

稀有矿物异极矿的人工合成研究进展

武岳彤¹, 孟德忠^{1,2}, 汪强强¹, 陈飞¹, 郭杰森¹, 孙瑞锦¹, 赵长春¹

(1. 中国地质大学(北京)数理学院, 北京 100083; 2. 中国地质大学(北京)郑州研究院, 河南 郑州 450006)

摘要: 异极矿因具有较高的热释电系数和低的介电常数, 可以作为一种传感器材料应用于温度测量、红外光谱测量和催化中。然而天然异极矿成分复杂, 存在类质同像替代现象和共生矿物, 限制了其热释电机理分析及实际应用, 因此, 人们开始利用不同的合成方法探索异极矿的人工合成。本文结合目前异极矿的研究现状, 综合分析了异极矿所具有的物理性能、人工合成方法及目前存在的问题, 以期为后续合成成分简单的异极矿单晶、研究其热释电性产生的机理以及性能调控提供重要参考。

关键词: 异极矿; 晶体结构; 物理特性; 人工合成

中图分类号: P574

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2022)06-1187-10

Research progress on the synthesis in rare mineral hemimorphite

WU Yue-tong¹, MENG De-zhong^{1,2}, WANG Qiang-qiang¹, CHEN Fei¹, GUO Jie-sen¹,
SUN Rui-jin¹ and ZHAO Chang-chun¹

(1. School of Science, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. Zhengzhou Institute, China University of Geosciences (Beijing), Zhengzhou 450006, China)

Abstract: Since hemimorphite shows the properties of high pyroelectric coefficient and low dielectric constant, it is a potential sensor material in temperature measurement, infrared spectroscopy measurement, and catalysis fields. However, due to the isomorphism substitution in hemimorphite, the complex composition of hemimorphite limits the research on pyroelectric mechanism and the following application. Hence, researchers focus on the synthetic methods of hemimorphite with high purity. In this paper, the physical properties, synthesis methods, and remaining problems in the study of hemimorphite are reviewed based on the current research progress. The results will provide an important reference on the synthesis, the pyroelectricity mechanism, and the performance regulation of hemimorphite in the future.

Key words: hemimorphite; structure; physical property; synthesis

Fund support: Beijing Municipal Natural Science Foundation (3214052); Fundamental Research Funds for the Central Universities (2652019109); National Natural Science Foundation of China (51472224)

异极矿是一种岛状硅酸盐矿物, 其化学式为 $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 主要成分为 SiO_2 和 ZnO , 除此之外, 还含有少量的杂质, 如 FeO 、 PbO 、 CuO 、 CaO 和 K_2O 等。异极矿早期在炉甘石中被发现, 与菱锌

矿共生, 曾被认为是同一种矿物(徐万臣等, 2008)。

异极矿常以微晶集合体存在, 常呈板粒状, 有时呈现皮壳状、肾状、钟乳状及土状等; 而单晶体一般呈板状晶型, 晶体两端不对称, 一侧较为平直,

收稿日期: 2022-03-16; 接受日期: 2022-08-01; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 北京市自然科学基金项目(3214052); 中央高校基本业务费专项资金项目(2652019109); 国家自然科学基金项目(51472224)

作者简介: 武岳彤(1998-), 女, 硕士研究生, 材料与化工专业, E-mail: 2119200068@cugb.edu.cn; 通讯作者: 孟德忠(1988-), 男, 讲师, 物理学专业, 研究方向为矿物物理, E-mail: 2019010008@cugb.edu.cn。

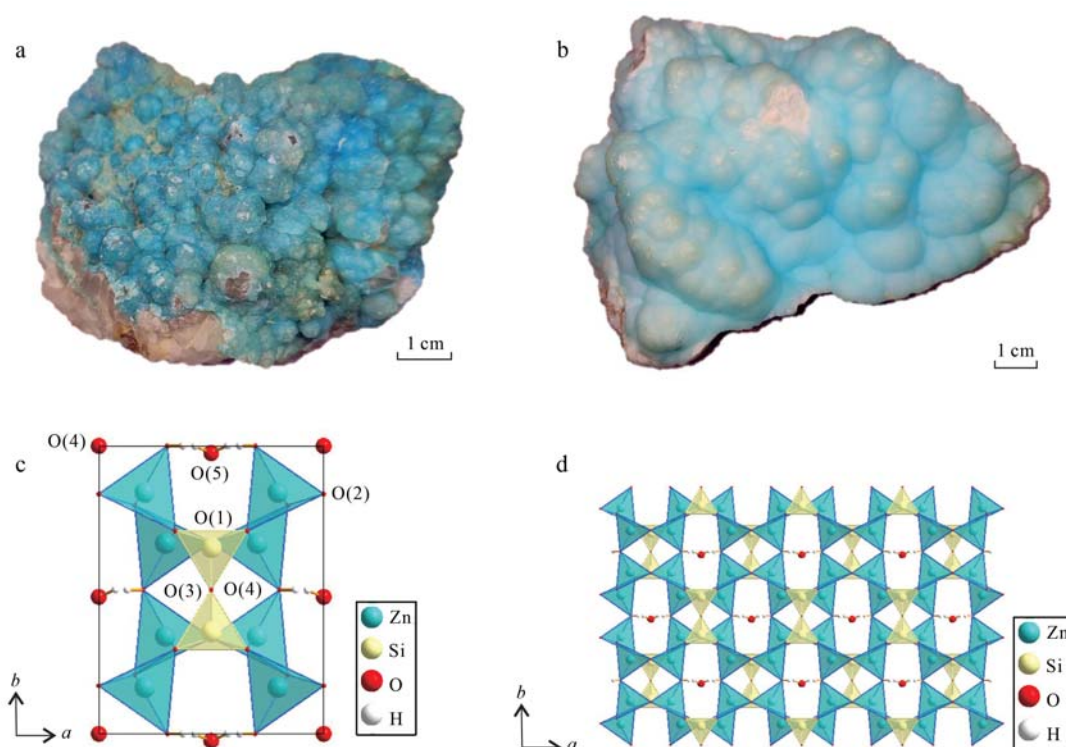


图1 异极矿的外观与晶体结构

Fig. 1 The appearance and crystal structure of hemimorphite

a, b—产于广西桂林的异极矿，由于存在 Cu^{2+} 类质同像替换 Zn^{2+} 所以呈现蓝色；c—异极矿晶胞示意图；d—异极矿晶体(001)方向结构示意图

a, b—the hemimorphite produced in Guilin, which is blue due to the replacement of Cu^{2+} to Zn^{2+} ; c—the schematic diagram of the hemimorphite unit cell; d—the schematic diagram of hemimorphite along the (001) direction

