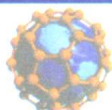
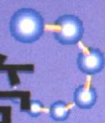
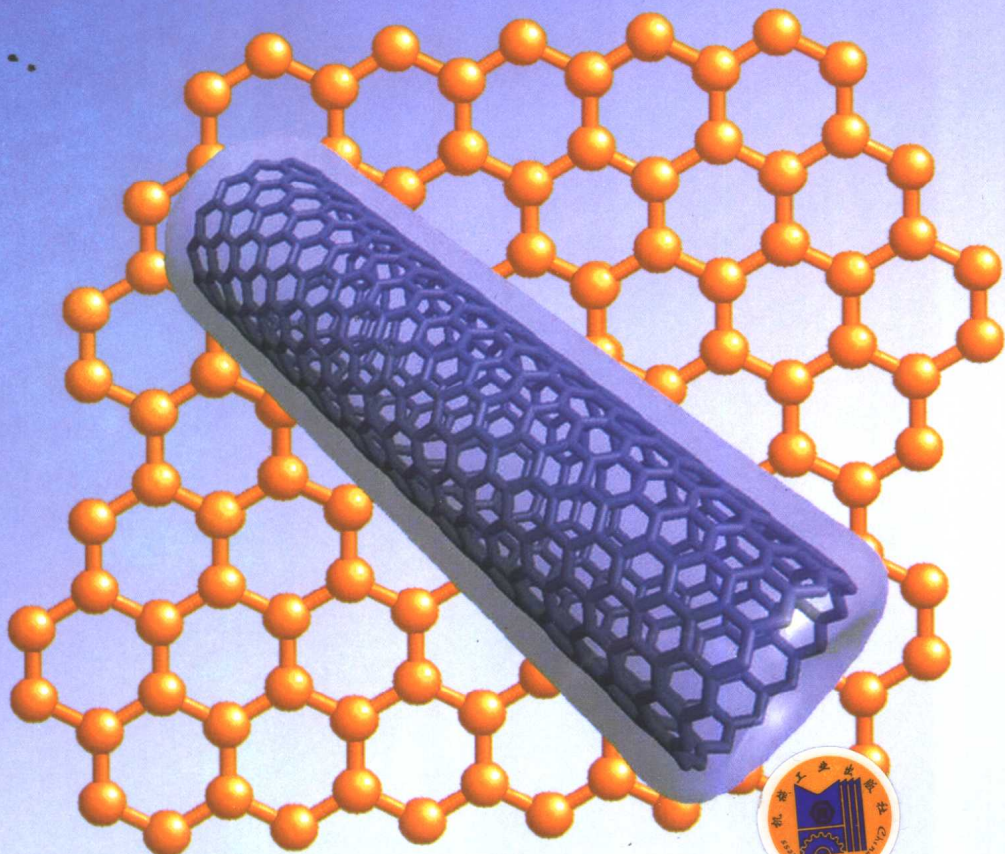




碳纳米管



朱宏伟 吴德海 徐才录 著



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

机械工业出版社高水平著作出版基金资助项目

碳 纳 米 管

朱宏伟 吴德海 徐才录著



机械工业出版社

本书主要根据作者在碳纳米管领域的多年研究成果并吸收了世界上其他科学家的成果而撰写的,系统介绍了碳纳米管的基本知识及近几年碳纳米管研究的重大成果。内容包括:以碳纳米管为代表的富勒碳纳米材料主要制备工艺和纯化方法、结构、形貌以及表征方法与技术、碳纳米管在场发射、双电层超大容量电容器、复合材料和气体吸附等领域的应用研究成果,最后综述了碳纳米管的国内外研究现状及最新进展,对碳纳米管的潜在应用进行了展望。

本书既有基础理论的介绍,也有专业的应用,并尽可能使用较为通俗易懂的语言进行讲述,以达到深入浅出的效果。本书不仅适用于对碳纳米管感兴趣的非专业读者,也可作为专业人士的参考书。该书的出版对了解碳纳米管及其工程应用将起到积极的推动作用。

