

金属玻璃的功能性应用及相关基础研究

王军强

(威斯康辛大学麦迪逊分校 材料科学与工程学院, 威斯康辛州 麦迪逊 53706)

摘要: 金属玻璃是一类具有热力学非平衡特征和亚稳特性、以金属元素为主要组分、原子排列处于无序结构的固体材料。近年来,随着金属玻璃研究领域的蓬勃发展,涌现出很多新的研究方向和热点。简要综述了近期金属玻璃在化学反应中表现出的优异催化性能和高反应速率等相关的功能性应用和基础研究进展,主要介绍了金属玻璃在降解污水中的偶氮染料方面的功能性应用和基础研究。实验结果表明,镁基和铁基金属玻璃粉降解偶氮染料的效率分别达到商业晶态铁粉的1 000倍和200倍以上。而且,相对于液体雾化法制备的金属玻璃粉,用球磨粉碎法制备的金属玻璃粉反应活性更高,这可能与球磨金属玻璃粉比表面积增加、残余应力导致的反应激活能降低有关。最后对金属玻璃的功能性应用和相关基础研究的未来研究前景进行了展望。

关键词: 金属玻璃; 非晶合金; 化学反应; 催化性能

中图分类号: TG 139.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2014)05-0270-12

Chemical Functional Applications and Fundamental Researches of Metallic Glasses

WANG Junqiang

(Department of Materials Science and Engineering, University of Wisconsin-Madison, WI 53706, USA)

Abstract: Metallic glasses are a group of amorphous solids composed mainly of metallic elements. They stay in non-equilibrium states and show metastable characters. Plenty of fresh research hotspots are emerging as a result of their recent booming development. In this brief review, the excellent catalytic properties and high activity of metallic glasses in chemical reactions, i. e. application in degrading azo dyes in polluted water, are overviewed. The experimental results show that the reactivity of ball-milled Mg-based and Fe-based metallic glass powders can be 1 000 and 200 times higher than the commercial Fe powders, respectively. Moreover, the reactivity also depends on the preparation methods, i. e. the ball-milled metallic glass powders are more active than the gas-atomized powders. This can be attributed to the high specific surface area and low reaction activation energy after ball-milling. The promising prospects for functional applications and related fundamental researches of metallic glasses are discussed.

Key words: metallic glass; amorphous alloy; chemical reaction; catalysis

1 前言

金属材料,如钢铁、铝合金、镁合金、铜、锆等,因其高强度、高韧性以及其他优异物理性能成为人们所熟知的结构材料。同时,金属材料尤其是过渡族金属,由于其特殊的电子能级结构,还有一个非常广泛和重要的应用——化学反应中的催化剂,比如金在一氧化碳和碳氢化合物氧化过程中的催化作用^[1-2],银在生物氧化

过程中的催化作用^[3],铁和镍在制备碳纳米管和富勒烯中的催化作用^[4-5],钨和铂在有机合成中的催化作用^[6]等等。金属作为催化剂已经有上百年的历史。随着对催化性能要求愈来愈高,研究愈来愈深入,人们逐渐发现,通过改变其几何形貌或金属合金化,其催化性能可以有更大的提高空间^[1,7-8]。

偶氮染料是当今染料市场上品种、数量最多的一种染料,占到世界染料市场的一半以上,广泛应用于服装纺织品、皮革、玩具、液体等商品的着色。然而由于不规范使用和污水排放,偶氮染料导致了严重的环境污染。目前,降解污水中的偶氮染料主要有3种方法:①利用微生物降解^[9];②利用活性炭等多孔材料吸附^[10];

收稿日期: 2014-01-27

作者简介: 王军强,男,1982年生,理学博士,研究助理,

Email: jqwangex@ gmail. com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2014.05.03

③利用原子态(零价态)金属降解^[11-13]。微生物降解法发展相对比较成熟,经济上也有廉价的优势,但是其也有很大的应用限制,如需要适当的温度、溶液pH值和含氧量。活性炭吸附法只能将污染物从水中移除而不能降解污染物。零价金属降解偶氮染料法具有适用性广、价格便宜、操作简单等优势,因而受到越来越多的关注。对于晶态金属单质来说,普通微米级颗粒的比表面积较小,化学活性较低。为了提高其降解水污染物的活性,需要制备纳米级的金属颗粒或者利用贵金属复合的方法提高其化学反应活性^[13-14],但是这会大幅提高此方法的应用成本。另一方面,单质金属,如铁、镁、锌等化学活性较高,容易和水发生反应而损失,而且其和水的反应产物富集在样品表面,也会影响进一步的反应速率。

金属玻璃是一种以金属材料为主要组分(金属元素的原子百分比占到70%~100%)、原子堆积结构为长程无序(非晶态)的亚稳态金属材料^[15-20]。金属玻璃的主要特点包括:①非平衡特性,即不同元素可以在很大成分比例范围内形成单一相,而不受平衡态的Hume-Rothery准则限制^[21],所以金属玻璃可以允许有更多更广的可选择成分。②各向同性,即非晶态原子堆积结构只在最紧邻和次紧邻原子尺度表现出一定的对称性,缺乏晶态材料的长程周期性原子晶格结构,因此在微米甚至纳米尺度,金属玻璃都表现出各向同性的特点。③亚稳态性能,即从能量的角度考虑,由于具有液体中原子的无序排列结构,金属玻璃中的大部分原子都处于能量受挫状态。与其同成分的晶态材料相比,金属玻璃具有更高的焓和Gibbs自由能。金属玻璃这3个特殊性质可能有利于其作为化学反应中的催化剂的应用。本文主要介绍金属玻璃在降解污水中的偶氮染料方面以及其他相关的化学功能性应用中表现出来的优异性能,同时对该应用所涉及的非晶合金的基本物理问题进行了讨论和展望。

2 金属玻璃的制备和表征

制备金属玻璃的原材料一般采用具有较高纯度的元素或中间合金,在有惰性气体(比如氩气、氦气、氮气)保护的氛围中,利用电弧熔炼或感应熔炼的方法将一定配比的原材料熔炼成母合金。

块体金属玻璃的制备 将母合金重新用电弧熔化,熔体通过倾斜浇铸或者吸铸到铜模具中,得到毫米级甚至厘米级尺寸的棒状或板状块体非晶合金。

金属玻璃条带的制备 将母合金放于石英管或石墨管中,通过电磁感应加热将母合金重新熔化后,利用气

压将熔体喷射到高速旋转的铜轮表面,表面线速度一般为10~50 m/s。这样可以制备厚度约为10~70 μm,长度可达数十米甚至数百米的条带金属玻璃样品。

金属玻璃粉的制备 ①雾化法,将母合金放于石英管中,通过电磁感应加热熔化,利用喷雾器喷嘴的原理,用高压高速喷射气流通过喷嘴将熔体雾化,经过气体冷却得到金属玻璃粉。②球磨法,将母合金或原材料通过高速球磨的方法制备具有微米尺寸的金属玻璃粉,或者用球磨的方法粉碎条带制备金属玻璃粉,一般金属玻璃粉体颗粒的尺寸约为100 nm~50 μm。

金属玻璃非晶态原子结构和热力学性能可以通过X射线衍射(XRD)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM)、差热扫描热分析(DSC)等方法检测和表征。金属玻璃的XRD(Cu的Kα射线)图谱通常在30°<2θ<45°之间出现一个弥散的峰(半高宽约5°),而没有晶体材料尖锐的Bragg衍射峰。HRTEM图像为无序的原子堆积结构,没有晶态材料中的晶格构形,相应的电子衍射图为和月晕非常相似的弥散衍射环。金属玻璃在加热过程中的DSC曲线一般都有明显吸热的玻璃转变现象,继续加热,过冷液体会失稳而晶化。

3 金属玻璃降解污水中的偶氮染料

3.1 铁基金属玻璃降解偶氮染料

与目前广泛应用的微生物降解法相比,尤其是在降解偶氮染料、卤代物等有机污染物方面,金属元素降解污水污染物的主要优势在于反应不需要吹氧气(空气)、pH值尤其酸性条件影响小、可用温度区间大、操作方便等。在处理地表污水方面,微生物降解法已发展非常成熟,经济成本可以控制的很低。然而在降解地下水中的污染物方面,金属降解法有着明显的优势,如图1所示^[22],其通过构筑铁粉的过滤层来净化污水。因为需要将元素铁注入地下的蓄水层,所以一般都是使用粉状样品。晶态铁元素可以有效降解多种水中的有机污染物,比如偶氮染料、卤代有机物等,而且通过降低颗粒尺寸或合金化可以显著提高其反应效率^[11,23-24]。

