

纳米技术及其应用

Andrew R. Barron
James M. Tour
莱斯大学
美国得克萨斯州休斯顿

Ahmed A. Busnaina
Yung Joon Jung
Sivasubramanian Somu
东北大学
美国马萨诸塞州波士顿

Mazen Y. Kanj
沙特阿美石油公司
沙特阿拉伯宰赫兰

David Potter
阿尔伯塔大学
加拿大阿尔伯塔省埃德蒙顿

Daniel Resasco
俄克拉何马大学
美国俄克拉何马州Norman

John Ullo
顾问
马萨诸塞州Sudbury

《油田新技术》2010年秋季刊：22卷，第3期。
©2010 斯伦贝谢版权所有。

在编写本文过程中得到以下人的帮助，谨表谢意：法国 Clamart 斯伦贝谢 Riboud 产品中心 的 H el ene Berthet，以及马萨诸塞州坎布里奇斯伦贝谢道尔研究中心的 Tancredi Botto 和 Joyce Wong。

1. 关于纳米级材料研究首批公开的一项结果，请参见：Feynman RP：“There’s Plenty of Room at the Bottom：An Invitation to Enter a New World of Physics”，美国物理协会 1959 年年度会议上的讨论文稿，最初发表在 *Engineering & Science* 杂志上（1960 年 2 月），<http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>（2010 年 7 月 26 日浏览）。

2. 纳米晶体可小到 10 纳米，而人体内的一个血液红细胞大约为 5000 纳米。

关于纳米技术在油田中的应用，请参见：Nabhani N 和 Tofighi A：“The Assessment of Health, Safety and Environmental Risks of Nanoparticles and How to Control Their Impacts”，SPE 127261，发表在 SPE 油气勘探开发中的健康、安全和环境保护国际会议上，里约热内卢，2010 年 4 月 12-14 日。

目前很多行业都在研究如何利用纳米级物体的潜力并实现大批生产的方法。纳米技术也可能彻底改变油气开采的关键领域。然而，纳米材料在其他行业成功应用的条件与油田环境下严酷的现实条件差别甚远。目前石油行业正在研究如何应用纳米技术解决油气勘探开发过程中面临的具体困难，并在几个领域取得了一定的进展。

设想有一种装置能够渗透到油藏内部，并能够发回有关其具体位置以及周围流体性质的报告。还可以想象有一种微型传感器，能够搜寻油水界面，同时在地表可用合适的检测方法跟踪传感器的踪迹。上述想法并不仅仅是遥不可及的梦想，而是从事将纳米技术应用于油气行业研究团体的长期目标。然而，纳米技术尚处于起步阶段，甚至引起讨论和争论的焦点还停留在

纳米技术到底是什么的范畴。

在古代陶瓷釉中可发现纳米粒子，但这只是古人不经意间使用了纳米结构的材料，和现代纳米技术复杂的科学要求差别很远，现代纳米技术基于复杂严谨的科学研究、开发和制造过程。科学家们从理论上建立纳米结构已有半个多世纪，但直到上世纪八十年代从物理上设想纳米结构的样子才成为可能^[1]。除了研究纳米材料，纳米技



术研究还包括开发用来制造、观测和操纵纳米结构材料的工具，并最终达到大规模生产纳米材料的目标。

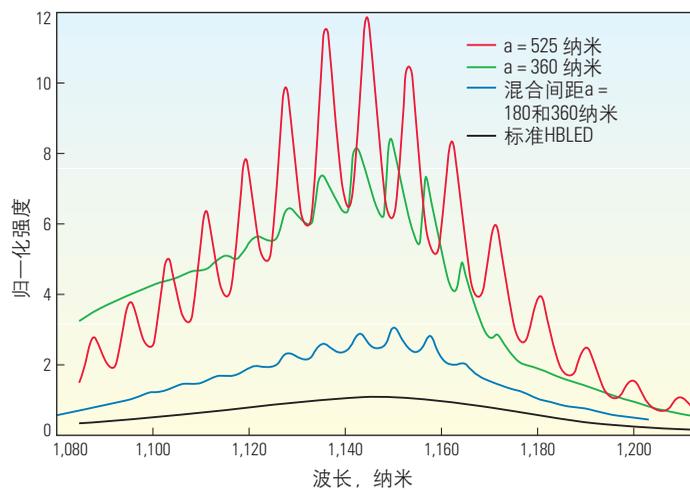
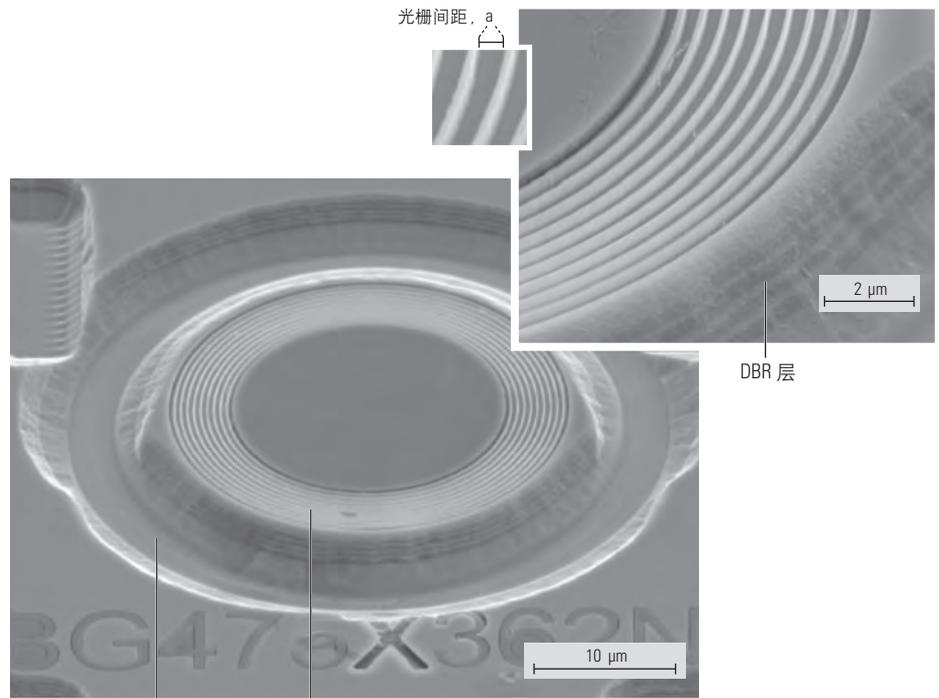
另外，科学家们还必须仔细研究并确定新制造出的纳米材料的物理性质，确保其使用的安全性和有效性。特别是那些由分子级和原子级粒子制造的纳米材料，因为它们的性能可能随尺度改变发生重大变化，尤其应当进行仔细评估。上述研究类别，无论是用来确定纳米材料在某种具体应用上的效果，还是用于新的调查研究，对于块状材料，如矿石和化学品研究，都是常见的做法。

过去的科学发现，如放射性材料、氟氯化碳和石棉，都具有显著的毒性风险。遗憾的是其毒性在伤害生命或造成严重的环境破坏后才被认识到。同样，因为纳米材料尺度很小，能够绕过生物膜或附着在组织细胞上，也可能具有严重的毒性危害，因此这些风险也必须作为材料评价的一部分^[2]。尽管研究纳米材料会面临种种挑战和风险，很多专家依然坚持纳米技术应用必将带来革命性的效益。

合金就是目前在用的先进材料，广泛用于飞机、汽车、轮船和建筑业。材料科学专家能制造出强度大、材质轻的合成金属，这种金属综合了每种基本金属的最佳性能。纳米材料也可像合金一样，经过精细改造，适应于特定应用需要。纳米材料设计有两种主要方法：

- 自上而下的材料设计法：科学家们对现有材料进行纳米级改造，通常改造材料的表面，以提高材料的原始性能。
- 自下而上的材料设计法：科学家们用纳米级原料开发新材料，这样开发出的新材料一般具有显著的性能改善。

自上而下法采用的方法有纳米光刻、纳米切除和纳米蚀刻，可把大型物体或粒状材料改造成纳米结构。此类纳米改造方法通常是大规模改造方法的缩量版。对现有材料进行自上而



▲ 增强型HBLED。分布式布拉格反射体 (DBR) 通过显著降低反射到发光二极管感光底层上的光线来提高光提取量。而CBG从未经改造的DBR反射锥外部收集光。用电子束光刻技术刻出CBG图样后，形成一个CBG模板。然后用氯辅助离子束对模板进行蚀刻，刻出150纳米深的CBG (中)。在该装置外面用湿蚀刻方法刻出一个槽，让DBR层内折射光从侧面逃逸。结果 (下) 表明525纳米的光栅间距CBG (红色曲线) 能提供最佳发光强度。图中黑色曲线表示标准HBLED的发光强度。(图片经美国国家标准与技术研究所允许使用)。

下的改善，因为没有彻底改变原始材料，因此可认为是增量式纳米技术。但其显著的效果已被位于美国马里兰州 Gaithersburg 的国家标准与技术研究所 (NIST) 的科学家们证实。

NIST 的科学家通过纳米蚀刻技术提高了高亮度发光二极管 (HBLED) 的发光性能。高亮度发光二极管具有多方面用途，如家庭照明、平面电视

的背光照明和激光应用，和很多传统照明技术相比，这类应用的二极管要求用电量少、尺寸小。要改善高亮度发光二极管的发光性能，可用纳米蚀刻技术把二极管的表面加工成圆形布拉格光栅 (CBG) 图样。CBG 可降低内部折射，使二极管向外发射更多的光线 (上图)。实验证明这种工艺可将高亮度发光二极管的发光效率从 2%

