

纳米金属材料的研究进展及战略地位

陈晓亮 易学华 邓春花

纳米材料的含义及其发展背景

纳米是一种长度单位,1 纳米等于 10^{-9} 米(即十亿分之一米)。当物质处于纳米级(1~100nm)时,因其独特的结构使之表现出光、电、热、磁和生物活性等特殊功能,人们将这些特殊功能应用于传统工业领域,以改进产品性能、提高质量和降低成本。这种既具不同于原来组成的原子、分子,也不同于宏观物质的特殊性能构成的材料,即为纳米材料。如果仅仅是尺度达到纳米,而没有特殊性能的材料,也不能叫纳米材料。过去,人们只注意原子、分子或者宇宙空间,常常忽略这个中间领域,而这个领域实际上大量存在于自然界,只是以前没有认识到这个尺度范围的性能。第一个真正认识到它的性能并引用纳米概念的是日本科学家,他们在 20 世纪 70 年代用蒸发法制备超微离子,并通过研究它的性能发现:一个导电、导热的铜、银导体做成纳米尺度以后,它就失去原来的性质,表现出既不导电、也不导热。磁性材料也是如此,像铁钴合金,把它做成大约 20~30nm 大小,磁畴就变成单磁畴,它的磁性要比原来高 1000 倍。80 年代中期,人们就正式把这类材料命名为纳米材料。

40 多年以前,科学家们就认识到实际材料中的无序结构是不容忽视的。许多新发现的物理效应,诸如某些相转变、量子尺寸效应和有关的传输现象等,

以现有的理论为基础发展出新的热力学和统计力学理论应是将来几十年的主要任务,那也将会是人类智力觉醒的伟大时代。

复杂性科学的核心是提出新的统计理论。大自然关于组织和结构起源的动力学机制的阐明都迫切需要非平衡统计理论的完善。尽管统计力学的概念已被广泛用到远离平衡态的现象和过程的分析,以试图揭开复杂系统有序结构形成的微观动力学机理,但人们借用的更多的是现有统计力学的概念和方法,实质性的进展相对较少。

远离平衡态的统计力学不同于平衡态统计力学,也不同于近平衡态统计力学。在远离平衡态,我们必须面对变化的构型(Configuration)几率空间,

只出现在含有缺陷的有序固体中。事实上,如果多晶体中晶体区的特征尺度(晶粒或晶畴直径或薄膜厚度)达到某种特征长度时(如电子波长、平均自由程、共格长度、相关长度等),材料的性能将不仅依赖于晶格原子的交互作用,也受其维数、尺度的减小和高密度缺陷控制。有鉴于此,HGLEitCr 认为,如果能够合成出晶粒尺寸在纳米量级的多晶体,即主要由非共格界面构成的材料[例如,由 50%体积的非共植晶界和 50%体积的晶体构成],其结构将与普通多晶体(晶粒大于 1mm)或玻璃(有序度小于 2nm)明显不同,称之为“纳米晶体材料”。后来,人们又将晶体区域或其他特征长度在纳米量级范围(小于 100nm)的材料广义定义为“纳米材料”或“纳米结构材料”。由于其独特的微结构和奇异性能,纳米材料引起了科学界的极大关注,成为世界范围内的研究热点,其领域涉及物理、化学、生物、微电子等诸多学科。

纳米金属材料

“纳米金属”是利用纳米技术制造的金属材料,具有纳米级尺寸的组织结构,在其组织中也包含着纳米颗粒杂质。在金属材料生产中利用纳米技术,有可能将材料成分和组织控制得极其精密和细小,从而使金属的力学性能和功能特性得到飞跃的提高。铝系纳米金属是一类最典型的纳米金属,采取纳米技术生产的在铝结晶中分散准晶粒的铝合金,具有

