

# 树枝状介孔纳米材料形貌调控机制及驱油性能

李迪<sup>1,2</sup>, 王彦玲<sup>1,2\*</sup>, 梁诗南<sup>1,2</sup>, 史文静<sup>1,2</sup>, 许宁<sup>1,2</sup>

[1. 中国石油大学(华东)非常规油气开发教育部重点实验室, 山东 青岛 266580; 2. 中国石油大学(华东)石油工程学院, 山东 青岛 266580]

**摘要:** 首先, 以硅酸四乙酯 (TEOS) 和尿素为原料、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 为模板剂, 通过双连续相微乳液法制备了树枝状介孔纳米材料 (DMSNs), 然后将丙烯酰胺与 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸二元聚合物 [P(AM-AMPS)] 以质量分数 0.05% (以 DMSNs 分散体系质量计) 加入 DMSNs 分散体系形成 DMSNs 流体。采用 FTIR、XRD、SEM、TEM、N<sub>2</sub> 吸附-脱附对 DMSNs 进行了表征, 考察了反应时间、TEOS 添加量 (以对二甲苯体积计, 下同)、共溶剂、搅拌速率和反应温度对 DMSNs 性能的影响, 探究了 DMSNs 米流体的润湿性及驱油性能。在反应时间 6 h、TEOS 添加量 25%、以乙二醇为共溶剂、搅拌速率 1000 r/min 和反应温度 85 °C 的最佳条件下, 制备的 DMSNs 平均粒径为 91 nm, 比表面积为 1094.75 m<sup>2</sup>/g, 孔隙体积为 1.862 cm<sup>3</sup>/g, 平均孔径为 6.1 nm; DMSNs 表面具有特殊的褶皱形态, 呈现“片状/层状”的花状介孔结构。DMSNs 含量 (以去离子水质量为基准, 下同) 0.10% 的 DMSNs 流体能使岩石的润湿性从油湿性转变为水湿性, 油相 (正十六烷) 接触角从 0° 增加到 132°, 可有效改变岩石润湿性, 显著提高三次采收率 (39.6%); DMSNs 的制备过程为竞争性成核和生长机制, 分为初始成核、纵向生长、二次成核+横向生长 3 个阶段。

**关键词:** 树枝状介孔纳米材料; 介孔结构; 竞争性成核和生长; 润湿性反转; 提高石油采收率; 油田化学品  
**中图分类号:** TH39 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 12-2766-11

## Morphology regulation mechanism and oil displacement performance of dendritic mesoporous nanomaterials

LI Di<sup>1,2</sup>, WANG Yanling<sup>1,2\*</sup>, LIANG Shinan<sup>1,2</sup>, SHI Wenjing<sup>1,2</sup>, XU Ning<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Unconventional Oil and Gas Development, Ministry of Education, China University of Petroleum, Qingdao 266580, Shandong, China; 2. School of Petroleum Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, Shandong, China)

**Abstract:** Dendritic mesoporous nanomaterials (DMSNs) were prepared by bicontinuous microemulsion method using tetraethyl orthosilicate (TEOS) and urea as raw materials, hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) as template. Then, the acrylamide and 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid dibasic polymer P(AM-AMPS) were added to the DMSNs dispersion system at 0.05% (mass fraction, by mass of the DMSNs dispersion system) to form the DMSNs fluid. And the DMSN characterized by FTIR, XRD, SEM, TEM, N<sub>2</sub> adsorption-desorption. The effects of reaction time, TEOS addition amount (based on paraxylene volume, the same below), cosolvent, stirring rate and reaction temperature on the properties of DMSNs were analyzed, while the wettability and oil displacement performance of DMSNS nanofluids were further evaluated. Under the optimal conditions of reaction time 6 h, TEOS addition amount 25%, ethylene glycol as cosolvent, stirring rate 1000 r/min and reaction temperature 85 °C, the prepared DMSNs showed an average particle size of 91 nm, specific surface area of 1094.75 m<sup>2</sup>/g, pore volume of 1.862 cm<sup>3</sup>/g, and average pore size of 6.1 nm. The surface of DMSNs exhibited a special wrinkle morphology, presenting a "flake/layered" flower-like mesoporous structure. The DMSNs nanofluid with 0.10% DMSNs content

收稿日期: 2023-12-23; 定用日期: 2024-01-29; DOI: 10.13550/j.jxhg.20231107

基金项目: 国家自然科学基金联合基金项目 (U22B6005); 山东省重点研发计划项目 (2022CXGC020303)

作者简介: 李迪 (1996—), 女, 博士生, E-mail: lydia18740406998@163.com. 联系人: 王彦玲 (1970—), 女, 教授, E-mail: wangyl@upc.edu.cn.

(based on the mass of deionized water, the same below) could change the rock wettability from oil-wet to water-wet, with the contact angle increased from  $0^\circ$  to  $132^\circ$ , and the change in rock wettability significantly improved the tertiary oil recovery (39.6%). The competitive nucleation and growth mechanism in the formation of DMSNs consisted of three processes, namely initial nucleation, longitudinal growth, and secondary nucleation+lateral growth.

**Key words:** dendritic mesoporous nanomaterials; mesoporous structure; competitive nucleation and growth; wettability alteration; enhanced oil recovery; oil field chemicals

在石油工业中, 三次采油方法的产油量约占初始产油量的 2/3, 化学品价格的上涨和石油价格的下降对利用先进技术生产剩余油提出了严峻的挑战<sup>[1]</sup>。近年来, 化学法提高石油采收率 (CEOR) 的研究逐渐转向开发和利用纳米材料来提高石油采收率 (EOR)<sup>[2-3]</sup>。纳米颗粒 (NPs) 是指尺寸在 1~100 nm 的材料, 其具有独特的物理和化学特性, 如大比表面积和高表面活性。在过去的几十年中, 许多纳米颗粒, 如  $\text{SiO}_2$ <sup>[4]</sup>、 $\text{TiO}_2$ <sup>[5]</sup>、 $\text{ZnO}$ <sup>[6]</sup>、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>[7]</sup>、氧化石墨烯<sup>[8]</sup>等被广泛应用于石油工业。纳米  $\text{SiO}_2$  被认为是最具成本效益和发展前景的纳米材料。

纳米材料提高石油采收率的一个重要机理是通过 NPs 在岩石表面的吸附和分离压力改变岩石润湿性<sup>[9-10]</sup>。润湿性是指液体在固体表面铺展的能力或倾向性, 是影响石油采收率的重要参数之一<sup>[11]</sup>。当岩石的润湿性由油湿转变为水湿时, 可以采出更多的原油。大量研究表明,  $\text{SiO}_2$  纳米材料表面具有丰富的羟基基团, 其在油湿岩心表面的吸附可以增加油相接触角, 进一步改变岩石润湿性<sup>[12]</sup>。ROUSTAEI 等<sup>[13]</sup>利用分散在盐水中的  $\text{SiO}_2$  NPs 改变了油湿性碳酸盐岩的润湿性, 通过 NPs 改变岩石表面的吸附引起表面电荷的变化, 增加岩石表面的疏油性, 使其从强油湿状态转变为强水湿状态。HENDRANINGRAT 等<sup>[14]</sup>通过添加不同用量 (以模拟地层水质量计, 下同)  $\text{SiO}_2$  NPs 的纳米流体 ( $\text{SiO}_2$ +模拟地层水) 来改变油湿玻璃的润湿性。结果表明, 随着  $\text{SiO}_2$  NPs 用量的增加, 更多的 NPs 吸附在玻璃表面, 其表面大量的羟基基团导致油相接触角逐渐从  $126^\circ$  ( $\text{SiO}_2$  用量为 0.01%) 增加到  $140^\circ$  ( $\text{SiO}_2$  用量为 0.1%)。

PENG 等<sup>[15]</sup>提出, 调控纳米材料的尺寸与形态可以有效改变岩石润湿性。树枝状介孔纳米材料 (DMSNs) 是一种特殊纳米材料, 其表面具有特殊的褶皱状介孔结构, 从而具有超高比表面积, 约为常规纳米  $\text{SiO}_2$  比表面积 ( $90\sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ ) 的 5~10 倍, 可为大幅度改变岩石润湿性提供一种可行性方案。近些年, DMSNs 的制备与研究得到了爆炸式的发展<sup>[16-19]</sup>。LIU 等<sup>[20]</sup>使用正戊醇-水微乳液在低油水体积比 (简称油水比) 下可控制备树枝状纤维纳米  $\text{SiO}_2$ , 发现

油水比、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 与硅酸四乙酯 (TEOS) 的物质的量比能影响纳米材料的形貌尺寸。MAITY 等<sup>[21]</sup>成功制备了一系列尺寸形貌不同的 DMSNs。然而, 对 DMSNs 形貌尺寸的调控机制依旧认识不清, 对其在 EOR 领域的应用研究也较少。

