

电气石粉体自发极化性能测试方法及标准化

李柠希^{a, b}, 丁 燕^{a, b}, 张 红^{a, b}, 雷印元^{a, b},
曾 爽^{a, b}, 赵 飞^{a, b}, 刘仕林^c, 李远泽^c, 梁金生^{a, b}

(河北工业大学 a. 生态环境与信息特种功能材料教育部重点实验室, b. 能源与环保材料研究所, c. 材料科学与工程学院, 天津 300401)

摘要: 电气石为复杂的含硼硅酸盐矿物, 具有天然的自发极化、压电、热释电、释放负离子和发射远红外等性能, 在环保、节能和健康等领域具有广阔的应用前景。在电气石诸多优异性能中, 自发极化为核心性能。为规范电气石相关工矿企业与产品市场, 引领电气石非金属矿物高附加值利用, 通过研究确定电气石粉体自发极化性能测试原理, 从自发极化强度的计算、测试装置的设计、测试步骤等方面研究电气石粉体自发极化性能测试方法, 通过试验验证确定关键技术指标以确保其切合生产和应用实际。在此基础上, 提出基于热释电-电荷积分测试原理的《电气石自发极化性能测试方法》国家标准。

关键词: 电气石粉体; 矿物材料; 自发极化性能; 测试方法; 标准化

中图分类号: TD985; TB4

文献标志码: A

引用格式:

李柠希, 丁燕, 张红, 等. 电气石粉体自发极化性能测试方法及标准化[J]. 中国粉体技术, 2023, 29(5): 17-22.

LI N X, DING Y, ZHANG H, et al. Method and standardization for testing spontaneous polarization properties of tourmaline powder[J]. China Powder Science and Technology, 2023, 29(5): 17-22.

Method and standardization for testing spontaneous polarization properties of tourmaline powder

LI Ningxi^{a, b}, DING Yan^{a, b}, ZHANG Hong^{a, b}, LEI Yinyuan^{a, b}, ZENG Shuang^{a, b},
ZHAO Fei^{a, b}, LIU Shilin^c, LI Yuanze^c, LIANG Jinsheng^{a, b}

(a. Key Laboratory of Special Functional Materials for Ecological Environment and Information, Ministry of Education, b. Institute of Power Source and Ecomaterials Science, c. School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China)

Abstract: As a complex boron-containing silicate mineral, tourmaline has properties of natural spontaneous polarization, piezoelectricity, pyroelectricity, negative ion release and infrared radiation, and has broad application prospects in the fields of environmental protection, energy saving, human health and so on. Among these excellent properties of tourmaline powders, the spontaneous polarization performance is the core. In order to standardize the enterprises production of tourmaline powders and lead their high value-added utilization, this work determined the test principle of spontaneous polarization performance. Also, the intensity calculation, device design and testing procedure for spontaneous polarization of tourmaline powders were studied, the key technical specifications were determined through extensive experimental data to ensure that meet the production and application reality. Finally, the national standard of *Test Method for Spontaneous Polarization of Tourmaline* based on the pyroelectric-charge integration test principle is proposed.

Keywords: tourmaline powder; mineral material; spontaneous polarization performance; test method; standardization

收稿日期: 2023-04-14, 修回日期: 2023-05-27。

基金项目: 河北省自然科学基金项目, 编号: E2020202067; 河北省“巨人计划”创新团队领军人才计划项目, 编号: 61/161084。

第一作者简介: 李柠希(1997—), 女, 硕士研究生, 研究方向为无机矿物功能材料。E-mail: lemonlee999@163.com。

通信作者简介: 张红(1984—), 女, 副教授, 博士, 硕士生导师, 研究方向为无机矿物功能材料、生态环境功能材料。E-mail: zhanghong@hebuteducn。梁金生(1964—), 男, 研究员, 博士, 博士生导师, 研究方向为无机矿物功能材料、生态环境功能材料。E-mail: liangjinsheng@hebuteducn。

