# 新型选择性堵水剂的合成及性能评价

张 超[1*],张亚楠[2],饶冬冬[1],陈永强[1],卢旭东[1],吕法阳[1]
(1.中海石油(中国)有限公司天津分公司,天津 300459; 2.西安石油大学,陕西 西安 710000)

**摘要**:针对裂缝性低渗油藏堵水困难且堵剂注入性差、封堵强度弱等问题,以丙烯酰胺(AM)、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)和N-(3-二甲氨基丙基)甲基丙烯酰胺(DMAPMA)为原料制备P-AAD共聚物,并以酚醛树脂作为交联剂制得新型选择性堵水剂。利用红外光谱、核磁共振和扫描电镜进行表征,并对堵水剂的抗剪切性能、注入性能、油水选择性及耐冲刷性能进行评价。结果表明,在不同剪切力作用下,黏度保持率均在80%以上,具有良好的抗剪切性能;在裂缝开度为19 μm时,注入压力适中,对微裂缝依然有良好的注入性;油相封堵率为11%~21%,水相封堵率为82%~91%,说明堵水剂具有堵水不堵油的特性;在注入水冲刷后,水相渗透率降低幅度极小,说明堵水剂在裂缝壁面形成强吸附和强滞留,具有良好的耐冲刷性能。

**关键词**:裂缝性低渗油藏;选择性堵水剂;抗剪切;注入性;耐冲刷
**中图分类号**:TE39 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2023)S1-0200-05
**DOI**:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S1.040

## Synthesis and performance evaluation of a novel selective water-plugging agent

*ZHANG Chao*[1*], *ZHANG Ya-nan*[2], *RAO Dong-dong*[1], *CHEN Yong-qiang*[1], *LU Xu-dong*[1], *LV Fa-yang*[1]
(1.Tianjin Branch, CNOOC China Limited, Tianjin 300459, China;
2.Xi'an Shiyou University, Xi'an 710000, China)

**Abstract**: In order to solve the problems of difficult water plugging, poor injectivity and weak plugging strength when water-plugging agent is applied in fractured low-permeability reservoir, a novel selective water-plugging agent is prepared by using phenolic resin as cross-linking agent to process P-AAD copolymer that is made from acrylamide, 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid and N-(3-dimethylaminopropyl) methacrylamide. The water-plugging agent is characterized by means of infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance and scanning electron microscopy, and its anti-shearing property, injection property, oil-water selectivity and erosion resistance are also evaluated. The results show that the viscosity retention rate always exceeds 80% under different shear forces, showing a good shear resistance. This water-plugging agent needs a moderate injection pressure when the crack opening degree is 19 μm, and it shows a good injectivity to micro fractures. It exhibits a plugging rate of 11%-21% for oil phase, and 82%-91% for water phase, indicating that it has the characteristics of water plugging without oil plugging. After being washed by injected water, the permeability of water phase decreases slightly, indicating that it forms strong adsorption and strong retention on the fracture wall, showing a good erosion resistance.

**Key words**: fractured low permeability reservoir; selective water-plugging agent; shear resistance; injectability; erosion resistance

在低渗透油藏的开发过程中,注水和人工压裂为主要方式[1-5]。对储层进行一系列酸化压裂等改造措施,使得天然裂缝发育的储层更加具有非均质性。长期注水易沿储层裂缝高速突进形成窜流,导致油井过早见水甚至暴性水淹[6-10]。目前堵水剂按照机理差异可分为非选择性堵水剂和选择性堵水剂。非选择性堵水剂既堵塞水流通道又堵塞油流通道,不利于油井正常生产。而选择性堵水剂根据油水性质不同只堵塞水流通道而不堵塞油流通道,因此不需找出水层、堵水作业时不用启动管柱,就能实现油藏深部调驱,可减少施工成本[11-15]。目前的选择性堵水剂存在注入性差、封堵强度弱和增油降水效果差等问题,已无法满足裂缝性低渗透油藏的调剖堵水[16-18]。

本文以丙烯酰胺(AM)、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)和N-(3-二甲氨基丙基)甲基丙烯酰胺(DMAPMA)为聚合单体,采用自由基聚合方法制备P-AAD新型共聚物,用酚醛树脂交联剂制得复合堵水剂体系,通过红外光谱、核磁共振等方法进行结构表征,同时考察了堵水剂体系的抗剪切性能、注入性能、油水选择性及耐冲刷性能。该堵水剂能够克服当前调驱技术存在的问题,对裂缝性低渗油藏控水增油具有重要意义。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