铁基金属玻璃,因具有很高的屈服强度、优异的抗腐蚀能力和软磁性能,吸引了众多研究者的注意^[25-26]。2010年,中国科学院金属研究所的张海峰教授研究组首先报道了Fe-Mo-Si-B玻璃条带在60℃时可以降解水溶液中的直接蓝6染料(Direct Blue 2B)^[27]。他们随后又发现,Fe-Mo-Si-B金属玻璃条带在室温下可以降解水溶液中的酸性橙II染料(Acid Orange II)^[28]。同期,山东大学的边秀房教授研究组报道了商业Fe-Si-B-(Nb-Cu)金属玻璃条带可以用来处理工业染料污水^[29]。

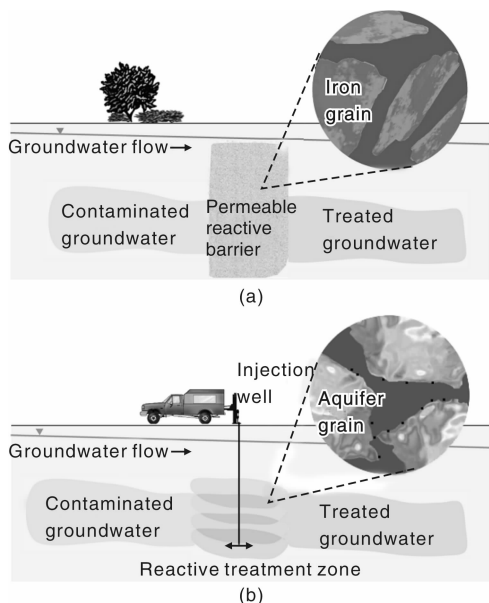


图 1 利用铁颗粒处理地下水的两种方法: (a) 传统可透水的毫米级尺寸颗粒构筑的反应层, (b) 纳米颗粒吸附在蓄水层内的活性处理区^[22]

Fig. 1 Two approaches of application of Fe particles for groundwater remediation: (a) a conventional “permeable reactive barrier” made with millimeter-sized construction-grade granular Fe and (b) a “reactive treatment zone” formed by sequential injection of nanosized Fe to form overlapping zones of particles adsorbed to the grains of native aquifer material^[22]

考虑到金属降解污水主要以粉体为主, 同时为了增加比表面积进而提高反应效率, Wang J Q 等通过液体雾化法和球磨粉碎法两种不同的方法制备了同一成分 ($\text{Fe}_{73}\text{Nb}_3\text{Si}_7\text{B}_{17}$) 的 Fe 基金属玻璃粉^[30]。两种金属玻璃粉的颗粒尺寸相近, 平均直径约为 $9\ \mu\text{m}$, 如图 2 所示。从图 2a 和图 2b 可看出, 雾化粉(GA)的表面比较光滑, 而球磨粉(BM)的表面有很多褶皱、凹凸不平。

在室温下, 将 $0.67\ \text{g}$ 雾化法和球磨法制备的两种金属玻璃粉分别放入 $50\ \text{mL}$ 浓度为 $200\ \text{mg/L}$ 的直接蓝 6 溶液中进行反应, 该反应用量和文献^[27]中的一致。一段时间后, 两种金属玻璃粉都可以使深蓝色的染料溶液完全褪色, 如图 3a 所示。可以通过紫外-可见光光谱吸收法定量测量反应过程中溶液浓度。图 3b, c 分别为添加雾化粉和球磨粉的两种溶液在不同反应时间的光谱吸收曲线。原始溶液在波长为 $580\ \text{nm}$ 附近有一个明显的吸收峰, 对应于 $-\text{N}=\text{N}-$ 双键的能带间隙。吸收峰的高度正比于溶液的浓度。溶液浓度随着反应时间的变化见图 3d。作为参考, 测量了具有相似颗粒尺寸的商业晶态铁粉(粒度约 $47\ \mu\text{m}$)降解染料溶液的反应过程。两

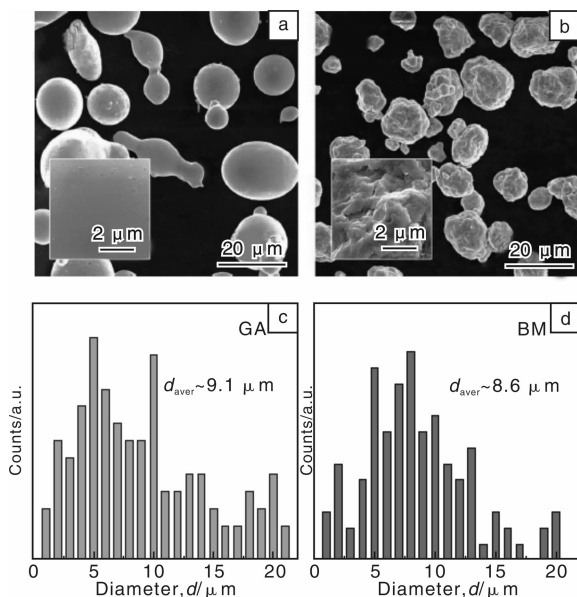


图 2 利用液体雾化法(a)和球磨粉碎法(b)制备的两种铁基金属玻璃粉的 SEM 像, (c)和(d)分别为这两种粉末的颗粒直径分布图^[30]

Fig. 2 SEM images of gas atomized (a) and ball-milled (b) powders of Fe-based metallic glass, (c) and (d) showing the diameter distributions for the two kinds of powder particles^[30]

种金属玻璃降解偶氮染料的效率都比晶态铁粉高。如果以溶液浓度降到初始浓度一半的时间衡量反应效率, 球磨粉的反应效率大约是雾化金属玻璃粉的 60 倍, 商业晶态铁粉的 200 倍。

反应后粉末颗粒表面形貌如图 4 所示, 雾化粉颗粒表面零星覆盖着团簇状的白色反应产物, 而球磨粉颗粒表面均匀覆盖着一层纳米级反应产物。球磨粉颗粒表面具有的均一的反应活性可能对其高反应效率有一定的贡献。而雾化粉可能在制备过程中因表面氧化而导致其活性降低。

3.2 镁基金属玻璃降解偶氮染料

用球磨法粉碎 $\text{Mg}_{73}\text{Zn}_{21.5}\text{Ca}_{5.5}$ 金属玻璃条带制备了平均颗粒直径约为 $19.4\ \mu\text{m}$ 的金属玻璃粉, 颗粒尺寸约为铁基金属玻璃粉的两倍, 见图 5d^[31]。样品的非晶态原子堆积结构通过 XRD 和 HRTEM 进行了确认, 并在高真空环境下 $300\ ^\circ\text{C}$ 退火 $30\ \text{min}$ 制备了晶态的同成分镁锌合金粉用做对比试验(见图 5)。球磨镁基金属玻璃粉颗粒的表面和球磨铁基金属玻璃粉的表面类似, 非常的粗糙(见图 5c), 表面积增加, 有利于提高反应效率。

每次褪色反应时, 将 $0.3\ \text{g}$ 镁锌基金属玻璃粉放入 $50\ \text{mL}$ 浓度为 $200\ \text{mg/L}$ 的直接蓝 6 溶液中进行反应。溶液的光谱吸收曲线随反应时间的变化关系见图 6a。通过测量吸收峰的高度得到溶液浓度随时间的变化曲线,

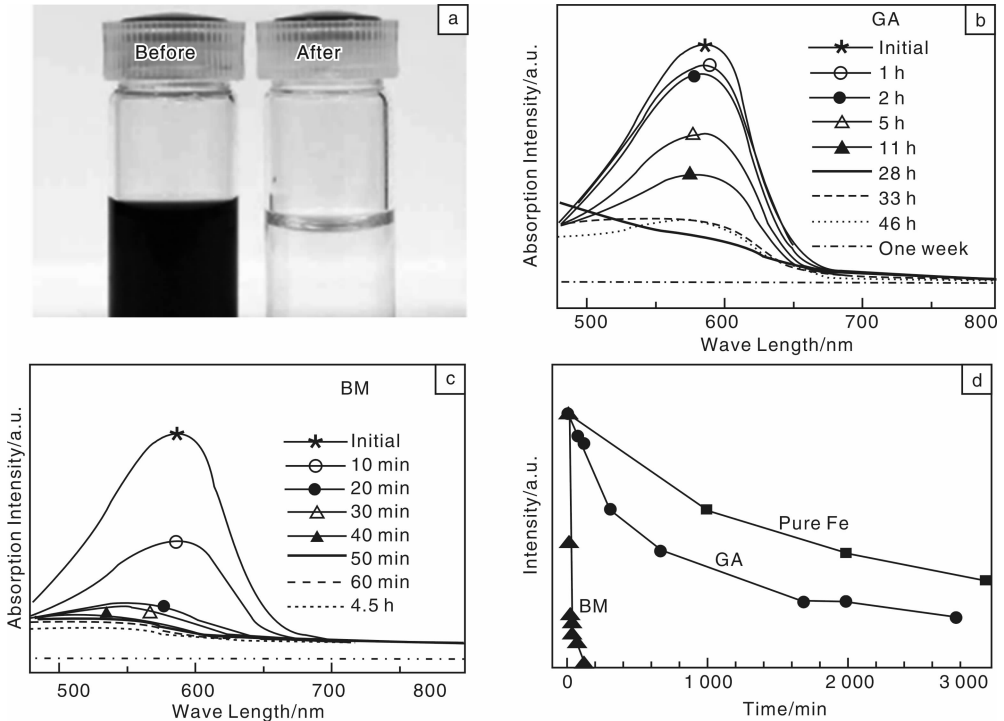


图 3 与金属玻璃粉反应前后直接蓝 6 溶液对比图(a)，雾化粉(b)和球磨粉(c)与直接蓝 6 溶液反应过程中溶液的光谱吸收图，染料浓度在雾化粉、球磨粉和商业铁粉降解作用下随反应时间变化曲线(d) [30]