提高到 41%^[3]。

采用自下而上的材料设计工艺，科学家们用分子级或原子级的亚成分，或其他纳米结构培植出纳米材料。培植纳米材料的方法有多种，每种方法都对原材料进行了各自不同的改变：

- 分子自组装：分子根据形状和功能分组，然后按照规定的组装方法自组装。
- 纳米气雾剂工艺：喷洒到宏观表面上的化学品同被喷洒表面发生化学反应，形成小液滴，成为纳米粒子。
- 原子冷凝：真空容器中的粒状材料如金属受到强热后，分解成原子。然后科学家把分散后的物质导入到含有气体的收集室内。汽化原子和气体分子发生碰撞，迅速冷却，继而冷凝，形成纳米粒子。

自组装自下而上材料设计方法通常被称为进化纳米技术，因为用这种技术制造出的纳米材料可定制程度高，和其他方法制造出的纳米材料相比，具有独特性能。制药行业用自下而上的纳米材料构筑方法制造出的造影剂能够增强医学成像效果，提高专门设计的药物输送系统将特效药物输送到人体内的目标区域或特定细胞的能力。其他纳米产品如纳米传感器，可以原地检测属性，纳米发电机，能够捕获各种能量，如热能、动能，并将捕获的能量转换成电能。

然而，即使启动纳米材料研究，科学家们还需要 20 世纪 80 年代发明的两项技术来观察、处理纳米结构。20 世纪 80 年代初发明的扫描隧道显微镜 (STM) 使科学家能够观察材料中

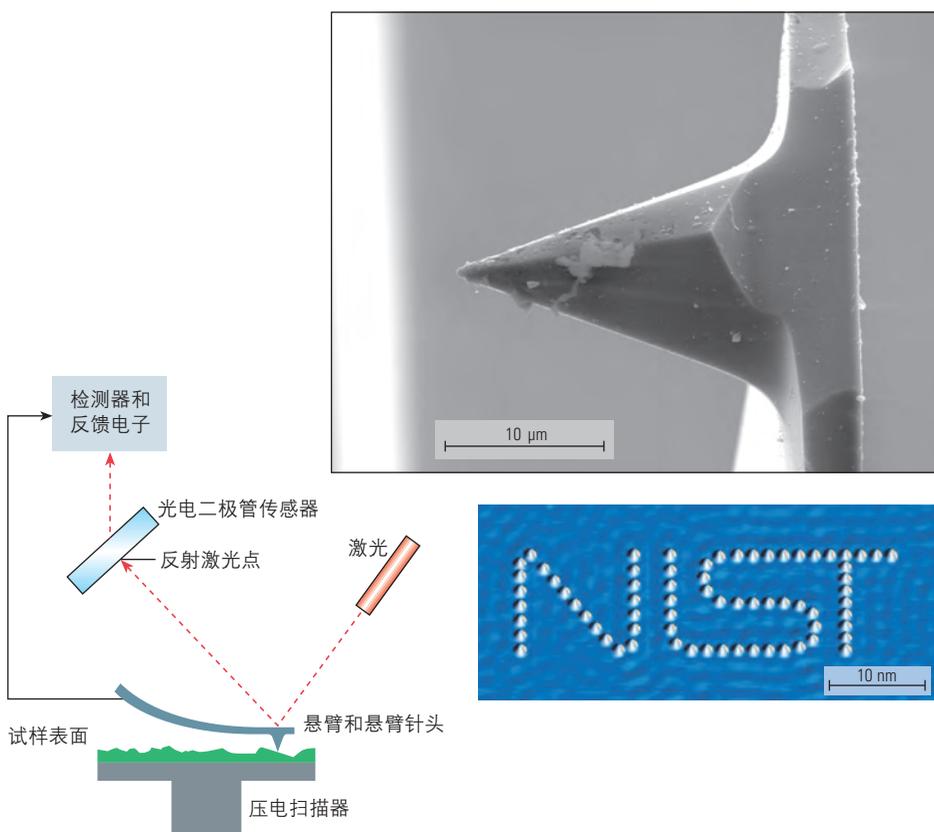
的单个原子。而 1989 年问世的原子力显微镜 (AFM) 使科学家能够操纵单个原子 (左下图)。STM 是 1985 年发现富勒烯的主要工具。富勒烯是完全由碳组成的中空球型、柱型或椭圆型分子的总称^[4]。柱形或管状富勒烯通常称为碳纳米管 (CNT)，目前和纳米技术相关的项目的很大一部分都用碳纳米管。

本文首先对纳米结构的定义进行了介绍，然后描述近期在电子、医疗和化妆品行业几个领域所进行的研究工作。美国得克萨斯大学经济地质局管理的先进能源联盟 (AEC) 的工作描述强调了在纳米科技方面的竞争前研究和在勘探开发工作程序内的潜在影响领域^[5]。该联盟成员包括贝克休斯公司、英国石油公司、康菲石油公司、哈利伯顿公司、马拉松石油公司、西方石油公司、斯伦贝谢公司、壳牌石油公司和道达尔石油公司。AEC 的主要目标是开发可被注入储层来提高采收率的智能型纳米传感器。本文列举的其他几个油气行业的实例，简要展示了纳米技术在 AEC 范围外的应用。

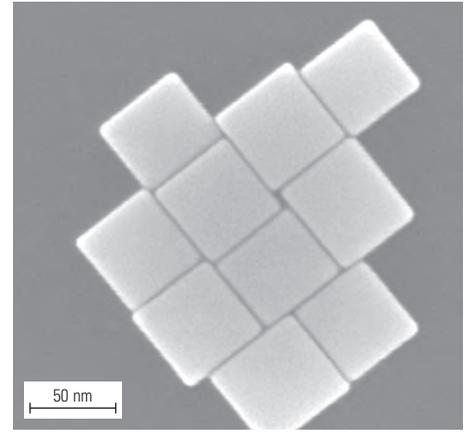
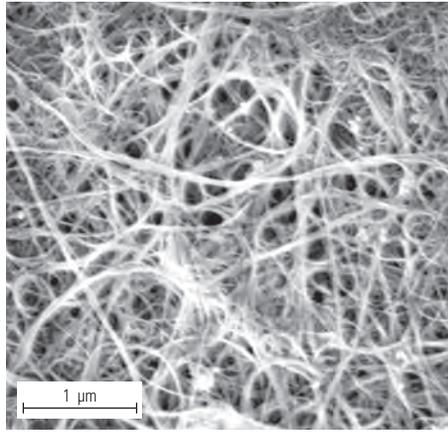
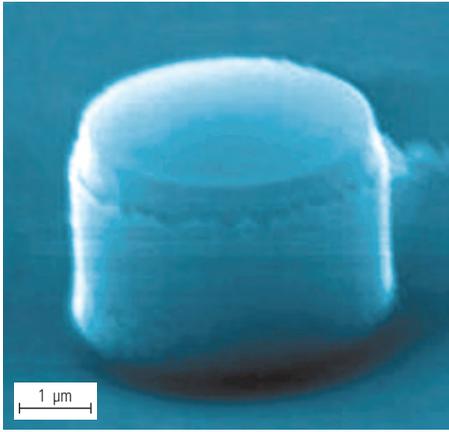
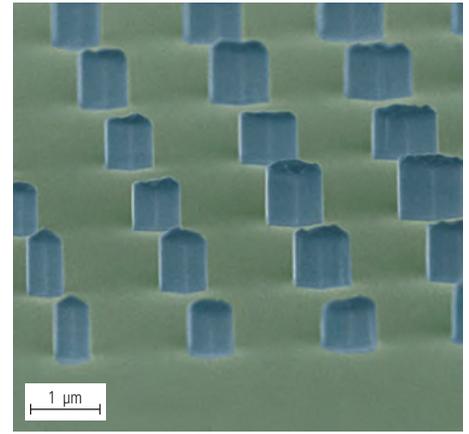
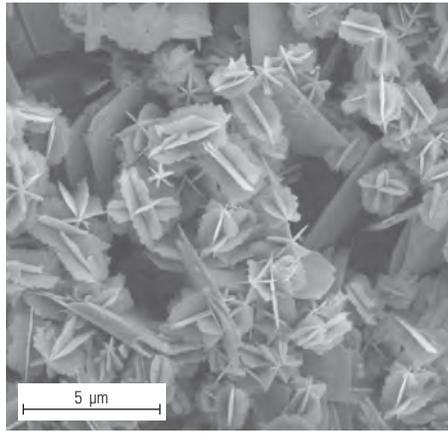
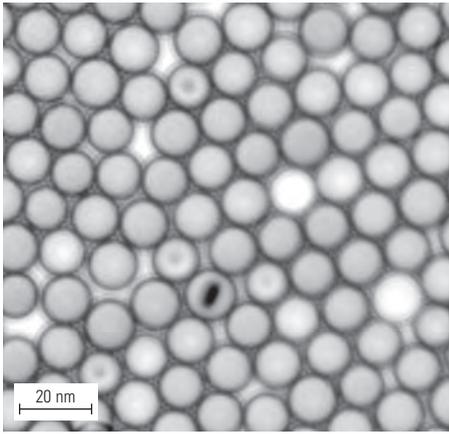
纳米技术简介

纳米一词的科学含义是指十亿分之一；但它通常作为前缀来描述任何属于或推断为纳米技术的事物，例如纳米科学、纳米电子学、纳米机器人技术等。虽然纳米结构的确切尺度还没有标准化，但通常指 1 纳米 (1×10^{-9}) - 1 微米 (1×10^{-6}) (下一页图)。可通过和显微结构的尺寸 1 - 100 微米对比，想象纳米结构到底有多大。本文用标准分类法定义纳米结构单元的主要类型^[6]。纳米结构单元组成纳米材料，如纳米气体、纳米粉体或纳米薄膜。纳米结构单元分以下两类：