另一侧为锥状(潘兆鲁, 1985)。其常见颜色为白色、灰色、黄色和无色, 只有当异极矿化学成分中的锌离子被铜离子类质同像替换时, 它才会呈现出美丽的蓝色(图 1a、1b)。铜离子的含量越高, 异极矿的蓝色越深。此外, 长时间的高温加热或紫外辐射会使异极矿颜色变暗淡(刘琰等, 2005b)。

异极矿属于斜方晶系, 空间群为 $Imm2$, 晶胞参数 $a_0 = 8.38 \text{ \AA}$; $b_0 = 10.70 \text{ \AA}$; $c_0 = 5.11 \text{ \AA}$ (Taylor, 1962)。其中, 锌氧四面体和硅氧双四面体共角顶形成骨架, 而四面体之间以 3 个角顶相连形成六元环($2 \text{ Zn} + \text{Si}$), 每个硅氧四面体中的 3 个氧原子与 2 个锌原子和 1 个硅原子成键, 而第 4 个氧原子与相邻面中的 1 个阳离子成键(图 1c、1d)。结构中硅氧四面体顶端的氧朝向平行于 b 轴, 排列成平行(010)面网簇(Ito and West, 1932; Bahclay and Cox, 1960)。

异极矿产于铅锌硫化物矿床的氧化带中, 部分可伴有萤石、菱锌矿、方解石、方铅矿的假象, 与之共生的矿物有闪锌矿、菱锌矿、白铅矿、褐铁矿等。

异极矿因具有较高的热释电系数、低的介电常数和损耗以及很弱的压电性, 常常可以作为传感器材料应用于温度测量、红外光谱测量和红外摄像中, 它还可以作为催化剂, 解决环境污染等问题(Wang *et al.*, 2020)。但由于异极矿是一种成分复杂的锌硅酸盐矿物, 尤其在蓝色异极矿中存在 Cu^{2+} 与 Zn^{2+} 之间的类质同像替代, 限制了它在实际中的应用。对此, 本文结合目前异极矿的研究现状, 重点综述了异极矿的物理性能、人工合成方法及当前研究存在的问题, 以期对异极矿的单晶合成、性能调控和机理分析提供重要的实验和理论依据。

1 异极矿的物理特性

异极矿的折射率为 1.61~1.63, 相对密度 3.4~3.5, 摩氏硬度为 4.5~5, 发育平行于 $\{110\}$ 的完全解理。大多数异极矿在紫外荧光下显示惰性(梁婷等, 2003), 少数在短波紫外光(253.7 nm)照射

下呈现出弱蓝色荧光或强绿色荧光,在长波紫外光(365 nm)照射下呈现出淡粉色荧光(祝源,2020)。除此之外,该晶体在受热和受到一定压力时,会产生晶体相变,具有热释电性和压电性。

1.1 异极矿的热学性能

1.1.1 异极矿的热相变过程

为了研究异极矿在升温过程中发生的变化,前人在 500~1 500℃ 温度范围内对异极矿进行高温加

热,运用差热和热重分析的方法得到样品的差热和失重曲线,使用 X 射线粉晶衍射方法确认生成物相,并以红外、拉曼光谱验证内部基团变化,获得了在不同温度下异极矿内部结构发生的变化以及生成的新物相(表 1)(Taylor, 1962; Cooper *et al.*, 1981; 黄典豪, 2000; 刘琰等, 2005b; Cano *et al.*, 2009; Ding *et al.*, 2010; Bisengalieva *et al.*, 2010; 尹杏等, 2012; Samigullina and Krasnenko, 2020)。

表 1 天然异极矿受热相变过程

Table 1 Phase transformation process of hemimorphite under high temperature

结构变化	相变	温度区间/℃	数据来源
失去结晶水	$\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$	270~677	Faust, 1951; Taylor, 1962; 黄典豪, 2000; 刘琰等, 2005b; 张健等, 2009; Cano <i>et al.</i> , 2009; Bisengalieva <i>et al.</i> , 2010; 尹杏等, 2012
羟基分解	$\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \rightarrow \beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$	720~825	Faust, 1951; Taylor, 1962; 黄典豪, 2000; 刘琰等, 2005b; 张健等, 2009; Bisengalieva <i>et al.</i> , 2010
生成新物相	$\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$	827~972	Faust, 1951; Taylor, 1962; 黄典豪, 2000; 刘琰等, 2005b; 张健等, 2009; Bisengalieva <i>et al.</i> , 2010; Samigullina and Krasnenko, 2020

Taylor 等(1962)研究发现,异极矿在 650~800℃ 间逐渐失去结晶水,在 700℃ 时转化成不稳定的 $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$,加热至 900℃ 时生成稳定的 $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ 。而 Cano 等(2009)在 Taylor 等(1962)研究的基础上,将实验温度扩展至 500~1 000℃,发现异极矿在 500℃ 和 600℃ 时晶体结构已经发生变化,在这一温度范围内异极矿转化为不稳定的 $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$;当热处理温度达到 972℃ 时,羟基开始分解,样品发生第 2 次转化并最终生成稳定的 $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ 。为了进一步确定异极矿高温加热过程的中间产物,黄典豪(2000)通过差热与失重实验,发现异极矿在 583℃ 时转化为新产物 $\gamma\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$,继续加热至 886℃ 时, $\gamma\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ 转化为稳定的 $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ 。然而在刘琰等(2005b)的研究中,异极矿在 600℃ 时的产物为脱水异极矿 $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$,在这一过程中并没有发生相变,否定了黄典豪(2000)得出在 583℃ 生成产物为 $\gamma\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ 的结论。此外刘琰等(2005b)还证实了 700℃ 时的物相以锌橄榄石为主,并含有部分脱水异极矿和硅锌矿。而黄典豪(2000)提出的中间产物 $\gamma\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ 实际上为锌橄榄石。后续进一步在 800℃、900℃ 和 1 300℃ 进行热处理,样品依旧保持硅锌矿物相。

为了对比天然与合成异极矿在加热过程中的结构变化,Ding 等(2010)研究了人工合成异极矿的加

热过程,发现合成异极矿加热至 633℃ 时失去结构水,加热至 700℃ 后发生相变生成硅锌矿,与天然异极矿的加热过程变化一致。而 Samigullina 和 Krasnenko(2020)详细研究了合成异极矿加热中的物相转变过程,发现合成异极矿在 680℃ 时脱水,产物是 $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ 和亚稳 $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ 的混合物。在进一步加热时, $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ 在 873℃ 转变为 $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$,在 1 500℃ 时, $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ 又转变为 $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$; $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ 可在 1 500~1 512℃ 的温度范围内保持稳定状态,当温度高于 1 512℃ 时, $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ 熔化。