本文拟采用双连续相微乳液法制备 DMSNs, 考察 Si 前驱体添加量、共溶剂类型、搅拌速率、反应时间、反应温度等对 DMSNs 形貌尺寸、孔隙结构的影响规律和调控机制, 并探究 DMSNs 润湿性反转效果, 测试其在岩心驱油实验中 EOR 的潜力。以期对 DMSNs 形貌尺寸的调控机制及其在 EOR 领域的应用研究提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂、材料与仪器

TEOS、CTAB、对二甲苯、正辛醇、异丙醇、乙二醇、无水乙醇、正十六烷、氯化钠、氯化钾、六水合氯化镁、无水氯化钙、尿素 (质量分数为 25%~28%)、丙烯酰胺 (AM)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 (AMPS)、偶氮二异丁脒盐酸盐, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 去离子水, 自制。

实验所用的原油来自胜利油田, 原油基本性质如表 1 所示; 模拟地层水的组成如表 2 所示。

表 1 原油基本性质  
Table 1 Basic properties of crude oil

密度/ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	黏度(25 $^\circ\text{C}$ )/ ( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ )	酸值/ [ $\text{mg}(\text{KOH})/\text{g}$ ]	质量分数/%			
			饱和烃	芳香烃	胶质	沥青质
0.859	4.327	0.08	45.78	44.13	9.37	0.72

表 2 模拟地层水组成  
Table 2 Composition of simulated formation water

离子质量浓度/( $\text{mg}/\text{L}$ )				
$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Cl}^-$
9386	98.4	1094	342	16422

VERTEX 70v 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 德国 Bruker 公司; Ultimate IV 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本 Rigaku 公司; 2460-4MP 型多站扩展

比表面积和孔隙度分析仪, 德国 ASAP 公司; JSM-6700 F 型扫描电子显微镜 (SEM)、JEM-1400 型透射电子显微镜 (TEM), 日本 JEOL; JC2000D 型接触角测量仪 (CA), 上海 POWEREACH 公司; HJ-2 型恒温磁力高速搅拌仪, 德国 IKA 公司; SX-2 型恒温水浴锅, 南通仪创实验仪器有限公司; 单岩心驱替实验装置, 江苏拓创科研仪器有限公司; KS-1 型孔渗联测仪, 海安县石油科研仪器有限公司。

## 1.2 方法

### 1.2.1 DMSNs 的制备

采用双连续相微乳液法制备 DMSNs: 将 2.0 g 的 CTAB、2.4 g 尿素加入 100 mL 去离子水中, 置于装有冷凝管和温度计的 500 mL 三口烧瓶内, 在室温下以 1000 r/min 搅拌 30 min; 随后, 利用恒压滴液漏斗向三口烧瓶中滴加 25 mL 的 TEOS 和 100 mL 对二甲苯的混合溶液, 滴加完毕后继续搅拌 30 min; 然后滴入 6 mL 乙二醇, 继续搅拌 30 min 后将反应混合物加热到 85 °C, 并在 1000 r/min 下反应 6 h。反应完成后, 冷却、离心分离得初沉淀产物, 用水和无水乙醇洗涤数次, 于 80 °C 烘干 12 h 后, 在 550 °C 下煅烧 6 h 除去模板剂 CTAB, 得到 5.2 g 白色粉末 DMSNs。

### 1.2.2 DMSNs 流体的制备

将 25 g 单体, 即质量比为 85 : 15 的 AM 和 AMPS 溶于 100 mL 去离子水中并置于三口烧瓶中。将三口烧瓶置于水浴锅中, 通入 N<sub>2</sub>, 水浴升温至 40 °C 后加入含量 0.03% (以去离子水质量计, 下同) 的引发剂偶氮二异丁腈盐酸盐。将三口烧瓶密封后于 40 °C 反应 4 h, 反应结束后, 用镊子将得到的透明胶体取出, 剪成小块并浸泡在无乙醇中脱水、沉淀。将块状固体沉淀物烘干 (60 °C) 后粉碎过筛, 得到粒径为 180~250 μm 的白色固体颗粒, 即为丙烯酰胺和 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸二元聚合物 [P(AM-AMPS)]。

将含量为 0.10% (以去离子水质量计, 下同) 的 DMSNs 加入去离子水中, 连续超声分散 30 min 得到 DMSNs 分散体系, 然后将含量为 0.05% (以 DMSNs 分散体系质量计, 下同) 的 P(AM-AMPS) 粉末加入 DMSNs 分散体系中, 在 200 r/min 下搅拌 48 h, 即得 DMSNs 含量 0.10% 的 DMSNs 流体。调整 DMSNs 含量, 制备不同 DMSNs 含量 (0、0.02%、0.03%、0.05%、0.10% 和 0.20%) 的 DMSNs 流体。

### 1.3 表征与测试

SEM 测试: 将试样表面溅射喷金, 测试电压 2.00 kV, 波长范围 20~200 nm。TEM 测试: 将试样喷金处理, 波长范围 20~200 nm。FTIR 测试: 采用 KBr 压片法测试样品的 FTIR 谱图, 波数范围

4000~400 cm<sup>-1</sup>。XRD 测试: 测试范围 2θ=5°~90°, 扫描速率 5 (°)/min。采用多站扩展比表面积和孔隙度分析仪测试样品的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线, 液氮温度 -196 °C, 脱气温度 200 °C, 脱气时间 8 h。用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法计算样品的比表面积, 用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 法计算样品的孔径分布。

接触角测试: 首先, 将切割好的岩心用从大到小不同目数的砂纸打磨至岩心表面相对平整和光滑, 用去离子水清洗数遍后烘干 (80 °C), 待用; 随后, 将预处理好的岩心完全浸泡在 DMSNs 流体驱油体系中老化 24 h, 取出后在 100 °C 下烘干; 然后, 在接触角测量仪上利用微量移液器将液滴滴在经过 DMSNs 流体处理后的岩心表面上, 采用测量软件放大岩石表面和液滴形貌; 最后, 利用仪器所配相机在光源照射下拍摄液滴照片并测量接触角, 同样操作重复 3 次, 取算术平均值。

将胶结岩心 (Φ2.5 cm×10 cm) 烘干后, 利用孔渗联测仪测定岩心渗透率和孔隙度。在 65 °C 下, 利用单岩心驱替实验装置对岩心进行油驱水至岩心出口端出油, 在 0.5 mL/min 的注入速率下先水驱岩心至采出液含水率达到 95% 以上, 之后注入 0.5 PV (孔隙体积倍数) 的 DMSNs 流体驱油体系, 最后进行后续水驱至含水率达到 95% 以上。此过程中记录注入压力、含水率和采收率的变化。

## 1.4 单因素实验

树枝状介孔纳米二氧化硅的形成是以胶束自组装、TEOS 水解缩合、双连续相微乳液为模板的复杂相互作用过程<sup>[22]</sup>, 其制备过程中的反应条件对纳米材料的形貌尺寸和孔隙结构有重大影响。

分别考察了不同反应时间 (3、6、9、12 h), TEOS 添加量 (5%、15%、25%、35%、45%, 以对二甲苯体积计, 下同), 共溶剂 (正辛醇、异丙醇和乙二醇), 搅拌速率 (500、1000、1500、2000、2500 r/min) 和反应温度 (80、85、90 °C) 对制备的 DMSNs 形貌尺寸、粒径分布、孔径分布等物性参数的影响, 单因素考察时其他参数同 1.2.1 节。

## 2 结果与讨论

### 2.1 DMSNs 表征结果分析

在反应时间 6 h, TEOS 添加量 25%, 以乙二醇为共溶剂, 搅拌速率 1000 r/min 和反应温度 85 °C 的条件下制备 DMSNs, 并采用 FTIR、XRD、SEM、TEM、N<sub>2</sub> 吸附-脱附等方法对其进行表征。

#### 2.1.1 FTIR 分析

图 1 为 DMSNs 的 FTIR 谱图。

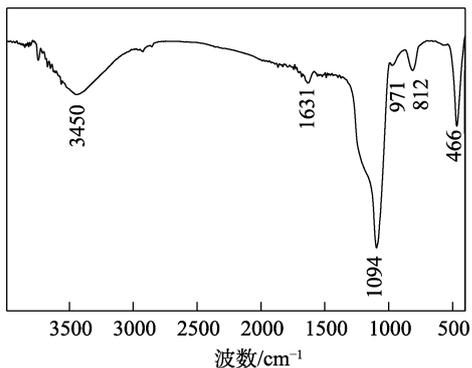


图 1 DMSNs 的 FTIR 谱图  
Fig. 1 FTIR spectrum of DMSNs

由图 1 可以看出, 812 和 1094  $\text{cm}^{-1}$  处为 Si—O—Si 对称和不对称拉伸吸收峰, 466  $\text{cm}^{-1}$  处是 Si—O—Si 的弯曲振动峰, 3450  $\text{cm}^{-1}$  处较宽的吸收峰可能归属于吸附水的拉伸振动, 1631  $\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{H}_2\text{O}$  的吸收峰, 971  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是 Si—OH 键的拉伸振动<sup>[23]</sup>。结果表明, DMSNs 的主要成分是  $\text{SiO}_2$ , 表面有硅醇基团, 同时在 FTIR 谱图中未观察到 CTAB 的相关峰带, 表明模板剂 CTAB 已被完全去除。