图书在版编目(CIP)数据

• 碳纳米管 / 朱宏伟等著. —北京:机械工业出版社, 2003.1

ISBN 7-111-11363-2

I. 碳… II. 朱… III. 碳—纳米材料

IV. TB383

中国版本图书馆CIP数据核字(2002)第099064号

机械工业出版社(北京市百万庄大街22号 邮编100037)

责任编辑:余茂祚 于一宁

封面设计:姚毅 责任印制:路琳

北京蓝海印刷有限公司印刷·新华书店北京发行所发行

2003年1月第1版·第1次印刷

890mm×1240mm A5·11.5印张·339千字

0 001—3 000册

定价:28.00元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

本社购书热线电话(010)68993821、68326677-2527

封面无防伪标均为盗版

前 言

纳米材料被誉为是 21 世纪的重要材料，它将构成未来智能社会的四大支柱之一。碳纳米管在纳米材料中最富有代表性，并且是性能最优异的材料。

1996 年的诺贝尔化学奖授予了发现 C60 的两位美国科学家和一位英国科学家。碳纳米管是被拉长的 C60，自 1991 年被日本人首次发现以来，国内外对其进行了大量研究。美、英、法、德、日及我国均相继成立了纳米材料研究中心，重要的研究内容就是碳纳米管。1997 年，单壁碳纳米管的研究成果与克隆羊和火星探路者一起被列为当年世界十大科学成就之一。

碳纳米管的理论抗拉强度为钢的 100 倍，而密度仅为钢的 1/6。根据结构的不同碳纳米管可以呈现金属或半导体特性，可作为量子开关，使现在的计算机体积极缩小为原来的 1/100。碳纳米管的理论比表面积可达 $8000 \text{ m}^2/\text{g}$ ，可作为双电层超级电容器的极板材料，达到很高的比功率。初步实验结果表明，碳纳米管的具有极强的储氢能力，可能是未来燃料电池汽车氢气储运材料的最佳选择。采用碳纳米管作为场发射的阴极材料，在逸出功、阈值电压和散热等方面比钨尖锥具有明显的优越性，因此在场发射显示器领域有广阔的应用前景。碳纳米管与高分子材料复合后，强度和导电性都得到提高，可作为高比强度材料和防静电器件。碳纳米管通过内外修饰，可产生优异的物理、化学和生物性能。此外，碳纳米管在军事领域，特别是在未来的纳米战争中将有广泛的应用。

我国在 20 世纪 90 年代初就开展了碳纳米管的研究工作。但同其他国家一样，至今在工程应用方面尚未取得突破性进展。为此，研究人员首先必须对碳纳米管的结构及其性能进行全面研究。另外，还要对碳纳米管的制备及后处理工艺进行深入探讨，在此基础上展望纳米材料的潜在应用。

我们多年从事碳纳米材料制备及相关性能研究，已在国内外发表学术论文近 200 多篇，其中 70 多篇被 SCI 收录。这些研究成果及相关文献构成了本书的主要内容。本书系统介绍了以碳纳米管为代表的富勒碳材料的基本知识及近几年碳纳米管研究的最新成果。全书共分为 12 章，第 1、2、12 章由吴德海编写，第 3、4、5、6、7、10、11 章由朱宏伟编写，第 8、9 章由徐才录编写。第 1 章概述了纳米科技的重要地位和研究进展；第 2 章介绍了以 C60 为主的富勒碳材料的制备及相关性能；第 3 章介绍了碳纳米管的发现、结构表征及检测方法；第 4 章和第 5 章分别介绍了单壁碳纳米管和多壁碳纳米管的制备工艺；第 6 章论述了碳纳米管的生长机制；第 7 章综述了碳纳米管的特性，包括电学、力学、热学和光学等；第 8 章重点介绍了碳纳米管的场发射特性及其在平板显示器上的应用；第 9 章介绍了碳纳米管在双电层超级电容器上的应用；第 10 章详细介绍了碳纳米管的吸附性能；第 11 章介绍了碳纳米管复合材料；第 12 章综述了碳纳米管在国内外研究现状及最新进展，对其潜在应用前景进行了展望。