电气石是一种具有特殊结构的复杂含硼硅酸盐矿物功能材料,结构通式为 $XY_3Z_6(T_6O_{18})(BO_3)_3V_3W$,通常情况下 X 位可能为 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 和空位; Y 位可能为 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} ; Z 位可能为 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 V^{3+} 、 Cr^{3+} ; T 位可能为 Si^{4+} 、 Al^{3+} ; V 位可能为 OH^- 、 O^{2-} ; W 位可能为 OH^- 、 F^- 、 O^{2-} 。X、Y、Z 位置可发生离子互换,因此电气石种类具有多样性。电气石晶体结构中存在非中心对称单向极轴,在晶体内部存在未成键的孤电子对,正负极在空间上不重合,因此具有自发极化、压电、热释电、释放负离子以及发射远红外等特异性能^[1-5]。作为天然矿物晶体材料,电气石一般由多个晶粒通过晶界结合而成,内部复杂取向影响其自发极化等性能,因此将电气石矿物加工成粉体形式可以充分发挥其特异性能,便于功能化应用,已在环境保护、生命健康等领域获得成功应用^[6-11]。例如, Li 等^[6]制备了 $g-C_3N_4-BiVO_4$ -电气石复合光催化材料,利用电气石粉体的自发极化性能提高了复合材料的光催化活性和物理吸附能力。Hao 等^[7]采用微波水热法在电气石晶体表面沉积 3-4 原子层 MoS_2 纳米片,制备的复合材料相对于 MoS_2 光催化性能得到极大提升。Wang 等^[8]通过调控石墨烯和电气石粉体的比例制备了具有较高远红外辐射率的复合材料,用于环境中污染物的吸附降解。

目前国内外针对电气石自发极化性能展开了大量研究,关于电气石自发极化性能的测试方法主要有电化学法^[12]、电场法^[13]、自迁移法^[14]等;然而,由于晶体结构与化学成分复杂,电气石存在丰富的类质同象原子替代^[15],因此不同产地、不同种类、不同粒径的电气石粉体的自发极化强度存在极大差异。电气石自发极化强度测试方法与评价技术尚无国家标准规定,不同电气石粉体的自发极化性能难以量化比较,限制了电气石的高附加值应用。我国是世界上少数几个电气石资源丰富的国家之一,已知具有一定规模的产地就有 80 多处,初步估计潜在的电气石矿物资源量达数千万吨,但在电气石开发应用中,我国仅向国外提供原材料,造成了电气石资源的空前浪费。

为规范电气石相关工矿企业与产品市场,引领电气石非金属矿物高附加值利用,国家标准化管理委员会下达了制定《电气石自发极化性能测试方法》国家标准的计划任务。河北工业大学生态环境功能材料研究团队牵头、在全国非金属矿产品及制品标准化技术委员会指导下,于 2022 年完成了此标准的编制工作。为了使测试结果科学精准、测试方法易操作可推广,在综合比较国内外对电气石粉体自发极化性能检测方法的基础上,研究团队提出并确定了热释电-电荷积分测试原理,计算电气石自发极化强度并设计了对应的测试装置。

1 测试方法的确定

测试原理的确定、极化强度的计算及测试装置的设计是标准制定的几个关键问题。电气石粉体产生的极化电荷难以测量,为测试研究的难点,因此,本工作中从电气石因自发极化性能引发的热释电效应出发,总结了前人的测试研究,结合大量的测试分析,提出了基于热释电-电荷积分测试原理的检测方法。

1.1 热释电-电荷积分测试原理

电气石自发极化是一种特殊的极化形式,这种极化状态不借助外加电场产生,而是由晶体内部特殊的结构造成。当电气石受热或冷却时,晶体内部正负电荷中心发生位移,固有电偶极矩随温度发生变化,晶体表面产生极化电荷^[16-18]。这种自发极化强度随着外界温度变化而变化的现象称为热释电效应,热释电效应分为第一热释电和第二热释电,第一热释电是在应变恒定的状态下仅由温度变化引起的,第二热释电不仅与所受温度变化相关,还与晶体受热膨胀引发的应力变化相关,因此本标准中采用控制电气石粉体在一定温度范围内受热变化的方式使其产生极化电荷,并完成粉体自发极化性能的测试。

电气石产生的极化电荷难以检测,因此标准提出电荷积分法将电气石产生的极化电荷转化为可视电压,完成电气石粉体自发极化强度的计算。电荷积分法建立在对信号积分运算的基础上,通过积分电路实现对输入信号的积分运算,并将输入信号进行成正比地增益衰减后输出,电荷积分测试原理如图 1 所示。