AM、AMPS、DMAPMA、$(NH_4)_2S_2O_8$、$NaHSO_3$、酚醛树脂、NaOH、煤油、无水乙醇,AR,国药集团化

**收稿日期**:2023-01-03;**修回日期**:2023-04-04
**作者简介**:张超(1994-),男,硕士,工程师,研究方向为物理-化学法提高采收率,通讯联系人,413046779@qq.com。

学试剂有限公司生产;吴起油田模拟地层水,自配,具体离子组成见表 1。

**表 1　地层水离子组成**

| 离子类型 | $K^+ + Na^+$ | $Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ | $Cl^-$ | $SO_4^{2-}$ | $HCO_3^-$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 离子含量/(mg·L$^{-1}$) | 10405 | 8605 | 918 | 50245 | 327 | 169 |

AVANCE Ⅲ 600 MHz 超导核磁共振波谱仪,德国 Burker 公司;MAGNA750 红外光谱仪,美国 Nicolet 公司;THS-15 数控恒温槽,上海豫明仪器有限公司;Quanta 200F 型扫描电子显微镜,美国 FEI 公司;79-1 磁力热搅拌器,常州国华电器有限公司。实验岩心为人工造缝的天然岩心,岩心参数见表 2。

**表 2　裂缝性低渗岩心制作参数**

| 岩心 | 岩心长度/cm | 直径/cm | 充填方式 | 围压/MPa | 裂缝开度/μm | 孔隙度/% | 基质渗透率/($10^{-3}$ μm$^2$) | 裂缝渗透率/($10^{-3}$ μm$^2$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Y-1 | 5.95 | 2.45 | 直接闭合 | 15 | 19 | 12.31 | 2.06 | 30 |
| Y-2 | 5.89 | 2.45 | 直接闭合 | 5 | 26 | 11.86 | 1.74 | 56 |
| Y-3 | 5.93 | 2.43 | 10 μm/1340 目石英砂 | 5 | 39 | 11.53 | 1.60 | 127 |
| Y-4 | 5.90 | 2.44 | 80 μm/180 目石英砂 | 5 | 62 | 13.06 | 2.69 | 320 |
| Y-5 | 5.94 | 2.43 | 160 μm/90 目石英砂 | 5 | 106 | 13.20 | 2.83 | 936 |

## 1.2　合成与表征

### 1.2.1　共聚物的合成

将 0.288 g AM、0.072 g AMPS 和 0.04 g DMAPMA 溶于 200 mL 模拟地层水中,用 NaOH 溶液调节至中性;在 70℃水浴条件下不断搅拌,通氮气 25 min 后加入 0.08 g 引发剂[$n((NH_4)_2S_2O_8):n(NaHSO_3)$=4∶1],继续通氮气且反应 15 min,得到白色胶状物;真空干燥 10 h 后经无水乙醇反复洗涤,除去水分和未参加反应的单体,最后在 40℃下真空干燥 24 h,经碾磨得到白色粉末产物,记作 P-AAD 共聚物,其合成路线见图 1。

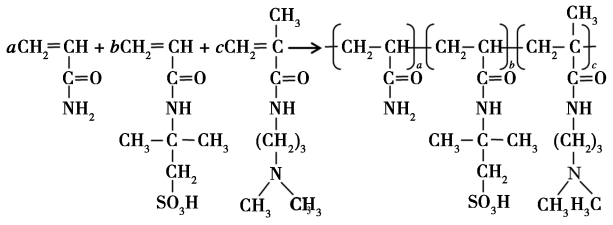


图 1　P-AAD 共聚物的合成路线

### 1.2.2　共聚物结构表征

红外光谱:利用红外光谱仪对干燥后的共聚物进行红外光谱分析,用溴化钾研磨压片,然后进行测试,扫描范围为 400~4 000 cm$^{-1}$,分辨率为 1 cm$^{-1}$。

核磁共振:将干燥后的共聚物样品以 $D_2O$ 作溶剂,在超导核磁共振波谱仪上进行氢谱测定。

### 1.2.3　凝胶的制备

首先在烧杯加入 100 mL 模拟地层水,再加入 0.15 g 酚醛树脂交联剂,搅拌均匀,最后加入 0.4 g 共聚物粉末,用玻璃棒搅拌至混合均匀,以保鲜膜封住烧杯口后放置在 80℃恒温箱内,观察凝胶的成胶状况。