我们衷心感谢机械工业出版社的余茂祚编辑的鼎力支持，余编辑严谨的科研精神和忘我的工作态度让我们铭记在心。姜楠女士在初稿编写过程中进行了大量修订工作，在此表示谢意。在编写过程中，编者参阅并引用了大量专著及相关文献，在此对有关作者表示感谢。由于水平有限，时间仓促，书中疏漏之处难免，请专家及读者批评指正。

作 者

2003 年 1 月于清华园

目 录

前言

第 1 章 绪论.....	1
1.1 扫描隧道显微镜的问世.....	3
1.2 纳米技术的出现与发展.....	5
1.3 纳米材料的特性.....	7
1.4 碳纤维.....	17
第 2 章 富勒碳.....	22
2.1 C ₆₀ 的发现.....	22
2.2 C ₆₀ —晶体碳的一种新的同素异形体.....	26
2.3 C ₆₀ 的物理化学表征.....	32
2.4 C ₆₀ 的性能与应用研究.....	37
第 3 章 碳纳米管的结构.....	41
3.1 从 C ₆₀ 到碳纳米管.....	41
3.2 碳纳米管——独特的一维纳米结构.....	43
3.3 碳纳米管的分类.....	52
3.4 碳纳米管的结构表征.....	59
3.5 碳纳米管的结构检测.....	61
第 4 章 单壁碳纳米管的制备.....	70
4.1 电弧法.....	71
4.2 激光蒸发法.....	76
4.3 化学气相沉积法.....	79

4.4 定向单壁碳纳米管的制备	95
第5章 多壁碳纳米管的制备	107
5.1 石墨电弧法	107
5.2 激光蒸发法	110
5.3 化学气相沉积法	111
5.4 其他制备方法	120
5.5 定向多壁碳纳米管的制备	121
5.6 碳纳米管的纯化方法	133
第6章 碳纳米管的生长机制	141
6.1 碳纳米管的稳定性	142
6.2 气相生长碳纤维的生长机制	146
6.3 多壁碳纳米管的生长	148
6.4 单壁碳纳米管的生长	169
第7章 碳纳米管的特性	176
7.1 电磁性能	177
7.2 力学性能	183
7.3 热学性能	191
7.4 光学性能	194
第8章 碳纳米管的场发射特性	201
8.1 概述	201
8.2 场发射显示器件的特点及其结构	202
8.3 碳纳米管——新型的场发射材料	206
8.4 定向碳纳米管薄膜的场发射性能	221
第9章 大容量超级电容器	228
9.1 超大容量双电层电容器	229
9.2 法拉第电容器	246

第 10 章 碳纳米管中的吸附性能.....	258
10.1 碳纳米管的孔结构.....	259
10.2 碳纳米管的吸附特性.....	260
10.3 氢气在碳纳米管中的物理吸附.....	265
10.4 电化学吸附.....	277
10.5 分子模拟.....	282
10.6 碳纳米管吸附性能的应用.....	285
第 11 章 碳纳米管复合材料.....	289
11.1 碳纳米管复合材料.....	289
11.2 碳纳米管/金属基复合材料.....	289
11.3 碳纳米管/高分子聚合物基体复合材料.....	309
11.4 纳米复合材料简介.....	320
第 12 章 碳纳米管的潜在应用.....	324
12.1 复合材料的增强.....	325
12.2 电子材料.....	328
12.3 碳纳米管在极端条件下转变成金刚石.....	329
12.4 碳纳米管的内外修饰.....	333
12.5 医学上的应用.....	335
12.6 军事上的应用.....	335
12.7 其他方面的应用.....	337
参考文献.....	339

