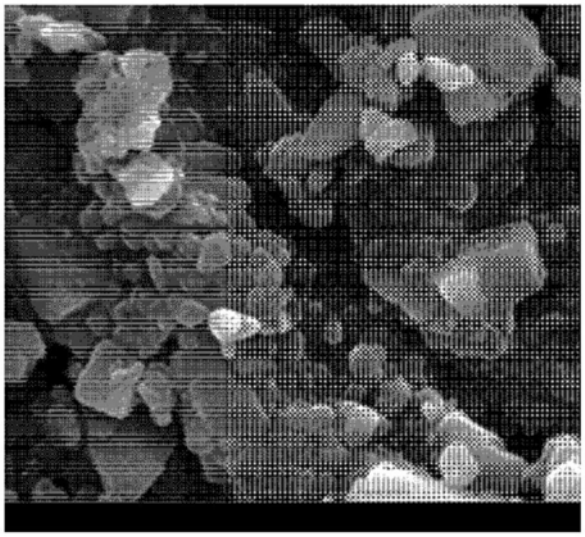


图6d

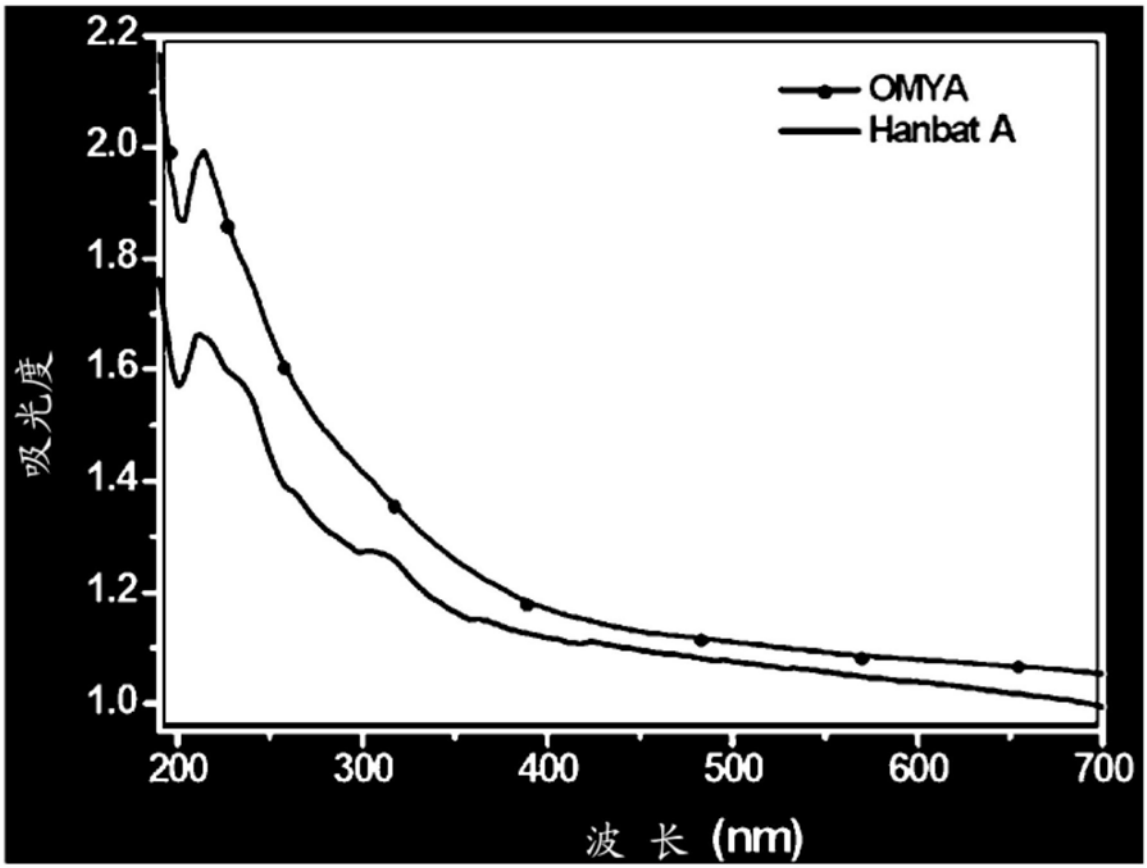

OMYA
Hanbat A
吸光度
2.2
2.0
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
200
300
400
500
600
700
波 长 (nm)