而在平衡统计理论或近平衡统计理论中,构型空间都是事先决定好了的,这意味着我们面临着突破牛顿、爱因斯坦、玻尔、玻尔兹曼、吉布斯等的巨大挑战。

我们需要的是从实质意义上建立起远离平衡态统计力学,这样才能真正理解复杂系统有序结构的微观动力学起源。我们认为未来的发展方向是通过沟通远离平衡态复杂系统中不同层次的非平衡统计规律的研究,建立起新的非平衡统计演化方程。只有这样,才能从微观动力学上了解生命(复杂物质系统)、道德(意识形态)、莎士比亚戏剧(大脑),这将是未来几十年人类智力所面临的巨大挑战。

(天津大学环境科学与工程学院 300072)

现代物理知识

优异的高温强度、塑性、韧性和抗磨性。韩国的机械物质研究所开发成功纳米铜-氧化铝 (nano-Cu-Al₂O₃) 复合材料,由于高熔点高强度及其纳米氧化铝颗粒的弥散强化效果,从而使得这种材料具有特别优异的性能,尤其适合于用作大型客车、火车、火箭等电触点等所要求的材料。目前,广义的纳米金属材料主要有清洁或涂层表面的金属、半导体或聚合物薄膜,人造超晶格和量子结构,功半结晶聚合物和聚合物混和物,纳米晶体和纳米玻璃材料,金属键、共价键或分子组元构成的纳米复合材料。

纳米金属材料在现代工业中的重要性

在充满活力的 21 世纪,信息、生物技术、能源、环境、先进制造技术和国防的高速发展必然对金属材料提出更高的要求,元器件的智能化、小型化、高集成、高密度存储和超快传输等对材料的尺寸要求越来越小;航空航天、新型军事装备及先进制造技术等对材料性能要求越来越高。新材料的创新,以及在此基础上诱发的新技术、新产品的创新是未来 10 年对社会发展、经济振兴、国力增强最有影响力的战略研究领域,纳米材料将是起重要作用的关键材料之一。纳米金属材料是当今新材料研究领域中最富有活力、对未来经济和社会发展有着十分重要影响的研究对象,也是纳米科技中最为活跃、最接近应用的重要组成部分。近年来,纳米材料取得了引人注目的成就。例如,存储密度达到每平方米 400g 的磁性纳米棒阵列的量子磁盘,成本低廉、发光频段可调的高效纳米阵列激光器,价格低廉高能量转化的纳米结构太阳能电池和热电转化元件,用作轨道炮道轨的耐烧蚀高强高韧纳米复合材料等的问世,充分显示了它在国民经济新型支柱产业和高技术领域应用的巨大潜力。正像美国科学家估计的"这种人们肉眼看不见的极微小的物质很可能给予各个领域带来一场革命"。纳米金属材料的应用将对如何调整国民经济支柱产业的布局、设计新产品、形成新的产业及改造传统产业注入高科技含量提供新的机遇。

经过最近 10 多年的研究与探索,现已在纳米材料制备方法、结构表征、物理和化学性能、实用化工等方面取得显著进展,研究成果日新月异,研究范围不断拓宽。

纳米金属材料的制备与合成

材料的纳米结构化可以通过多种制备途径来实现。这些方法可大致归类为“两步过程”和“一步过

程”。“两步过程”是将预先制备的孤立纳米颗粒固结成块体材料。制备纳米颗粒的方法包括物理气相沉积(PVD)、化学气相沉积(CVD)、微波等离子体、低压火焰燃烧、电化学沉积、溶胶-凝胶过程、溶液的热分解和沉淀等,其中,PVD 法以“惰性气体冷凝法”最具代表性。“一步过程”则是将外部能量引入或作用于母体材料,使其产生相或结构转变,直接制备出块体纳米材料。诸如,非晶材料晶化、快速凝固、高能机械球磨、严重塑性形变、滑动磨损、高能粒子辐照和火花蚀刻等。目前,关于制备科学的研究主要集中在两个方面:1)纳米金属粉末制备技术、理论机制和模型。目的是改进纳米金属材料的品质和产量;2)纳米金属粉末的固结技术。以获得密度和微结构可控的块体材料或表面覆层。