对于异极矿高温反应过程的研究,通常包括确定异极矿中 H_2O 和羟基的结构定位以及在脱水过程中结构的改变。通过分析这些信息可以得出在提取锌矿时最适合进一步加工的分解产物(Phaenark *et al.*, 2009; Medas *et al.*, 2018; Kai *et al.*, 2018; Huang *et al.*, 2019; Xing *et al.*, 2021; Soltani *et al.*, 2021),还对于研究异极矿矿物形成的热力学过程以及人工合成的最佳条件有重要意义。

综上所述,天然异极矿在 500~1 500℃ 会发生相变(表 1)。不同研究学者得出的结论存在着微小差异,主要是由于研究样品所选择的天然异极矿成分存在差异,而人工合成的异极矿也由于结晶程度不同而导致成分出现偏差;其次,在测试过程中升温速率及保温时间的不同也会带来一定的影响。

1.1.2 异极矿的变温光谱特征

为了深入了解异极矿晶体内部各种基团在受热过程中的振动情况和结构变化,前人(黄典豪, 2000; 刘琰等, 2005b; Kolesov, 2006; 张健等, 2009; Cano *et al.*, 2009; Bisengalieva *et al.*, 2010; Ding *et al.*, 2010; 付芳芳等, 2016; 郭雪飞, 2019; 祝源, 2020)利用红外光谱和拉曼光谱对此进行了分析和研究。

异极矿的特征红外光谱主要由 Si—O—Si、Si—O、H₂O 和 [OH] 基团的振动产生。图 2a 为广西异极矿的红外光谱图,其红外光谱在 450 cm⁻¹ 以下

为晶格振动, 677 cm⁻¹ 附近为 Si—O—Si 对称伸缩振动, 865 cm⁻¹、930 cm⁻¹ 附近为 Si—O 伸缩振动, 1 085 cm⁻¹ 附近为 Si—O—Si 非对称伸缩振动峰, 600~1 200 cm⁻¹ 为 [OH] 弯曲振动, 1 600~1 650 cm⁻¹ 范围内为 H₂O 的弯曲振动峰, 3 000~3 500 cm⁻¹ 范围内为 H₂O 的伸缩振动峰, 3 500~3 700 cm⁻¹ 范围为 [OH] 伸缩振动峰(课题组未发表资料)。此外,不同阳离子的类质同像替换会使谱带的振动发生明显的变化,如 1 500~2 500 cm⁻¹ 产生的吸收可能与 M—OH (M 代表金属阳离子) 基团有关(祝源, 2020)。

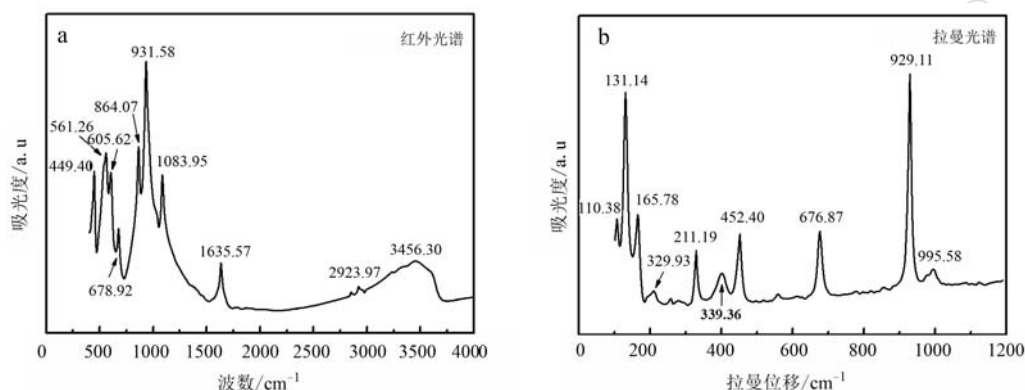


图2 异极矿的谱学特征

Fig. 2 Spectrographic characteristics of hemimorphite

当异极矿加热至 600℃ 时, 1 600~1 650 cm⁻¹ 振动峰消失, 表明失去结晶水, 红外光谱高频区 3 500~3 700 cm⁻¹ 存在吸收峰, 证明此时的样品中仍有 [OH] 存在。当异极矿加热至 720℃ 时, 与 [OH] 有关的 3 500~3 700 cm⁻¹ 处的峰消失, 表明异极矿失去 [OH]; 同时, 677 cm⁻¹ 处 Si—O—Si 对称伸缩振动的峰消失, 在 940、600、460 cm⁻¹ 附近出现与 [SiO₄] 相关的 Si—O 的振动峰, 表明 [Si₂O₇] 转化为 [SiO₄]。加热至 1 000℃ 后, 显示 900、930、970 cm⁻¹ 附近与硅锌矿相关的振动峰, 表明异极矿已转变为硅锌矿(黄典豪, 2000; 刘琰等, 2005b; Can *et al.*, 2009; Bisengalieva *et al.*, 2010; Ding *et al.*, 2010; 郭雪飞, 2019)。

图 2b 为广西异极矿的拉曼光谱图, 400 cm⁻¹ 以下的低频区为 Zn—O 的伸缩振动和 O—Zn—O 的弯曲振动, 600~800 cm⁻¹ 为 Si—O—Si 的伸缩振动或弯曲振动, 930 cm⁻¹ 附近为 Si—O 对称伸缩振动, 1 630 cm⁻¹ 为 H₂O 的弯曲振动, 3 436~3 455 cm⁻¹

和 3 510~3 580 cm⁻¹ 为 [OH] 的伸缩振动(张健等, 2009; 付芳芳等, 2016)。

当异极矿加热至 530℃ 左右时, H₂O 弯曲振动的特征拉曼谱峰消失, 在 530~780℃ 温度区间, 随着温度的升高, Si—O 对称伸缩振动的频率逐渐降低。当加热至 780℃ 时, 3 510~3 580 cm⁻¹ 之间的 [OH] 伸缩振动的特征峰消失, 930 cm⁻¹ 附近的 Si—O 对称伸缩振动的强度逐渐减小, 并出现与 [SiO₄] 中 Si—O 相对应的 850 cm⁻¹ 附近的特征峰, 表明异极矿开始出现相变。当升温达 830℃ 以上, 3 580 cm⁻¹ 附近 [OH] 的特征峰消失, 930 cm⁻¹ 附近的 Si—O 振动消失, 在 855 cm⁻¹ 处出现吸收峰, 说明 [Si₂O₇] 完全转变为 [SiO₄], 此时异极矿转变为硅锌矿(Kolesov, 2006; 张健等, 2009)。