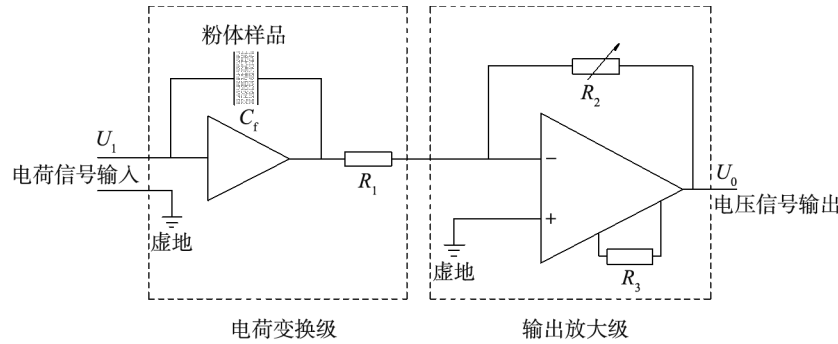


图1 电荷积分测试原理

Fig.1 Principle of charge integration test

本标准中提出的热释电-电荷积分测试原理,是在一定温度范围内通过程序升温诱发一定量、一定粒度的电气石粉体产生极化电荷,采用荷电转换电路,将累积的极化电荷量转化为电压值 U 。当积分电容 C_f 与极板面积 A 一定时,输出电压变化量 ΔU 正比于电气石粉体由于温度变化产生的自发极化强度变化量 ΔP_s 。

1.2 自发极化强度的计算

电气石粉体的自发极化强度按公式(1)、(2)计算,输出电压变化量与粉体自发极化强度变化量的正比关系用公式表示为

$$\Delta P_s = \Delta U \frac{C_f}{A} \quad (1)$$

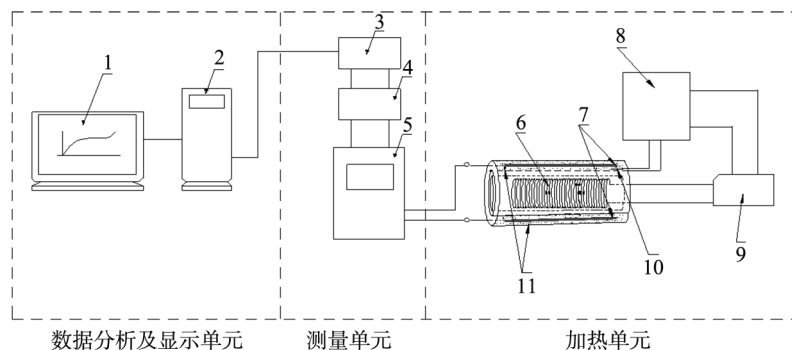
对公式(1)进行积分,即可得到电气石粉体的自发极化强度

$$P_s = \frac{C_f}{A} U(T) \quad (2)$$

式中: P_s 为自发极化强度; $U(T)$ 为电压与温度的函数表达式。

1.3 测试装置的设计

基于热释电-电荷积分测试原理的电气石粉体自发极化强度测试装置结构见图2。测试仪由加热单元、测量单元及数据分析与显示单元构成,其中加热单元包括样品室、电极板、加热元件、功率调节器、温控仪表、温度传感器元器件;测量单元包括电荷放大器、A/D 转换及 USB 接口等;数据分析与显示单元包括计算机、软件等。



1—显示器; 2—计算机; 3—转换器接口; 4—转换器; 5—电荷放大器; 6—加热元件;
7—电极板; 8—控温仪表; 9—功率调节器; 10—温度传感器; 11—样品室。

图2 电气石粉体自发极化性能测试仪结构示意图

Fig.2 Structure of spontaneous polarization performance tester of tourmaline powder