纳米金属材料的奇异性能

原子的扩散行为 原子扩散行为影响材料的许多性能,诸如蠕变、超塑性、电性能和烧结性等。纳米晶 Co 的自扩散系数比 Cu 的体扩散系数大 14~16 个量级,比 Cu 的晶界自扩散系数大 3 个量级。维沙姆(Wurshum)等最近的工作表明:Fe 在纳米晶 N 中的扩散系数远低于早期报道的结果。纳米晶 Pd 的界面扩散数据类似于普通的晶界扩散,这很可能是由于纳米粒子固结成的块状试样中的残留疏松的影响。他们还报道了 Fe 在非晶 FeSiBNbCu 晶化形成的复相纳米合金(由 Fe₃Si 纳米金属间化合物和晶间的非晶相构成)中的扩散要比在非晶合金中快 10~14 倍,这是由于存在过剩的热平衡空位。Fe 在 Fe-Si 纳米晶中的扩散由空位调节控制。

力学性能 目前,关于纳米金属材料的力学性能研究,包括硬度、断裂韧性、压缩和拉伸的应力-应变行为、应变速率敏感性、疲劳和蠕变等已经相当广泛。所研究的材料涉及不同方法制备的纯金属、合金、金属间化合物、复合材料和陶瓷。研究纳米金属材料本征力学性能的关键是获得内部没有(或很少)孔隙、杂质或裂纹的块状试样。由于试样内有各种缺陷,早期的许多研究结果已被最近取得的结果所否定。样品制备技术的日臻成熟与发展,使人们对纳米金属材料本征力学性能的认识不断深入。

许多纳米纯金属的室温硬度比相应的粗晶高 2~7 倍。例如,美国巴尔的摩的霍普金斯大学的研究人员新近成功研究了纳米晶铜,利用金属加工技术和热处理相结合的方法,由工业纯铜材料制得了

强度极高(相当于传统铜材 6 倍高)且韧性也优良的纳米结构材料。随着晶粒的减小,硬度增加的现象几乎是不同方法制备的样品的一致表现。早期的研究认为,纳米金属的弹性模量明显低于相应的粗晶材料。例如,纳米晶 Pd 的杨氏和剪切模量大约是相应全密度粗晶的 70%。然而,最近的研究发现,这完全是样品中的缺陷造成的,纳米晶 Pd 和 Cu 的弹性常数与相应粗晶大致相同,屈服强度是退火粗晶的 10~15 倍。晶粒小于 50nm 的 Cu 韧性很低,总延伸率仅 1%~4%,晶粒尺寸为 110nm 的 Cu 延伸率大于 8%。从粗晶到 15nm, Cu 的硬度测量值满足霍尔派奇(Hall-Petch)关系;小于 15nm 后,硬度随晶粒尺寸的变化趋于平缓,虽然硬度值很高,但仍比由粗晶数据霍尔派奇关系外推或由硬度值转换的估计值低很多。不过,纳米晶 Cu 的压缩屈服强度与由粗晶数据的霍尔派奇关系外推值和测量硬度的值($H_v/3$)非常吻合,高密度纳米晶 Cu 牙 DPd 的压缩屈服强度可达到 1GPa 量级。

尽管按照常规力学性能与晶粒尺寸关系外推,纳米金属材料应该既具有高强度,又有较高韧性。但迄今为止,得到的纳米金属材料的韧性都很低。晶粒小于 25nm 时,其断裂应变仅为 <5%,远低于相应粗晶材料。主要原因是纳米晶体材料中存在各类缺陷、微观应力及界面状态等。用适当工艺制备的无缺陷、无微观应力的纳米晶体 Cu,其拉伸应变变量可高达 30%,说明纳米金属材料的韧性可以大幅度提高。纳米金属材料的塑性变形机理研究有待深入。