- 零维 (0D) 结构单元 (长等于宽)：包括纳米粒子、纳米团簇和纳米晶体；
- 一维 (1D) 结构单元 (长大于宽)：包括纳米管、纳米纤维和纳米线。



▲ 原子力纳米技术。第一个商用原子力显微镜 (AFM) 于 1989 年问世。用一根带针头的悬臂扫描试样表面 (针头接触试样表面) (右上)。同时，用光电二极管传感器检测激光点的运动轨迹，测量悬臂的绕度 (左)。用压电扫描器控制悬臂的运动，确保针头在试样表面施加的力均衡。根据胡克定律，可用悬臂的偏离距离和刚度系数来确定力。当悬臂针头与被扫描材料的原子接触时，试样表面的原子被施加的电压推到针尖上。然后这个原子随针尖移动到另一个位置，电压极性发生反转，把该原子放到新位置。美国国家标准与技术研究所的科学家采用这种技术，用原子力显微镜把钴原子置于铜面上，制成了研究所徽标 (下)。钴原子 (徽标字母上的小点) 就像扔到池塘里的鹅卵石一样对铜表面上的电子产生干扰，形成涟漪般的外观。



▲ 近观纳米结构。悬浮在水中的硅胶纳米晶体（左上）常作为磨料，用来精细抛光硅片。另一种纳米晶体，二氧化钒（中上）已被用于高性能快门。从透明半导体相传导到反光导体相可能只发生在10-13秒内。纳米电线（右上）可能用于未来纳米电路。量子点（左下）是半导体，用于太阳能电池板、激光和成像用标志。碳纳米管（中下）是最常用的纳米结构。纳米立方体（右下）说明目前能够制造多种形状的纳米结构。（图片由美国国家标准与技术研究所和Furmanj（中上）提供，英文维基网站<http://en.wikipedia.org/wiki/File:Nanostars-it1302.jpg>（2010年11月9日浏览）。

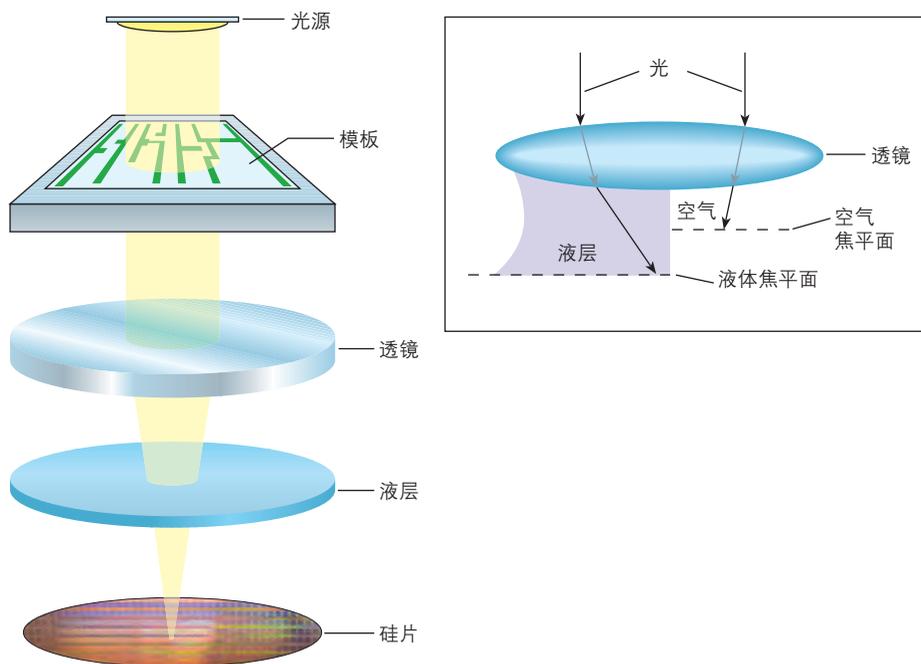
零维物体中，纳米粒子或是非晶结构或是半晶结构，尺寸范围是10纳米 - 1微米。制造过程中，组成纳米材料的纳米粒子尺寸可能不同，尺寸变化大于15%，但仍然可以成功形成纳米材料而不影响其设计规范。而纳米团簇对尺度非常敏感，当团簇尺度增大或缩减后，可能更具活性^[7]。因此，用纳米团簇制造纳米材料要求团簇尺度变化要小，一般应小于15%，否则制造出的纳米材料性能将发生变化。例如，纳米乳中的纳米团簇如果尺度变化大，可能结块，导致整批材料失效^[8]。

结构上纳米团簇和纳米粒子一样，或呈非晶结构或呈半晶结构，但尺度比纳米粒子小：纳米团簇直径在1至10纳米之间。在该范围的较小端，有时可用原子数表示纳米团簇的特征尺

寸：约200 - 1000个原子。纳米晶体是单晶纳米结构，尺度在1至30纳米之间^[9]。半导体纳米晶体常被称为量子点，在纳米传感器和其他电子元件方面有较大的应用潜力，还可以用作易检测标志，如医学影像。

一维纳米结构单元的直径为1纳米 - 1微米，但长度无限制，通常超过1微米。纳米管属于一维结构单元，空心结构，而纳米线、纳米纤维和纳米棒是实心的。纳米纤维属于非晶结构，通常不导电。纳米线属于晶体，可能是导体、半导体或绝缘体。目前很多纳米线路，如在显微芯片中，都能发现纳米线的身影。

3. Su MY 和 Mirin RP: "Enhanced Light Extraction from Circular Bragg Grating Coupled Microcavities", *Applied Physics Letters*, 89 卷, 第 3 期 (2006 年 7 月 17 日): 033105.
4. Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, Curl RF 和 Smalley RE: "C60: Buckminsterfullerene", *Nature*, 318 卷, 第 6042 期 (1985 年 11 月 14 日): 162-163.
5. 关于 AEC 的详细信息, 请登录: <http://www.beg.utexas.edu/aec/> (2010 年 9 月 8 日浏览)。
6. Fahlman BD: *Materials Chemistry*. 荷兰 Dordrecht: Springer (2007 年): 275-357.
7. 有机金属化学使用“团簇”一词描述固定尺度的小分子笼。
8. 关于纳米晶体尺寸分散度的详细信息, 请参见 Wan YM, Van Der Jeugd K, Baron T, De Salvo B 和 Mur P: "Improved Size Dispersion of Silicon Nanocrystals Grown in a Batch LPCVD Reactor", Claverie A, Tsoukalas D, King T-J 和 Slaughter JM (编辑): *Materials Research Society Symposium Proceedings 830*. 美国宾夕法尼亚州 Warrendale: 材料研究协会 (2005 年): 257-262.
9. 单晶材料的晶格是连续的, 一直到材料边缘, 其中没有晶界。



▲ 浸入式光刻技术。将短波长光源置于含有电路图的模板上(左)。然后让透过光通过一个透镜聚焦,通过该透镜,模板上的电路图被降到纳米级尺寸。用折射率大于空气折射率(1.0)的液体介质代替光刻技术中使用的空气介质。液层折射率较大,使得焦长和折射角增加(右)。在制造中央处理器(CPU)时,上述过程可重复50多次;每个循环都涉及到化学处理、清洗、添加光刻胶,目的是构筑多层电路。

行业应用

目前纳米技术最常用于电子行业,主要用于中央处理器(CPU)。CPU用于计算机,它们的工作就是尽可能高效执行二进制指令。CPU由数百万个晶体管组成,每个晶体管都是可以在两种状态间有效切换的开关。晶体管集成越紧密、集成尺寸越小,传输电子信号的速度越快。这种紧密集成和小规模的特征可增加每秒钟可计算的指令数,提高处理器的电力效率。

通常用硅片制造CPU。采用旋涂工艺在硅片上均匀涂上一层光阻材料。然后通过一种纳米制造技术,通常为浸入式光刻技术,在光阻层上刻出电路图(上图)。让一束短波光源如193纳米的氟化亚准分子激光,通过一个刻有电路的模板,然后再通过系列透镜—这些透镜将模板上的电路图缩小到纳米级,聚焦到光阻层上。曝光后的光阻层上就留下了纳米电路图。最后用不影响未曝光部分的化学蚀刻技术去除曝光电路图。添加一层光刻胶,光刻电路图,再采用蚀刻方法去除,如此重复,可增加多层半导体、绝缘

体和光阻层,最后制造出高度复杂的三维电路。采用浸入式光刻技术,目前有可能刻出不足32纳米宽的电路^[10]。

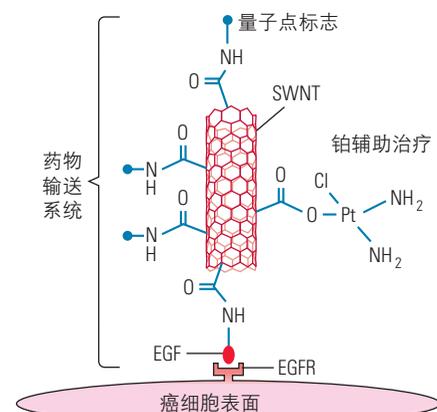
在制药业,研发新产品的主要动机是开发既能战胜特殊疾病、对病人伤害最小,又能尽快达到治疗效果的药物。尽管癌症治疗方法在过去50年间已得到了极大提高,延长了很多人的生命,但某些基础治疗方法如抗肿瘤化疗,自上世纪50年代以来一直停留在概念水平^[11]。这种化学基础疗法能够减缓细胞分裂速度。结合外科手术清除肿瘤和放疗方法,化疗能够有效阻止癌细胞扩散。但是,鉴于这种治疗方法某些过程对健康细胞有害,研究人员正致力于发现危害较轻或能完全安全使用到病人身上的治疗方法。

基于纳米技术的药物输送系统(DDS)是一个具有很大应用潜力的研究领域,可能显著改善多种治疗方法^[12]。通过这项技术,有些药物分子可共价连接到表面积相对较大的碳纳米管(CNT)上。除了用碳纳米管携带粘附药物,还可以和那些能够找出