Fig. 3 The appearance and color of the Azo Dye Direct Blue 6 solution before and after the treatment by the G-ZVI powder(a) , the changes of UV absorption spectra along with the treatment by GA(b) and BM(c) powders, and the normalized peak intensity at 580 nm as function of treatment time for three different powders(d) [30]

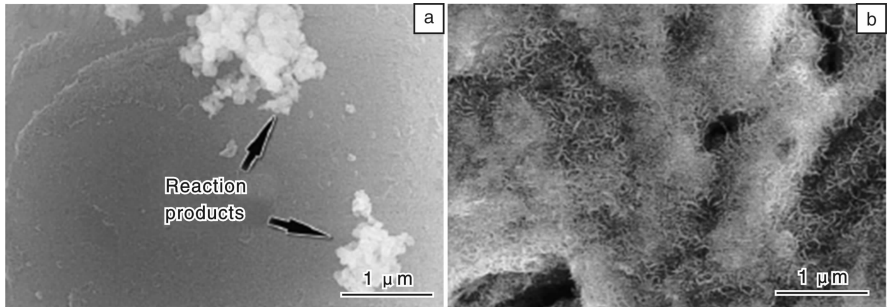


图 4 反应后铁基金属玻璃粉颗粒表面形貌的 SEM 照片：(a)雾化粉颗粒，(b)球磨粉颗粒 [30]

Fig. 4 The SEM images of the surface morphology for gas-atomized powder particle(a) and ball-milled powder particle(b) after reaction [30]

见图 6b。镁锌基金属玻璃降解偶氮染料的速率最快，在10 min内偶氮染料就已经完全降解。通过公式(1)来拟合溶液浓度随着反应时间的变化关系。

$$I = I_1 + I_0 \exp(-\frac{t}{t_0}) \quad (1)$$

式中， I_1 、 I_0 为拟合常数； t 为反应时间； t_0 为当溶液浓度降到初始浓度的 e^{-1} 时的反应时间常数，可以用来表征反应速率， t_0 越大，反应速率越小。图 6c 对比了球磨镁锌基金属玻璃粉、球磨铁基金属玻璃粉、雾化铁基金属玻璃粉以及商业晶态铁粉的反应时间常数。可以发

现，球磨镁锌基金属玻璃粉的效率最高，大约为商业晶态铁粉的 1 000 多倍。反应后，金属玻璃粉颗粒的表面均匀覆盖了一层纳米尺度的须状反应产物(见图 6d)，和球磨法制备的铁基金属玻璃粉反应后的形貌比较相似。

考虑到实际环境中的染料废水成分和应用环境比较复杂，比如实际温度变化范围较大，染料溶液常常含有酸或碱的成分，或者为几种染料的混合溶液等等，作者课题组进一步研究了镁锌基金属玻璃粉在复杂环境中的反应效率。通过测量吸收光谱特征峰的强度得到了溶液

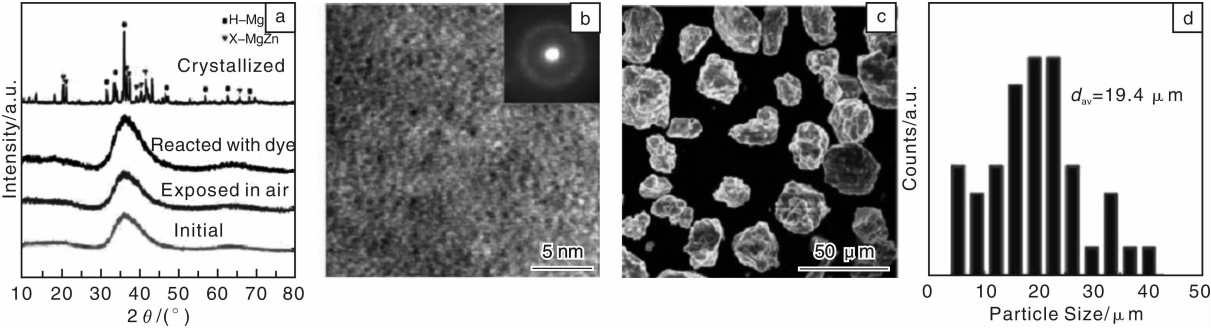


图 5 (a) 不同镁锌基合金粉末样品的 XRD 图谱, (b) 初始粉末样品的 HRTEM 照片, (c) 粉末样品的 SEM 像, (d) 粉末颗粒的直径统计分布图 (统计平均直径为 $19.4 \mu\text{m}$)^[31]

Fig. 5 (a) The XRD patterns of the initial BMG-MgZn powders, powders reacted with azo dye solutions, powders exposed in air for one week and powders annealed at 300°C for 30 minutes, (b) the HRTEM image illustrating formation of the amorphous structure (the inset shows the selected area nano-beam diffraction pattern), (c) the SEM image of the BMG-MgZn powders, and (d) distribution of the particle sizes with an average diameter of about $19.4 \mu\text{m}$ ^[31]

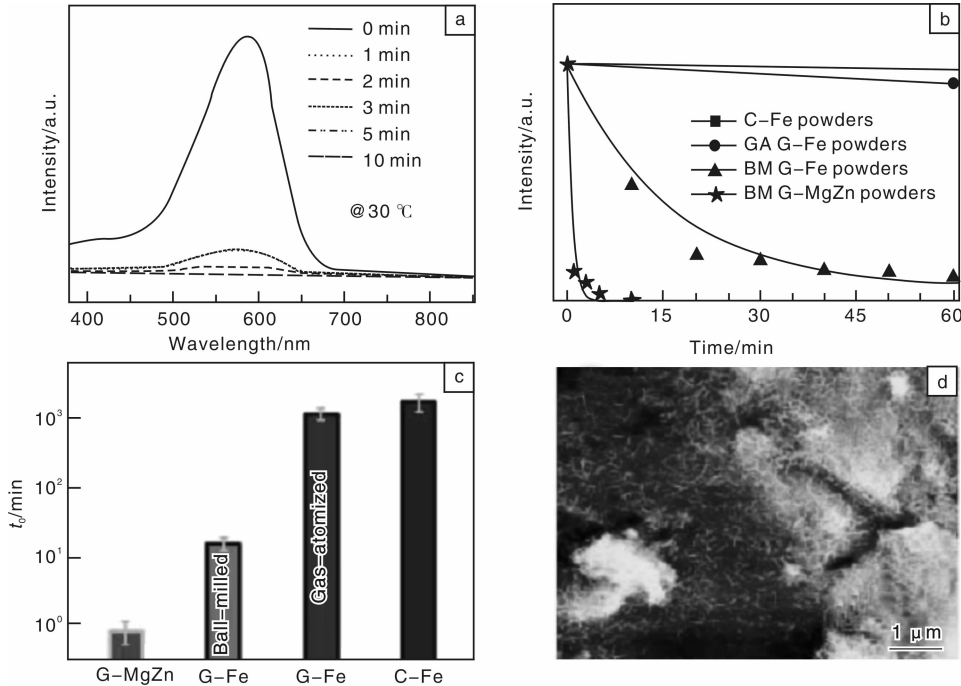


图 6 (a) 加入镁锌基金属玻璃粉的直接蓝 6 溶液在不同反应时间的光谱吸收图, (b) 直接蓝 6 染料溶液在 4 种金属粉末样品作用下的浓度随反应时间的变化曲线, (c) 4 种金属粉末的反应时间常数, (d) 反应后球磨镁锌基金属玻璃粉末颗粒表面微观特征的 SEM 像^[31]