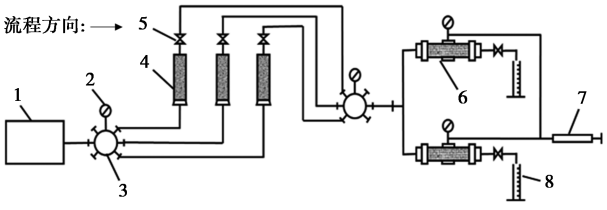
### 1.2.4　凝胶结构表征

将共聚物溶液和凝胶样品冷冻干燥,取干燥后的样品薄片用导电胶带按一定顺序固定于制样板上,再用液氮冷冻干燥,升华样品的水分,制得干样。然后将样品喷金镀膜,设置加速电压 20 kV 进行扫描,观察后拍照,并对结构进行分析。

## 1.3　堵水剂性能评价方法

### 1.3.1　抗剪切实验

共聚物溶液经过储层孔隙的剪切作用会破坏共聚物的分子结构,使分子链发生弯曲或断裂,且该破坏不可逆转,严重影响堵水剂的成胶强度。本实验将浓度为 0.4%的共聚物溶液注入岩心,注入速度设置为 0.1 mL/min,测量共聚物溶液注入前后的表观黏度变化,计算黏度保持率,分析其抗剪切性能机理,实验流程如图 2 所示。




1—恒压泵;2—压力表;3—六通;4—中间容器;
5—控制阀门;6—岩心夹持器;7—手摇泵;8—量筒

图 2　岩心驱替实验装置

### 1.3.2　注入性实验

堵水剂的注入性能是决定深部调驱的关键。选取 4 种不同裂缝开度的岩心,将浓度为 0.4%的共聚

物溶液以连续注入的方式注入岩心,注入速度设置为 0.1~1.5 mL/min,测试堵水剂注入速度与注入压力的数值关系。

1.3.3 油水选择性实验

考察堵水剂对油水通道的选择性封堵情况。由于裂缝性岩心考察油水选择性的局限性,实验岩心采用裂缝渗透率相近的均质人造砂岩岩心。具体操作步骤:①按照实验装置图 2 分别测定堵前岩心的油相渗透率和水相渗透率;②低压低排量下挤入堵水剂,在恒温箱候凝;③用煤油驱替岩心测定油相渗透率;④用水驱替岩心测定水相渗透率。

1.3.4 耐冲刷实验

耐冲刷性表征堵水剂在多孔介质中的附着力和稳定性。实验步骤分为堵前水驱、注入堵水剂和堵后水驱 3 个阶段,水驱冲刷 PV 数为 30,观察堵前和堵后的水相渗透率变化情况。

## 2 结果与讨论

### 2.1 共聚物的结构表征

(1)红外光谱分析

采用红外光谱对 P-AAD 共聚物不同单体的官能团进行分析,测定结果如图 3 所示。

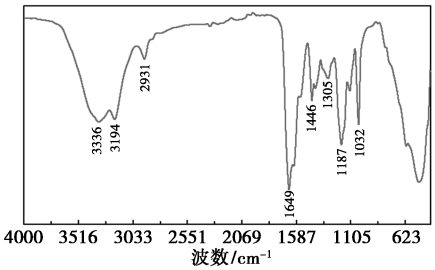



图 3 P-AAD 共聚物的红外光谱图

由图 3 可以看出,红外光谱图中没有烯烃 C═C 双键的特征吸收峰,说明 3 个单体发生了聚合反应;3 336 $cm^{-1}$处是 AM 单体的—NH 伸缩振动吸收峰;2 931 $cm^{-1}$处是 AMPS 单体的—$CH_3$ 伸缩振动吸收峰;1 649 $cm^{-1}$处为 AM 单体—$CONH_2$ 基团的 C═O 伸缩振动吸收峰;1 446 $cm^{-1}$处是 DMAPMA 单体长链亚甲基的伸缩振动吸收峰;1 187 $cm^{-1}$处是 AMPS 单体—$SO_3H$ 中的 S═O 伸缩振动吸收峰。以上表明合成产物为目标共聚物。