图7

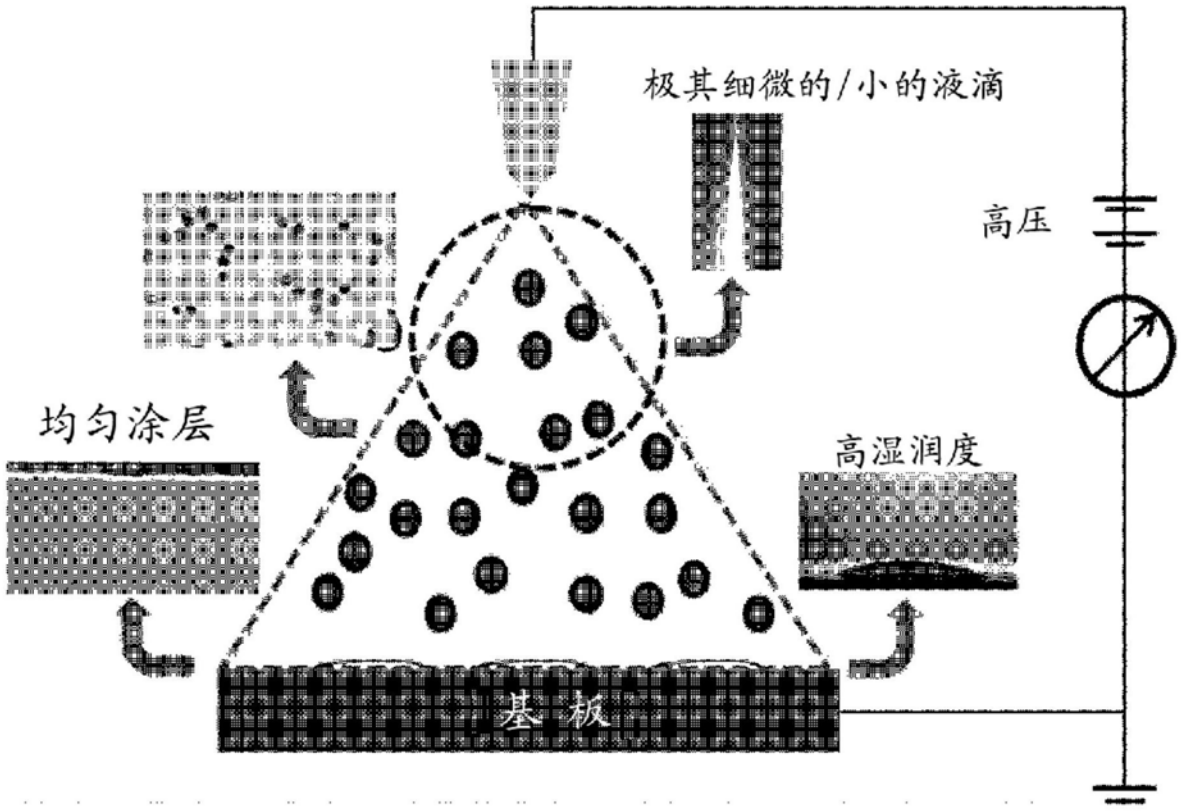


图8

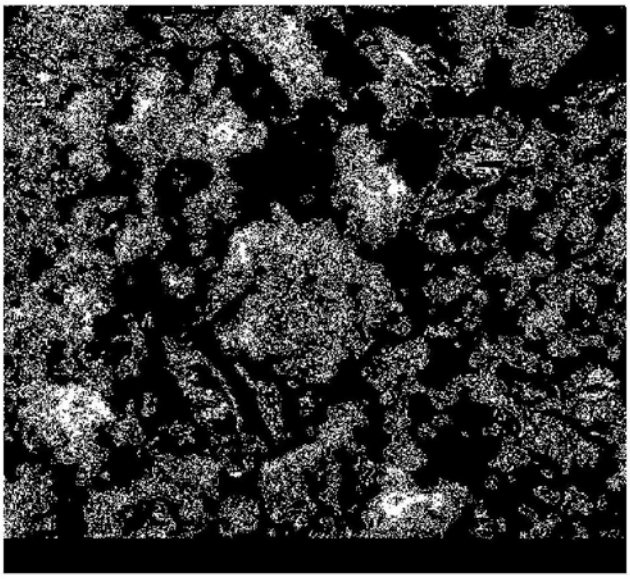


图9a

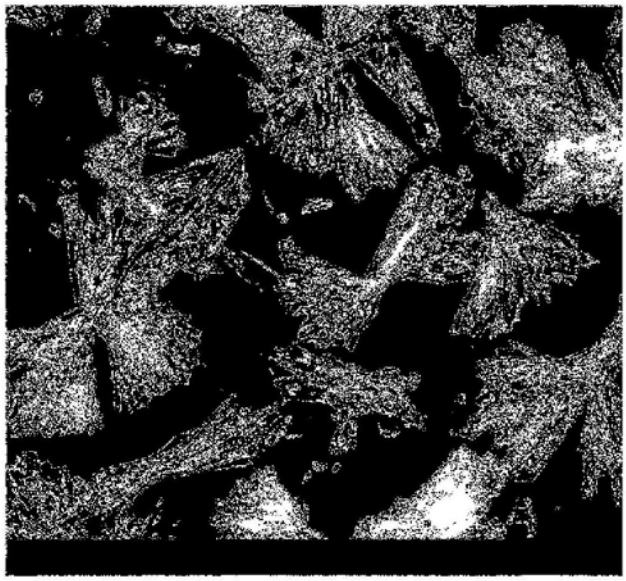