1.2 异极矿的高压相变机制

除了温度变化以外, 压力的变化也可以导致异极矿的结构相变。

Seryotkin 和 Bakakin(2011)研究了异极矿在 4.2

GPa 的结构变化, 在 0.1 MPa~2.4 GPa 之间, 晶胞参数随压力增加呈线性减小的趋势, 各方向可压缩性的大小为 $a > c > b$ 。其中, a 方向压缩是因为在 Zn-O 四面体组成的四元环中 $\text{O}(2)\text{-O}(2)$ 之间距离的减小以及 $\text{O}(3)\text{-O}(3)$ 之间距离的增加, 使得 $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$ 二级结构沿着 a 轴平移, 这也导致了 b 方向的变化。 c 方向的压缩与整体结构中四元环弯曲有关。在 2.5 GPa 附近, 异极矿发生二级相变, 空间群从 $Imm2$ 转变为 $Pnn2$ 。在 4.2 GPa 时, 晶胞体积与原始数据相比减小了 7.2%。

Li 和 Bass 等 (2020) 运用布里渊散射光谱测定了异极矿的 9 种弹性模量, 纵向弹性模量 $C_{22} > C_{33} > C_{11}$, C_{ij} 张量表明异极矿晶体的拓扑结构导致其具有强各向异性。坚固的 Si_2O_7 基团加强了沿 (010) 方向的结构。对于纯剪切模量, C_{55} 最大, 这是由于平行于 (010) 方向的三元环内 Zn 和 Si 缺乏转动自由导致的。异极矿的弹性特性很大程度上取决于晶体中的拓扑结构。

Okamoto 等 (2021) 研究了在 4.7 GPa 下异极矿的压力响应特性, 发现了一种压力诱导相变的新模型。异极矿于 2.5~3.0 GPa 之间发生相变, 晶胞参数的变化趋势与 Seryotkin 和 Bakakin (2011) 的研究结果一致。但是与之不同的是, Okamoto 等 (2021) 提出了一种调制结构模型。沿 c 轴向下观测, $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$ 二级结构从法线方向向反法线方向交替旋转, 等同于相位反转, 可以推测存在反相畴界。反相畴之间的相干性会导致 $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$ 二级结构的结构平均, 旋转角度低于非调制结构中的估算值。 $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$ 二级结构旋转方向最初是不均匀的, 压力导致反相畴界沿 b 轴延伸, 当压力在 3.0 GPa 时, 该过程结束。

综上所述, 异极矿的可压缩性取决于阳离子多面体的可压缩性和它们的弯曲角度。异极矿在 2.5~3.0 GPa 之间发生相变, 空间群由 $Imm2$ 变为 $Pnn2$ 。压力使得 $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$ 二级结构发生旋转, $\text{O}(1)$ 和 $\text{Zn}(1)$ 位置发生分裂, 六元环和八元环通道发生变形。但由于 X 射线粉晶衍射测试很难观察到氢的位置, 因此没有考虑氢原子对结构调制的影响, 后续需要进一步的实验 (如中子衍射) 来阐明。

1.3 异极矿的电学性能

当异极矿晶体受到外力和温度作用时, 会在晶体的表面产生极化电荷, 而这种极化电荷往往会随着应力和温度的变化而改变, 也正是因为这种变化

导致该晶体可以应用于声电和热电的转换领域。

1.3.1 异极矿的压电性

压电性是由于晶体在机械力的作用下发生形变而引起带电粒子的相对位移, 从而使得晶体的总电矩发生改变。异极矿具有压电性的原因是晶体结构中不含对称中心, 当受到外力作用发生形变时, 晶胞中正负离子的相对位移使正负电荷中心不再重合, 在异极矿晶体两端会出现异号电荷, 产生电位差。反之, 异极矿在电场中发生极化时, 会因电荷中心的位移导致变形 (廖立兵, 1999)。为了研究异极矿的压电性能, Markgraf 和 Bhalla (1989) 测量了异极矿的电学常数 (表 2)。将异极矿晶体沿 (001) 方向切割成片并抛光, 两端喷涂金作为电极。运用自动电容技术, 升温速率为 $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 在 200~500 K 范围内测量其介电常数为 11.8, 运用高精度压电系数 d_{33} 测试仪, 测量其压电系数为 7 PC/N, 运用标准共振技术测量了机电耦合系数为 10% (Markgraf and Bhalla, 1989)。异极矿的低电阻率和介电常数使得其在应用时不会极化或者老化, 适合用于大面积的探测器中; 异极矿的弱压电性, 使得其热释电效应仅来源于温度变化造成的极化改变, 在研究热释电性的性能调控时更为简单可行。以上这些电学性质使异极矿可以作为一种性能优越的矿物功能材料应用于实际中。

表 2 异极矿的电学性质

Table 2 Electrical properties of hemimorphite

电学性质	参数值
室温热释电系数 [$\mu\text{C}/(\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C})$]	-45 ± 0.05
压电系数 d_{33} (PC/N)	7 ± 0.05
平面机电耦合系数	0.1 ± 0.005
介电常数 k_{33} (1 MHz)	11.8 ± 0.05
正切增量	0.003 ± 0.001

1.3.2 异极矿的热释电性

热释电现象是通过改变晶体周围的温度, 在同一晶体的不同表面上产生相反的电荷的现象。热释电效应分为第一热释电和第二热释电效应, 第一热释电效应是当样品处于应变恒定的夹持状态时, 其热释电效应仅来源于温度改变造成的极化改变; 第二热释电效应是当样品处于应力恒定的状态时, 样品因产生热膨胀再通过压电效应而出现极化的现象 (Meirzadeh *et al.*, 2018)。最常见的热释电测量方法是周期性温度变化技术 (Gao *et al.*, 2020), 此

外,还可以在超高真空下对热释电系数进行非接触测试来排除电极的影响(Ehre and Cohen, 2013)。

异极矿晶体属斜方晶系,没有对称中心,当温度变化时,晶体结构内正负电荷重心之间发生相对位移,引起晶体的总电偶极矩发生变化而导致晶体在沿 c 轴方向的两端产生数量相等、符号相反的电荷。表征热释电效应强弱的参数就是热释电系数 P ,即自发极化强度 P_s 随温度 T 的变化率 dP_s/dT 。为了表征异极矿晶体的热释电性能,Markgraf和Bhalla(1989)将异极矿晶体沿(001)方向切割成片并抛光,两端喷涂金作为电极,升温速率为 $4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,在 $20\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内测量了其热释电系数,其热释电系数随温度的升高而升高,在室温下异极矿的热释电系数为 $-45\text{ }\mu\text{C}/\text{m}^2\cdot^{\circ}\text{C}$ 。由于异极矿的高热释电系数,通过产生具有高能量转换效率的可用电功率和极化电荷载流子,可以作为传感器应用于温度测量和红外光谱测量和红外摄像等领域(Wang *et al.*, 2020)。近几年,利用热释电性的纳米发电材料引起了广泛的关注(冷强, 2015; Wang *et al.*, 2017; Ryu *et al.*, 2019; Yang, 2020; Minhas *et al.*, 2021),包括可再生能源发电[如水分解和二氧化碳减排(Kakekhani and Ismail, 2016; Xie *et al.*, 2017)]、环境修复[如有机污染物降解(You *et al.*, 2018; Xiao *et al.*, 2021)]和材料合成(Li *et al.*, 2020)。对于纳米状异极矿材料热释电性能应用的研究还鲜有报道,相关机理及应用研究同样值得期待。