### 2.1.2 XRD 分析

图 2 为 DMSNs 的 XRD 谱图。

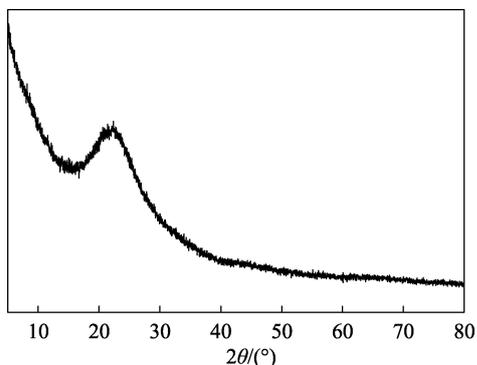


图 2 DMSNs 的 XRD 谱图  
Fig. 2 XRD pattern of DMSNs

由图 2 可以看出, 在  $2\theta=22^\circ$  处的宽峰与非晶态  $\text{SiO}_2$  有关<sup>[24]</sup>, 表明 DMSNs 具有非晶态特征。

### 2.1.3 SEM 和 TEM 分析

图 3 为 DMSNs 的 SEM 和 TEM 图。

由图 3 可以看出, DMSNs 的粒径高度均匀, 平均粒径在 91 nm, 表明 DMSNs 具有良好的单分散性。其表面具有特殊的褶皱形态, 呈现“片状/层状”的花状结构, 与大丽花相似, 且孔隙之间相互孤立、没有连接, 由片状  $\text{SiO}_2$  壁隔开。纳米材料的孔隙结构呈现放射状, 越靠近中心,  $\text{SiO}_2$  聚集得越密集。介孔孔径长达 30 nm, 约为平均粒径 (91 nm) 的 1/3。

### 2.1.4 $\text{N}_2$ 吸附-脱附等温线和孔径分布分析

图 4 为 DMSNs 的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线, 图 5

为 DMSNs 的孔径分布曲线。

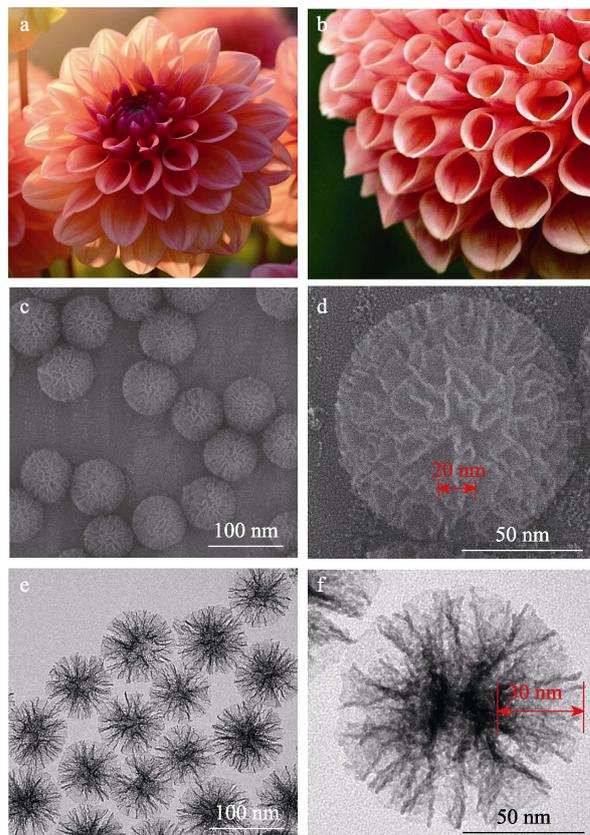


图 3 大丽花实物图 (a, b); DMSNs 的 SEM 图 (c, d) 和 TEM 图 (e, f)

Fig. 3 Physical picture of Dahlia (a, b); SEM images (c, d) and TEM images (e, f) of DMSNs

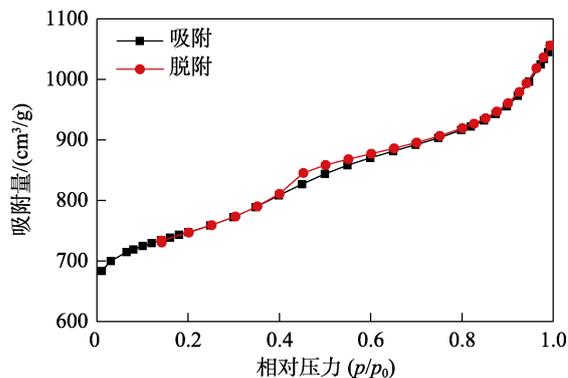


图 4 DMSNs 的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线

Fig. 4  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms of DMSNs

由图 4 可以看出, DMSNs 的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线为典型的 IV 型,  $\text{H}_2$  滞后环, 表明 DMSNs 存在介孔结构<sup>[25]</sup>。中等相对压力段 ( $p/p_0=0.4\sim 0.8$ ) 吸附脱附曲线较为平缓, 而在高相对压力段 ( $p/p_0=0.9\sim 1.0$ ) 吸附/脱附曲线快速增长, 且曲线上存在吸附饱和平台, 说明 DMSNs 孔径分布较为均匀, 但具有狭缝孔隙。

由图 5 可以看出, DMSNs 具有两种不同的孔隙类型, 一种是孔径在 2~10 nm 的窄分布, 一种是孔

径在 10~100 nm 的宽分布。这是因为，介孔纳米材料在形成过程中，具有亲水端和亲油端的表面活性剂 CTAB 到达油水界面，进行自组装并形成低聚物，电离的硅酸盐单体通过库仑相互作用与阳离子表面活性剂的头基结合，与 CTAB 缠绕包裹形成层状络合物，硅酸盐在催化剂作用下发生水解缩合作用缓慢形成一个三维 SiO<sub>2</sub> 网络。由于搅拌过程中产生的碰撞和库仑相互作用，SiO<sub>2</sub> 网络呈现放射状分布，靠近中心的硅酸盐分布紧密，形成 2~10 nm 小孔隙，远离中心的硅酸盐形成 10~100 nm 的大介孔。

DMSNs 孔径分布范围宽，孔入口直径大于平均孔径，介孔入口尺寸约为 20 nm，但通过 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温曲线计算其平均孔径为 6.1 nm，表明制备的 DMSNs 开放性好，且具有较高的表面粗糙度，与 SEM 表征结果吻合。经计算，DMSNs 的比表面积约为 1094.75 m<sup>2</sup>/g，孔隙体积约为 1.862 cm<sup>3</sup>/g。

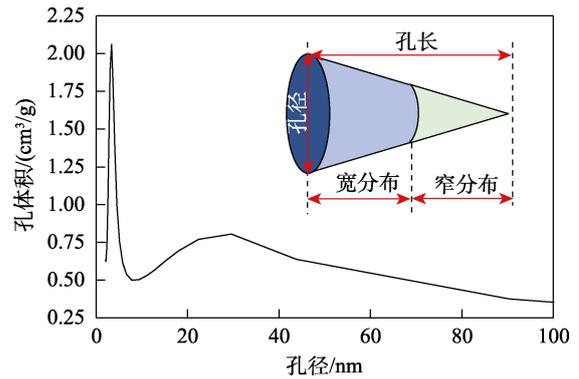
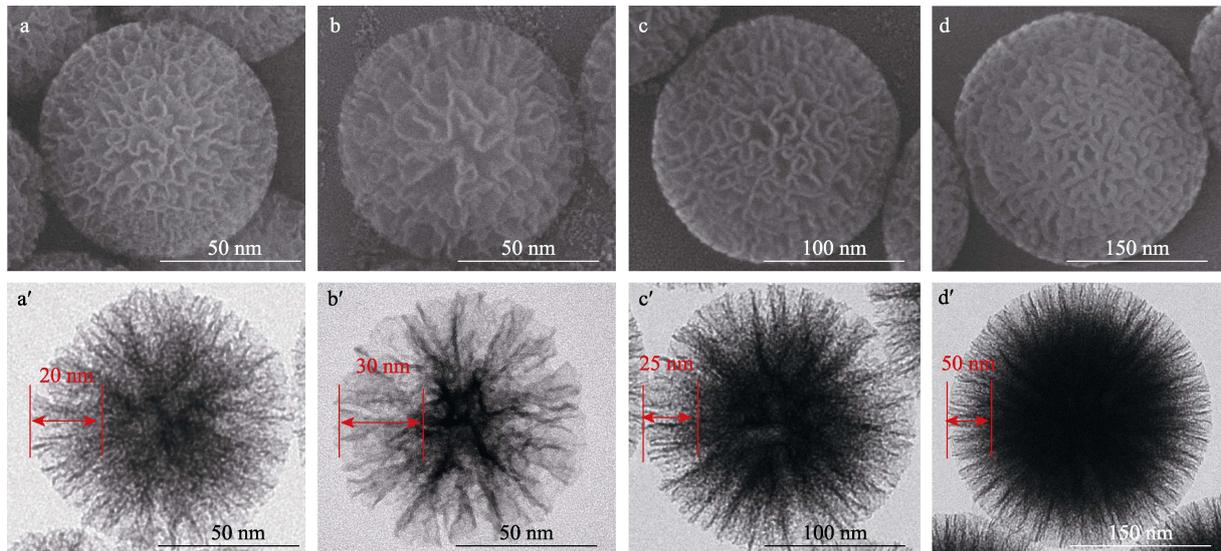