特殊细胞受体的靶向分子进行配置,组成CNT包。这一过程能够限制药物对身体内健康细胞的负面影响,同时提高治疗效果。

美国法明顿的康涅狄格大学健康中心和马里兰州贝塞斯达的国立健康研究所最近合作了一项研究项目,该项目主要研究如何用单壁碳纳米管(SWNT)运输抗癌剂^[13]。要使碳纳米管能接受抗癌药物,需分多个阶段对碳纳米管进行复杂处理。首先在酸性环境下对纳米管进行氧化处理,使管表面产生羟基,然后用一种化学促进剂创造氨基反应,即氨化,使抗癌药物吸附到碳纳米管上。

目前正在对一种铂辅助化疗药物进行临床试验,这种药物能干扰细胞有丝分裂。将该药物吸附到单壁碳纳米管上,加上表皮生长因子,形成药物输送系统(DDS)的靶向组件(下图)。在试验室内对一组小白鼠注射了癌细胞,然后观察小白鼠体内癌细胞发展情况。当癌细胞发展到500mg后,对其中一半小白鼠用新型药物输送系统(DDS)进行治疗,10天后发现被治疗小白鼠体内的肿瘤细胞停止了生长。而另一半作为对照组没有进行治疗,肿瘤细胞发展到了2000mg以上。



▲ 单壁纳米管(SWNT)药物输送系统。表皮生长因子受体(EGFR)在癌变皮肤细胞中大量生长。例如可通过化学粘附法让表皮生长因子(EGF)蛋白吸附到单壁纳米管上,然后通过纳米管输送给癌变细胞。在病灶处,每根单壁纳米管可将选好的癌症治疗药物输送到癌变细胞。在本例中,科学家们还将荧光量子点(直径小于10纳米的半导体纳米粒子)粘附到纳米管上,辅助确定病灶位置,并检验单壁纳米管是否成功吸附到了肿瘤上。

化妆品行业也建立了比较完善的纳米技术研究及开发部门^[14]。例如金属氧化物，如二氧化钛(TiO₂)和氧化锌(ZnO)，都用在了现代防晒霜中。因为这些金属氧化物尺度小，能有效隔离紫外线。另外，这些金属氧化物粒子擦到皮肤上后是肉眼看不见的，而且不结块，容易使用。

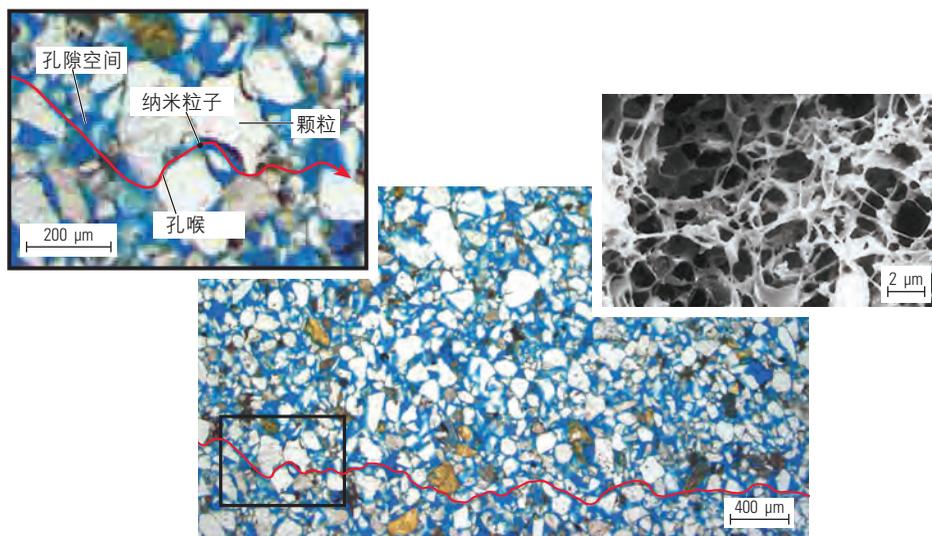
有人质疑将纳米粒子直接用于皮肤是否对皮肤带来毒理学风险。有的研究结果证明TiO₂能渗透皮肤，而其他研究结果与之相矛盾。目前，美国食品药品监督管理局正进行两项研究，第一项研究涉及纳米粒子尺寸对皮肤渗透的影响，第二项是将二氧化钛(TiO₂)和氧化锌(ZnO)直接用在切除下来的人皮肤上，24小时观察对皮肤的具体影响^[15]。

纳米技术在勘探开发中的应用

尽管纳米技术越来越多地应用于其他行业，但在油气行业还仅仅处于早期阶段。将其他行业获得的成功经验用于油气勘探和开发领域存在的主要困难在于井下恶劣的作业环境，包括高温、高压以及各种的腐蚀性流体。因此，要将纳米技术成功应用于油气勘探开发行业，不仅要考虑如何充分利用纳米技术解决油田问题，还必须研究能够经受井下严酷条件的纳米结构。尽管困难重重，油气行业在若干领域还是取得了一些进展。

描述油藏特征需要有先进的建模和模拟软件来预测油藏流体和岩石在开发过程中的动态变化。精确的物理数据是减少预测结果不确定性的的重要因素。资料来源包括地质研究、地震勘探、测井、试井和生产数据，作为输入数据建立精确的油藏图像。利用高分辨率测井仪器只能获得靠近井壁的数据，而地震勘探覆盖的范围虽广，但分辨率相对较低。

另一方面，如果能了解油藏及流体的物理和化学属性，同时又能保持采集到的资料分辨率和测井资料的分



▲ 孔隙和孔喉。孔隙是岩石颗粒(黄白区域)间的微型腔(蓝色区域)，其中含有液体或气体。孔喉是连通孔隙的细小导管(左上)，是储层岩石中最小的可渗透结构。纳米技术要想成功运用于储层开发，输入的显影剂或纳米传感器必须能横穿地层(红线)，穿行过程中不能发生絮凝化，不能出现桥塞，不能破坏储层渗透性。右上图展示了一副较复杂的3D可视化孔隙和孔喉图。(图片由沙特阿美公司的Dave L. Cantrell提供)。

辨率接近，作业公司就能找到大幅度提高油藏采收率的方法。为实现这个目标，研究人员正着手调查纳米粒子是否能够注入油藏，帮助进行油藏特征描述。早期目标是研制具有合适特性(如尺寸)的纳米粒子，能穿过储层结构，同时抗絮凝，避免结块堵塞储层。晚期目标是当纳米粒子在储层中运行时，能够测量储层的各项属性。目前正在进行两项研究，旨在开发出纳米传感器和对比增强型纳米粒子。

被注入储层后，随储层流体运输过程中，纳米传感器将探测储层流体和岩石的各项物理属性。通过直接分析从生产流体中回收的纳米传感器，或者用更大胆的方法，通过与现场传

感器无线通讯获取资料。对比增强纳米粒子不具备资料收集的性能。它们被用来加强传统资料采集方法，如核磁共振(NMR)成像或可控源电磁勘探(CSEM)，和医用显影剂提高医学成像效果差不多。

边移动边感应

在中东某油田曾进行过一项纳米技术的应用试验。2007年，沙特阿美公司启动了一项长期研究项目：开发能用于阿拉伯碳酸盐岩油藏的纳米传感器。项目初期要确定需要多小的纳米粒子才能通过孔喉—储层岩石中最小的可渗透流体通道(上图)。

10. 有关浸入式光刻技术的更多信息，请参见：“Technology Background: Immersion lithography”，http://www.icknowledge.com/misc_technology/Immersion%20Lithography.pdf (2010年8月30日浏览)。

11. Hirsch J: “An Anniversary for Cancer Chemotherapy”, *JAMA*, 296卷, 第12期(2006年9月27日): 1518-1520。

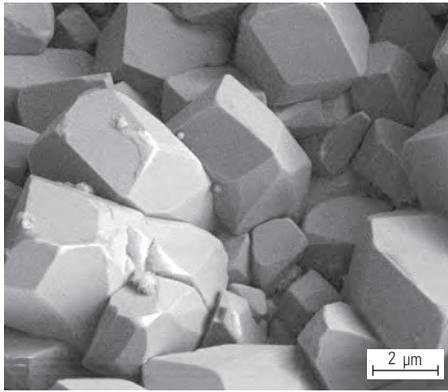
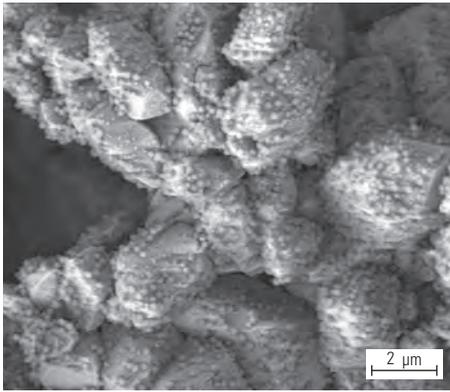
12. Prato M, Kostarelos K 和 Bianco A: “Functionalized Carbon Nanotubes in Drug Design and Discovery”, *Accounts of Chemical Research*, 41卷, 第1期(2008年1月): 60-68。

13. Bhirde AA, Patel V, Gavard J, Zhang G, Sousa AA, Masedunskas A, Leapman RD, Weigert R, Gutkind JS 和 Rusling JF: “Targeted Killing of Cancer Cells in Vivo and in Vitro with EGF-Directed

Carbon Nanotube-Based Drug Delivery”, *ACS Nano*, 第3卷, 第2期(2009年1月13日): 307-316。

14. 2008年，有关纳米技术获得美国专利数量排名第六的公司是一家化妆品公司：Chen H, Roco MC, Li X 和 Lin Y: “Trends in Nanotechnology Patents”, *Nature Nanotechnology*, 3卷, 第3期(2008年3月): 123-125。