Fig. 6 (a) the UV absorption spectra of the azo dye solution decolorized by G-MgZn powders for different time, (b) the degradation processes by four different powder samples are indicated, (c) the comparison of the reaction efficiency of different metallic powders, and (d) the high-resolution SEM image of the surface morphology of the reacted $\text{Mg}_{73}\text{Zn}_{21.5}\text{Ca}_{5.5}$ glassy powder particle^[31]

浓度随反应时间的变化关系, 如图 7 所示。在较宽温度范围内, 甚至在 7°C 的低温环境中, 镁锌基金属玻璃粉都能保持很高的反应效率, 如图 7a 所示。考虑到镁元素较活泼, 暴露在空气中表面容易氧化, 会影响反应效率, 为了研究氧化的影响, 把球磨后的金属玻璃粉暴露在空气中 1 周后再测量反应效率。发现反应

效率会有一定的降低, 但是仍然比晶态样品的反应效率高很多, 在实验测量的剂量下染料在 45 min 内完全降解, 如图 7b 所示。通过调节染料溶液的 pH 值, 分别测量了酸性 ($\text{pH} = 3$) 和碱性 ($\text{pH} = 10$) 溶液中的降解速度, 如图 7c 所示。随着 pH 值的升高, 染料的降解速度稍微有些下降, 但是变化非常小。最后测量了球

磨镁锌基金属玻璃粉降解含有 5 种不同偶氮染料 (Direct Blue 6, Tartrazine, Methyl Orange, Sunset Yellow FCF, Reactive Red 2) 的溶液的反应效率, 溶液浓度和反应时间的关系如图 7d 所示。利用公式(1)拟合得到

的反应时间常数只有 7 min 左右, 具有较高的反应速度。因此, 球磨法制备的镁锌基金属玻璃粉即使在复杂的环境中, 仍然具有较强的降解偶氮染料的能力^[31]。

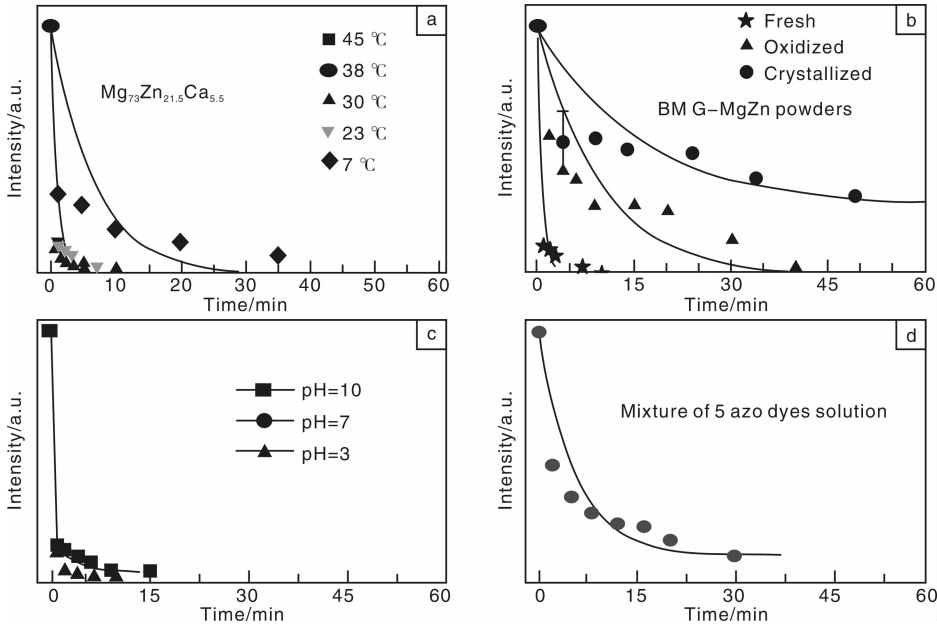


图 7 镁锌基金属玻璃粉在复杂环境中降解偶氮染料的能力: (a) 不同温度下溶液浓度随反应时间的变化曲线, (b) 表面氧化和晶化后的样品降解效果对比, (c) 不同 pH 值溶液中的降解效果对比, (d) 含有 5 种不同染料的溶液浓度随反应时间的变化关系^[31]

Fig. 7 The degradation capability of MgZn-based metallic glass powders in various environments: (a) the normalized peak intensity at 580 nm as function of treatment time for the reactions at different temperatures; (b) the comparison of the reaction efficiency for the fresh BM G-MgZn powders (fresh), the powders exposed in air for 1 week (oxidized), and the powders annealed at 300 °C for 30 min (crystallized); (c) the degradation efficiency at different pH values (pH = 3, 7, 10); (d) the normalized peak intensity at 470 nm as a function of treatment time for the mixture solution of five different azo dyes^[31]

最近, 北京科技大学惠希东教授课题组通过液体雾化法制备了系列镁基金属玻璃粉, 并研究了其降解偶氮染料的反应速率等^[32]。他们的实验结果再次表明: 在同样的制备条件下, 镁基金属玻璃粉比其晶态成分以及铁基金属玻璃粉的反应速率高很多, 而且反应速率随着颗粒尺寸的减小而增大。

3.3 金属玻璃复合材料吸收污水中的 Cr⁶⁺

哈尔滨工业大学沈军教授研究组^[33]报道了通过钛基金属玻璃粉在碱性溶液中去合金化制备金属玻璃-氧化物复合材料的结果, 研究发现, 该金属玻璃-氧化物复合材料可以吸收水溶液中的 Cr⁶⁺ 离子。如图 8 所示, 单独钛基金属玻璃粉对水溶液中的 Cr⁶⁺ 离子没有明显作用, 然而经过处理后的复合粉体材料 (Matrix Powders) 可以吸收水溶液中的 Cr⁶⁺ 离子。含有 Cr⁶⁺ 离子的淡黄色溶液经过 1 h 左右处理后, 变成了透明的无色液体。图 9 为这种金属玻璃-氧化物复合材料的制备示意图。

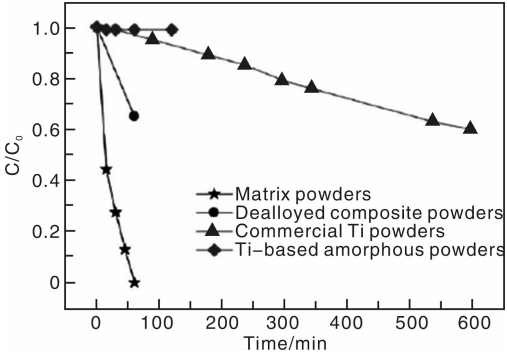


图 8 Cr⁶⁺ 离子在 4 种不同粉末样品的处理下浓度随着时间的变化曲线^[33]

Fig. 8 Removal of Cr⁶⁺ solution over different powder samples as a function of time^[33]

4 金属玻璃的其他化学功能性应用

除了金属玻璃在降解水污染物方面的功能性应用

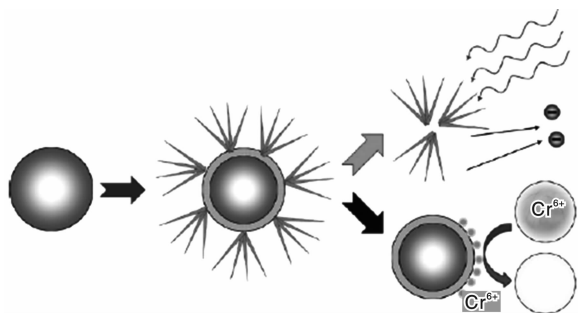


图9 金属玻璃-氧化物复合材料制备示意图^[33]

Fig. 9 Schematic illustration of preparing metallic glass matrix powders by the selective dealloying process^[33]

外, 由于其优良的物理化学性能, 金属玻璃在其他很多方面也表现出显著的优势^[34-37], 比如软磁性能、磁蓄冷性能、微纳米机电器件可加工性等。这里简单介绍几种与金属玻璃优异化学性能紧密相关的, 笔者认为将来也许会成为研究热点的 3 个新兴的研究方向: 生物材料, 燃料电池电极材料, 纳米多孔材料的母体材料。