图 5 DMSNs 的孔径分布曲线  
Fig. 5 Pore size distribution curve of DMSNs

## 2.2 反应条件对 DMSNs 的影响及调控分析

### 2.2.1 反应时间的影响

图 6 为不同反应时间制备的 DMSNs 的 SEM 和 TEM 图。



a、a'—3 h；b、b'—6 h；c、c'—9 h；d、d'—12 h

图 6 不同反应时间制备 DMSNs 的 SEM 图 (a~d) 和 TEM 图 (a'~d')

Fig. 6 SEM images (a~d) and TEM images (a'~d') of DMSNs prepared under various reaction time

由图 6 可以看出，当反应时间为 6 h 时，得到的 DMSNs 介孔结构最明显，支化度最高。当反应时间为 3~6 h 时，随着反应时间的增加，DMSNs 的支化度呈增加趋势，且观察到孔壁变薄，介孔孔长占比（孔长占平均粒径的比例，下同）从粒径的 1/4 增加到约 1/3。当反应时间为 6~12 h 时，随着反应时间的增加，DMSNs 的支化度减小，孔壁增厚，介孔孔长占比从粒径的 1/3 减小到约 1/6。

图 7 为不同反应时间制备 DMSNs 的粒径分布图。可以看出，反应 3、6、9 和 12 h 制备 DMSNs 的平均粒径分别为 80、92、141 和 293 nm，随着反应时间的增加，DMSNs 的粒径分布向大粒径方向移动，表明其平均粒径随着反应时间的增加而增大。

当反应时间为 12 h 时，DMSNs 的粒径分布图出现多峰曲线，且跨度 > 1，表明反应时间过长会导致 DMSNs 粒径分布不均匀。

图 8、图 9 分别为不同反应时间制备 DMSNs 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线和孔径分布图。

由图 8、图 9 可以看出，随着反应时间的增加，DMSNs 的比表面积和平均孔隙体积呈现先增大后减小的趋势。当反应时间为 3~6 h 时，随着反应时间的增加，DMSNs 的比表面积从 819.85 m<sup>2</sup>/g 增加到 1094.75 m<sup>2</sup>/g，平均孔隙体积从 1.213 m<sup>3</sup>/g 增加到 1.862 cm<sup>3</sup>/g。当反应时间为 6~12 h 时，随着反应时间的增加，DMSNs 的比表面积从 1094.75 m<sup>2</sup>/g 减小到 309.67 m<sup>2</sup>/g，平均孔隙体积从 1.862 cm<sup>3</sup>/g 减小到 0.335 m<sup>3</sup>/g。

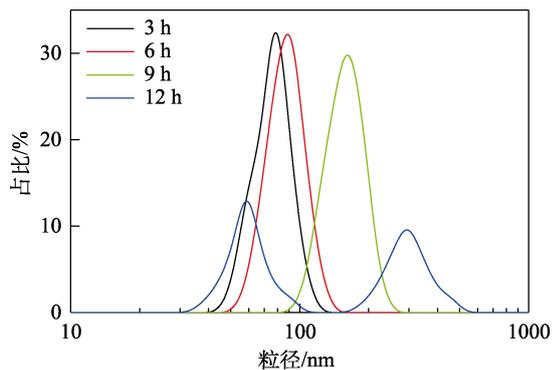


图 7 不同反应时间制备 DMSNs 的粒径分布曲线  
Fig. 7 Particle size distribution curves of DMSNs prepared under various reaction time

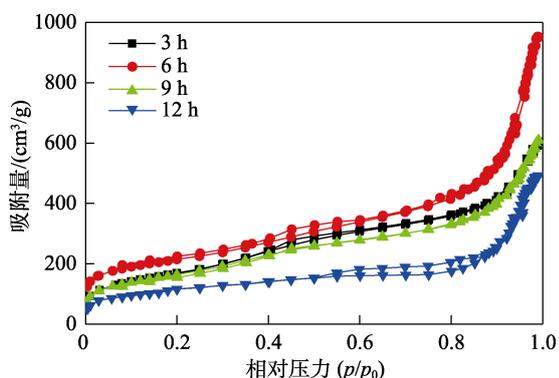


图 8 不同反应时间制备的 DMSNs 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线  
Fig. 8 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of DMSNs prepared under various reaction time

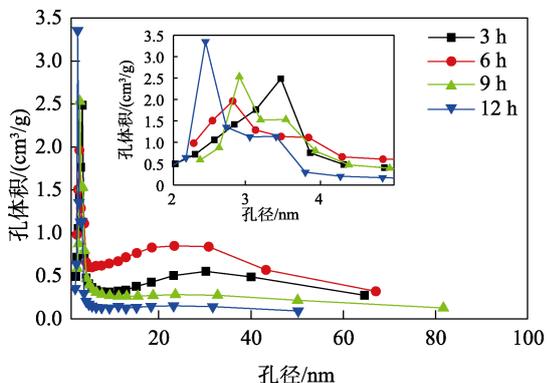
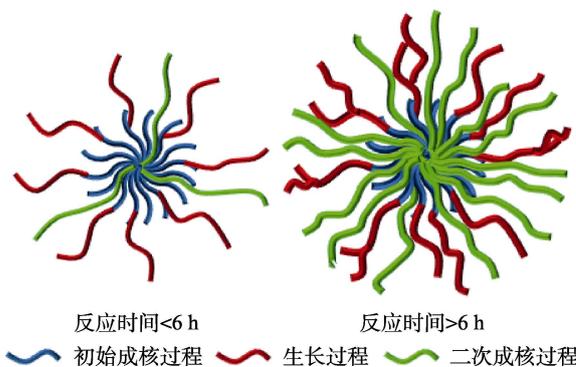


图 9 不同反应时间制备 DMSNs 的孔径分布曲线  
Fig. 9 Pore size distribution curves of DMSNs prepared under various reaction time

图 10 为 DMSNs 的竞争性成核和生长机制示意图。

根据前期文献调研和反应时间对 DMSNs 形貌尺寸和孔隙结构的调控结果, 得出 DMSNs 的制备过程为 DMSNs 的竞争性成核和生长机制。在其制备中有 3 个阶段, 一是初始成核过程, TEOS 在催化剂作用下水解缩合后初始成核; 二是纵向生长过程, 即在已经形成的核上纵向生长, 增加 SiO<sub>2</sub> 壁的长度; 三是二次成核+横向生长过程, 即在已经生成

的核的间隙内二次生成新核, 从而增加 SiO<sub>2</sub> 壁的密度, 以及在已经形成的核上横向生长, 从而增加 SiO<sub>2</sub> 壁的厚度。当反应时间 < 6 h 时, 纳米材料生成过程中第 1 个阶段 (初始成核) 和第 2 个阶段 (纵向生长) 占主导。在初始成核后, TEOS 在已经形成的核上纵向生长, SiO<sub>2</sub> 壁的长度增加。当反应时间 > 6 h 后, 纳米材料生成过程中第 2 个阶段 (纵向生长) 和第 3 个阶段 (二次成核+横向生长) 占主导。二次成核使 SiO<sub>2</sub> 壁的密度增加, 横向生长过程使得 SiO<sub>2</sub> 壁的厚度增加。当反应时间为 12 h 时, DMSNs 表面的 SiO<sub>2</sub> 壁已经接近饱和, 因此, 部分 TEOS 又进行初始成核过程, 水解缩合后生成更多的纳米粒子, 而导致粒径分布不均匀。