2 异极矿的人工合成

由于天然异极矿杂质较多,并存在复杂的类质同像替代,严重影响了异极矿作为功能材料的进一步应用,所以人工合成成分单一的异极矿对研究其物理性质和应用具有重要意义。

为了合成高质量的异极矿,前人(李金洪等, 1998; 刘琰等, 2005c; Boni and Mondillo, 2015; 王其宏等, 2010; Medas *et al.*, 2017, 2018; 章晓林等, 2018)对天然异极矿的生长环境和成矿原因进行了探索,以确定适合异极矿的合成方法与生长条件。最早的人工合成异极矿实验追溯于斯米尔诺夫的《硫化矿床氧化带》(1955)一书中,乌安格与罗特曼进行了大量的人工合成异极矿实验和对氧化带的观察,并总结出异极矿是通过含有锌的重碳酸盐溶

液与含 SiO_2 的水溶液相互作用而形成的。李金洪等(1998)在研究新疆可可塔勒铅锌矿时,推测此地的异极矿集合体是在表生作用过程中由富含 SiO_2 的水溶液与闪锌矿的次生氧化产物作用而形成。随后黄典豪(2000)在研究云南乐红铅锌矿床时,结合云南滇东北台褶束地质环境,认为异极矿是在氧化带进一步发育过程中由先形成的菱锌矿变为 $\text{Zn}(\text{HCO}_3)_2$ 和 ZnSO_4 ,再与 SiO_2 凝胶体相结合而形成。刘琰等(2005a)在研究云南金顶硫化铅锌矿床时,推测异极矿是在风化淋滤作用较强环境下,由硫酸和硅酸盐生成硅酸再与锌的重碳酸盐溶液反应生成。此外,异极矿的形成在生物过程中有重要启示意义。Boni and Mondillo(2015)、Medas等(2017, 2018)发现,在微碱性条件下,细菌细胞壁通过结合 Zn^{2+} 和形成 $\text{Zn}-\text{O}-\text{Si}$ 键,对生物矿化过程起到一定的控制作用,进而影响异极矿的沉淀。Qian等(2016)首次报道了 Zn^{2+} 在生物炭上固定化过程中异极矿的形成。Fancello等(2019)发现在低于 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度下, Zn 主要以异极矿形式存在于被重金属污染的植物根部。

根据以上研究和分析,人工合成异极矿易在碱性水溶液的环境中进行,常见的方法有均相沉淀法和水热法。

2.1 均相沉淀法

均相沉淀法的原理是在均相溶液中,借助于适当的化学反应,有控制地产生所需的离子,使在整个溶液中缓慢地析出密实而较重的无定形沉淀或大颗粒的晶态沉淀。其方法是将原料制备为前驱体沉淀物,之后干燥并煅烧得到粉体。它的优点是操作简单,生产周期短,产物形貌较均匀,具有大规模生产潜力。

日本Nagata等(1993)采用共沉淀法合成了异极矿,并且对异极矿的形成过程进行了研究。实验将 $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液与 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 胶体溶液混合,从混合物中得到沉淀,放置于水溶液中使其缓慢结晶为异极矿。采用X射线衍射、红外光谱和热差分析等方法对放置 $18\text{ h}\sim 120\text{ d}$ 的样品进行了分析。分析表明,在异极矿形成初期,溶解的硅酸盐吸附在 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的胶体颗粒上,并与 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 颗粒沉淀;在第2阶段,被吸附的硅酸盐破坏了 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的结构,形成非晶态化合物作为异极矿的前驱体;在最后阶段,原子的重新排列形成了异极矿的骨架。此外,还发现异极矿 $\text{Zn}-\text{OH}-\text{Zn}$ 中的 OH 键

较难形成。

Yurieva 等(2001)报道了一种沉淀法合成锌硅酸盐的方法,用 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ 、 SiO_2 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料,在 363 K 下加热 20 h,可以得到异极矿。并且用红外光谱、差热分析的常规手段对样品进行了表征。在 Yurieva 等(2001)的研究基础上,Validzic 等(2012)报道了一种在低温下合成异极矿的方法,以 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 ZnCl_2 、 NaOH 为主要原料,小玻璃球作为 Si 的来源,加入聚醚作为表面活性剂,在 95℃ 回流沉淀 120 h,得到的产物离心后在 95℃ 退火 18 h。该方法合成的样品主晶相为异极矿,呈现出由纳米棒、纳米束组成的花形结构;次晶相为小纳米颗粒集合体形态的氧化锌。这种低温沉淀技术的设备简单,且样品烧结温度低,因此该方法可操作性强。

Validzic 等(2012)运用低温沉淀法成功合成了杂质较少的异极矿,但是晶体尺寸为纳米级别,且没有对合成样品的物理性能进行表征和分析,因此在日后的研究中,应对提高结晶度与结晶尺寸、热学和电学性能方面进一步研究。

2.2 水热法

水热法的原理是在一定的温度和压力条件下使溶液中的物质进行化学反应,用于合成单晶和多晶,进行离子交换等。通常方法是将配比好的前驱物(和衬底)放置在高压釜中,在高温、高压条件下进行水热反应,再经离心、洗涤、干燥得到相应产物。

Taylor 和 Owen(1984)采用 ZnO 、各组分含量不同的钠锌硼硅酸盐玻璃为原料,在高压釜中加热 150℃ 并保温 24 h,得到了产物异极矿和硅钠铝石,产物松散地附着在玻璃表面。并研究了用该种玻璃处理放射性废物的可行性。王进超等(2009)以介孔氧化硅为硅源, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为锌源,碱性条件下于 220℃ 进行水热反应 20 h,合成了束状纳米带形貌的异极矿,晶粒长度约为十几微米。经 500℃ 焙烧后,产物转化为 $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$,但是形貌没有改变。Sun 等(2011)和 Yang 等(2011)以 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为原料制得前驱液,用硅(100)衬底放置在高压釜的底部,在 180℃ 下加热 12 h,冷却后经离心、过滤,在 80℃ 干燥 5 h,得到合成的异极矿。该方法制备的异极矿晶体形态为花形分级结构,晶棒尺寸在 8~10 μm 左右,伴有杂质氧化锌。此外,孙彦刚(2010)