第 1 章 绪论

人类社会正面临着“第三次浪潮”的冲击。根据生产力的发展状况，可以把人类社会的历史划分为四个阶段：史前时期、农业社会、工业社会和后工业社会（或智能社会）。每一种社会向后一种社会的转化称为文明的浪潮。至今，人类已经历了两次文明浪潮的冲击：第一次是人类从鱼猎时代进入农业时代；第二次是人类从农业时代进入工业时代，这就是产业革命。现在人类又面临着第三次浪潮的冲击，它将使人类进入智能社会。在智能社会中，引起革新的劳动力是电脑和传输系统；社会的战略能源是知识；社会的基本技术是智力技术。因此，智能社会中的最主要特征就是知识已成为生产力、竞争力和经济成就的关键因素。

材料科学技术与电子科学技术、生物科学技术和能源科学技术一起构成智能社会的四大支柱。其中新材料是高技术发展的基础和先导，对于高技术的发展具有特殊重要的地位。新材料不仅影响传统工业，使之发生变革；同时新技术在加工技术取得突破性进展以后，也会造就新的产业，从而促进生产方式的变革与产业结构的优化。纳米科学技术将在 21 世纪对人类文明和社会进步发挥巨大作用，1998 年，前美国总统科学顾问 Gibbons 博士指出，纳米科学技术是决定 21 世纪经济发展的五大技术之一。

纳米科学与工程的前景至今已无人敢忽视。原美国国家科学基金会主任、后任总统科学顾问的 Lane 博士在 1998 年 4 月的一次国会听政会上陈述：“如果有人问我科学与工程的哪一个方面最有可能在未来产生突破性进展，我将毫不犹豫地说是纳米科学与工程。”C60 的发现者之一，美国化学家、诺贝尔化学奖获得者 Smalley 在一次给美国参议院科学、技术与空间参议院小组委员会的证词中说：“我们即将有能力制备出长度尽可能小的东西。大胆地迈进这个新的领域符合我们国家的根本利益。”

2000年1月21日，美国前总统克林顿宣布了国家纳米技术倡议，即NNI（National Nanotechnology Initiative）倡议。1991年4月，美国正式把纳米技术列入“国家关键技术”的第8项和“2000年的战略技术”，并在2001年财政年度为此倡议提供4.97亿美元的研究开发经费。参加NNI的美国政府部门有科学基金会、国防部、能源部、国家宇航局等12个部门。NNI倡议中提出的重大领域包括：将美国国会图书馆的全部信息压缩在一块方糖大小的器件中，也就是说要使将单位面积的存储量提高1000倍；利用从小到大的方法，用原子和分子制造材料和产品，具有用料省、污染少等优点；开发强度是钢的10倍而重量却很轻的材料，以便制造重量更轻、更省燃料的各种陆地、海洋、航空和空间交通工具；提高计算机的运算速度并使存取芯片的效率提高百万倍；利用基因和药物传递以检测癌细胞；清除水和空气中最微小的污染物以促进环境和水的清洁；使太阳能电池的效率提高一倍等。

纳米技术是在纳米尺度上对材料结构进行表征和操纵的技术。纳米科学技术所包含的内容是在纳米尺度范围内，通过直接操纵和安排原子和分子，从而创造新物质，制造具有优异性能的新产品。因此，纳米不仅是一个空间尺度上的概念，而且也是一种新的思维方式。它将人类带入一个奇迹层出不穷的时代——纳米科技时代。正如诺贝尔化学奖得主Rohrer博士所指出的：“许多人认为纳米技术仅仅属于是遥远的未来，没有什么实际意义。但我确信，纳米技术现在已经具有了与150年前的微米技术同等重要的意义，150年前微米技术成为新的精度标准，奠定了工业革命的基础。最早学会使用微米科学技术的国家，都在工业发展中占据了巨大的优势，未来的科技将属于那些明智地接受纳米作为新标准并首先学习和使用它的国家。”

1959年，美国著名物理学家、诺贝尔物理学奖获得者Feynman发表演讲，设想“如果有一天可以按人的意志安排一个原子，将会产生怎样的奇迹？”。Feynman指出，要在原子、分子尺度制造材料和装置，需要一种新型的微型检测仪表来操作和测量纳米材料的性能。