(2)核磁谱图分析

将干燥后的 P-AAD 共聚物样品以 $D_2O$ 作溶剂在核磁共振仪上进行氢谱测定,测定结果如图 4 所示。

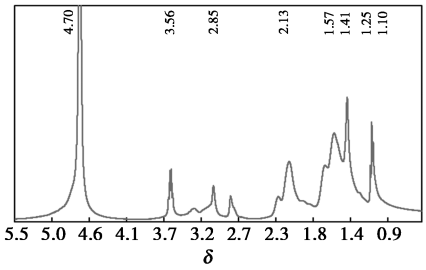
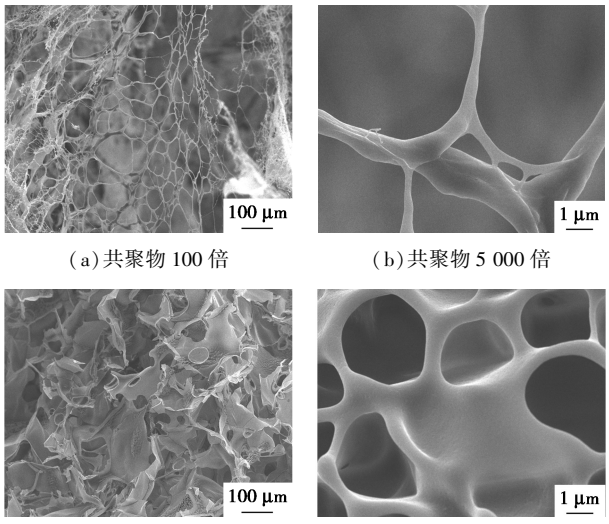



图 4 P-AAD 共聚物的核磁氢谱图

从图 4 可以看出,4.70 为 $D_2O$ 的溶剂峰,1.57 和 2.13 为 AM 单体中—$CH_2$—CH—的溶剂峰,1.41 为 AMPS 单体中—$CH_3$ 的溶剂峰,2.85 为 AMPS 单体和 DMAPMA 单体中—$CH_2$—的溶剂峰,1.25 为 DMAPMA 中—$CH_2$—的溶剂峰,1.10 为 DMAPMA 分子链上—$CH_3$ 的溶剂峰,3.56 为乙醇的溶剂峰。产物结构相似,说明合成产物为实验设计的目标共聚物。

### 2.2 凝胶的微观结构

采用扫描电镜将共聚物溶液和凝胶样品进行结构表征,微观结构见图 5。




(a)共聚物 100 倍 (b)共聚物 5 000 倍

(c)凝胶 100 倍 (d)凝胶 5 000 倍

图 5 共聚物扫描电镜图

从图 5(a)、5(b)中可以看出,P-AAD 共聚物分子骨架结构以支链的方式连接,结构疏松呈蜂窝状形态。图 5(c)和 5(d)是酚醛树脂交联剂和共聚物发生交联反应形成凝胶的整体框架。凝胶形态由支链结构变为片状结构,骨架结构变得更加致密,凝胶表面出现不规则且微小的孔洞,这是凝胶中水分子蒸发所导致,这种致密结构会赋予凝胶更优良的堵水性能。

### 2.3 抗剪切性能评价

将浓度为 0.4%的共聚物溶液注入裂缝岩心

后,测量共聚物溶液在不同裂缝岩心注入前后的黏度变化,实验结果如表 3 所示。

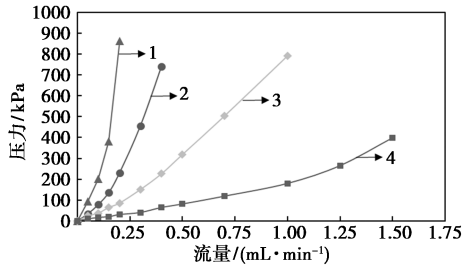
**表 3　剪切稳定性实验结果**

| 岩心 | 裂缝开度/μm | 裂缝渗透率/($10^{-3}$ μm$^2$) | 剪切前黏度/(mPa·s) | 剪切后黏度/(mPa·s) | 黏度保持率/% |
|---|---|---|---|---|---|
| Y-1 | 19 | 30 | | 24.85 | 80 |
| Y-2 | 26 | 56 | | 25.16 | 81 |
| Y-3 | 39 | 127 | 31.06 | 25.78 | 83 |
| Y-4 | 62 | 320 | | 27.64 | 89 |
| Y-5 | 106 | 936 | | 28.57 | 92 |