纳米晶金属间化合物的硬度测试值表明,随着晶粒的减小,在初始阶段(类似于纯金属的情况)发生硬化,进一步减小晶粒,硬化的斜率减缓或者发生软化。由硬化转变为软化的行为是相当复杂的,但这些现象与样品的制备方法无关。材料的热处理和晶粒尺寸的变化可能导致微观结构和成份的变化,如晶界、致密性、相变、应力等,都可能影响晶粒尺寸与硬度的关系。

研究纳米晶金属间化合物的主要动机是探索改进金属间化合物的室温韧性的可能性。波姆(Bohn)等首先提出纳米晶金属化合物几种潜在的优越性。其中包括提高强度和韧性。洪堡(Haubold)及合作者研究了 IGC 法制备的 NiAl 的力学性能,但仅限于单一样品在不同温度退火后的硬度测量。史密斯(Smith)通过球磨 NiAl 得到晶粒尺寸从微米级至纳

米级的样品,进行了“微型盘弯曲试验”,观察到含碳量低的材料略表现出韧性,而含碳多的材料没有韧性。最近乔德利(Choudry)等用“双向盘弯曲试验”研究了纳米晶 NiAl,发现晶粒小于 10nm 时,屈服强度高干粗晶 NiAl,且在室温下有韧性,对形变的贡献主要源于由扩散控制的晶界滑移。室温压缩实验显示由球磨粉末固结成的纳米晶 Fe-28Al-2Cr 具有良好的塑性(真应变大于 1.4),且屈服强度高(是粗晶的 10 倍)。测量 TiAl(平均晶粒尺寸约 10nm)的压缩蠕变(高温下测量硬度随着恒载荷加载时间的变化)表明,在起始的快速蠕变之后,第二阶段蠕变非常缓慢,这意味着发生了扩散控制的形变过程。低温时(低于扩散蠕变开始温度),纳米晶的硬度变化很小。观察到的硬度随着温度升高而下降,原因之一是压头载荷使样品进一步致密化,而主要是因为材料流变加快。值得注意的是,最近报道了用分子动力学计算机模拟研究纳米材料的致密化过程和形变。纳米 Cu 丝的模拟结果表明,高密度晶界对力学行为和塑性变形过程中的晶界迁移有显著影响。纳米晶(3~5nm)Ni 在低温高载荷塑性变形的模拟结果显示,其塑性变形机制主要是界面的粘滞流动、晶界运动和晶界旋转,不发生开裂和位错发散,这与粗晶材料是截然不同的。

纳米晶金属的磁性

早期的研究发现。纳米晶 Fe 的饱和磁化强度比普通块材 α -Fe 约低 40%。瓦格纳(Wagner)等用小角中子散射(SANS)实验证实纳米晶 Fe 由铁磁性的晶粒和非铁磁性(或弱铁磁性)的界面区域构成,界面区域体积约占一半。纳米晶 Fe 的磁相互作用不仅限于单个晶粒,而且可以扩展越过界面,使数百个晶粒磁化排列。

戴罗兹(Daroezi)等证实球磨形成的纳米晶 Fe 和 Ni 的饱和磁化强度与晶粒尺寸(50nm~7nm)无关,但纳米晶的饱和磁化曲线形状不同于微米晶材料。随着晶粒减小,矫顽力显著增加。施纳菲(Schaefer)等报道,纳米晶 Ni 中界面原子的磁矩降低至 0.34mB/原子(块状 Ni 为 0.6mB/原子),界面组份的居里温度(545K)比块状晶体 Ni 的(630K)低。最近的研究还发现,制备时残留在纳米晶 Ni 中的内应力对磁性的影响很大,纳米晶 Ni 的饱和磁化强度与粗晶 Ni 基本相同。