1996年10月瑞典皇家科学院宣布，两名美国人Smalley和Curl以及一名英国人Kroto因发现C₆₀而荣获诺贝尔化学奖。他们的发现发表在1985年11月份出版的《自然》杂志上^[1]。文章指出，直径只

有 0.7 nm 由 60 个碳原子组成的球形分子极其稳定。美国建筑学家 Buckminster Full 为 1967 年蒙特利尔世界博览会设计的网络球顶正好是这种结构。诺贝尔评奖委员会指出，他们的工作“创立了一个崭新的化学分支，对于诸如天体化学、超导、材料化学和物理学等不同领域具有重大意义。

碳纳米管在结构上与 C60 同属一类，其强度比钢高出 100 倍，但重量只有钢的 1/6。它们非常细小，把 5 万个碳纳米管并排起来才有人的一根头发丝那样宽。碳纳米管是日本电镜专家 Iijima 在分子透射电镜下观察 C60 结构时发现的^[2]。由于碳纳米管的性能十分奇特，因而它具有非常广阔的应用前景。如果关于 C60 的应用可以写成一张纸的内容的话，那么关于碳纳米管的应用就可以写成一本书。

碳纳米管在场发射器件、电子晶体管、储氢、太阳能利用、高效催化剂以纳米生物系统等方面应用以及纳米科学与技术本身均会带来革命性的变化。碳纳米管是最典型的和最具代表性的纳米材料之一，尽管距离它的实际应用还有一段漫长的路要走，但是它的诱人前景正吸引着而且必将继续吸引着全世界的科技工作者为之献身。碳纳米管将对人类社会产生深刻的影响主要表现在以下几方面^[3]：

- 1) 对社会生产方式的改变。
- 2) 对人类生活方式的改变。
- 3) 对人类思维模式的改变。

1.1 扫描隧道显微镜的问世

材料科学领域的一个最具有挑战性的目标，就是实现对原子的直接操纵。其目的就是要制备出从微电子到生物工程这一广阔领域中具有应用价值的高密度结构。在过去的 30 年里，表面科学已发展成为研究固体表面、界面物理和化学性质的多学科领域。近年来，人们特别强化了对表面和界面的研究，这是因为它们在基础和技术两方面都是很重要的。单晶体的表面结构和表面之下的块体是不同的，因为点阵平面被截断，会使近表面处原子的几何位置弛豫，常常产生独特的沿水平方向的表面重构。伴随着表面重构，会出现独特的电子态和振动模。因此，需要建立关于表面的基本原子理论。

基于上述工程技术发展和基础理论研究的迫切需要，国际商用机器（IBM）公司的 Binnig 教授和 Rohrer 进行了艰苦卓越的工作。他们于 1981 年在 IBM 公司瑞士苏黎世实验室发明了扫描隧道显微镜（Scanning Tunneling Microscopy，简称 STM）。扫描隧道显微镜是迄今为止进行材料表面分析最精密的仪器，可以直接观察原子，其横向分辨率为 0.1 nm，纵向分辨率达 0.01 nm。Binnig 和 Rohrer 在几种不同的探针-试样偏压下，第一次观察到了穿过稳定的真空间隙的电子隧穿现象。他们把所有的重要元件都安装在便于扫描和成像的适当位置。他们用 Au（110）表面的单原子台阶像和重构像以及 Si（111）-7×7 表面的第一个实空间像证实了扫描隧道显微镜可以作为分辨原子的工具。扫描隧道显微镜的诞生，开辟了纳米技术的新纪元。为此，Binnig 和 Rohrer 获得了 1986 年的诺贝尔物理学奖。