4.1 生物材料

随着生活水平的提高, 人们对健康的要求也越来越高, 相应的对生物材料性能的要求也越来越高。金属玻璃因为高强度、低弹性模量、大范围可调的抗腐蚀能力、优异的生物相容性而受到越来越多的关注^[16, 38]。目前的研究热点主要包括不可降解体系和可降解体系两个方向。具有较好生物相容性的不可降解金属玻璃体系主要包括钛基、锆基和铁基金属玻璃体系^[38-43]。具有较好生物相容性的可降解金属玻璃体系主要包括镁基、钙基、锌基和锆基金属玻璃体系^[44-50]。可降解生物材料因为可以避免和生物体长久相互作用导致的慢性副作用和二次开刀带来的机体伤害, 而吸引了越来越多研究者的兴趣。对于生物可降解金属玻璃体系来说, 目前最大的挑战在于两个方面: ①适当的降解速度, 如果降解太快, 在降解过程中产生的氢气会阻碍机体的恢复生长; ②金属玻璃的塑性变形能力, 因为金属玻璃在塑性变形过程中是以剪切带的运动主导的塑性变形机制, 与晶体中位错运动主导的塑性变形机制大不相同。剪切带在外界应力作用下, 扩展过程中容易发生软化直至发展成裂纹而发生灾难性的脆性断裂。如何控制剪切带运动, 提高金属玻璃的塑性变形能力是材料设计和基础研究的重要方向。目前的初步研究发现, 在镁基金属玻璃中适量添加 Zn 元素和 Yb 元素, 可以有效降低其降解速度并提高其生物相容性^[44-46]。同时, 适量添加 Yb 元素也可以提高镁基金属玻璃的塑性变形能力^[46]。然而, 如何将优异的玻璃形成能力、良好的生物相容性、适当

的降解速率、优异的力学性能这 4 个方面有机的结合起来, 仍然是金属玻璃材料科学和生物材料科学需要继续研究的方向。

4.2 燃料电池电极材料

金属玻璃在加热的过程中, 经过玻璃转变会进入过冷液相区, 这时可以进行超塑性加工压印成形^[48, 51-54]。通过适当控制实验参数, 可以实现从毫米到纳米不同尺度的压印铸造。美国耶鲁大学的 Schroers 研究组通过在过冷度液相区的压印成形, 成功制备出铂基金属玻璃纳米线^[54-56]。他们将制备的筛状纳米线器件应用于微型燃料电池中的催化电极, 实验表明, 铂基金属玻璃纳米线制备的催化电极比商业 Pt/C 标准电极的效率和寿命都要高^[56]。Loghmani 等人通过化学还原的方法在水溶液中制备出 Co-La-Zr-B 金属玻璃纳米颗粒^[57], 该金属玻璃纳米颗粒在 NaBH_4 释放氢气的催化反应中具有很高的催化活性和较低的反应热激活能。Chen 等人利用气相沉积的方法制备出金基纳米金属玻璃^[58], 他们的实验初步表明, 在这种纳米金属玻璃薄膜的催化作用下, 可以使二甲基苯基硅烷和水发生反应并产生氢气。

4.3 纳米多孔材料

在很多人眼中, 金属玻璃就像电影《终结者》中的未来战士一样具有很多超能力, 在众多领域都具有重要的应用前景。不仅如此, 金属玻璃还可以作为制备其他具有特殊性能的材料超级“原材料”。纳米尺度各向同性单相原子堆积结构, 以及元素成分大范围可调等特点, 使得金属玻璃在腐蚀的时候容易形成非常均匀的形状和结构^[59-63]。均匀的纳米多孔材料在化学催化反应、超级电容器、污染源检测等领域有着非常广泛的用途^[1, 64-67]。而目前已知的成千上万种具有不同成分的金属玻璃体系无疑为制备具有特殊优异性能的纳米多孔材料提供了充足的“原材料”, 相信将来这个方向会吸引更多的注意力。

5 相关的基本物理问题

新奇而重要的功能性应用是任何一个材料学研究领域发展的最终目的和直接推动力, 但是相关基础研究的发展决定了该学科发展的速度和高度, 更是材料长远发展的动力源泉。现将与金属玻璃功能性应用密切相关的基本物理问题总结如下。

5.1 比表面积因素

在化学反应过程中, 反应物或催化剂的比表面积对反应速率有直接的贡献, 一般表面积越大, 反应速率越高。在图 2 和图 5 中可以明显发现, 球磨法制备的金属玻璃粉颗粒表面更粗糙, 比表面积更大, 有利于提高反

应速率。通过惰性气体吸附方法(BET)分别测量了雾化金属玻璃粉、球磨铁基金属玻璃粉、和球磨镁基金属玻璃粉 3 种金属玻璃粉的比表面积,分别为 0.18, 0.32, 和 0.80 m²·g⁻¹。这也佐证了球磨法制备的金属玻璃粉表面更粗糙。但是我们发现,3 种金属玻璃粉的比表面积最多相差 4 倍,可是反应速率却相差上千倍。对于同样使用球磨法制备的铁基金属玻璃粉和镁基金属玻璃粉来说,二者的比表面积相差仅 2.5 倍,可是反应速率相差 20 余倍。因此比表面积的差异不是反应速率相差如此悬殊的主要因素。

5.2 反应激活能

通过测量在不同温度下染料溶液浓度随着反应时间

的变化,得到了不同温度下的反应时间常数 t_0 。根据 Arrhenius 方程,如式(2):

$$t_0 = \tau_0 \exp(-\frac{\Delta E}{RT})$$

(2)

可以算出该反应的热激活能 ΔE , R 为气体常数, τ_0 为拟合常数。需要指出的是,该热激活能参数与粉末颗粒的表面积和溶液浓度没有关系,只是取决于反应前后两个状态间能量势垒的高度。如图 10 所示,雾化铁基金属玻璃粉和球磨铁基金属玻璃粉在降解直接蓝 6 溶液时的反应激活能分别为 114 和 78 kJ/mol。根据图 7a 得到的球磨镁基金属玻璃粉在该反应中的热激活能约为 51 kJ/mol。通过与图 6c 的对比,可以发现反应激活能

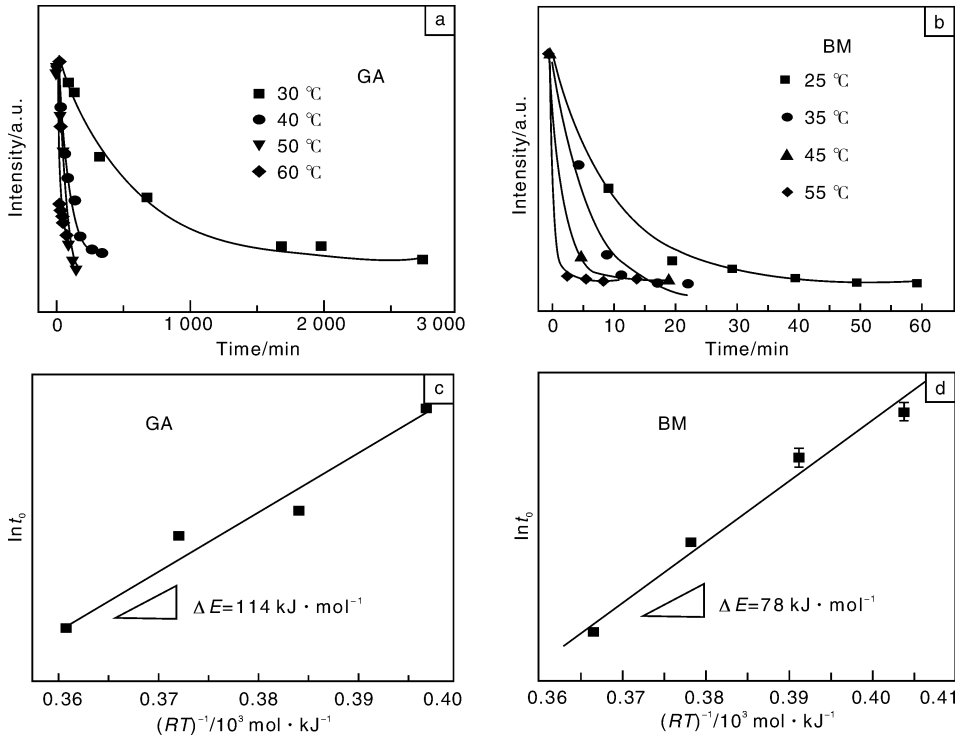


图 10 不同湿度下直接蓝 6 染料溶液在(a)雾化铁基金属玻璃粉(GA)和(b)球磨铁基金属玻璃粉(BM)作用下溶液浓度随着时间的变化曲线, (c)和(d)根据 Arrhenius 方程计算的两种金属玻璃粉的反应激活能^[30]

Fig. 10 The normalized UV absorption intensity at 580 nm versus the reaction time at different temperatures for the GA (a) and BM (b) G-ZVI powders; plots of the decay time (t_0) versus temperature for GA(c) and BM(d) G-ZVI powders, respectively^[30]