Yoshizawa 等报道了快淬的 FeCuNbSiB 非晶在

初生晶化后,软磁性能良好,可与薄膜合金和最好的 Co 基调合金相媲美,且饱和磁化强度很高(B_s 约为 1.3T)。其典型成份为 Fe73.5Cu1Nb3Si13.5B9,称为“Finemet”。性能最佳的结构为 α -Fe (Si) 相 (12~20nm) 镶嵌在剩余的非晶格基体上。软磁性能好的原因之一被认为是铁磁交互作用。单个晶粒的局部磁晶体各向异性被有效地降低。其二是晶化处理后,形成富 Si 的 α -Fe 相,他和磁致伸缩系数 I_s 下降到 2×10^{-6} 。继 Finemet 之后,90 年代初又发展了新一族纳米晶软磁合金 Fe-Zr-(Cu)-B-(Si) 系列(称为“Nanoperm”)。退火后,这类合金形成的 bcc 相晶粒尺寸为 10~20nm,饱和磁化强度可达 1.5~1.7T,磁导率达到 48000 (1kHz)。铁芯损耗低,例如,Fe86Zr7B6Cu1 合金的铁芯损耗为 $66\text{mW}\cdot\text{g}^{-1}$ (在 1T, 50Hz 条件下),比目前做变压器铁芯的 Fe78Si9B13 非晶合金和 bccFe-3.5%Si 合金小 45%和 95%,实用前景非常诱人。

催化及贮氢性能

在催化剂材料中,反应的活性位置可以是表面上的团簇原子,或是表面上吸附的另一种物质。这些位置与表面结构、晶格缺陷和晶体的边角密切相关。由于纳米晶体材料可以提供大量催化活性位置,因此很适宜作催化材料。事实上,早在术语“纳米材料”出现前几十年,已经出现许多纳米结构的催化材料,典型的如 Rh/Al₂O₃、Pt/C 之类金属纳米颗粒弥散在活性物质上的催化剂。已在石油化工、精细化工合成、汽车排气许多场合应用。塞卡斯(Sakas)等报道了纳米晶 5%(按质量)Li-MgO(平均直径 5.2nm,比表面积 $750\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)的催化活性。它对甲烷向高级烃转化的催化效果很好,催化激活温度比普通 Li 浸渗的 MgO 至少低 200°C,尽管略有烧结发生,纳米材料的平均活性也比普通材料高 3.3 倍。殷(Ying)及合作者利用惰性气氛冷凝法制成高度非化学当量的 CeO_{2-x} 纳米晶体,作为 CO 还原 SO₂、CO 氧化和 CH₄ 氧化的反应催化剂表现出很高的活性。活化温度低于超细的化学当量 CeO₂ 基材料。例如,选择性还原 SO₂ 为 S 的反应,可在 500°C 实现 100% 转换,而由化学沉淀得到的超细 CeO₂ 粉末,活化温度高达 600°C。掺杂 Cu 的 Cu-CeO_{2-x} 纳米复合材料可以使 SO₂ 的反应温度降低到 420°C。另外,CeO_{2-x} 纳米晶在 SO₂ 还原反应中没有活性滞后,且具有超常的抗 CO₂ 毒化能力。还能使 CO 完全转化为 CO₂ 的氧化