扫描隧道显微镜具有一个非常细小的探针，理论上这个探针的直径是一个原子大小。把探针安装在一个可以移动的臂上，当探针与试样表面相距大约为 1 nm 时，只要在探针与试样之间施加约几伏的电压，就会产生隧道效应——电子在探针与试样表面之间流过，这种电流就是隧道电流。随着探针在试样表面上扫描，就可测出隧道电流的变化，由此在荧光屏上显示出试样表面的形貌。利用扫描隧道显微镜，不仅可以直接观察原子，还能直接操纵和排列原子。1989 年，IBM 公司的美国加利福尼亚实验室首先利用扫描隧道显微镜和类似小镊子的工具移动 35 个氩原子，把它们在镍的表面上拼成了“IBM”三个字母。随后，他们又进行了类似的微型构造操作，例如把一排铁原子拼成“atom”字样。1991 年 11 月，日本电器公司以类似方法，用极细的探针将硅原子排列成四棱锥体状的金字塔。这是人类首次将原子排列成立体结构。同年，日本研究者在室温下实现了单原子操纵，以原子空穴的形式写下了“Peace 91”字样。中国科学院化学研究所利用扫描隧道显微镜，对石墨表面进行刻蚀，刻蚀出了线宽为 10 nm 的“中国”字样。由于扫描隧道显微镜能够快速地在镍表面的同一位置上重复“拾起”或“放下”氩原子，相当于一个单原子开关。在 21 世纪初的某个时候，人类有可能在此基础上制造出具有原子精度的计算机。扫描隧道显微镜的出现以及随后的原子力显微镜等的出现，是人类科

学史上的巨大进步。它们不仅能够揭示材料的表面结构，从而促进表面科学的发展，而且还促进了一个新兴学科的兴起，这就是纳米科学技术。

1.2 纳米技术的出现与发展

20 世纪初叶，一门研究胶体分类、性能、应用和制备的化学兴起，其研究对象是增液胶悬浮液、泡沫和气溶胶等，在胶体化学中，所研究的胶态分散相的微粒直径在 1~100 nm 之间，这是人类最早从事纳米级微粒的研究。第二次世界大战期间，日本曾计划发展一种能命中具有红外辐射（如军舰的烟囱）物体的导弹，探测器中的红外辐射吸收剂就是低压下蒸发制备的、尺寸呈纳米级的锌黑。20 世纪 70 年代末到 80 年代初，人们对于纳米微粒的结构、形态和特性进行了比较系统的研究，出现了描述金属微粒费米面附近电子能状态的理论，从而可以成功使用量子尺寸效应解释超微粒子的某些特性。

1984 年，德国萨尔布吕克大学的 Gleiter 教授采用惰性气体蒸发、原位压力法制备了具有清洁表面的钽、铜和铁等纳米晶，这是最早制备的三维纳米晶块体材料。1987 年，美国的 Siegel 博士采用同样方法制备了纳米陶瓷 TiO_2 多晶体。1990 年，在美国巴尔的摩市召开了国际第一届纳米科学技术会议。从此，标志着纳米科学技术的形成，象征着人类历史揭开了新篇章，宣告了纳米科技时代的来临。1992 年 9 月，在墨西哥的堪昆市召开了国际第二届纳米结构材料会议，正式把纳米材料作为材料科学的新分支公诸于世。

美国是对纳米科学技术最为重视且投入最多的国家。国家纳米技术倡议提出了对跨学科研究和教育队伍进行投资的重大战略。日本通产省制定了全面协作并受国家资助的纳米技术研究政策，其中有耗资 1.85 亿美元的“原子技术计划”和投资 4 千万美元的“量子功能器件”计划。此外，通产省实施的“分子极限操纵的研究与开发”计划（1991~2001 年），总投资为 250 亿日元，该计划采取大学和产业界合作研究的方式，并希望企业投资 1000 亿日元用于研究与开发。欧洲实行了“微电子先进研究计划”（1996~1999 年），其中 14 个项目是在纳米尺度的集成电路下受到资助的。在此计划已取得成功的基础上，又

提出了一项为期 5 年（1999~2003 年）的纳米技术信息器件倡议，旨在原子或分子尺度上操纵未来的信息处理和存储系统，以达到超高性能。此外，德国、法国和瑞典等国家也在纳米技术领域制定了较庞大的国家计划。