越低的体系,反应速率越快。

在化学反应中,反应前后系统的状态对应于能量势垒图上的极小值。如图 11 所示,能量状态 A 和 B 之间相互转换速率可以表示为式(3), (4):

$$A \rightarrow B: v_{AB} = v_0 \exp(-\frac{\Delta E}{RT})$$

(3)

$$B \rightarrow A: v_{BA} = v_0 \exp(-\frac{\Delta E + \Delta G}{RT})$$

(4)

v_0 为常数,从 A 到 B 的净反应速率可以表示为式(5):

$$\begin{aligned} v &= v_{AB} - v_{BA} \\ &= v_0 \exp(-\frac{\Delta E}{RT}) - v_0 \exp(-\frac{\Delta E + \Delta G}{RT}) \\ &= v_0 \exp(-\frac{\Delta E}{RT}) \left[1 - \exp(-\frac{\Delta G}{RT}) \right] \end{aligned}$$

(5)

当反应前后系统能量差别较大时, $\Delta G/RT \gg 1$, 系统的净正反应速率可以近似为 Arrhenius 方程, 如式(6):

$$v = v_0 \exp(-\frac{\Delta E}{RT})$$

(6)

因此，系统的反应速率主要取决于势垒 ΔE 。如何降低 ΔE 成为提高反应速率的关键因素。

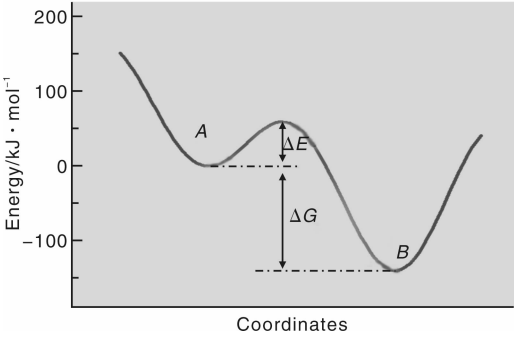


图 11 双能态系统能量势垒示意图^[68]

Fig. 11 The energy landscape of a two-energy-states system^[68]

5.3 残余应力的贡献

与处于热力学平衡态的晶体材料相比，金属玻璃属于处于非平衡态的亚稳材料，在势能地形图上对应于具有较高能量的势能极小值位置，如 11 所示^[68-69]。在应力作用或高温退火条件下，金属玻璃的能量状态可以发生改变。比如在应力作用下发生塑性变形后，金属玻璃的弹性模量和硬度会变低^[70-71]，这意味着其转变到了更不稳定的高能量状态；而退火后，弹性模量和硬度会增加^[70-73]，意味着其转变到了更稳定的低能量状态。球磨法粉碎条带制备金属玻璃粉的过程中，金属玻璃在巨大的应力条件下变形并断裂成细小粉体颗粒，而且粉体在球磨过程中也会承受巨大应力，这种应力在球磨结束后不能完全释放而残留下来。残余应力使得金属玻璃能量升高，对应于图 12 中较高的能量状态。相当于图 11 中反应前 A 能态的能量升高， ΔE 变小，而 ΔG 变大。这也就是铁基金属玻璃的球磨粉比雾化粉的反应热激活能更低的原因。根据公式(5)和(6)得知反应速度会因此升高。

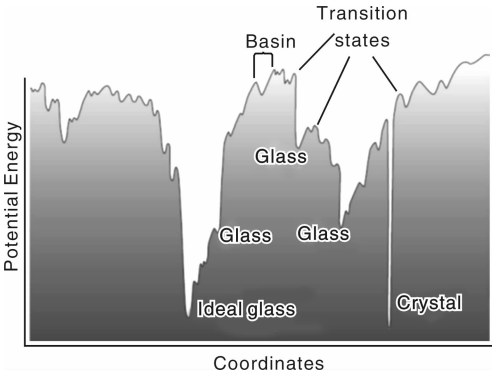


图 12 玻璃形成体系的能量地形图^[69]

Fig. 12 The schematic energy landscape of glass forming systems^[69]

5.4 电子结构的影响

金属的电子结构，尤其是费米面态密度，对化学催化反应有非常重要的影响^[74-75]。同种材料的不同晶面，往往因为原子堆积结构和电子态密度的不同，催化性能迥异。而金属玻璃由于成分的调节和原子团簇结构的变化，往往会导致费米面电子态密度显著变化^[15]。而且大部分金属玻璃的成分可以在大范围内连续可调，意味着费米面电子态密度也可以实现较大范围的连续调节。研究电子态密度对催化性能的影响，对研究催化现象的本质，进一步提高催化性能具有非常重要的意义。

5.5 降解速率和染料分子结构的关系

研究不同染料分子在同等条件下(相同温度、相同浓度、同种合金成分)的降解速率存在差异的原因可以帮助理解反应的本质和提高反应效率。文献[31]中，研究了球磨镁基金属玻璃粉分别降解水溶液中 5 种不同染料(Tartrazine, Methyl Orange, Sunset Yellow FCF, Reactive Red 2, Direct Blue 6)的反应效率，如图 13 所示。这 5 种染料分子的降解时间常数和其吸收光谱特征峰的波长没有明显的关系。

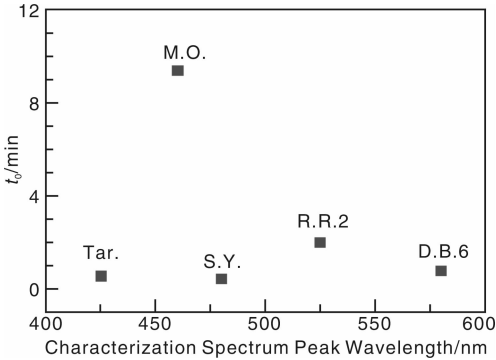


图 13 球磨镁基金属玻璃粉对 5 种不同染料的降解时间常数与其吸收光谱特征峰波长的关系^[31]

Fig. 13 The decay time of BMG-MgZn powders versus the wavelength of the absorption peak for the five solutions. The five solutions are Tartrazine (Tar.), Methyl Orange (M. O.), Sunset Yellow FCF (S. Y.), Reactive Red 2 (R. R. 2), Direct Blue 6 (D. B. 6) respectively^[31]

5.6 玻璃形成能力、晶化形核和生长机制

利用金属玻璃优异性能的前提是能够稳定制备出金属玻璃。因为金属玻璃属于热力学亚稳材料，在金属熔体冷却过程中，在较低降温速率下更倾向于凝固成具有热力学平衡稳定特征的晶体材料。只有当冷却速率足够高时，晶体来不及形核长大，才会形成金属玻璃。一般将刚好能形成金属玻璃的冷却速率称为临界冷却速率。临界冷却速率越低，代表玻璃形成能力越好。

一定的玻璃形成能力是金属玻璃能够广泛应用的基本前提。目前为人们所熟知的玻璃形成判据主要有共晶成分判据、大原子尺寸差别、多组元、弹性模量判据、混合热判据等^[16,20,76-77]。并在此基础上提出了一些热力学参数来帮助理解金属玻璃的玻璃形成能力^[16,78-81]。然而,最近的一些发现^[77,82-85]表明金属玻璃的玻璃形成能力远远没有认识清楚。相信将来会有更多的新发现,使对玻璃形成能力的认识越来越深刻,而晶体的凝固形核理论和生长机制^[20,76,85-86]的发展将会为这个进程注入活力。

6 结 语

目前研究表明,球磨铁基和镁基金属玻璃(粉)在降解污水中的有机污染物方面表现出晶态金属无法比拟的优势,镁基金属玻璃粉降解偶氮染料的效率可以达到商业晶态铁粉的1 000倍以上,而且在各种复杂环境中都能保持较高的降解效率。同时,金属玻璃体系在化学合成、燃料电池催化领域也崭露头角。金属玻璃的化学功能性应用研究刚刚兴起,目前处于摸索起步的阶段,相信不久将会有更优异的性质被报道,相关基础研究的发展也会为其应用研究提供动力。

金属玻璃经历了50多年的发展,到目前为止可以粗略划分为两个发展阶段:第一个阶段为1959~1989年,主要研发制备条带状金属玻璃样品,这个阶段的功能性研究主要集中在软磁性能和抗腐蚀性能两个方面;第二个阶段为1990~2010年,主要开发具有优异玻璃形成能力的大块金属玻璃体系,这个阶段主要是推动块体金属玻璃作为结构材料应用为导向的力学性能研究。值得指出的是,随着金属玻璃材料和相关主要研究方向的蓬勃发展,该领域的基础研究也得到了长足的发展,人们对诸如玻璃形成能力、弹性性能、原子堆积结构、玻璃转变、流动、塑性形变机制等基础物理问题的研究越来越深入,这对充分认识金属玻璃这种新材料有极其重要的意义,也会推动相关功能性应用的进程。目前金属玻璃处在研究方向转型的关键时期,第三个研究阶段刚刚起步,主导研究方向还不太明显,综合考虑,金属玻璃的化学功能性应用及相关的基础研究应该是一个特别值得关注的方向。