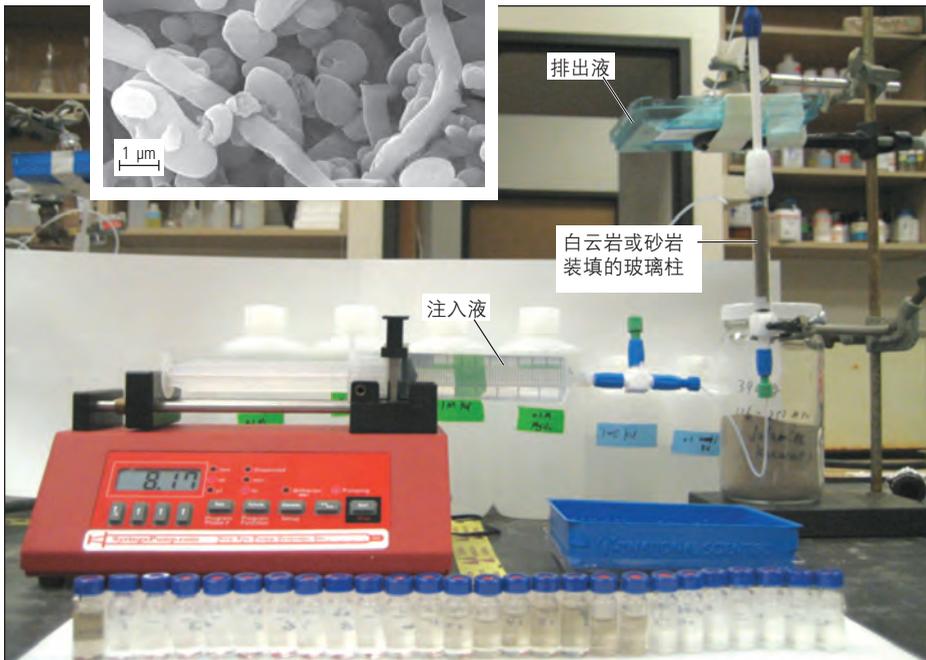
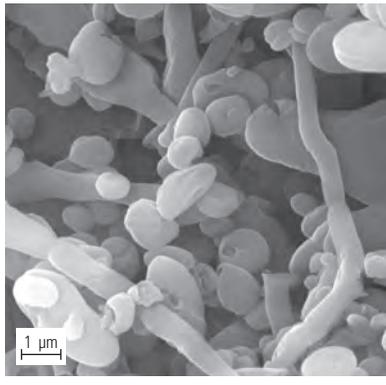
15. Katz LM: “Nanotechnology and Applications in Cosmetics: General Overview”, Morgan SE, Havelka KO 和 Lochhead RY (编辑): *Cosmetic Nanotechnology: Polymers and Colloids in Cosmetics*. 华盛顿特区: 美国化工协会, ACS专题会议系列, 961卷(2007年): 193-200。



▲ 纳米粒子表面功能化的重要性。在本例中，注入未充分功能化的纳米粒子后，大量纳米粒子滞留在了岩石颗粒表面（左）。这种情况很可能导致储层渗透率降低。因此科学家们想方设法改变纳米粒子表面的化学性质。注入充分功能化的纳米粒子后，岩石颗粒表面保持很干净（右）。

从 Ghawar 油田不同地区收集了大约 850 个岩塞，用这些岩塞进行了高压压汞试验。试验结果分析表明孔喉直径很小，为 $0.5 \mu\text{m}$ ^[16]。根据以前有关纳米粒子输送现象的研究结果，研究人员断定纳米粒子的安全尺度极

限应为孔喉直径极限的五分之一到七分之一，即 70 - 100 纳米。考虑到这些限制条件，研究人员又调查了若干纳米粒子功能化的方法，以解决纳米粒子和严酷储层条件之间的匹配应用问题（上图）。



▲ 实验设备。科学家们将白云岩和贝雷砂岩岩心粉碎，滤去残渣，得到粒度分布为 $106 - 250 \mu\text{m}$ 的岩石颗粒。然后用甲苯和甲醇清洗这些颗粒，清除其中圈闭的油，最后将清洗后的岩石颗粒装进玻璃柱中。通过注入一个孔隙体积的液体，然后用分光光度计检测排出液中纳米粒子的紫外线荧光，科学家们计算出纳米粒子的突破时间和浓度（插图：扫描电子显微镜（SEM）图像）。

最近该项目取得了重大进展：将纳米粒子注入了某个在产储层，并成功回收。在 2010 年上半年，研究人员将 10 纳米尺度的纳米粒子混入 250 桶 (40 m^3) 注入水中^[17]。然后将纳米粒子浓度为 100 ppm 的混合液泵入 Ghawar 油田 Arab-D 地层，接下来注入盐水，将混合液驱替到距离井筒约 15 - 20 英尺 (5 - 6 米) 处。关闭注水井，三天后开始生产。工程师在两天的时间内收集了大量液样，然后用荧光光谱确定采收液中是否有纳米粒子。

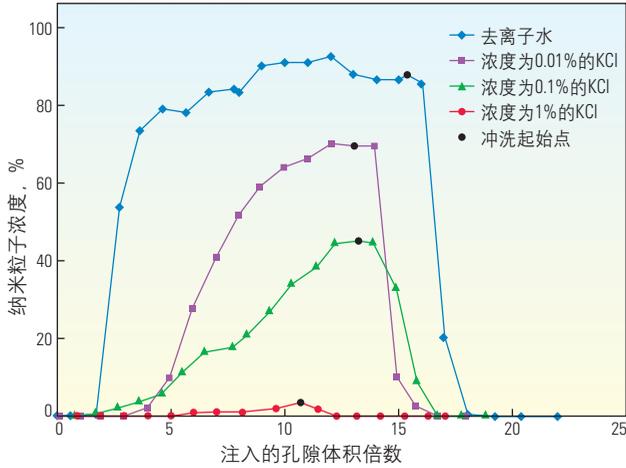
通过对比产出水和注入水中的纳米粒子浓度，沙特阿美公司的研究人员发现纳米粒子的回收率高达 86% 左右，说明纳米粒子在高温高矿化度条件下能保持胶状稳定。回收率很高也说明纳米粒子能通过孔喉，没有吸附到碳酸盐岩地层上。通过加速实验室试验，并在现场试验时测量井口压力，没有发现产液量和储层渗透率下降的迹象。

研究机构正在开展类似的项目，调查纳米传感器在储层中的输送情况。研究结果可能用于检测剩余油和其他储层属性，如酸性、矿化度、二氧化碳 (CO_2) 和硫化氢 (H_2S) 的浓度。尽管刚刚起步，一些项目已经有了进展。

目前有一个小组已经开始调查纳米粒子通过储层岩样的输送和保持情况^[18]。最近，这项工作已延伸到了研究估算剩余油储量 (ROIP) 的方法。美国休斯敦莱斯大学和中国天津南开大学的科学家们已建立了一座岩心驱替装置，用来确定改变注入液组成和岩石属性将如何影响纳米粒子的输送（左图）。

在一组关于流体属性的实验过程中，科学家们发现，添加氯化钾 (KCl) 提高流体的离子强度后，检验排出液中纳米粒子的时间延长了。

含有氯化钾的白云石柱

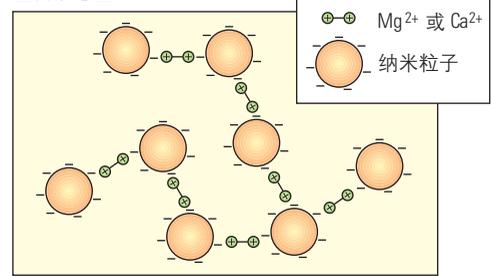


▲ 氯化钾 (KCl) 的影响。用去离子水 (蓝色曲线) 确定纳米粒子通过白云石柱的流动特征。当KCl的浓度不断增加 (紫色、绿色和红色曲线) 时, 添加到去离子纳米粒子溶液后, 纳米粒子回收率大大降低。总回收率决定于用去离子水冲洗的程度 (黑色圆点)。结果表明增加离子强度会使纳米粒子沉淀到白云石颗粒上, 这与预测结果一致。

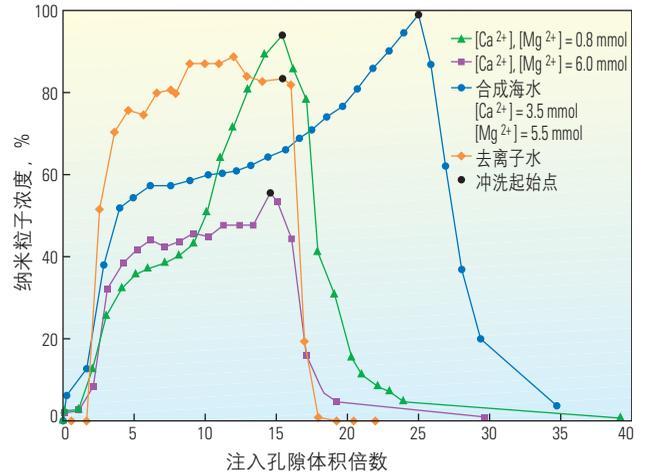
提高离子强度也大大降低了排出液中的纳米粒子浓度 (上图)。但是, 最差情况下只检测到回收了 40% 的被注入纳米粒子, 用去离子水冲洗后, 90% 以上的被滞留纳米粒子都被回收。

另一项研究调查了海水中富含的二价阳离子如何影响纳米粒子通过白云岩填料柱的输送情况。二价阳离子是分子或离子, 失去两个电子后, 变得高度活跃。二价钙离子 (Ca^{2+}) 和二价镁离子 (Mg^{2+}) 就是一个实例, 在其中一块试验用岩心的白云岩和海水中都大量存在。科学家们证实盐的出现把纳米粒子与注入液和白云石柱中的钙离子和镁离子桥接了起来 (右图)。