还探究了反应物浓度、反应时间、反应温度、表面活性剂、Zn 源的种类以及后处理温度对异极矿结构形貌与晶体尺寸的影响,实现了对异极矿晶体尺寸、分级结构的调控。

种晓宇等(2016)运用水热法在玻璃衬底上生长出异极矿晶体。以氯化锌、十六烷基三甲基溴化铵、氨水为原料,载玻片作为衬底提供 Si 的来源,原料混合后在高压釜内加热至 150~180℃ 并保温 48~72 h,保温结束后去除载玻片,在 48~52℃ 下干燥 10~12 h;干燥结束后在 450~520℃ 下烧结 2~3 h 后即可得到异极矿。该方法合成的异极矿晶体呈棒状,晶粒较均匀,晶体尺寸在 20~30 μm 左右。其中,氯化锌的转化率可以高达 96%,异极矿的纯度达到 99.6%,实现了原料的有效利用。该方法由衬底提供硅元素,原料价格低廉,但晶体尺寸较小,且未对晶体的物理性能进行研究。

截至目前为止,水热法合成异极矿取得了一定进展,但其缺点也是很明显的,水热釜设备具有危险性,不能实时观测晶体生长过程;合成过程中难以人为调控干预;且合成的晶体尺寸为微米级,合成单晶体具有一定难度;合成异极矿常以花形、球团、针簇等存在形式为主,这对其在实际应用中的性能(例如催化活性)产生负面影响。基于以上问题,日后需要进一步研究如何合成高质量、高有序、性能增强的异极矿晶体。

3 研究存在的问题及展望

结合国内外对异极矿的研究,目前主要存在问题有以下几点:

(1) 异极矿热释电性产生机理尚不清楚。天然异极矿具有较高的热释电系数,可以被应用于传感器材料、红外光谱测量和热释电催化等先进技术中。而目前的研究表明,异极矿的热释电性与非对称中心和结晶水的存在有关,但其更深入的机理尚不清楚。在日后的研究中,需进一步对异极矿热释电性机理进行探索,以更好地帮助我们了解其热释电性与晶体结构之间的关系,为后续探索提高热释电性的条件提供参考。

(2) 异极矿性能的应用有待进一步开发。异极矿晶体的压电性和热释电性使其可以应用于声电和热电的转换中,但是至今对于异极矿物理性能的应用研究较少,因此需要通过适当的人工合成方法得

到成分单一的异极矿,进而对异极矿采用温控、电控、光控等手段进行调控,以期找到产生较好性能的实验条件,满足对其应用于实际的需求。

(3) 异极矿人工合成方法局限,合成条件未能深入探索。异极矿人工晶体合成的研究对于其作为功能材料的开发利用具有重要价值,目前常见的方法为均相沉淀法和水热法,其中水热法合成异极矿的晶体尺寸可以达到 10~30 μm ,形态为针状、花状、团簇状。但是合成的异极矿晶体尺寸普遍较小,且尚未有进一步合成异极矿晶体的电学、热学等相关性能的研究。因此寻找新方法丰富异极矿的人工合成工艺,并合成高质量、高有序、性能强的异极矿仍是一个挑战。

异极矿经过 90 年的研究,在结构、物性与人工合成等方面已取得了重要进展,但对异极矿的基础性研究还有很多欠缺,例如,物理性能与机理问题的研究尚未深入。鉴于以上问题带来的制约,未来异极矿的研究应借助更先进的测试手段,结合理论和计算来深入探讨其物理性能的开发与机理分析,优化合成方法和提高晶体生长尺寸,来满足提高物理性能的需求,以期对异极矿晶体通过温控、电控、光控来调控其热释电性,更好地满足发展需求。

References

- Bahclay G A and Cox E G. 1960. The structure of hemimorphite [J]. *Crystalline Materials*, 113(1~6): 23~29.
- Bisengalieva M R, Melchakova L V, Ogorodova L P, *et al.* 2010. A thermal and thermochemical study of natural hemimorphite [J]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 84(9): 1 481~1 484.
- Boni M and Mondillo N. 2015. The “Calamines” and the “Others”: The great family of supergene nonsulfide zinc ores [J]. *Ore Geology Reviews*, 67: 208~233.
- Cano N F, Gallegos E A and Wantanabe S. 2009. Phase change and pyroelectricity in natural hemimorphite [J]. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 164(12): 748~754.
- Cooper B J, Gibbs G V and Ross F K. 1981. The effects of heating and dehydration on the crystal structure of hemimorphite up to 600°C [J]. *Crystalline Materials*, 156: 3~4.
- Ding Z Y, Yin Z L, Hu H P, *et al.* 2010. Comparison of thermal property and dissolution behavior of synthetic compound and natural hemimorphite [J]. *Thermochimica Acta*, 511(1): 168~173.
- Ehre D and Cohen H. 2013. Contact-free pyroelectric measurements using X-ray photoelectron spectroscopy [J]. *Applied Physics Letters*, 103(5): 343.
- Fancello D, Scalco J, Medas D, *et al.* 2019. XRD-Thermal combined analyses: An approach to evaluate the potential of phytoremediation, phytomining, and biochar production [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(11): 1 976.
- Faust G T. 1951. Thermal analysis and X-ray studies of sauconite and of some zinc minerals of the same paragenetic association [J]. *American Mineralogist*, 36 (11~12): 795~822.
- Fu Fangfang, Liu Junbo, Li Dong, *et al.* 2016. Hemimorphite mineralogy research [J]. *World Nonferrous Metals*, 16: 102~103 (in Chinese with English abstract).
- Gao K G, Liu C L, Zhang W, *et al.* 2020. Pyroelectricity and field-induced spin-flop in (4-(Aminomethyl) pyridinium)₂ MnCl₄ · 2H₂O [J]. *Royal Society Open Science*, 7(5): 200271.
- Guo Xuefei. 2019. Near Infrared Spectroscopy of Silicate Gemstone Minerals [D]. Yunnan: Kunming University of Science and Technology (in Chinese with English abstract).
- Huang Dianhao. 2000. Mineralogical characteristics and significance of heteropolar minerals in oxidation zone of Leihong lead zinc deposit [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 19(4): 349~354 (in Chinese with English abstract).
- Huang Y Q, Yin W Z, Deng R D, *et al.* 2019. Strengthening sulfidation flotation of hemimorphite via pretreatment with Pb²⁺ [J]. *Minerals*, 9(8): 463.
- Ito T and West J. 1932. The structure of hemimorphite (H₂Zn₂SiO₅) [J]. *Crystalline Materials*, 83(1~6): 1~8.
- Kakekhani A and Ismail B S. 2016. Ferroelectric oxide surface chemistry: Water splitting via pyroelectricity [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(14): 5 235~5 246.
- Kai J, Qi M F, Guo F Z, *et al.* 2018. Improved hemimorphite flotation using xanthate as a collector with S(Ⅱ) and Pb(Ⅱ) activation [J]. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, 25(8): 849~860.
- Kolesov B. 2006. Raman investigation of H₂O molecule and hydroxyl groups in the channels of hemimorphite [J]. *American Mineralogist*, 91(8-9): 1 355~1 362.
- Leng Qiang. 2015. A Nanogenerators Based on Pyroelectric Effect/Triboelectric Effect and Applications [D]. Chongqing: Chongqing University (in Chinese with English abstract).
- Li Jinhong and Yu Xiaoyan. 1998. Discovery and characteristics of gem grade heteropolar ore in Xinjiang [J]. *Geoscience*, 12(1): 3~5 (in Chinese).
- Li S, Zhao Z, Zhao J, *et al.* 2020. Recent advances of ferro-, piezo-, and pyroelectric nanomaterials for catalytic applications [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 3(2): 1 063~1 079.
- Li Y Z and Bass J D. 2020. Single crystal elastic properties of hemimor-