反应在低于 100°C 时进行,这对冷起动的汽车排气控制非常有利。值得注意的是这样的催化剂仅由较便宜的金属构成,毋须添加贵金属元素。

FeTi 和 Mg₂Ni 是贮氢材料的重要候选合金。其缺点是吸氢很慢,必须进行活化处理,即多次地进行吸氢--脱氢过程。泽拉斯基(Zaluski)等最近报道,用球磨 Mg 和 Ni 粉末可直接形成化学当量的 Mg₂Ni,晶粒平均尺寸为 20~30nm,吸氢性能比普通多晶材料好得多。普通多晶 Mg₂Ni 的吸氢只能在高温下进行(如果氢压力小于 20Pa,温度必须高于 250°C),低温吸氢则需要长时间和高的氢压力,例如 200°C、120bar(1bar=0.1Mpa),2 天。纳米晶 Mg₂Ni 在 200°C 以下,即可吸氢,毋须活化处理。300°C 第一次氢化循环后,含氢可达约 3.4%(按质量)。在以后的循环过程中,吸氢比普通多晶材料快 4 倍。纳米晶 FeTi 的吸氢活化性能明显优于普通多晶材料。普通多晶 FeTi 的活化过程是:在真空中加热到 400~450°C,随后在约 7Pa 的 H₂ 中退火、冷却至室温再暴露于压力较高(35~65Pa)的氢中,激活过程需重复几次。而球磨形成的纳米晶 FeTi 只需在 400°C 真空中退火 0.5h,便足以完成全部的氢吸收循环。纳米晶 FeTi 合金由纳米晶粒和高度无序的晶界区域(约占材料的 20%~30%)构成。

纳米材料应用示例

目前纳米材料主要用于下列方面:

硬度、韧性、耐磨性极佳的纳米复合合金材料纳米结构的 WC-Co 已经用作保护涂层和切削工具。这是因为纳米结构的 WC-Co 在硬度、耐磨性和韧性等方面明显优于普通的粗晶材料。其中,力学性能提高约一个量级,还可能进一步提高。高能球磨或者化学合成 WC-Co 纳米合金已经工业化。化学合成包括三个主要步骤:起始溶液的制备与混和;喷雾干燥形成化学性均匀的原粉末;再经流床热化学转化成为纳米晶 WC-Co 粉末。喷雾干燥和流床转化已经用来批量生产金属碳化物粉末。WC-Co 粉末可在真空或氢气气氛下液相烧结成块体材料。VC 或 Cr₃C₂ 等碳化物相的掺杂,可以抑制烧结过程中的晶粒长大。

美国梅特兰(Maitland)的纳米钢公司新近在市场上首次推出了同时兼备有高硬度、高韧性、高强度与高抗腐蚀性的纳米晶钢,并取名为超硬质钢合金“SHS”。SHS 钢合金首先将钢合金熔液喷涂成涂层

形式形成金属玻璃,然后把这种金属玻璃经过热处理使之转变为晶粒尺寸为纳米级的纳米晶涂层,如此的晶化转变过程形成了晶粒非常细小(纳米级尺寸)并且甚至在升温至熔点附近的80%的高温下也是很稳定的纳米结构。这样便获得了性能比任何传统金属材料都优越得多的钢合金SHS,并且生产成本也便宜得多,用此法可制得既耐磨又抗腐蚀、耐空化和耐气蚀优越的钢制品。

纳米结构软磁材料 Finemet族合金已经由日本、德国和法国的一些公司推向市场,已制造销售许多用途特殊的小型铁芯产品。日本的电子公司一直在开发Nanoperm族合金,该公司与用户合作,不断扩展纳米晶Fe-Zr-B合金的应用领域。

电沉积纳米晶Ni 电沉积薄膜具有典型的柱状晶结构,但可以用脉冲电流将其破碎。精心地控制温度、pH值和镀液的成份,电沉积的Ni晶粒尺寸可达10nm。但它在350K时就发生反常的晶粒长大,添加溶质并使其偏析在晶界上,以使之产生溶质拖拽和Zener粒子打轧效应,可实现结构的稳定。例如,添加千分之几的磷、硫或金属元素足以使纳米结构稳定至600K。电沉积涂层良好的控制晶粒尺寸分布,表现为霍尔派奇强化行为、纯Ni的耐蚀性好。这些性能以及可直接涂覆的工艺特点,使管材的内涂覆,尤其是修复核蒸汽发电机非常方便。这种技术已经作为电子包装商标工艺商业化。在这项应用中,微合金化的涂层晶粒尺寸约为100nm,材料的拉伸强度约为锻造Ni的两倍,延伸率为15%。晶间开裂抗力大为改善。