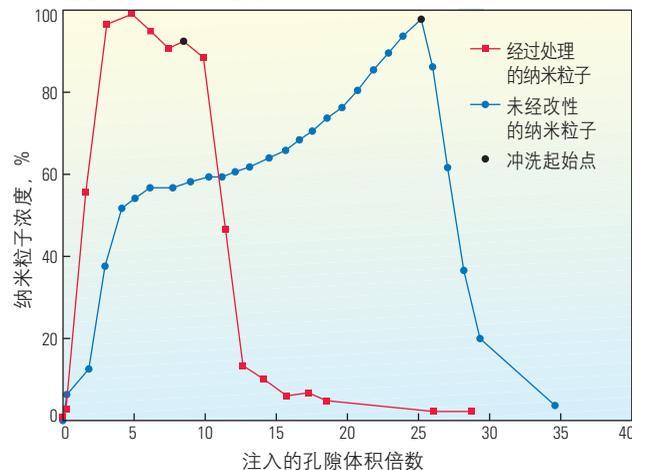
盐桥示意图



含有二价阳离子的白云石柱



含合成海水的白云石柱

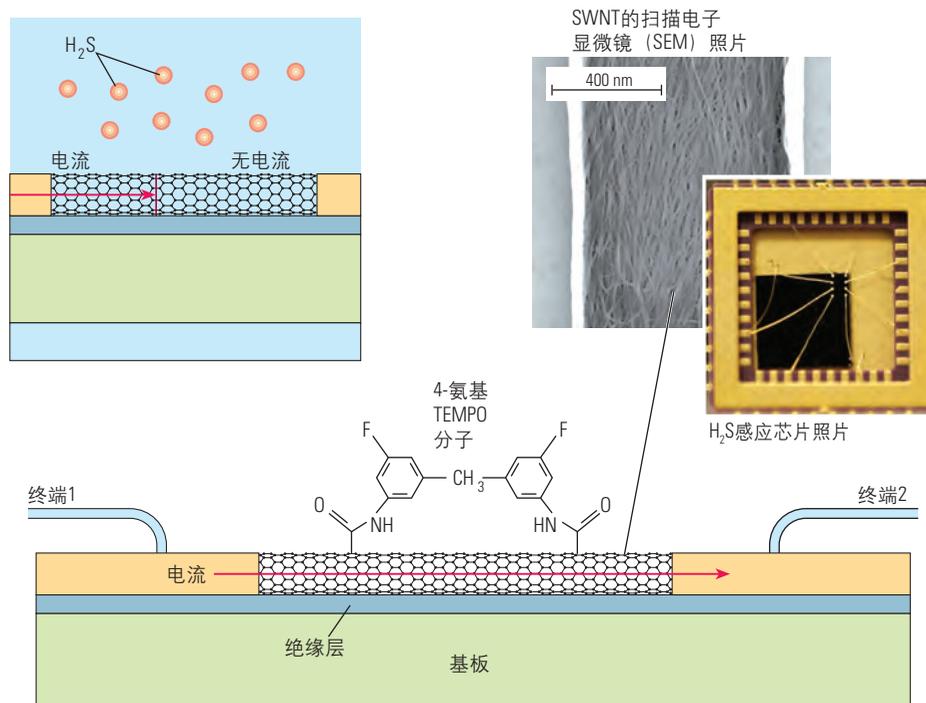


▲ 二价阳离子和经过改性的纳米粒子表面。天然带负电荷的纳米粒子很容易被海水中常见的镁离子 (Mg^{2+}) 和钠离子 (Ca^{2+}) 桥接起来 (上)。科学家们进行了几项试验, 确定上述阳离子对纳米粒子流体通过填塞岩石柱的影响。在所有试验中, 不断增加纳米粒子溶液中的氯化钾 (KCl) 浓度 (中), 发现在达到快速下降点之前, 排出液中的纳米粒子浓度增加速度几乎和去离子水中的一样。二价阳离子浓度最高的溶液 (紫色曲线) 的排出液中纳米粒子的数量比较低浓度的溶液中的纳米粒子数量还要少得多。合成海水所含的一价阳离子, 试验时添加了 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} (蓝色曲线)。在海水中没有二价阳离子时 (未显示), 排出液中的纳米粒子浓度和去离子水中的浓度相似。最后对纳米粒子表面进行了处理, 改变其电荷, 从而大大降低了合成海水和白云石柱中的二价阳离子混合导致的桥接影响 (下)。

16. Kanj MY, Funk JJ 和 Al-Yousif Z: "Nanofluid Coreflood Experiments in the ARAB-D", SPE 126161, 发表在 SPE 沙特阿拉伯分会技术研讨会暨展览会, 沙特阿拉伯 Al-Khobar, 2009 年 5 月 9-11 日。

17. 关于该项目的最新进展, 请参见: Bence H: "Nanobot Trial a Winner", <http://www.aramcoexpats.com/Articles/Pipeline/Saudi-Aramco-News/Dhahran-Media/6364.aspx> (2010 年 8 月 20 日浏览)。

18. Yu J, Berlin JM, Lu W, Zhang L, Kan AT, Zhang P, Walsh EE, Work SN, Chen W, Tour JM, Wong MS 和 Tomson MB: "Transport Study of Nanoparticles for Oilfield Application", SPE 131158, 发表在 SPE 油田结垢国际会议上, 阿伯丁, 2010 年 5 月 26-27 日。



▲ H₂S感应芯片。初始条件（没有H₂S）下，电流从终端1通过单壁纳米管到达终端2（下）。但是，当将H₂S加入系统后，4-氨基TEMPO分子发生化学还原反应，增加了SWNT通道的阻力，以至于最终完全阻断电流（左上）。因此，电导率可作为衡量系统内H₂S含量的尺度。右边的图片表示连接到纳米传感器区域的终端（金色电线）。

然后研究人员又使用填塞砂岩柱进行了流体试验。砂岩的一个重要特征就是其主要成分是二氧化硅颗粒，和白云岩组分不同，二氧化硅带的是负电荷。在其中一项试验中，研究人员注意到当注入15倍孔隙体积后，几乎100%的纳米粒子都得以回收，而在相同流体条件下，用白云岩柱只回收了55%的纳米粒子。

为提高突破速度和回收率，接下来研究人员对纳米粒子表面进行了处理，将电荷反应降低到最低程度。分别用白云岩和砂岩进行了试验，发现经过处理的纳米粒子在注入第3倍孔隙体积后达到了100%的突破。据此，研究人员能够证实，在实验室模拟储层条件下，纳米粒子可被注入储层，且回收率较高。研究组目前正在寻找类似的纳米粒子和烃标记分子来检测ROIP。初步结果表明纳米传感器能清晰区别无油和饱和油的岩石柱。

适用所有环境的小尺寸芯片

先进能源联盟（AEC）在纳米技

术研究方面的另一领域是针对流体-传感器芯片对现有工具模式进行升级改进：在石油行业，就是研究检测强腐蚀性化学物如H₂S气体的传感器。美国马萨诸塞州波士顿东北大学的科学家们开发了一种芯片，这种芯片组合了各种纳米传感器，用来检测空气中的低浓度H₂S、氮气、水蒸汽和液化石油气。因为每种气体成分都很稀少，未来芯片可能包括多个不同类型的传感器，分别用来检测井下不同化学物和条件。为降低失败几率，提高精确性，可以把一个或多个多传感器芯片装到检测储层属性的井下仪器上。