- phite, a novel hydrous silicate[J]. *Minerals*, 10(5): 425.
- Liang Ting and Xie Xing. 2003. Gemmological characteristics of hemimorphite from Yunnan Province[J]. *Journal of Gem and Gemology*, 5(4): 34~36 (in Chinese with English abstract).
- Liao Libing and Xia Zhiguo. 1999. *Crystal Chemistry and Crystal Physics* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 79~106 (in Chinese).
- Liu Yan, Deng Jun, Wang Qingfei, *et al.* 2005a. Discussion on crystal chemical characteristics and color genesis of Jinding hemimorphite in Yunnan Province[J]. *Geological Journal of China Universities*, 11(3): 8 (in Chinese with English abstract).
- Liu Yan, Deng Jun, Yang Liqiang, *et al.* 2005b. Study on the heating process of hemimorphite[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 21(3): 6 (in Chinese with English abstract).
- Liu Yan, Deng Jun, Yang Liqiang, *et al.* 2005c. Study on the genesis of hemimorphite deposit and its significance for the exploration[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 25(2): 1~6 (in Chinese with English abstract).
- Markgraf S A and Bhalla A S. 1989. Pyroelectric and dielectric properties of hemimorphite, $\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [J]. *Materials Letters*, 8(5): 179~181.
- Medas D, Meneghini C, Podda F, *et al.* 2018. Structure of low-order hemimorphite produced in a Zn-rich environment by cyanobacterium *Leptotoltingbya frigida* [J]. *American Mineralogist*, 103(5): 711~719.
- Medas D, Podda F, Meneghini C, *et al.* 2017. Stability of biological and inorganic hemimorphite: Implications for hemimorphite precipitation in non-sulfide Zn deposits[J]. *Ore Geology Reviews*, 89: 808~821.
- Meirzadeh E, Weissbuch I, Ehre D, *et al.* 2018. Polar imperfections in amino acid crystals: Design, structure, and emerging functionalities [J]. *Accounts of Chemical Research*, 51(5): 1238~1248.
- Minhas J Z, Hasan M A M and Yang Y. 2021. Ferroelectric materials based coupled nanogenerators [J]. *Nanoenergy Advances*, 1(2): 131~180.
- Nagata H, Matsunaga M and Hosokawa K. 1993. Analytical study of the formation process of hemimorphite part I: Analysis of the crystallization process by the co-precipitation method[J]. *Corrosion Engineering*, 42: 225~233.
- Okamoto K, Kuribayashi T and Nagase T. 2021. Modulated structure of hemimorphite associated with pressure-induced phase transition[J]. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 116(5): 251~262.
- Pan Zhaolu. 1985. *Crystallography and Mineralogy* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 133~157 (in Chinese).
- Phaenark C, Pokethitiyook P, Kruatrachue M, *et al.* 2009. Cd and Zn accumulation in plants from the Padaeng zinc mine area [J]. *International Journal of Phytoremediation*, 11(5): 479~495.
- Qian T, Wang Y, Fan T, *et al.* 2016. A new insight into the immobilization mechanism of Zn on biochar: The role of anions dissolved from ash[J]. *Scientific Reports*, 6(1): 33630.
- Ryu H, Yoon H J and Kim S W. 2019. Hybrid energy harvesters: Toward sustainable energy harvesting[J]. *Advanced Materials*, 31(34): 1802898.
- Samigullina R F and Krasnenko T I. 2020. Thermal analysis and mechanism of formation of Zn_2SiO_4 : Mn phosphor under heating of synthetic hemimorphite[J]. *Materials Research Bulletin*, 137(3): 1025~1030.
- Seryotkin Y V and Bakakin V V. 2011. Structural evolution of hemimorphite at high pressure up to 4.2 GPa[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 38(9): 679~684.
- Smirnov C C. 1955. Oxidized zone of sulphide deposits[M]. Translated by Chen Liang, *et al.* Beijing: Geological Publishing House, 169~171 (in Chinese).
- Soltani F, Darabi H, Aram R, *et al.* 2021. Leaching and solvent extraction purification of zinc from Mehdiabad complex oxide ore[J]. *Scientific Reports*, 11(1): 1566.
- Sun Y, Zou R, Tian Q, *et al.* 2011. Hydrothermal synthesis, growth mechanism, and properties of three-dimensional micro/nanoscaled hierarchical architecture films of hemimorphite zinc silicate[J]. *Cryst EngComm*, 13(7): 2273~2280.
- Sun Yangang. 2010. *Controllable Synthesis, Characterization and Properties of Zinc-Based Micro/Nanometer Superstructures* [D]. Shanghai: Donghua University (in Chinese with English abstract).
- Taylor H. 1962. The dehydration of hemimorphite[J]. *American Mineralogist*, 47(7-8): 932~944.
- Taylor P and Owen D G. 1984. Hydrothermal synthesis of zinc silicates from borosilicate glasses and from mixtures of zinc oxide and silica [J]. *Polyhedron*, 15(2): 151~155.
- Validic I, Mitric M, Jokic B M, *et al.* 2012. Structural and optical characterization of hemimorphite with flower-like morphology synthesized by a novel low-temperature method[J]. *Materials Letters*, 85: 138~141.
- Wang C Y, Tian N, Ma T Y, *et al.* 2020. Pyroelectric catalysis[J]. *Nano Energy*, 78: 105371.
- Wang Jinchao and Wei Mingdeng. 2009. The synthesis of silicate hydroxide nanobelts and their electrochemical properties [J]. *Journal of South China University (Natural Science Edition)*, S1: 204~205 (in Chinese with English abstract).
- Wang Qihong, Zhang Xiaolin, Jing Man, *et al.* 2010. A review of forming process and flotation mechanism of hemimorphite[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 17(5): 903~910 (in Chinese with English abstract).