Al基纳米复合材料 Al基纳米复合材料以其超高强度(可达到1.6GPa)为人们所关注。其结构特点是在非晶基体上弥散分布着纳米尺度的 α -Al粒子,合金元素包括稀土(如Y、Ce)和过渡族金属(如Fe、Ni)。通常必须用快速凝固技术(直接淬火或由初始非晶态退火)获得纳米复合结构。但这只能得到条带或雾化粉末。纳米复合材料的力学行为与晶化后的非晶合金相类似,即室温下超常的高屈服应力和加工软化(导致拉伸状态下的塑性不稳定性)。这类纳米材料(或非晶)可以固结成块材。例如,在略低于非晶合金的晶化温度下温挤。加工过程中也可以完全转变为晶体,晶粒尺寸明显大于部分非晶的纳米复合材料。典型的Al基体的晶粒尺寸为100~200nm,镶嵌在基体上的金属间化合物粒子直径约

50nm。强度为0.8G~1GPa,拉伸韧性得到改善。另外,这种材料具有很好的强度与模量的结合以及疲劳强度。温挤Al基纳米复合材料已经商业化,注册为Gigas商标。雾化的粉末可以固结成棒材,并加工成小尺寸高强度部件。类似的固结材料在高温下表现出很好的超塑性行为:在 $1s^{-1}$ 的高应变速率下,延伸率大于500%。

在富有挑战的21世纪,世界各国都对富有战略意义的纳米科技领域予以足够的重视,特别是发达国家都从战略的高度部署纳米材料和纳米科技的研究,目的是提高在未来20年乃至40年在国际中的竞争地位。从各国对纳米材料和纳米科技的部署来看,发展纳米材料和纳米科技的战略是:(1)以未来的经济振兴和国家实力的需求为目标,牵引纳米材料的基础研究、应用开发研究;(2)组织多学科的科技人员交叉创新,做到基础研究、应用研究并举,纳米科学、纳米技术并举,重视基础研究和应用研究的衔接,重视技术集成;(3)重视发展纳米材料和技术改造传统产品,提高高技术含量,同时部署纳米材料和纳米技术在环境、能源和信息等重要领域的应用,实现跨越式的发展。诺贝尔奖获得者罗雷尔也曾说过:70年代重视微米的国家如今都成为发达国家,现在重视纳米技术的国家很可能成为下一世纪先进的国家。挑战严峻,机遇难得,我们必须加倍重视纳米科技的研究,注意纳米技术与其他领域的交叉,加速知识创新和技术创新,为21世纪中国经济的腾飞奠定雄厚的基础。

在过去10多年里,尽管纳米材料的研究已经取得了显著进展,但许多重要问题仍有待探索和解决。诸如,如何获得清洁、无孔隙、大尺寸的块体纳米材料,以真实地反映纳米材料的本征结构与性能?如何开发新的制备技术与工艺,实现高品质、低成本、多品种的纳米材料产业化?纳米材料的奇异性能是如何依赖于微观结构(晶粒尺寸与形貌、晶界等缺陷的性质、合金化等)的?反之,如何利用微观结构的设计与控制,发展具有新颖性能的纳米材料,以拓宽纳米材料的应用领域?某些传统材料的局域纳米化能否为其注入新的生命力?如何实现纳米材料的功能与结构一体化?如何使纳米材料在必要的后续处理或使用过程中保持结构与性能的稳定性?等等。这些基本问题是进一步深入研究纳米材料及其实用化的关键,也是纳米材料研究被称为“高风险与高回报并