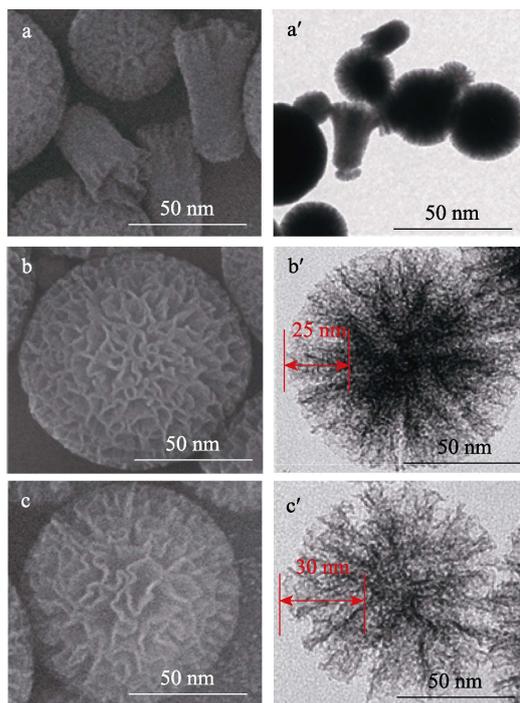
反应时间 < 6 h      反应时间 > 6 h  
— 初始成核过程    — 生长过程    — 二次成核过程

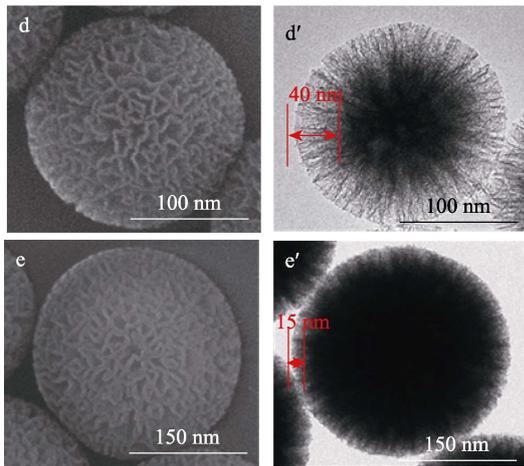
图 10 DMSNs 的竞争性成核和生长机制

Fig. 10 Competitive nucleation and growth mechanism of DMSNs

### 2.2.2 TEOS 添加量的影响

图 11~14 为 TEOS 添加量对 DMSNs 的形貌尺寸以及表面粗糙度的影响。





a、a'—5%；b、b'—15%；c、c'—25%；d、d'—35%；e、e'—45%  
图 11 不同 TEOS 添加量制备 DMSNs 的 SEM 图 (a~e) 和 TEM 图 (a'~e')

Fig. 11 SEM images (a~e) and TEM images (a'~e') of DMSNs prepared under various TEOS addition amount

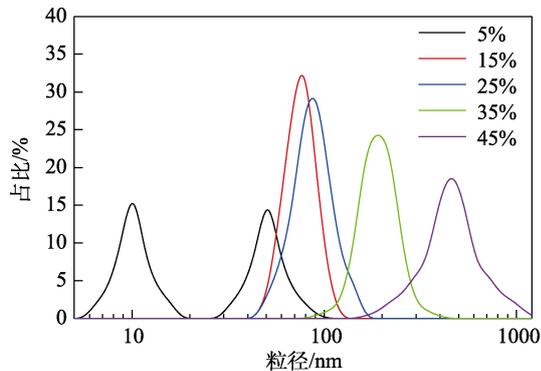


图 12 不同 TEOS 添加量制备的 DMSNs 的粒径分布曲线  
Fig. 12 Particle size distribution curves of DMSNs prepared under various TEOS addition amount

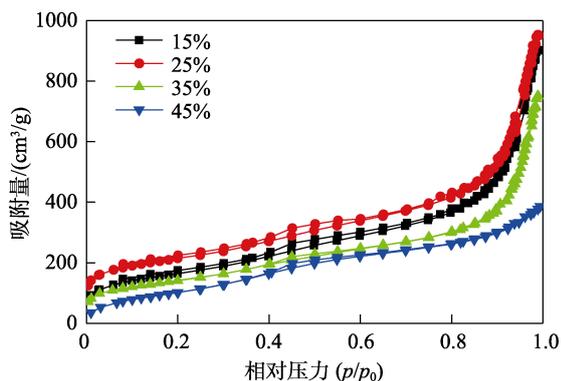


图 13 不同 TEOS 添加量下 DMSNs 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线  
Fig. 13 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of DMSNs prepared under various TEOS addition amount

由图 11~14 可以看出，当 TEOS 添加量为 5% 时，制备的纳米材料粒径分布不均匀，且出现奇特的形貌，表面几乎无褶皱形态（图 11）。原因可能是纳米材料初始成核过程中，过少的 TEOS 无法提供纳米材料成长过程和二次成核过程所需硅源，因

此制备不出粒径均匀、且具有介孔结构的纳米材料。随着 TEOS 添加量从 15% 增加到 25%，DMSNs 的平均粒径增加（图 12），从 80 nm 增加到 91 nm，同时观察到纳米材料的支化度增大、介孔孔壁变薄、介孔孔长占比增加，且比表面积（图 13）和孔隙体积（图 14）随着 TEOS 添加量的增加而增加。然而，当 TEOS 添加量从 25% 增加到 35% 和 45% 时，DMSNs 的平均粒径大幅度增加，从 91 nm 增加到 219 和 302 nm。除了尺寸的变化外，还观察到随着 TEOS 添加量的增加，DMSNs 的支化度减小、介孔孔壁增厚、介孔孔长占比降低，且 DMSNs 的比表面积和孔隙体积随着 TEOS 添加量的增加而减小。原因在于，TEOS 添加量对 DMSNs 的调控机制与 TEOS 的水解缩聚有密切关系。当 TEOS 添加量 < 临界值（25%）时，TEOS 水解形成了更多的乙醇（1 mol 的 TEOS 在水解缩合后产生 4 mol 乙醇），这阻碍了 TEOS 的总体水解速率，从而降低了 DMSNs 的生长速率，因此，DMSNs 粒径变化不大；但当 TEOS 添加量 > 临界值（25%）后，TEOS 二次成核和生长速率大幅度增加，弱化了乙醇的阻碍作用，从而造成 DMSNs 粒径大幅度增加，且 SiO<sub>2</sub> 壁密度增加，褶皱状不明显。

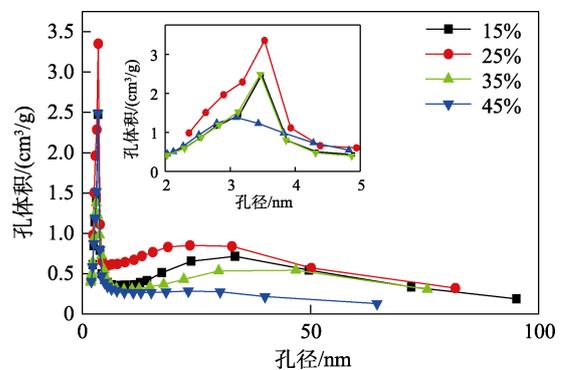
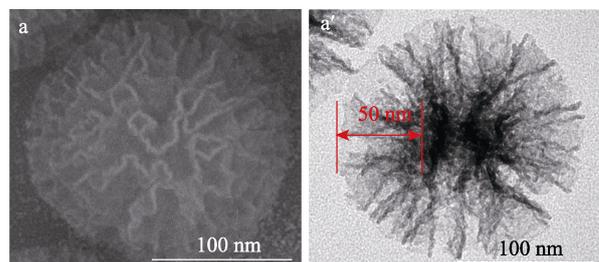
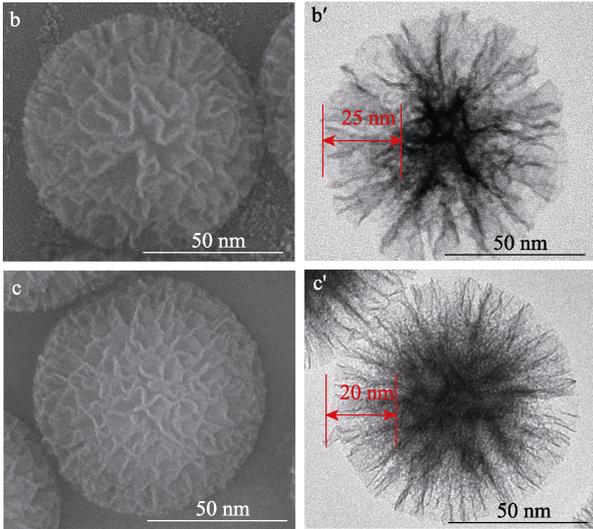


图 14 不同 TEOS 添加量制备 DMSNs 的孔径分布曲线  
Fig. 14 Pore size distribution curves of DMSNs prepared under various TEOS addition amount