我国在纳米科学技术的研究已取得了一定的成绩，尤其是在以碳纳米管为代表的纳米材料的研究方面已取得了重要进展。1997 年，北京大学纳米科学与技术研究中心成立。几年来，在超高密度信息存储材料的研究、纳米电子学基础研究、短单壁碳纳米管的结构、纳米自组装技术以及用近场光学显微技术研究微盘发光模式和生物样品等领域均取得了重要进展。以中国科学院物理研究所的研究，代表了国内最高研究水平。

关于当前和今后预计纳米科学技术的主要研究领域列举如下：

(1) 纳米量子器件及其集成技术

- 1) 纳米电子技术。
- 2) 量子器件和单电子晶体管。
- 3) 纳米信息材料的制备和设备研制。

(2) 纳米信息获取技术及器件

- 1) 量子效应传感器。
- 2) 纳米分析系统。

(3) 纳米光电子材料及器件

- 1) GaN 基光电器件与新一代照明光源。
- 2) 自组装量子点及其发光器件。
- 3) 硅基纳米发光器件。
- 4) 纳米探测器件。
- 5) 纳米光子器件。
- 6) 单分子、团簇场致发射器件。
- 7) 相干光电子器件。

(4) 纳米级高密度信息存储技术及器件

(5) 生物医学纳米器件

- 1) 药物颗粒纳米技术。
- 2) 用于疾病早期诊断的纳米技术。

- (6) 纳米金属材料
 - 1) 纳米晶合金软磁功能材料。
 - 2) 纳米晶稀土永磁材料。
 - 3) 纳米金属分体材料及其应用（纳米润滑添加剂和纳米磁性液体）。
- (7) 纳米非金属材料
 - 1) 纳米陶瓷材料。
 - 2) 纳米复合材料。
- (8) 纳米材料应用技术
 - 1) 能源与环境纳米材料。
 - 2) 纳米粉体材料的高效制备技术。
- (9) 纳米材料及结构的设计与模拟
- (10) 纳米结构检测与表征
- (11) 纳米科学技术在国防上的应用，以对付未来的纳米战争

1.3 纳米材料的特性

1.3.1 纳米材料的定义

纳米是一个长度单位 (nm)。1 nm=10⁻³ μm=10⁻⁶ mm=10⁻⁹ m。1 nm 相当于人的头发丝直径的 1/5000~1/8000。

具有组成相或晶粒结构的、长度在 100 nm 以下的材料叫做纳米材料。纳米材料可分为两类：即纳米超微粒子和纳米固体材料。具有颗粒尺寸为 1~100 nm 的超微粒子的材料叫做纳米超微粒子材料；由纳米超微粒子组成的固体材料叫做纳米固体材料。纳米材料具有以下特点：

- 1) 原子畴（晶粒或相）尺寸小于 100 nm。
- 2) 大部分原子处于晶界环境。
- 3) 畴之间存在相互作用。

纳米相金属、纳米相陶瓷和其他纳米相固体材料跟普通的金属、陶瓷和其他固体材料都是由同样的原子组成的，只不过这些原子排列成了纳米级的原子团，成为组成这些新材料的结构粒子或结构单元。常规材料基本颗粒的直径小到几微米大到几毫米，包含几十亿个原子，

而纳米相材料中的基本颗粒的直径不到 100 nm，包含的原子不到几个，一个直径 3 nm 的原子团包含大约 900 个原子，几乎是英文里一个句点的百万分之一，这个比例相当于一艘 30 多米长的帆船跟整个地球的比例。把一根碳纳米管的端部与另一根碳纳米管的头部相连，则 1 g 碳纳米管长度可达 4.5×10^8 m，这一距离可绕地球 10 圈，超过了从地球到月球的距离。

广义的纳米材料是指三维尺寸中至少有一维处于纳米量级的材料。其中一维纳米材料，如直径为纳米量级的细丝；二维纳米材料，如厚度为纳米量级的薄膜或多壁膜；零维纳米材料，如纳米颗粒，基本尺寸处于 1~100 nm 范围。纳米材料大致包含下列 5 种类型：