未来新能源——可燃冰

杨发文

天然气水合物是水和天然气(主要成份为甲烷)在中高压和低温条件下混合时产生的晶体物质,外貌极似冰雪,点火即可燃烧,故称为“可燃冰”,又叫“气冰”或“固体瓦斯”。它在自然界分布非常广泛,海底以下 0~1500m 深的大陆架或北极等地的永久冻土带都有可能存在,世界上有 79 个国家和地区都发现了天然气水合物气藏。

从能源的角度看,“可燃冰”可视为被高度压缩的天然气资源,每立方米能分解释放出 160~180 标准立方米的天然气。迄今为止,在世界各地的海洋及大陆地层中,已探明的“可燃冰”储量已相当于全球传统化石能源(煤、石油、天然气、油页岩等)储量的两倍以上。

对“可燃冰”的探究历程

人们对气水合物的探究由来已久,最早可追溯到 1810 年,英国科学家戴维在实验室中把 Cl_2 通入水中,在 0°C 以上出现了“冰块”,由此人们首次认识到了气水合物这种物质。之后人们出于科学好奇,对气水合物的研究和探索再也没有停止过,他们纷纷把各种各样的气体通入水中试一试,看是否能够形成“冰块”,例如甲烷、二氧化碳等等。而随着实验条件的不断进步,人们可以在越来越苛刻的条件下进行气体和水合成的实验,像 N_2 、 O_2 这些气体就要 100 多个大气压下才能与水合成。2002 年美国科学家发现, H_2 在 2000 多个大气压下和一定温度条件下也能形成气水合物,由于气体分子越小,形成气水合物越难,而氢气分子是最小的,这就从理论上证明了所有气体都可以和水生成“冰块”。

“可燃冰”或者说甲烷水合物,就是作为一种科学探索的产物被科学家维纳德于 1888 年合成,此时

存”的原因。

我国系统开展纳米材料的科学研究始于 80 年代末,经过近 10 年的努力,已经做出了一批高水平、有国际影响的工作。整体水平和实力紧随美、日、德等主要西方国家之后,受到国际学术界的高度重视。然而,在激烈的国际竞争形势下,急需以现有工作为

17 卷 6 期(总 102 期)

的它并没有多大的实际意义。到了 1930 年,工程师在天然气输送管道里发现了这

种奇怪的“冰块”堵塞住了天然气的输送。随后,1934 年美国科学家汉默施密特发表了关于天然气水合物造成输气管道堵塞的有关数据,人们从负面认识到天然气水合物的工业重要性,开始了深入研究对其进行研究,以期在工业条件下对天然气水合物进行预报和清除,以及水合物生成阻化剂的开发和应用——这个时期,人们恨不得天然气水合物越少越好!

直到上世纪 60 年代末,在苏联科学家的帮助下,“可燃冰”终于翻了身。科学家们想,此前不论是在实验室里的,还是输气管道里的“可燃冰”,都是人为环境中产生的,那么在自然环境中,如果满足低温高压、有气有水的条件,是否有天然的“可燃冰”存在呢?况且,这种条件在自然界还真不少,例如永冻区、冻土带、海底地表层等等,就连彗星上也不能排除。由此推测,自然界中存在着天然的“可燃冰”。果真,1968 年,人们在苏联西西伯利亚北部的麦索雅哈气田(现已关闭)发现了“可燃冰”,这成为天然气水合物气藏的一个典型的实例。

现在随着对“可燃冰”在未来能源方面所扮角色的重要性的认识,人们巴不得它的储量越多越好,尽管当前技术还不能成规模开采,但是利用“可燃冰”作为第四代能源只是时间早晚问题。

怎样才能形成“可燃冰”

到底在什么样的条件下才能形成“可燃冰”?研

基础,以若干学科为突破目标,集中人力、物力、财力的投入,使我国在这一领域的研究水平上一个新台阶。

(陈晓亮 广东增城广州大学松田学院电子信息工程系 511370;易学华 江西吉安井冈山学院物理系 343009;邓春花 广东增城高级中学 511370)