致谢 非常感谢白海洋教授、汪卫华教授、J. H. Perepezko教授、柳延辉博士、陈明伟教授、Wu Yue教授、D. V. Louzguine教授、A. Inoue教授、谢国强教授等各位前辈和合作者长期的支持和关心。感谢在日本东北大学WPI-AIMR工作期间“熔合研究基金”和JSPS基盘B基金的支持。

参考文献 References

- [1] Fujita T, Guan P F, McKenna K, *et al.* Atomic Origins of the High Catalytic Activity of Nanoporous Gold [J]. *Nature Materials*, 2012, 11: 775–780.
- [2] Haruta M. Size-and Support-Dependency in the Catalysis of Gold [J]. *Catalysis Today*, 1997, 36: 153–166.
- [3] Davies R L, Etris S F. The Development and Functions of Silver in Water Purification and Disease Control [J]. *Catalysis Today*, 1997, 36: 107–114.
- [4] Li W Z, Xie S S, Qian L X, *et al.* Large-Scale Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes [J]. *Science*, 1996 (274): 1 701–1 703.
- [5] Kang J, Qin K, Zhang H, *et al.* Direct Synthesis of Fullerene-Intercalated Porous Carbon Nanofibers by Chemical Vapor Deposition [J]. *Carbon*, 2012 (50): 5 162–5 166.
- [6] Beletskaya I P, Cheprakov A V. The Heck Reaction as a Sharpening Stone of Palladium Catalysis [J]. *Chemical Reviews*, 2000, 100: 3 009–3 066.
- [7] Zafeirotas S, Piccinin S, Teschner D. Alloys in Catalysis: Phase Separation and Surface Segregation Phenomena in Response to the Reactive Environment [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2012, 2: 1 787–1 801.
- [8] Yu W, Porosoff M D, Chen J G. Review of Pt-Based Bimetallic Catalysis: from Model Surfaces to Supported Catalysts [J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112: 5 780–5 817.
- [9] Kalme S D, Parshetti G K, Jadhav S U, *et al.* Biodegradation of Benzidine Based Dye Direct Blue-6 by *Pseudomonas Desmolyticum* NCIM 2112 [J]. *Bioresource Technology*, 2006, 98: 1 405–1 410.
- [10] Amin N K. Removal of Direct Blue – 106 Dye from Aqueous Solution Using New Activated Carbons Developed from Pomegranate Peel: Adsorption Equilibrium and Kinetics [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165: 52–62.
- [11] Cao J, Wei L, Huang Q, *et al.* Reducing Degradation of Azo Dye by Zero-Valent Iron in Aqueous Solution [J]. *Chemosphere*, 1999, 38(3): 565–571.
- [12] Guo J, Jiang D, Wu Y, *et al.* Degradation of Methyl Orange by Zn(0) Assisted with Silica Gel [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 194: 290–296.
- [13] Patel R, Suresh S. Decolorization of Azo Dyes Using Magnesium-Palladium System [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137: 1 729–1 741.
- [14] Wang C B, Zhang W X. Synthesizing Nanoscale Iron Particles for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31: 2 154–2 156.
- [15] Wang W H, Dong C, Shek C H. Bulk Metallic Glasses [J]. *Materials Science and Engineering R*, 2004, 44: 45–89.
- [16] Inoue A. Stabilization of Metallic Supercooled Liquid and Bulk Amorphous Alloys [J]. *Acta Materialia*, 2000, 48: 279–316.
- [17] Greer A L. Metallic Glasses—on the Threshold [J]. *Materials Today*, 2009, 12: 14–22.

- [18] Chen H S. Glassy Metals [J]. *Reports Progress in Physics*, 1980, 43: 353–432.
- [19] Johnson W L. Bulk Glass-Forming Metallic Alloys: Science and Technology [J]. *MRS Proceedings*, 1999, 554: 311–340.
- [20] Wang Weihua (汪卫华). 非晶态物质本质和特性[J]. *Progress in Physics* (物理学进展), 2013, 33(5): 177–351.
- [21] Massalski T B, Mizutani U. Electronic Structure of Hume-Rothery Phases [J]. *Progress in Materials Science*, 1978, 22: 151–262.
- [22] Tratnyek P G, Johnson R L. Nanotechnologies for Environmental Cleanup [J]. *Nanotoday*, 2006, 1(2): 44–48.
- [23] Zhang W X. Nanoscale Iron Particles for Environmental Remediation: an Overview [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2003, 5: 323–332.
- [24] Zhang W X, Wang C B, Lien H L. Treatment of Chlorinated Organic Contaminants with Nanoscale Bimetallic Particles [J]. *Catalysis Today*, 1998, 40: 387–395.
- [25] Lu Z P, Liu C T, Thompson J R, *et al.* Structural Amorphous Steels [J]. *Physical Review Letters*, 2004, 92: 245 503.
- [26] McHenry M E, Willard M A, Laughlin D E. Amorphous and Nanocrystalline Materials for Applications as Soft Magnets [J]. *Progress in Materials Science*, 1999, 44: 291–433.
- [27] Zhang C, Zhang H, Lv M, *et al.* Decolorization of Azo Dye Solution by Fe-Mo-Si-B Amorphous Alloy [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2010, 356: 1 703–1 706.
- [28] Zhang C, Zhu Z, Zhang H, *et al.* On the Decolorization Properties of Fe-Mo-Si-B Alloys with Different Structures [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2012, 358: 61–64.
- [29] Lin B, Bian X, Wang P, *et al.* Application of Fe-Based Metallic Glasses in Wastewater Treatment [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2012, 177: 92–95.
- [30] Wang J Q, Liu Y H, Chen M W, *et al.* Rapid Degradation of Azo Dye by Fe-Based Metallic Glass Powder [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22: 2 567–2 570.
- [31] Wang J Q, Liu Y H, Chen M W, *et al.* Excellent Capability in Degrading Azo Dyes by MgZn-Based Metallic Glass Powders [J]. *Scientific Reports*, 2012, 2: 418.
- [32] Zhao Y F, Si J J, Song J G, *et al.* Synthesis of Mg-Zn-Ca Metallic Glasses by Gas-Atomization and Their Excellent Capability in Degrading Azo Dyes [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2014, 181: 46–55.
- [33] Wang D J, Li Z H, Rahman M A, *et al.* Nanosized Metal Oxide and Nanobelts Prepared by Selective Dealloying of Ti-Based Amorphous Powders [J]. *Langmuir*, 2013, 29: 8 108–8 115.
- [34] Luo Q, Wang W H. Rare Earth Based Bulk Metallic Glass[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2009, 355: 759–775.
- [35] Wang W H. Bulk Metallic Glasses with Functional Physical Properties [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21: 4 524–4 544.
- [36] Axinte E A, Chirileanu M P I. Recent Progress in the Industrialization of Metallic Glasses [J]. *Recent Patents on Materials Science*, 2012, 5: 213–221.
- [37] Inoue A, Takeuchi A. Recent Development and Application Products of Bulk Glass Alloys [J]. *Acta Materialia*, 2011, 59: 2 243–2 267.
- [38] Oak J J, Louzguine-Luzgin D V, Inoue A. Investigation of Glass-Forming Ability Deformation and Corrosion Behavior of Ni-Free Ti-Based BMG Alloys Designed for Application as Dental Implants [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2009, 29: 322–327.
- [39] Xie G Q, Qin F X, Zhu S L, *et al.* Ni-Free Ti-Based Bulk Metallic Glass with Potential for Biomedical Applications Produced by Spark Plasma Sintering [J]. *Intermetallics*, 2012, 29: 99–103.
- [40] Li J, Shi L L, Zhu Z D, *et al.* Zr₆₁Ti₂Cu₂₅Al₁₂ Metallic Glass for Potential Use in Dental Implants: Biocompatibility Assessment By in Vitro Cellular Responses [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2013, 33: 2 113–2 121.
- [41] Liu L, Qiu C L, Huang C Y, *et al.* Biocompatibility of Ni-free Zr-Based Bulk Metallic Glasses [J]. *Intermetallics*, 2009, 17: 235–240.
- [42] Lu X, Huang L, Pang S, *et al.* Formation and Biocorrosion Behavior of Zr-Al-Co-Nb Bulk Metallic Glasses [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2012, 57: 1 723–1 727.
- [43] Wang Y B, Li H F, Zheng Y F, *et al.* Corrosion Performances in Simulated Body Fluids and Cytotoxicity Evaluation of Fe-Based Bulk Metallic Glasses [J]. *Materials Science and Engineering C*, 2012, 32: 599–606.
- [44] Zberg B, Uggowitzer P J, Löffler J F. MgZnCa Glasses without Clinically Observable Hydrogen Evolution for Biodegradable Implants [J]. *Nature Materials*, 2009, 8: 887–891.
- [45] Gu X N, Zheng Y F, Zhong S P, *et al.* Corrosion of, and Cellular Responses to Mg-Zn-Ca Bulk Metallic Glasses [J]. *Biomaterials*, 2010, 31: 1 093–1 103.
- [46] Yu H J, Wang J Q, Shi X T, *et al.* Ductile Biodegradable Mg-Based Metallic Glasses with Excellent Biocompatibility [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23: 4 793–4 800.
- [47] Li J F, Zhao D Q, Zhang M L, *et al.* CaLi-Based Bulk Metallic Glasses with Multiple Superior Properties [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93: 171 907.
- [48] Li J, Wang J, Liu X, *et al.* Glassy Metallic Plastics [J]. *Science China Physics, Mechanics and Astronomy*, 2010, 53: 409–414.
- [49] Zhao K, Li J F, Zhao D Q, *et al.* Degradable Sr-Based Bulk Metallic Glasses [J]. *Scripta Materialia*, 2009, 61: 1 091–1 094.
- [50] Jiao W, Zhao K, Xi X K, *et al.* Zinc-Based Bulk Metallic Glasses [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2010, 356: 1 867–1 870.
- [51] Zhang B, Zhao D Q, Pan M X, *et al.* Amorphous Metallic Plastic [J]. *Physical Review Letters*, 2005, 94: 205 502.
- [52] Li N, Chen Y, Jiang M Q, *et al.* A Thermoplastic Forming Map of a Zr-Based Bulk Metallic Glass [J]. *Acta Materialia*, 2013, 61: 1 921–1 931.
- [53] Johnson W L, Kaltenboeck G, Demetriou M D, *et al.* Beating Crystallization in Glass-Forming Metals by Millisecond Heating