图9b

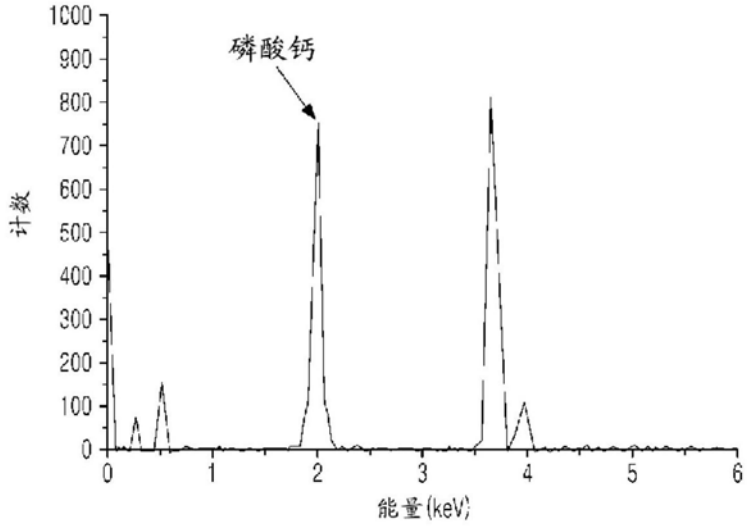


图10a

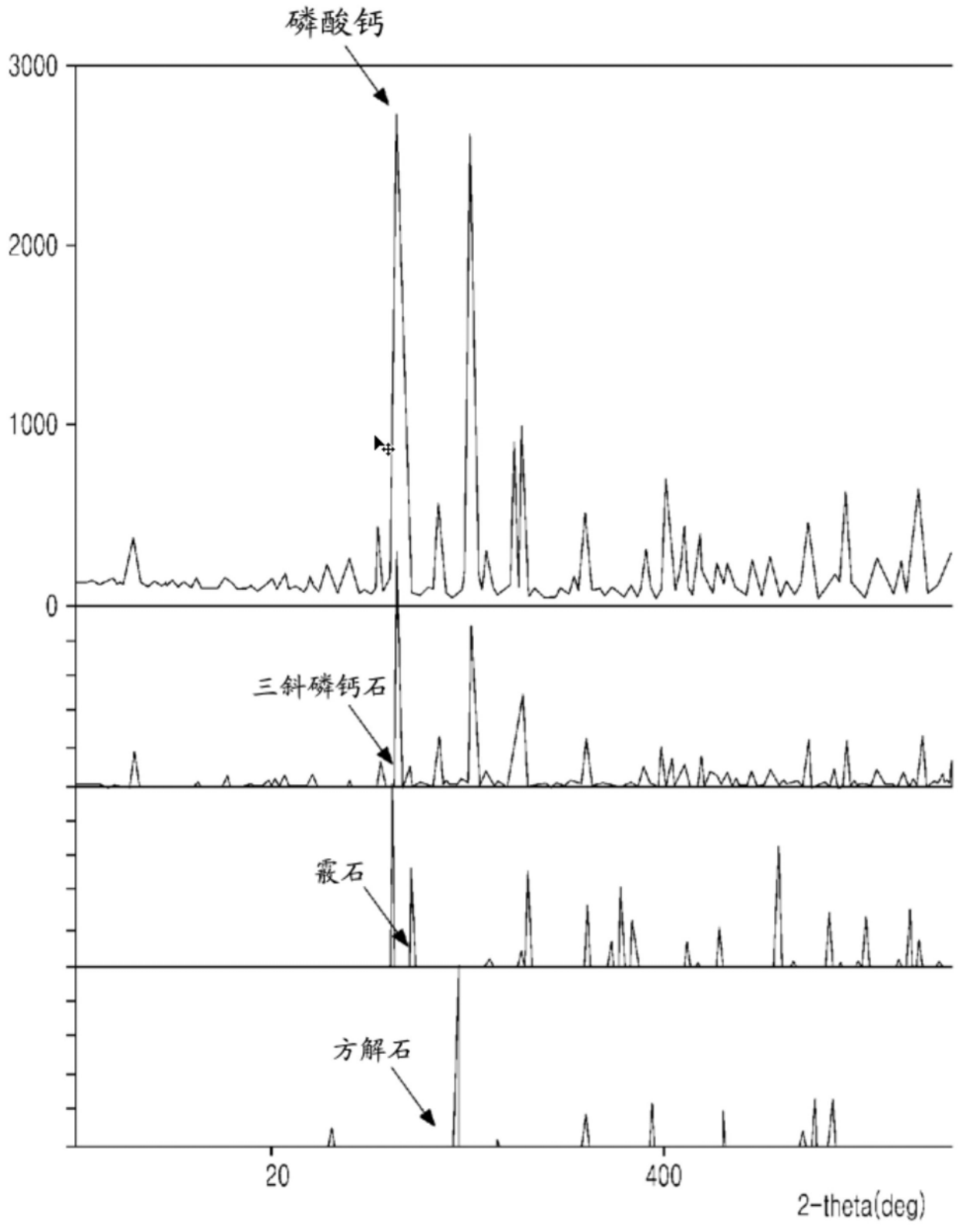


图10b