从表 3 可知,堵水剂在裂缝开度 19~106 μm 范围内的剪切力作用下,虽然黏度有所下降,但是黏度保持率均在 80%以上,说明堵水剂具有良好的抗剪切性能。这是因为两亲共聚物既具有剪切变稀特性又具有抗剪切特性[19],由于疏水单体 DMAPMA 的长分子链会导致分子缔合作用增强,更易形成可逆空间网络结构,使得抗剪切性能提高。同时,AMPS 单体的刚性基团能够提高共聚物的抗剪切性能[20],其主要原因是刚性基团在空间上的位阻效应阻止了分子链的断裂。因此,P-AAD 共聚物对于外界剪切作用能够表现出一定的抵抗特性。

## 2.4　注入性能评价

选取 4 种不同裂缝开度的裂缝性岩心,测试堵水剂流量与注入压力的数值关系。实验结果如图 6 所示。




裂缝渗透率和裂缝开度分别为:1—$30\times10^{-3}$ μm$^2$,19 μm;2—$56\times10^{-3}$ μm$^2$,26 μm;3—$127\times10^{-3}$ μm$^2$,39 μm;4—$320\times10^{-3}$ μm$^2$,62 μm

图 6　堵水剂在裂缝性岩心的运移阻力

从图 6 中可以看出,随着裂缝渗透率(或开度)的逐渐减小,堵水剂的注入压力逐渐增大,这是因为裂缝宽度越窄,堵水剂更容易吸附在裂缝壁面上,导致后续的堵水剂溶液流动阻力增加。在实验方案中,裂缝开度最小为 19 μm 时,注入流量 0.2 mL/min 时的注入压力为 860 kPa,说明堵水剂对微裂缝依然有良好的注入性能。同时,对不同裂缝开度的油藏选取不同的注入速度具有指导意义,有利于调驱施工。

## 2.5　选择性封堵性能评价

考察堵水剂对不同裂缝岩心的油水选择性封堵效果,实验结果如表 4 所示。

**表 4　堵水剂对不同岩心的封堵效果**

| 岩心 | 油相驱替 | | | 水相驱替 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 堵前渗透率/($10^{-3}$ μm$^2$) | 堵后渗透率/($10^{-3}$ μm$^2$) | 封堵率/% | 堵前渗透率/($10^{-3}$ μm$^2$) | 堵后渗透率/($10^{-3}$ μm$^2$) | 封堵率/% |
| Y-3 | 98 | 77 | 21 | 114 | 10 | 91 |
| Y-4 | 316 | 262 | 17 | 340 | 51 | 85 |
| Y-5 | 904 | 805 | 11 | 953 | 172 | 82 |

从表 4 可知,岩心的渗透率在堵水剂封堵后明显降低,其中油相封堵率在 11%~21%之间,水相封堵率在 82%~91%之间,说明堵水剂体系具有一定的油水选择性。Stavland 等[21]认为油水分层流动是堵水不堵油的主要机理,由于孔隙大小的限制,作用于多孔介质中的聚合物系统或胶体系统会选择性地限制溶解相的流动。同时,随着岩心渗透率不断减小,其水相封堵率提高,这是因为岩心渗透率越小,孔隙通道越狭窄,所以更容易吸附堵水剂体系,增加水流阻力,降低水相渗透率,使堵水剂发挥更大的作用。

## 2.6　耐冲刷性能评价

考察岩心的渗透率和封堵率随注入水体积的变化情况,实验结果如表 5 所示。

**表 5　堵水剂耐冲刷性实验数据**

| 岩心 | 注入水体积/PV | 渗透率/($10^{-3}$ μm$^2$) | | 封堵率/% |
|---|---|---|---|---|
| | | 堵前 | 堵后 | |
| Y-2 | 10 | 56 | 2.6 | 95.37 |
| | 20 | | 3.3 | 94.08 |
| | 30 | | 4.2 | 92.48 |
| Y-3 | 10 | 127 | 7.7 | 93.96 |
| | 20 | | 8.7 | 93.15 |
| | 30 | | 9.2 | 92.77 |

从表 5 可知,随着注入水体积的增加,2 个岩心的封堵率均有小幅下降的趋势。在注入水 30 个 PV 数的冲刷后,Y-2 号岩心的封堵率从 95.37%下降至 92.48%,降低幅度仅 3.03%,Y-3 号岩心的封堵率从 93.96%下降至 92.77%,降低幅度仅 1.27%。说明堵水剂进入岩心的裂缝通道后,会与裂缝壁面形成强吸附和强滞留,因此该堵水剂体系具有良好