1.4 测试步骤

- 1) 在测试前首先要对仪器设备各单元之间的线路连接进行检查,确保连接正常。
- 2) 称取质量为 500 mg 的电气石粉体材料,将其装入样品室,并使样品与样品室的 2 个内置电极片紧密接触,完全覆没内置电极片。将样品室置于屏蔽装置并固定。
- 3) 选择增益档位为 0.01 mV/pC。
- 4) 接通材料自发极化性能测试仪电源,将设备预热 15 min。
- 5) 设置仪器控温程序。将温度控制器的设定温度值 SV 设为 80 ℃,并调整升温速率为 3 ℃/min。启动测试软件进入初始界面。
- 6) 启动“清零”按钮,再启动“加热”按钮使样品加热,接着点击测试软件“开始测试”按钮。
- 7) 当测量温度值 PV 达到设定温度值 SV 时,点击测试软件“暂停接收”菜单,关闭“加热”按钮。
- 8) 测试软件显示试样自发极化强度 P_s , 并点击“保持数据”“保存图像”“保存结果”,退出测试系统。
- 9) 关闭仪器电源,清理测试仪器。

1.5 测试案例与分析

按照上述测试原理与测试步骤,对中国典型 10 个矿区的电气石粉体自发极化性能进行测试,结果见表 1。同时,为探究电气石粉体粒径对其自发极化性能的影响关系,选取矿区 4 不同粒径的样品标号为 TS₀₄、TS₀₄₋₁ 和 TS₀₄₋₂,测试结果如表 2 所示。

表 1 10 个矿区电气石样品的自发极化强度

Tab.1 Spontaneous polarization intensity of tourmaline samples from ten mines

样品编号	自发极化强度 $P_s/(C \cdot m^{-2})$	样品编号	自发极化强度 $P_s/(C \cdot m^{-2})$
TS ₀₁	-2.278×10^{-4}	TS ₀₂	-3.204×10^{-4}
TS ₀₃	-4.992×10^{-4}	TS ₀₄	1.091×10^{-3}
TS ₀₅	-5.474×10^{-4}	TS ₀₆	6.156×10^{-4}
TS ₀₇	-1.530×10^{-3}	TS ₀₈	5.327×10^{-4}
TS ₀₉	-1.099×10^{-3}	TS ₁₀	-7.991×10^{-4}

注:自发极化强度测试结果中的负号表示方向性。

表 2 矿区 4 不同样品粉体粒径 D_{50} 及自发极化强度

Tab.2 Powder particle size D_{50} and spontaneous polarization intensity for different samples of mine 4

样品编号	粒径 $D_{50}/\mu m$	自发极化强度 $P_s/(C \cdot m^{-2})$	样品编号	粒径 $D_{50}/\mu m$	自发极化强度 $P_s/(C \cdot m^{-2})$	样品编号	粒径 $D_{50}/\mu m$	自发极化强度 $P_s/(C \cdot m^{-2})$
TS ₀₄	2.60	1.091×10^{-3}	TS ₀₄₋₁	63.21	9.641×10^{-4}	TS ₀₄₋₂	133.65	7.857×10^{-4}

由上述数据可知,10 个矿区电气石粉体自发极化强度的范围为 $10^{-4} \sim 10^{-3} C/m^2$ 。不同矿区电气石粉体自发极化性能存在差异,与不同矿区电气石的化学成分组成相关。对于同一矿区不同粒径的电气石粉体,其自发极化强度随着粒径的减小而增大,可能与电气石样品的破碎等加工过程有关。

1.6 关于测试方法的几点讨论

1.6.1 电气石粒度的设定

电气石粉体在不同加工方式下获得的粉体粒度不同,本标准中要求电气石被测粉体干燥且粒度不大于 3 μm 以保证测试的精准度。由大量研究可知,在破碎电气石样品的过程中,由于外力作用使电气石晶体结构中阴、阳离子配位发生变化,随着化学键的断裂,不饱和电价随之增多,因此晶体内部电偶极矩增大,表现为电气石粉体自发极化强度随粒径的减小而增大^[19-20],这种样品粉体粒度设定可保证测试结果的科学精准。

1.6.2 抗干扰系统的设计

由于电气石自发极化产生的电荷不易测得,因此外加电场或其他噪声干扰信号对测试结果的精准

度存在较大影响。测试仪结构设计中加热单元采用屏蔽外壳以克服外界干扰,测量单元采用低通滤波方式,用屏蔽银导线将电荷信号传输到积分放大电路,这些抗干扰设计极大地保证了测试结果的精准。