- Wang X, Dai Y, Liu R, *et al.* 2017. Light-triggered pyroelectric nano-generator based on PN-junction for self-powered near-infrared photo-sensing[J]. *ACS Nano*, 11(8): 8 339~8 345.
- Xiao L, Xu X, Jia Y, *et al.* 2021. Pyroelectric nanoplates for reduction of CO₂ to methanol driven by temperature-variation[J]. *Nature Communications*, 12(1): 3 466.
- Xie M J, Dunn S, Boulbar E L, *et al.* 2017. Pyroelectric energy harvesting for water splitting[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(37): 23 437~23 445.
- Xing D Q, Huang Y Q, Lin C S, *et al.* 2021. Strengthening of sulfidization flotation of hemimorphite via fluorine ion modification[J]. *Separation and Purification Technology*, 269: 118769.
- Xu Wanchen, Yuan Feng, Wang Zhaozhou, *et al.* 2008. Preliminary study on gemological characteristics of hemimorphite [J]. *Land and Resources*, S1: 90~91 (in Chinese).
- Yang J, Sun Y, Chen Z, *et al.* 2011. Hydrothermal synthesis and optical properties of zinc silicate hierarchical superstructures[J]. *Materials Letters*, 65(19-20): 3 030~3 033.
- Yang Y. 2020. Hybridized and Coupled Nanogenerators: Design, Performance, and Applications[M]. New Jersey, America: Wiley, 133~171.
- Yin Xing, Liu Changqing, Chen Qiyuan, *et al.* 2012. Standard thermodynamic function of hemimorphite formation[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 43(6): 2 054~2 058 (in Chinese with English abstract).
- You H, Jia Y, Wu Z, *et al.* 2018. Room-temperature pyro-catalytic hydrogen generation of 2D few-layer black phosphorene under cold-hot alternation[J]. *Nature Communications*, 9(1): 2 889.
- Yurieva T M, Kustova G N, Minyukova T P, *et al.* 2001. Non-hydrothermal synthesis of copper-zinc-and copper-zinc hydrosilicates[J]. *Materials Research Innovations*, 5(1): 3~11.
- Zhang Jian, Yu Xuehui, Xie Jun, *et al.* 2009. In-situ test and study on the hemimorphite and its thermal phase transformation by technology of high temperature Raman spectra[J]. *Geoscience*, 23(6): 1 064~1 069 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Xiaolin, Wang Qihong, Jing Man, *et al.* 2018. Research status of metallogenic regularity and flotation reagent action mechanism of hemimorphite[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 28(2): 406~415 (in Chinese with English abstract).
- Zhong Xiaoyu, Feng Jing, Li Shuangyan, *et al.* 2016. A method for direct growth of heteropolar zinc silicate on glass substrate [P]. CN201610527660.4 (in Chinese).
- Zhu Yuan. 2020. Gemological Characteristics and Color Mechanism of Hemimorphite from Xichou Town, Yunnan Province, China [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing) (in Chinese with English abstract).
- English abstract).
- ### 附中文参考文献
- 付芳芳, 刘俊伯, 李 冬, 等. 2016. 异极矿的矿物学研究[J]. *世界有色金属*, 16: 102~103.
- 郭雪飞. 2019. 硅酸盐类宝石矿物的近红外光谱研究[D]. 云南: 昆明理工大学.
- 黄典豪. 2000. 云南乐红铅锌矿床氧化带中异极矿的矿物学特征及其意义[J]. *岩石矿物学杂志*, 19(4): 349~354.
- 冷 强. 2015. 基于热释电摩擦电效应的纳米发电机及其应用的研究[D]. 重庆: 重庆大学.
- 李金洪, 余晓艳. 1998. 新疆某地宝石级异极矿的发现及其特征[J]. *现代地质*, 12(1): 3~5.
- 梁 婷, 谢 星. 2003. 云南异极矿的宝石学特征[J]. *宝石和宝石学杂志*, 5(4): 34~36.
- 刘 琰, 邓 军, 王庆飞, 等. 2005a. 云南金顶异极矿晶体化学特征与颜色成因探讨[J]. *高校地质学报*, 11(3): 8.
- 刘 琰, 邓 军, 杨立强, 等. 2005b. 异极矿加热过程的研究[J]. *岩石学报*, 21(3): 6.
- 刘 琰, 邓 军, 杨立强, 等. 2005c. 表生异极矿成因研究及其找矿意义[J]. *矿物岩石*, 25(2): 1~6.
- 廖立兵. 1999. 晶体化学及晶体物理学[M]. 北京: 地质出版社, 79~106.
- 潘兆橹. 1985. 结晶学与矿物学[M]. 北京: 地质出版社, 133~157.
- 斯米尔诺夫. 1955. 陈 良, 等, 译. 硫化矿床氧化带[M]. 北京: 地质出版社, 169~171.
- 王进超, 魏明灯. 2009. Zn₄Si₂O₇(OH)₂ 纳米带的合成及其电化学性能研究[J]. *华南师范大学学报(自然科学版)*, S1: 204~205.
- 王其宏, 章晓林, 景 满, 等. 2010. 异极矿形成过程及浮选机理研究进展[J]. *过程工程学报*, 17(5): 903~910.
- 孙彦刚. 2010. Zn 基微/纳米超结构的可控合成、表征及性能[D]. 上海: 东华大学.
- 徐万臣, 袁 枫, 王兆周, 等. 2008. 异极矿的宝石学特征初步研究[J]. *国土资源*, (S1): 90~91.
- 尹 杏, 刘常青, 陈启元, 等. 2012. 异极矿的标准生成热力学函数[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 43(6): 2 054~2 058.
- 张 健, 喻学惠, 谢 俊, 等. 2009. 异极矿热相变过程的高温原位拉曼光谱[J]. *现代地质*, 23(6): 1 064~1 069.
- 章晓林, 王其宏, 景 满, 等. 2018. 异极矿成矿规律及浮选药剂作用机理研究现状[J]. *中国有色金属学报*, 28(2): 406~415.
- 种晓宇, 冯 晶, 李双燕, 等. 2016. 一种在玻璃衬底上直接生长异极矿硅酸锌的方法[P]. CN201610527660.4.
- 祝 源. 2020. 云南西畴镇异极矿的宝石矿物学特征及其致色机理研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京).