### 2.2.3 共溶剂的影响

图 15~18 为使用不同共溶剂（正辛醇、异丙醇和乙二醇）对制备 DMSNs 的影响。





a、a'-正辛醇; b、b'-乙二醇; c、c'-异丙醇

图 15 不同共溶剂制备的 DMSNs 的 SEM 图 (a~c) 和 TEM 图 (a'~c')

Fig. 15 SEM images (a~c) and TEM images (a'~c') of DMSNs prepared with various cosolvents

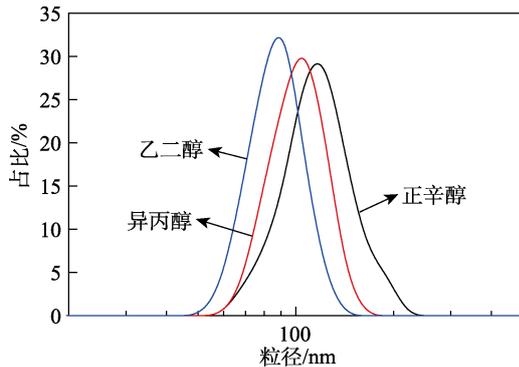


图 16 不同共溶剂制备的 DMSNs 的粒径分布曲线

Fig. 16 Particle size distribution curves of DMSNs prepared with various TEOS cosolvents

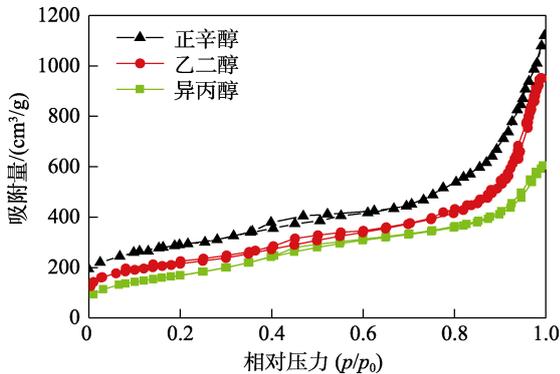


图 17 不同共溶剂制备的 DMSNs 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线  
Fig. 17 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of DMSNs prepared with various cosolvents

由图 15~18 可以看出, 当使用正辛醇为共溶剂时, DMSNs 的支化度最大, 且正辛醇>乙二醇>异丙醇。当使用正辛醇为共溶剂时, 孔隙大小在 45 nm 左右; 当使用异丙醇或乙二醇为共溶剂时, 孔隙大

小在 5~30 nm (图 15); 改变共溶剂时, DMSNs 的粒径受到影响, 且正辛醇>异丙醇>乙二醇 (图 16)。如图 17 和 18 所示, 使用正辛醇为共溶剂制备的 DMSNs 的比表面积 (1163.87 m<sup>2</sup>/g) 和孔隙体积 (2.109 m<sup>3</sup>/g) 最大。以乙二醇为共溶剂时, 纳米材料平均粒径为 91 nm, 以正辛醇为共溶剂时, 制备的 DMSNs 的支化度略大于乙二醇, 但平均粒径 (214 nm) 远大于以乙二醇为共溶剂制备的 DMSNs 平均粒径 (91 nm)。综合考虑 DMSNs 的形貌尺寸和孔隙结构, 选择合成过程中的共溶剂为乙二醇。

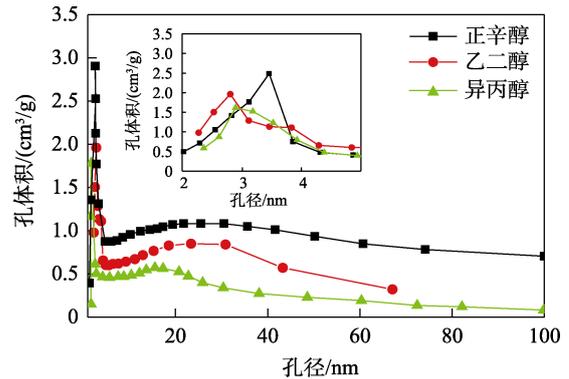
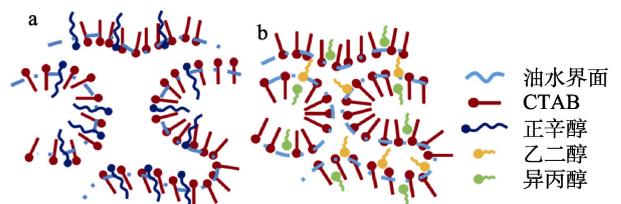


图 18 不同共溶剂制备的 DMSNs 的孔径分布曲线

Fig. 18 Pore size distribution curves of DMSNs prepared with various cosolvents

图 19 为共溶剂对 DMSNs 的调控机制示意图。正辛醇具有较长的碳链, 阻碍细长胶束之间的吸引作用, 从而干扰 CTAB 的规则自组装, 因为 CTAB 在胶束壳和胶束核之间的界面上聚集, 作为两亲性基团插入到胶束结构中, 形成更大的胶束, 进而产生支化度更高的介孔结构 (图 19a)。以乙二醇或异丙醇为共溶剂时, 制备的 DMSNs 粒径更小, 主要原因是这两种共溶剂可以减缓 TEOS 水解的速率。使用异丙醇为共溶剂, TEOS 聚集在仲羟基周围可以降低水解速率; 而使用乙二醇为共溶剂, 分子之间的氢键同样可以达到减缓水解速率的效果。乙二醇在水相中更容易溶解, 而异丙醇在油相中更容易溶解, 乙二醇和异丙醇不会自发地插入胶束之间, 而是作为胶束之间的间隔剂, 因此, 形成的介孔孔隙更小 (图 19b)。



a—正辛醇; b—乙二醇、异丙醇

图 19 共溶剂对 DMSNs 的调控机制示意图

Fig. 19 Schematic diagram of regulation mechanism of cosolvent on DMSNs

2.2.4 搅拌速率的影响

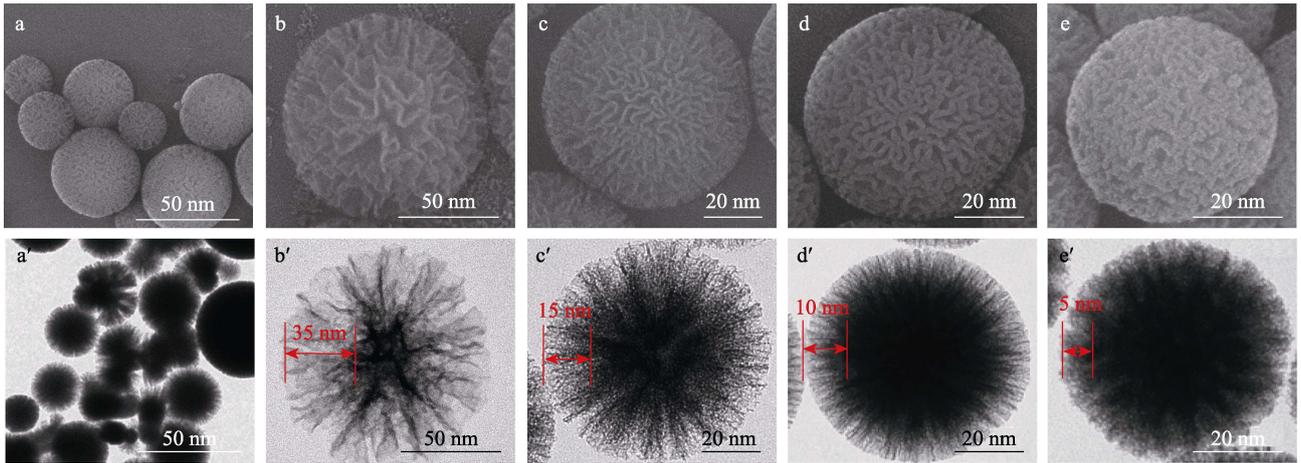
图 20~23 为搅拌速率对 DMSNs 形貌尺寸的影响。

由图 20 可以看出,当搅拌速率为 500 r/min 时,无法合成粒径均匀的 DMSNs。当搅拌速率为 1000~2500 r/min 时,随着搅拌速率的增加,DMSNs 的支化度呈现减小趋势,且孔壁增厚,介孔孔长占比降低。

由图 21 可以看出,当搅拌速率为 500 r/min 时,制备的 DMSNs 粒径分布图为多峰曲线,跨度大于 1,

表明该搅拌速率下制备的 DMSNs 粒径分布极其不均匀。随着搅拌速率的增加(1000~2500 r/min),DMSNs 的粒径分布图向小粒径方向移动,表明 DMSNs 平均粒径减小。粒径分布图的跨度减小且小于 1,表明该搅拌速率下制备的 DMSNs 粒径分布均匀。