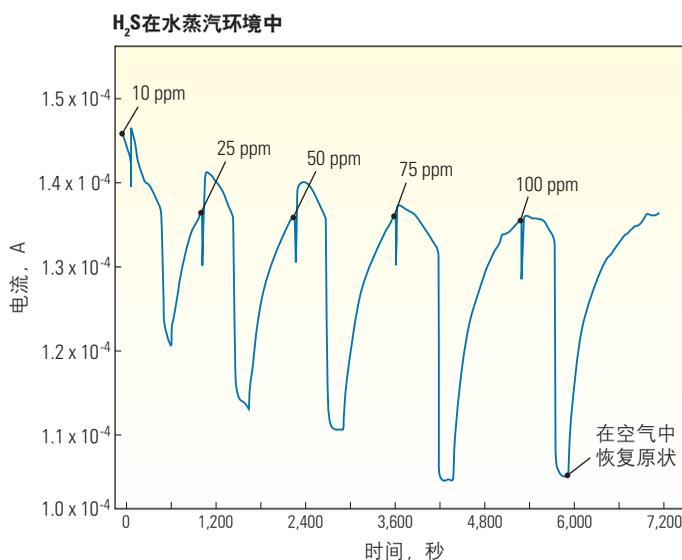
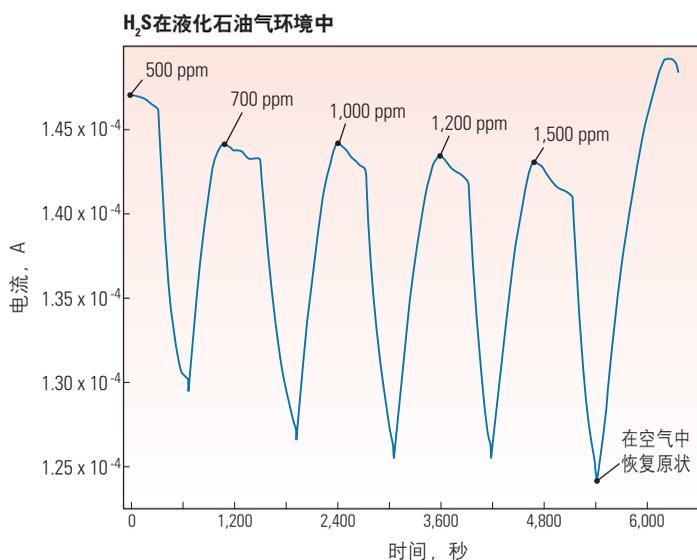
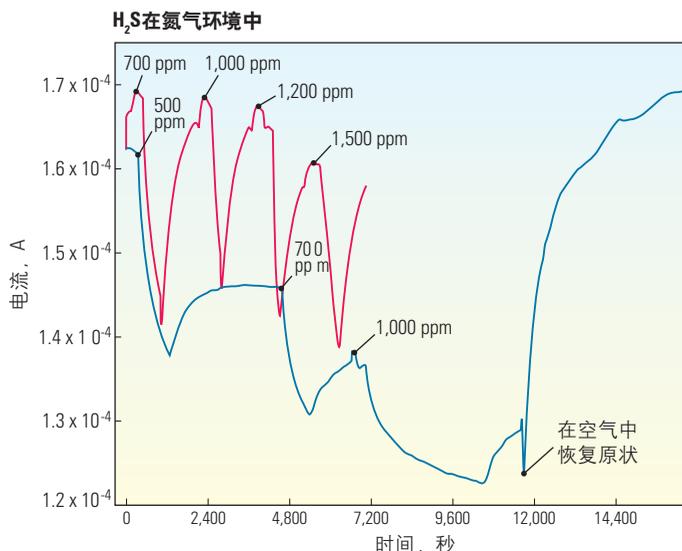
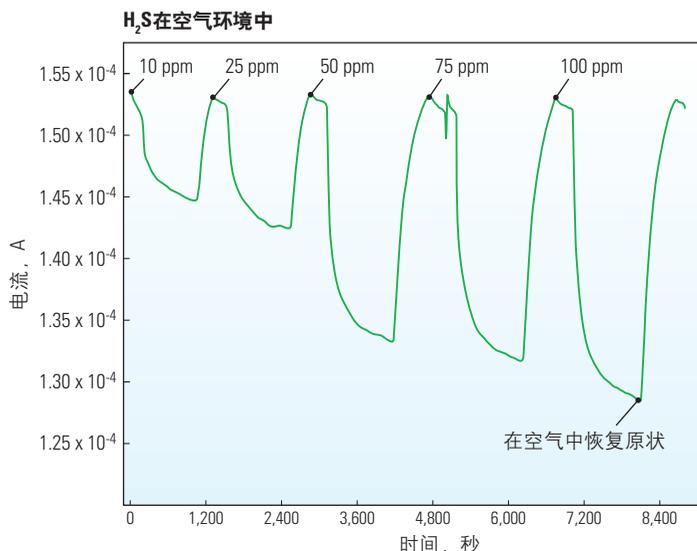
现有H₂S感应芯片基于一个具有两个终端的电子电路设计（上图）。两个终端穿过一个由功能化SWNT组成的通道连接一起。SWNT在功能化过程中经过化学处理。然后科学家将含有数百万个4-氨基TEMPO分子的溶液加入SWNT通道中。这些4-氨基TEMPO分子以共价键的方式吸附到经过改性的SWNT表面^[19]。这些分子对SWNT产生特别影响：在没有H₂S的

情况下，电流能够自由通过SWNT，但当有H₂S时，TEMPO分子从纳米粒子表面脱离，降低了纳米粒子通道的电导率。因此，该装置的电导率就是衡量H₂S水平的一个尺度。

当再次暴露到大气条件时，TEMPO分子重新组合，传感器能完全恢复到初始状态，这样芯片就可以再用。在实验室条件下，科学家们已经证明该芯片能检测到浓度非常低的H₂S气体，并且在不同环境下都能检测到（下一页图）。但要在油田上实现商业应用，还须对芯片进行进一步改进，达到低成本制造，然后再在井下条件下试验。

对比性纳米粒子

对比增强剂广泛用于医学成像。例如，将对对比增强剂注入人体内，能够提高X光或磁共振图像的分辨率^[20]。同样，专家们预测近井测量方法，如核磁共振（NMR）、磁化率、声波和电阻率，都能通过专门准备的纳米粒子得到改善，这种纳米粒子的响应性能优于地下储层流体或岩石。方法是



▲ H₂S感应芯片在各种实验条件下的结果。在各种实验室模拟储层流体的条件下对H₂S感应芯片进行了试验，结果如上图所示。研究人员把H₂S引入一个装有H₂S感应芯片的密闭室，测量电流的下降情况。为使芯片恢复原始状态，研究人员打开气室，抽出H₂S，并向气室充入空气。在所有环境条件下，芯片都能够检测到H₂S，其中最敏感的是在空气条件下注入约10 ppm的H₂S（左上）。在一次试验中（右上，蓝色曲线），每次增加H₂S浓度后研究人员没有让芯片恢复原始状态，但当他们打开气室，抽出H₂S，并充入空气后，芯片完全恢复到了原始状态。

类似于目前油田作业中常用的储层驱替技术使专门准备的纳米粒子通过储层。对这一特定概念进行了改进，以说明纳米粒子在水力压裂检测中的潜在用途。

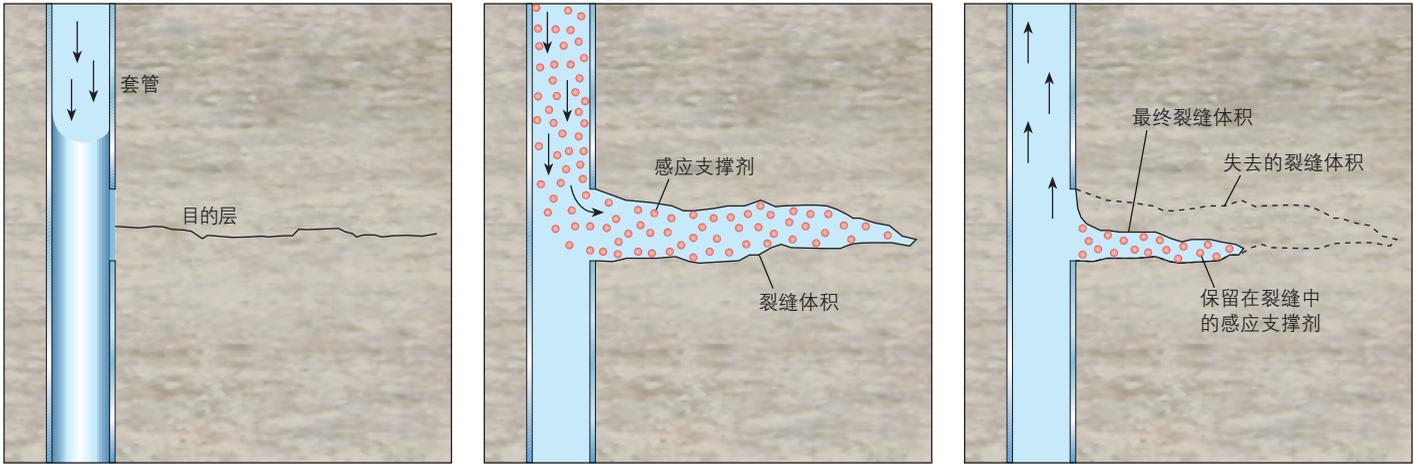
作业公司都希望能在试井前了解压裂效果。停泵后，已经被泵入地层的高压流体压开的裂缝开始闭合。向压裂液中加入支撑剂能在井下压力迫使裂缝闭合时保持裂缝撑开。但是，支撑剂可能不能完全充填裂缝，也可能在支撑剂稳定之前返排至井筒。如果压开的裂缝最终体积很小，压裂作

业在实现提高渗透率到商业化水平的目标上就是无效的。如果出现了这个情况，就需采用经过改善的压裂液并提高泵压重新压裂。

在试井前识别这些错过的压裂机会非常困难，因为高分辨率近井资料如 NMR 或电阻率测井，无法确定较深裂缝的整个展布形态。另一方面，要直观了解地层压裂裂缝延伸情况，作业人员可采用微地震监视方法对裂缝进行监测。

19. 关于 2,2,6,6-四甲基哌啶-氮-氧化物 (TEMPO) 的详细内容，请参见：Barriga S：“2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO)”，*Thieme Ejournals*, <http://www.thieme-connect.de/ejournals/pdf/synlett/doi/10.1005/s-2001-12332.pdf> (2010年10月11日浏览)。

20. Ananta JS, Matson ML, Tang AM, Mandal T, Lin S, Wong K, Wong ST 和 Wilson LJ：“Single-Walled Carbon Nanotube Materials as T₂-Weighted MRI Contrast Agents”，*Journal of Physical Chemistry*, 113 卷，第 45 期 (2009 年 11 月)：19369-19372。



▲ 覆盖纳米涂层的支撑剂。用传统方法将特制涂层的感应支撑剂注入目的层（左）。当裂缝开始闭合时，感应支撑剂留在裂缝中，保持裂缝开启（中）。这种支撑剂在闭合裂缝压力下能保持稳定，阻止裂缝收缩（右）。然后通过磁化率测量方法对支撑剂进行检测。

然而，这种方法获得的资料分辨率可能不高，不足以精确描述裂缝，因而无法准确计算裂缝体积^[21]。为了找到一种合适的解决方案，AEC 合作伙伴莱斯大学和加拿大埃德蒙顿阿尔

伯达大学正在研究利用纳米显影剂来提高磁化率测量精度。

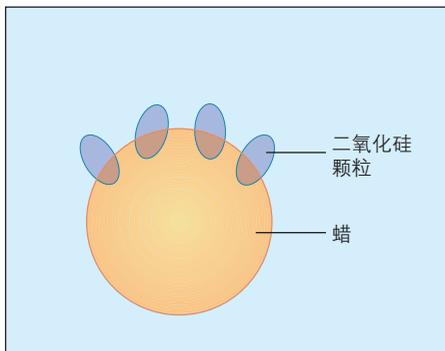
超顺磁纳米粒子的磁化率比储层内任何天然物质的磁化率都大，并且，当超顺磁纳米粒子的位置受到限制后，