- and Processing [J]. *Science*, 2011, 332: 828–833.
- [54] Kumar G, Tang H X, Schroers J. Nanomoulding with Amorphous Metals [J]. *Nature*, 2009, 457: 868–872.
- [55] Schroers J. Processing of Bulk Metallic Glass [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22: 1 566–1 597.
- [56] Sekol R C, Kumar G, Carmo M, *et al.* Bulk Metallic Glass Micro Fuel Cell [J]. *Small*, 2013, 9(12): 2 081–2 085.
- [57] Loghmani M H, Shojaei A F. Synthesis and Characterization of Co-La-Zr-B Quaternary Amorphous Nano Alloy: Kinetic Study for Hydrogen Generation from Hydrolysis of Sodium Borohydride [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 580: 61–66.
- [58] Chen N, Frank R, Asao N, *et al.* Formation and Properties of Au-Based Nanograined Metallic Glasses [J]. *Acta Materialia*, 2011, 59: 6 433–6 440.
- [59] Zhao K, Liu K S, Li J F, *et al.* Superamphiphobic CaLi-Based Bulk Metallic Glasses [J]. *Scripta Materialia*, 2009, 60: 225–227.
- [60] Yu J, Ding Y, Xu C, *et al.* Nanoporous Metals by Dealloying Multicomponent Metallic Glasses [J]. *Chem Mater*, 2008, 20: 4 548–4 550.
- [61] Thorp J C, Sieradzki K, Tang L, *et al.* Formation of Nanoporous Noble Metal Thin Films by Electrochemical Dealloying of $\text{Pt}_x\text{Si}_{1-x}$ [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88: 033 110.
- [62] Luo X, Li R, Liu Z, *et al.* Three-Dimensional Nanoporous Copper with High Surface Area by Dealloying Mg-Cu-Y Metallic Glasses [J]. *Materials Letter*, 2012, 76: 96–99.
- [63] Aburada T, Fitz-Gerald J M, Scully J R. Synthesis of Nanoporous Copper by Dealloying of Al-Cu-Mg Amorphous Alloys in Acidic Solution; the Effect of Nickel [J]. *Corrosion Science*, 2011, 53: 1 627–1 632.
- [64] Ding Y, Cheng M W. Nanoporous Metals for Catalytic and Optical Applications [J]. *MRS Bulletin*, 2009, 34: 569–576.
- [65] Lang X, Hirata A, Fujita T, *et al.* Nanoporous Metal/Oxide Hybrid Electrodes for Electrochemical Supercapacitors [J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6: 232–236.
- [66] Qian L H, Yan X Q, Fujita T, *et al.* Surface Enhanced Raman Scattering of Nanoporous Gold: Smaller Pore Sizes Stronger Enhancements [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90: 153 120.
- [67] Mukherjee S, Sekol R C, Carmo M, *et al.* Tunable Hierarchical Metallic-Glass Nanostructures [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23: 2 708–2 713.
- [68] Wang J Q, Wang W H, Liu Y H, *et al.* Characterization of Activation Energy for Flow in Metallic Glasses [J]. *Physical Review B*, 2011, 83: 012 201.
- [69] Debenedetti P G, Stillinger F H. Supercooled Liquids and the Glass Transition [J]. *Nature*, 2001, 410: 259–267.
- [70] Wang L, Bei H, Gao Y F, *et al.* Effect of Residual Stresses on the Hardness of Bulk Metallic Glasses [J]. *Acta Materialia*, 2011, 59: 2 858–2 864.
- [71] Meng F, Tsuchiya K, Yokoyama Y. Reversible Transition of Deformation Mode by Structural Rejuvenation and Relaxation in Bulk Metallic Glass [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101: 121 914.
- [72] Slipenyuk A, Eckert J. Correlation between Enthalpy Change and Free Volume Reduction During Structural Relaxation of $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ Metallic Glass [J]. *Scripta Materialia*, 2004, 50: 39–44.
- [73] Wang W H. The Elastic Properties, Elastic Models and Elastic Perspectives of Metallic Glasses [J]. *Progress in Materials Science*, 2012, 57: 487–656.
- [74] Zafeiratos S, Piccinin S, Teschner D. Alloys in Catalysis: Phase Separation and Surface Segregation Phenomena in Response to the Reactive Environment [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2012, 2: 1 787–1 801.
- [75] Yu W, Porosoff M D, Chen J G. Review of Pt-Based Bimetallic Catalysis: from Model Surfaces to Supported Catalysts [J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112: 5 780–5 817.
- [76] Turnbull D. Under what Conditions can a Glass be Formed [J]. *Contemporary Physics*, 1969, 10: 473–488.
- [77] Wang J Q, Liu Y H, Imhoff S, *et al.* Enhance the Thermal Stability and Glass Forming Ability of Al-Based Metallic Glass by Ca Minor-Alloying [J]. *Intermetallics*, 2012, 29: 35–40.
- [78] Lu Z P, Liu C T. A New Glass-Forming Ability Criterion for Bulk Metallic Glasses [J]. *Acta Materialia*, 2002, 50: 3 501–3 512.
- [79] Dong B S, Zhou S X, Li D R, *et al.* A New Criterion for Predicting Glass Forming Ability of Bulk Metallic Glasses and Some Critical Discussions [J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2011, 21: 164–172.
- [80] Du X H, Huang J C, Liu C T, *et al.* New Criterion of Glass Forming Ability for Bulk Metallic Glasses [J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 101: 086 108.
- [81] Wang L M, Tian Y J, Liu R P, *et al.* A Universal Criterion for Metallic Glass Formation [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100: 261 913.
- [82] Li Y, Guo Q, Kalb J A, *et al.* Matching Glass-Forming Ability with the Density of the Amorphous Phase [J]. *Science*, 2008, 322: 1 816–1 819.
- [83] Bendert J C, Gangopadhyay A K, Mauro N A, *et al.* Volume Expansion Measurements in Metallic Liquids and Their Relation to Fragility and Glass Forming Ability: An Energy Landscape Interpretation [J]. *Physical Review Letters*, 2012, 109: 185 901.
- [84] Hirata A, Kang L J, Fujita T, *et al.* Geometric Frustration of Icosahedron in Metallic Glasses [J]. *Science*, 2013, 341: 376–379.
- [85] Tang C, Harrowell P. Anomalous Slow Crystal Growth of the Glass-Forming Alloy CuZr [J]. *Nature Materials*, 2013, 12: 507–511.
- [86] Perepezko J H, Santhaweesuk C, Wang J Q, *et al.* Kinetic Competition During Glass Formation [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.11.220.