由图 22 和图 23 可以看出,随着搅拌速率的增加,制备的 DMSNs 的比表面积和平均孔隙体积呈现减小趋势。比表面积从 1094.75 m<sup>2</sup>/g 减小到 376.13 m<sup>2</sup>/g,平均孔隙体积从 1.862 cm<sup>3</sup>/g 减小到 0.143 cm<sup>3</sup>/g。



a、a'—500 r/min; b、b'—1000 r/min; c、c'—1500 r/min; d、d'—2000 r/min; e、e'—2500 r/min

图 20 不同搅拌速率下 DMSNs 的 SEM 图 (a~e) 和 TEM 图 (a'~e')

Fig. 20 SEM images (a~e) and TEM images (a'~e') of DMSNs prepared at various stirring rates

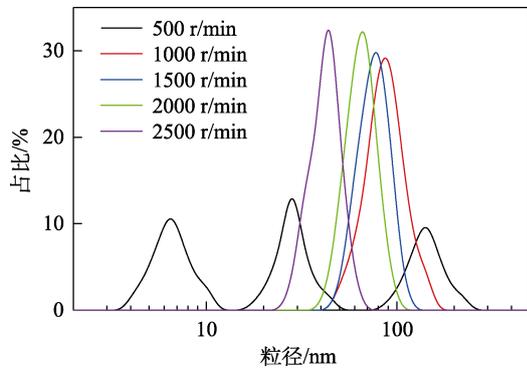


图 21 不同搅拌速率下 DMSNs 的粒径分布曲线

Fig. 21 Particle size distribution curves of DMSNs prepared at various stirring rates

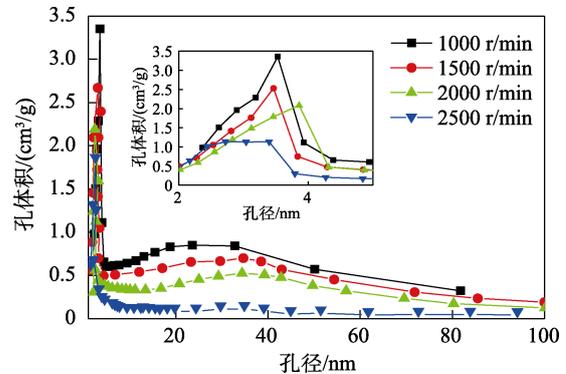


图 23 不同搅拌速率下 DMSNs 的孔径分布曲线

Fig. 23 Pore size distribution curves of DMSNs prepared at various stirring rates

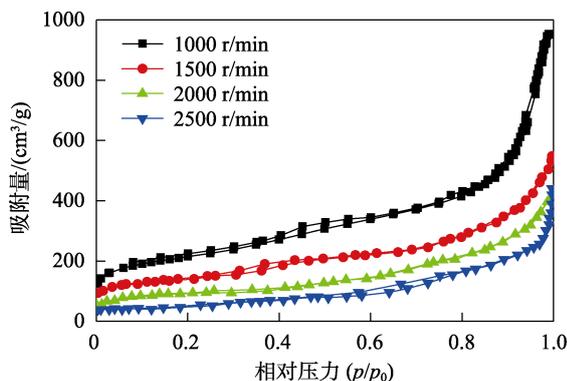


图 22 不同搅拌速率下 DMSNs 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线

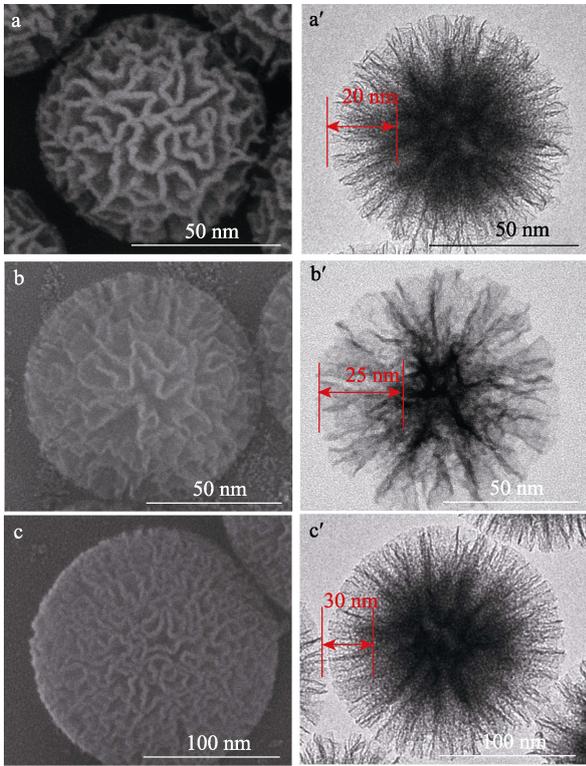
Fig. 22 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of DMSNs prepared at various stirring rates

2.2.5 反应温度的影响

图 24~27 为反应温度对 DMSNs 形貌尺寸的影响。

由图 24~27 可以看出,当反应温度为 85 °C 时,制备的 DMSNs 的形貌尺寸及孔隙结构最优,此时 DMSNs 粒径分布均匀,具有明显的介孔结构,开放性好。纳米材料的平均粒径为 91 nm,比表面积可达到 1094.75 m<sup>2</sup>/g,且平均孔隙体积可达到 1.862 cm<sup>3</sup>/g。这是因为,随着反应温度的升高,催化剂分解速率增加,从而提高了 TEOS 的水解缩合速率,加快了 TEOS 二次成核和纵/横向生长过程,因此

DMSNs 的粒径增大, 孔壁变厚, 介孔孔长占比减小, 比表面积和孔隙体积减小。优选出 DMSNs 制备过程中的反应温度为 85 °C。



a、a'—80 °C；b、b'—85 °C；c、c'—90 °C

图 24 不同反应温度制备的 DMSNs 的 SEM 图 (a~c) TEM 图 (a'~c')

Fig. 24 SEM images (a~c) and TEM images (a'~c') of DMSNs prepared at various reaction temperature

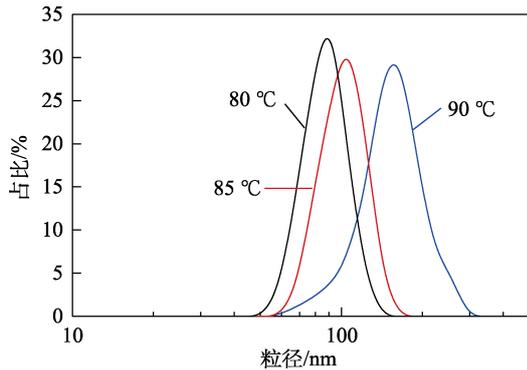


图 25 不同反应温度制备的 DMSNs 的粒径分布曲线  
Fig. 25 Particle size distribution curves of DMSNs prepared at various reaction temperature

### 2.3 DMSNs 流体的岩心接触角

在提高采收率中, 润湿性变化是评价材料性能的重要指标。纳米材料可以有效地改变岩石与地层水和原油的接触角, 从而有助于提高采收率。图 28 为不同 DMSNs 含量的 DMSNs 流体处理后的岩心接触角测试结果。

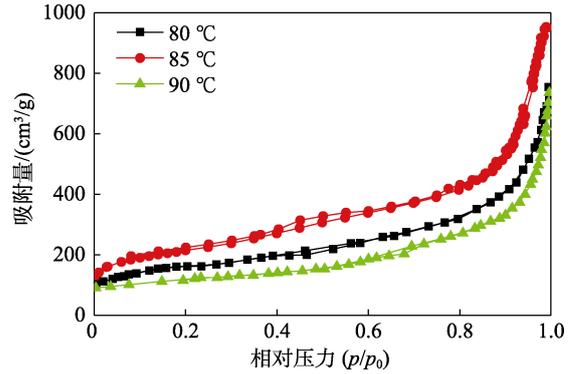


图 26 不同反应温度制备的 DMSNs 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线  
Fig. 26 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of DMSNs prepared at various reaction temperature

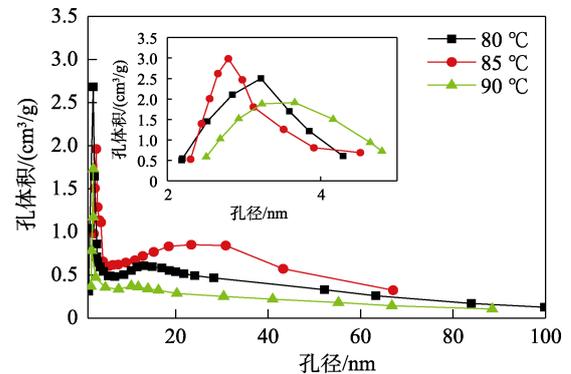


图 27 不同反应温度制备的 DMSNs 的孔径分布曲线  
Fig. 27 Pore size distribution curves of DMSNs prepared at various reaction temperature