- 1) 纳米微粒材料。
- 2) 纳米微晶材料。
- 3) 纳米颗粒膜。
- 4) 纳米微粒的烧结体。
- 5) 纳米微粒的致密体。

第 2 至第 5 类材料原则上属于纳米固体范畴，狭义的纳米固体主要指第 5 类材料。纳米微粒主要特征是颗粒尺寸小、比表面积大。例如直径为 1 nm 的金属微粒，表面原子数约占总数的 99 %。因此除了小尺寸效应外，表面效应不容忽视。表面原子的几何构型、自旋构型、原子间相互作用力与电子能谱都不同于体内材料，因此与表面状态有关的吸附、催化以及扩散烧结等物理、化学特性都显著地与宏观物体不同。

1.3.2 自组装效应

根据在大尺度下所观察到的运动过程，不可能预测存在于纳米尺度下的、全新的运动过程。这种运动过程最重要的变化并不是由大尺寸递减的顺序所引起，而是由新观察到的、属于纳米尺度下固有的或在纳米尺度下占支配地位的现象。当材料尺度减小到纳米量级，会产生在宏观尺度上完全看不到的或者是特别优异的性能，材料会产生自组装效应、小尺寸效应、表面效应和量子效应等。

20 世纪 90 年代后期，美国普林斯顿大学电子工程系的 Stephan Chen 教授及其学生发现，借助于非常小的专用设备，能够诱使一片平

滑的塑料树脂薄片自组装成为一种微小的、完美有序的柱状体。这些呈有序排列的柱状体在高度和宽度上都小于 $0.5\ \mu\text{m}$ 。这种“自组装”现象是在研究另一种称为“叠印”的纳米制作过程中偶然发现的。在把膜片压入软化的合成树脂聚合物里，因为灰尘阻碍两者的结合，要对膜片施压，以使其进入聚合物中。实验结束后，聚合物中带有有序排列的柱状体。这些“柱子”不仅能“自我产生”，而且还能“自我排列”成完美有序的状态。由于这一惊人的发现，出人意料地产生一种全新的制造技术——简单地把两片膜层贴近，让膜的微结构自我组装。这种自组装的技术被称为 LISA，即印刷诱导自组装（Lithographically Induced Self-Assembly）。这是纳米技术中自组装的一个典型实例。

纳米材料中最富代表性的、呈自组装效应的是碳纳米管。采用电弧放电法或化学气相沉积法，均能使碳原子以六边形的单元组成空心的管状结构。并且这种管状结构的端帽是自动封闭的。

自组装过程是一种人类不主动介入的过程，原子、分子、分子团和组件自动排列成有序的实体而不需人的介入。与此相反，目前大多数制备方法要在较大程度上受人的诱导，人或机器控制着制备和组装的诸多因素。人们设计的程序一旦开始运行，整个过程就将按照其内部的程序进行，朝向一个更有力的稳定状态，其形式和功能已经在它的部件中编码。自组装的概念来自于自然界的启示，自然界有大量自组装的例子。以一片树叶上的雨滴为例，它有一个光滑、弯曲的表面，恰是光学透镜所要求的形状。磨制这种透镜是一项费力的工作，液滴却自动地呈现这种形状，因为液气界面上的分子比内部的分子稳定性低，热力学定律要求雨滴具有这种形状，以使表面积最小而稳定性最高。这种自组装形式称为热力学自组装，只用于构成最简单的结构。

生命有机体是相当复杂的，同时也是自组装的，细胞每次分裂都复制自身。细胞内复杂的分子指示着它的功能，复杂的亚结构有助于支撑细胞，根据细胞内的能量耗散结构，细胞的复杂性构造在热力学上是平衡的，就要求有腺苷三磷酸酶（ATP）这样的复杂分子。一个胚胎，乃至最终一个新的生命都可以由两个细胞的联合体产生，而不管人是否参与其进程。生命中包含的自组装类型叫编码自组装，因为