2 技术指标的确定

由于不同种类、不同产地、不同成因的电气石粉体自发极化强度存在差异,当使用本标准中提供的测试仪器与测试方法进行测试时,应对关键技术指标进行规定。本标准中所列技术指标规定了测试温度范围、测量精度、接受电荷范围、可调增益和测试误差。

1) 标准规定测试实验室室温为 $(25 \pm 5)^\circ\text{C}$, 样品最高加热温度为 80°C 。

2) 测量单元中电荷放大器的电荷接受范围为 $\pm 500 \sim \pm 50\,000\text{ pC}$ 。

3) 测量单元中电荷放大器的可调增益范围为 $1 \sim 100$ 倍。

4) 为保证测试结果科学、精准,本标准中对测试误差做出了规定。在重复性条件下,由于随机误差的影响,测量结果具有离散性,分散在一定区间内的概率称为置信概率,因此把 2 次测量结果之差的绝对值以 95% 的置信概率不致超出的范围定义为重复性限,计算公式为

$$r = \sqrt{2} t_{0.95}(v) \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1}}, \quad (3)$$

式中: v 为重复性自由度, $v = n - 1$; $t_{0.95}(v)$ 的值可由 t 分布的临界值表查得; y_i 为自发极化强度的测试值; n 为测试次数; $\bar{y}$ 为测试平均值。

取电气石样品 1 进行重复性测试,测试次数为 10 次,测试结果如表 3 所示。

表 3 样品 TS_{01} 的自发极化强度

Tab.3 Spontaneous polarization intensity test of TS_{01}

$\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$

y_1	y_2	y_3	y_4	y_5	y_6	y_7	y_8	y_9	y_{10}	$\bar{y}$
2.278	2.293	2.241	2.263	2.289	2.311	2.257	2.228	2.269	2.290	2.272

当 $n = 10$ 时, $v = 9$, 通过计算得到重复性 r 为

$$r = \sqrt{2} \times 2.26 \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} (y_i - \bar{y})^2}{10-1}} = 8.199 \times 10^{-6}, \quad (4)$$

由此可知,在重复性条件下,2 次测量结果之差的绝对值以 95% 的置信概率不致超出的范围小于等于 $8.199 \times 10^{-6} \text{ C/m}^2$ 。

3 结论

1) 通过分析国内外电气石粉体自发极化性能的测试方法与评价技术,结合大量的实验研究,确定电气石粉体自发极化性能测试方法采用热释电-电荷积分测试原理。

2) 本标准制定过程中征集了国内高等院校、科研院所及工矿企业等修订意见,充分结合了电气石矿物材料的生产和应用现状、国内外相关标准以及产品发展趋势;本着指导和规范行业生产和应用的原则,通过大量验证试验,确保切合生产和应用实际而制定,得到非金属矿行业和建筑材料行业权威人士认可。

3) 电气石自发极化性能测试方法研究成果为本标准所采纳,国家标准号为 GB/T 41760—2022。

参考文献 (References):

- [1] 梁金生. 电气石的场效应及应用机制[M]//何宏平,周春晖. 非金属矿展望: 前沿、需求和生命健康. 北京: 科学出版社, 2022: 175-180.