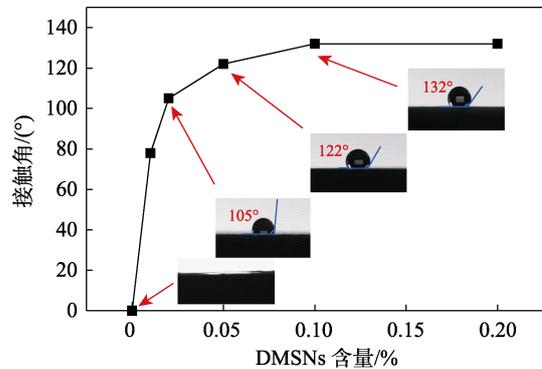


图 28 DMSNs 流体的岩心接触角  
Fig. 28 Core contact angle of DMSNs nanofluids

由图 28 可以看出, 未使用 DMSNs 流体的岩心油相 (正十六烷) 接触角几乎为 0°, 说明岩心具有强油湿能力。而经 DMSNs 流体处理后的岩心和正十六烷的接触角呈现出先增加随后稳定的趋势。当使用 DMSNs 含量 0.10% 的 DMSNs 流体时, 接触角达到最高, 132°, 继续增加 DMSNs 含量至 0.20%, 材料的润湿反转能力几乎不发生变化。

### 2.4 DMSNs 流体的驱油性能

图 29 和表 3 为 DMSNs 流体驱油体系在提高采收率中的应用结果。

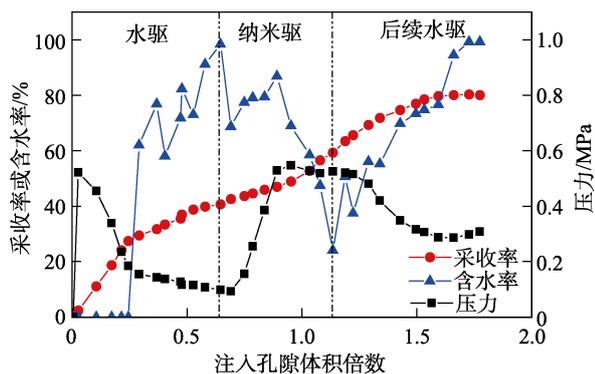


图 29 DMSNs 流体的驱油性能

Fig. 29 Oil displacement performance of DMSNs nanofluid

表 3 DMSNs 流体岩心驱替结果

Table 3 Core flooding results of DMSNs nanofluid

孔隙度/%	渗透率/mD	水驱采收率/%	三次采收率/%	最终采收率/%
24.6	625.9	40.7	39.6	80.3

由图 29 的驱替过程中的压力、含水率和采收率曲线可以看出,水驱阶段结束后,含水率可达到 95% 以上,水驱采收率为 40.7%,注入压力约为 0.10 MPa; DMSNs 流体注入后,注入压力由水驱阶段结束时的 0.10 MPa 提升至 0.52 MPa,含水率下降至 24.16%,采收率提高至 59.3%;后续水驱阶段,随着渗流体系不断被水相冲刷,注入压力开始减小。表明 DMSNs 纳米流体大幅度提高了 EOR,三次采收率为 39.6%,最终采收率达 80.3%。这主要归因于 DMSNs 对岩石表面润湿性的改变,随着岩石表面润湿性的反转,洗油效率得到显著提高。

### 3 结论

通过双连续相微乳液法成功制备了 DMSNs,考察了反应条件对 DMSNs 形貌尺寸、孔隙结构的影响规律和调控机制,并探究了其改变岩石润湿性和 EOR 能力。

(1) DMSNs 主要成分是 SiO<sub>2</sub>, 表面有硅醇基团。在反应时间 6 h, TEOS 添加量 25%, 以乙二醇为共溶剂, 搅拌速率 1000 r/min 和反应温度 85 °C 的最佳条件下制备的 DMSNs 平均粒径为 91 nm, 比表面积为 1094.75 m<sup>2</sup>/g, 孔隙体积为 1.862 cm<sup>3</sup>/g, 平均孔径为 6.1 nm。其表面具有特殊的褶皱形态, 呈现“片状/层状”的花状介孔结构。

(2) DMSNs 生成过程为竞争性成核和生长机制。DMSNs 的制备过程发生 3 个阶段: 第 1 个阶段是初始成核, 第 2 个阶段是纵向生长, 第 3 个阶段是二次成核+横向生长。

(3) DMSNs 含量 0.10% 的 DMSNs 流体使岩石的润湿性从油湿性转变为水湿性, 接触角达到最高, 132°。

(4) DMSNs 可以有效改变岩石润湿性, 具有良好的驱油性能。DMSNs 流体显著提高了三次采收率 (39.6%), 这主要归因于岩石表面润湿性的反转和洗油效率的提高。

### 参考文献:

- [1] SHANG L, SHEN Q, SONG X H, *et al.* Impacts analysis of dual carbon target on the medium- and long-term petroleum products demand in China[J]. *Energies*, 2023, 16(8): 3584.
- [2] CHEN M F (陈密发), WANG Y F (王业飞), CHEN W H (陈五花), *et al.* Advances in nanomaterials for enhanced recovery[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(8): 1566-1574.
- [3] IRAVANI M, KHALILNEZHAD Z, KHALILNEZHAD A. A review on application of nanoparticles for EOR purposes: History and current challenges[J]. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 2023, 13(4): 959-994.
- [4] BAI Y (白云), PU C S (蒲春生). Preparation and enhanced seepage recovery performance of amphiphilic SiO<sub>2</sub> nanoparticles[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(4): 828-836.
- [5] PARIZAD A, SHAHBAZI K, AYATIZADEH T A. Enhancement of polymeric water-based drilling fluid properties using nanoparticles [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018, 170: 813-828.
- [6] TUOK L P, ELKADY M, ZKRIA A, *et al.* Evaluation of stability and functionality of zinc oxide nanofluids for enhanced oil recovery[J]. *Micro and Nano Systems Letters*, 2023, 11(1): 12.
- [7] PARYOTO S, ROMDONI Y, KURNI A, *et al.* Synergy of surfactant mixtures and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for enhanced oil recovery (EOR) [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2023, 155: 111125.
- [8] JIA H, WEI X, WANG Q X, *et al.* Effect of modification degrees on the interfacial properties and EOR efficiency of amphiphilic Janus graphene oxide[J]. *Petroleum Science*, 2023, 20(2): 1217-1224.
- [9] WANG S (王松), HOU B F (侯宝峰), ZHANG F M (张富民), *et al.* Mechanisms of novel nano-active fluids to synergistically alter the surface wettability of oil-wet sandstones[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(10): 2141-2148, 2160.
- [10] WANG Z N, LIU K Y, ZHANG C Q, *et al.* Integral effects of porosity, permeability, and wettability on oil-water displacement in low-permeability sandstone reservoirs-insights from X ray CT-monitored core flooding experiments[J]. *Processes*, 2023, 11(9): 2786.
- [11] CHEN C, FEI L, LU L, *et al.* Superwetting graphene-based materials: From wettability regulation to practical applications[J]. *Materials Today Chemistry*, 2023, 29: 101452.
- [12] SHAYAN N M, ESMAEILNEZHAD E, CHOI H J. Effect of silicon-based nanoparticles on enhanced oil recovery: Review[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2021, 122: 241-259.
- [13] ROUSTAEI A, BAGHERZADEH H. Experimental investigation of SiO<sub>2</sub> nanoparticles on enhanced oil recovery of carbonate reservoirs [J]. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 2015, 5(1): 27-33.
- [14] HENDRANINGRAT L, LI S D, TORSÆTER O. A coreflood investigation of nanofluid enhanced oil recovery[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2013, 111: 128-138.
- [15] PENG B L, ZHANG L C, LUO J H, *et al.* A review of nanomaterials for nanofluid enhanced oil recovery[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(51): 32246-32254.
- [16] BAO Y (鲍艳), WU Y P (吴宇鹏), GAO L (高璐). Development on synthesis of dendritic mesoporous silica nanoparticles[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society (硅酸盐学报)*, 2022, 50(9): 2538-2550.
- [17] HOCHSTRASSER J, JUÈRE E, KLEITZ F, *et al.* Insights into the intraparticle morphology of dendritic mesoporous silica nanoparticles from electron tomographic reconstructions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 592: 296-309.
- [18] POLSHETTIWAR V. Dendritic fibrous nanosilica: Discovery, synthesis, formation mechanism, catalysis, and CO<sub>2</sub> capture-conversion[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2022, 55(10): 1395-1410.
- [19] WANG Y N (王艳妮), FAN R R (樊荣荣), HUANG L Z (黄亮珠), *et al.* Advances in the conversion of carbondioxide catalyzed by dendritic mesoporous silica-based nanoparticles[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2023, 51(12): 54-66.