可用来突出显示地层裂缝。为了对裂缝体积进行精确成像，研究人员计划让纳米粒子吸附到支撑剂上（上图）。通过这种方法可以检测支撑剂，从而计算裂缝体积。根据这一信息，作业者可能改变支撑剂材料，或压裂液泵送标准，并可能对改善后的支撑剂材料进行更深入的研究。

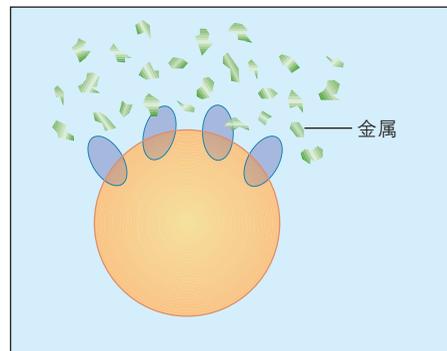
进入井下后，对比增强纳米粒子必须保持其较高的磁化率，但储层条件如高温，会降低某些纳米材料的反应性能。莱斯大学研究组研制出了几种具有超顺磁性的纳米粒子。阿尔伯达大学的科学家们在储层温度下对这几种纳米粒子进行了试验，发现其中只有部分维持了可接受的磁性。

两所大学的研究组目前都重点研究具有温度弹性的纳米粒子，并且已开始研究纳米粒子在地层中的输送情况。另外，研究人员还在对能检测储层裂缝中显影剂磁化率的仪器进行研究。类似的顺磁粒子也能通过地层，对现有仪器稍加改进或不加改进就能提高常规 NMR 测量灵敏度^[22]。

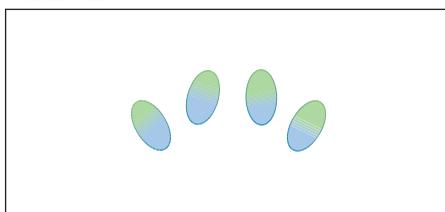
蜡、水乳化剂



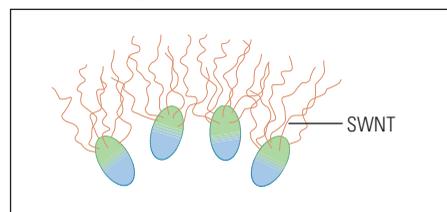
金属颗粒水溶液



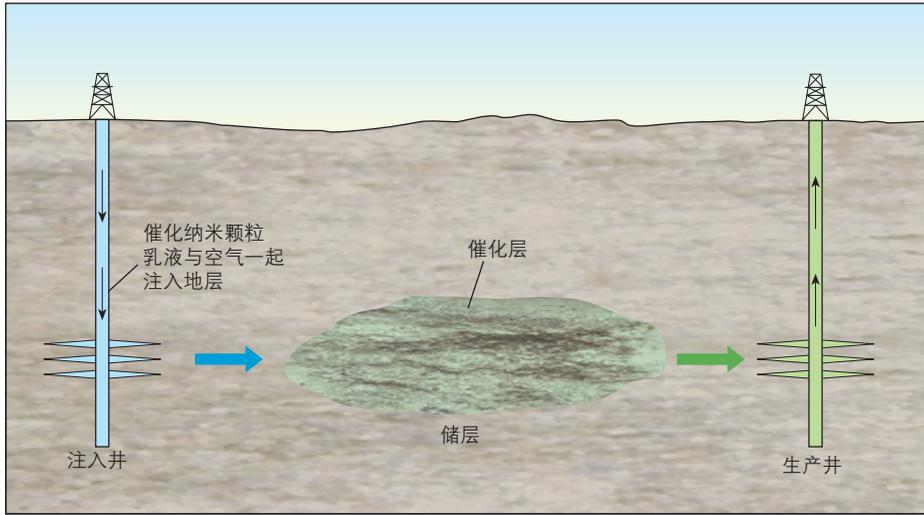
在室温真空中干燥



涂敷SWNT的硅颗粒



▲ 制造Janus纳米粒子。科学家们首先采用发声方法制造水、蜡和二氧化硅纳米粒子乳液，乳液中的二氧化硅纳米粒子部分嵌入蜡滴中（左上）。接下来在第二阶段加入金属粒子（右上）。金属粒子只吸附到裸露在外面的纳米粒子表面。然后把乳液放到一个真空中干燥，去掉蜡和水，只留下双涂层纳米粒子（左下）。在最后阶段，覆盖金属粒子的二氧化硅颗粒表面吸附上单壁纳米管（右下）。



▲ 地下催化作用。催化纳米粒子在油水界面能保持稳定，可将氧化气体（空气）或还原气体（ H_2 和CO）混入该催化纳米粒子中，从而引起化学反应，改变注入液的粘度和储层流体的流变性，如油/水界面张力和油/岩石界面张力。空气可以直接注入，氢气和一氧化碳可通过储层内天然气部分氧化产生。该工艺有助于进行二次和三次油气开采。

提高采收率

纳米技术通过加强资料收集技术，能够完善储层特征描述。但对石油行业的最大影响可能是使用纳米技术能够在现有的强化采收方法之外进一步提高可采收油气储量。在这一方面，已证明纳米粒子可具有非常灵活的特性，开发成具有多项性能的产品，适合于任何特殊条件。例如，将纳米粒子悬浮液注入衰竭储层，确定不可动油的位置，然后在那里启动反应，释放被圈闭的油气。

俄克拉何马大学的科学家们已证明能对 Janus 纳米粒子进行微调，使之顺利找到油水界面，并在界面上稳

定下来，然后启动反应^[23]。Janus 纳米粒子具有两面性，两个面上的性质完全相反，一面亲水，一面疏水。这种特征赋予纳米粒子寻找油水界面的趋向。让纳米粒子吸附上金属催化剂（比如钯），科学家们还能够用温度作为控制条件诱导相移反应。在 AEC 资金支持下，科学家们目前正在对其他具有类似性能的粒子进行研究，用来驱动那些经过水驱后仍然保持在原地的油^[24]。这类资源约占原始石油地质储量（OOIP）的约三分之二^[25]。

制造双极性纳米粒子要经过多个阶段，包括用疏水成分如单壁纳米管（SWNT）覆盖亲水的粒子如二氧化硅

（前一页，下图）。在本例中，通过控制二氧化硅粒子表面的单壁纳米管浓度，科学家们能改变 Janus 纳米粒子的表面性质，从疏水到双亲，再到亲水。然后再在这些纳米粒子的某个面上加上催化剂，就能选择激活氧化反应、还原反应或浓缩反应。

俄克拉何马大学的科学家们目前正在设想基于纳米技术的二次和三次采油方法，最终目标是 100% 采收原始石油地质储量（OOIP）。他们最近的研究工作包括如何改善圈闭油气的流变性，以及如何提高注入液的驱动能力（左图）。

纳米技术的突破

随着油气勘探开发日趋复杂，不断要求开发新技术，从而超越作业公司认为是业界标准的勘探和开发作业实践。但技术成本对所谓的可采油气来说是一个关键因素。对石油和天然气行业来说，纳米技术的真实成本在很大程度上是未知的，主要因为目前纳米技术还处于研发阶段。成本因素可能包括纳米结构的再循环程度和产量、清理环境和纳米材料组成。在其他行业广泛应用类似纳米技术也有助于降低成本。例如，目前通用纳米材料的需求市场就在日渐扩大。

也许，第一项成功应用于油气开采的商业化工具将有助于扩大纳米技术的研发领域。有人预测纳米显影剂将充当领头羊，因为纳米显影剂制造成本低、适用环境的能力强、可回收、可循环利用。另外，纳米显影剂技术还可以与目前的作业流程实现无缝连接，这意味着作业公司可以根据需要可以像使用其他测量工具一样选择使用纳米显影剂技术。毫无疑问，未来十年纳米技术将成为石油勘探开发行业广为人知的一项技术。

— MJM

21. 关于微地震监测的更多信息，请参见：Burch DN, Daniels J, Gillard M, Underhill W, Exler VA, Favoretti L, Le Calvez J, Lecerc B, Potapenko D, Maschio L, Morales JA, Samuelson M 和 Weimann MI: “水力压裂实时监测”，《油田新技术》，21 卷，第 3 期（2009 年秋季刊）：17-30。

22. Yu H, Kotsmar C, Yoon KY, Ingram DR, Johnston KP, Bryant SL 和 Huh C: “Transport and Retention of Aqueous Dispersions of Paramagnetic Nanoparticles in Reservoir Rocks”, SPE 129887, 发表在 SPE 提高原油采收率研讨会上，图尔萨，2010 年 4 月 24-28 日。

23. Crossley S, Faria J, Shen M 和 Resasco DE: “Solid Nanoparticles That Catalyze Biofuel Upgrade Reactions at the Water/Oil Interface”, *Science*, 327 卷，第 5961 期（2010 年 1 月 1 日）：68-72。

Cole-Hamilton DJ: “Janus Catalysts Direct Nanoparticle Reactivity”, *Science*, 327 卷，第 5961 期（2010 年 1 月 1 日）：41-42。

24. Villamizar L, Lohateeraparp P, Harwell J, Resasco DE 和 Shiao B: “Interfacially Active SWNT/Silica Nanohybrid Used in Enhanced Oil Recovery”, SPE 129901, 发表在 SPE 提高原油采收率研讨会上，图尔萨，2010 年 4 月 24-28 日。

25. Hartstein A, Kusskraa V 和 Godec M: “Recovering ‘Stranded Oil’ Can Substantially Add to U.S. Oil Supplies”, 美国能源部化石能源办公室，项目概况（2006 年 2 月），http://fossil.energy.gov/programs/oilgas/publications/eor_co2/C_-_10_Basin_Studies_Fact_Sheet.pdf（2010 年 11 月 8 日浏览）。