- LIANG J S. The field effect and application mechanism of tourmaline[M]//HE H P, ZHOU C H. Outlook for Industrial Minerals: Frontiers, Demands and Healthcare. Beijing: Science Press, 2022: 175–180.
- [2] 孙剑锋, 张红, 梁金生, 等. 生态环境功能材料领域的研究进展及学科发展展望[J]. 材料导报, 2021, 35(13): 13075–13084.
- SUN J F, ZHANG H, LIANG J S, et al. Research & development of the field of ecological environment functional material and its discipline prospect[J]. Materials Reports, 2021, 35(13): 13075–13084.
- [3] 柳坤鹏, 胡金能, 刘贺峻, 等. 电气石应用研究进展[J]. 中国粉体技术, 2022, 28(6): 124–132.
- LIU K P, HU J N, LIU H J, et al. Research progress on tourmaline application[J]. China Powder Science and Technology, 2022, 28(6): 124–132.
- [4] ZHANG H, ZHAO T Y, XU Y N, et al. Enhancement of biocompatibility and patency for small-diameter vascular graft derived from polyurethane composite fibers with added tourmaline nanoparticles by electrospinning technology[J]. Journal of Materials Science, 2022, 57: 20702–20715.
- [5] ZHOU G J, LIU H, CHEN K, et al. The origin of pyroelectricity in tourmaline at varying temperature[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 744: 328–336.
- [6] LI Y, XING X Y, PEI J Z, et al. Automobile exhaust gas purification material based on physical adsorption of tourmaline powder and visible light catalytic decomposition of $g-C_3N_4/BiVO_4$ [J]. Ceramics International, 2020, 46(8): 12637–12647.
- [7] HAO M, LI H, CUI L, et al. Higher photocatalytic removal of organic pollutants using pangolin-like composites made of 3–4 atomic layers of MoS_2 nanosheets deposited on tourmaline[J]. Environmental Chemistry Letters, 2021, 19(5): 3573–3582.
- [8] WANG C H, CHEN Q, GUO T T, et al. Environmental effects and enhancement mechanism of graphene/tourmaline composites[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 262: 121313.
- [9] WANG Q, SHA H, CAO S X, et al. Tourmaline enhanced methane yield via regulating microbial metabolic balance during anaerobic co-digestion of corn stover and cow manure[J]. Bioresource Technology, 2022, 359: 127470.
- [10] ZHOU J L, ZHAI M, WANG R X, et al. High metal-loaded $Cu_2O@TM$ hybrids for melt-spun antibacterial fibers engineered towards medical protective fabrics[J]. Composites Part A-Applied Science and Manufacturing, 2022, 161: 107080.
- [11] CHEN F, GUO J S, MENG D Z, et al. Strong pyro-electro-chemical coupling of elbaite/ H_2O_2 system for pyrocatalysis dye wastewater[J]. Catalysts, 2021, 11(11): 1370.
- [12] ZHOU Y, ZHU D B, ZHANG X X, et al. Effect of spontaneous polarization of tourmaline on the grain growth behavior of 3YSZ powder[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2022, 105(6): 4542–4553.
- [13] MENG J P, LIANG J S, DING Y, et al. Property evaluation on the spontaneous polarity for nanopowders[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2011, 11(11): 9928–9932.
- [14] 丁燕, 梁金生, 冯艳文, 等. 电气石微粒的自迁移研究[J]. 人工晶体学报, 2004, 33(3): 428–431.
- DING Y, LIANG J S, FENG Y W, et al. Spontaneous migration of the mineral tourmaline particles[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2004, 33(3): 428–431.
- [15] 中国硅酸盐学会. 矿物材料学科发展报告: 2016—2017[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 2018: 165–169.
- The Chinese Ceramic Society. Report on advances in mineral materials: 2016—2017[M]. Beijing: Science and Technology of China Press, 2018: 165–169.
- [16] HU Y, ZHANG Y C, CHEN G M. Flexible films of tourmaline thermoelectric composite via acid treatment and embedding single-walled carbon nanotubes[J]. Composites Communications, 2022, 34: 101240.
- [17] CHEN K, GAI X H, ZHOU G J, et al. Study on a new type of pyroelectric materials with structure of tourmaline[J]. Ceramics International, 2019, 45(8): 10684–10690.
- [18] 杨京上. 电气石及其复合光催化剂热释电光催化性能研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2021.
- YANG J S. Study on pyroelectric photocatalytic performance of tourmaline and its composite photocatalyst[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2021.
- [19] 陈禹衡, 董发勤, 张伟, 等. 自发极化电气石对 $CaCO_3$ 结晶过程和晶体形貌的影响[J]. 矿物学报, 2022, 42(1): 113–120.
- CHEN Y H, DONG F Q, ZHANG W, et al. Effect of spontaneous polarization tourmaline on crystallization process and crystal morphology of $CaCO_3$ [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2022, 42(1): 113–120.
- [20] LIANG Y F, TANG X J, ZHU Q, et al. A review: application of tourmaline in environmental fields[J]. Chemosphere, 2021, 281: 130780.

(责任编辑: 吴敬涛)