的耐冲刷性能。

## 3 结论

(1)以 AM、AMPS 和 DMAPMA 为原料制备 P-AAD 新型共聚物,制备条件为:AM∶AMPS∶DMAPMA=7.2∶1.8∶1,引发剂的总用量为单体总摩尔量的 0.04%[$n((NH_4)_2S_2O_8)$∶$n(NaHSO_3)$=4∶1],反应温度为 70℃,反应时间 40 min,体系 pH 为中性。P-AAD 的红外、核磁表征结果表明产物为实验设计的共聚物。

(2)凝胶制备条件:P-AAD 浓度为 0.4%,酚醛树脂浓度 0.15%。经扫描电镜表征发现,与 P-AAD 分子结构相比,凝胶形态由支链结构变为片状结构,赋予凝胶更优良的堵水性能。

(3)注入堵水剂过程中,在岩心的剪切力作用下,黏度下降幅度极小,黏度保持率均在 80%以上,说明堵水剂体系具有良好的抗剪切性能;在裂缝开度最小为 19 μm 时,堵水剂注入压力适中,满足调驱工艺条件,说明堵水剂对微裂缝依然有良好的注入性能。

(4)注入堵水剂成胶后,油水两相渗透率下降差异大,其中油相封堵率在 11%~21%之间,水相封堵率在 82%~91%之间,说明堵水剂体系具有一定的油水选择性;在注入水不断冲刷后,岩心的渗透率降低幅度极小,说明凝胶体系与裂缝壁面形成强吸附和强滞留,具有良好的耐冲刷性能。综上所述,该堵水剂体系可满足裂缝性低渗油藏的调驱需求。

## 参考文献


[1] 杜金虎,刘合,马德胜,等.试论中国陆相致密油有效开发技术[J].石油勘探与开发,2014,41(2):198-205.

[2] Li Y,Zhao Q,Lyu Q.Evaluation technology and practice of continental shale oil development in China[J].Petroleum Exploration and Development Online,2022,49(5):1098-1109.

[3] 景成.裂缝性特低渗油藏逐级调控井间波及动态规律研究[D].青岛:中国石油大学(华东),2016.

[4] 王香增,党海龙,高涛.延长油田特低渗油藏适度温和注水方法与应用[J].石油勘探与开发,2018,45(6):1026-1034.

[5] 康毅力,田键,罗平亚,等.致密油藏提高采收率技术瓶颈与发展策略[J].石油学报,2020,41(4):467-477.

[6] 宋昭峥,张建存,李宜坤.溶液型选择性堵水剂的研究现状[J].化工科技,2010,18(4):63-66.

[7] Cui C,Wu Z,Wang Z,*et al*.New prediction method for transient productivity of fractured five-spot patterns in low permeability reservoirs at high water cut stages[J].Open Physics,2018,16(1):499-508.

[8] 高飞,李宜坤,王艳辉.国外选择性堵水剂进展[J].油田化学,2010,27(3):346-349.

[9] 杨艳,王业飞,张鹏,等.选择性堵水剂的作用机理及应用影响因素[J].油田化学,2012,29(4):502-506.

[10] Guo Y,Zhao L,Peng L,*et al*.Study on the policy boundary of rational development in high water cut period of medium and low permeability conglomerate reservoir[J].IOP Conference Series Earth and Environmental Science,2018,208(1):012090.

[11] 黄正详,熊书权,成楚传,等.新型低分子选择性堵水剂性能与应用研究[J].中外能源,2020,25(10):38-43.

[12] 尚志国,苏国,董玉杰.泡沫凝胶选择性堵水剂的研制与应用[J].钻采工艺,2000,23(1):72-73.

[13] 谢水祥,蒋官澄,陈勉,等.有机硅吸水膨胀型选择性堵水剂的合成与性能评价[J].石油钻探技术,2012,40(1):92-97.

[14] 刘淑萍.中原油田气井非选择性堵水剂 GWPA-Ⅱ及其应用[J].油田化学,2001,18(2):124-126.

[15] 曹广胜,何奇,周芷仪,等.朝阳沟油田特高含水期选择性化学堵水剂配方优选[J].石油化工高等学校学报,2017,30(6):42-47.

[16] 刘芳君.国内外堵水材料研究及应用进展[J].当代化工,2022,51(4):946-949.

[17] 唐佳斌,李悦欣,肖路业,等.化学调剖堵水剂研究现状[J].应用化工,2022,51(2):587-591.

[18] 易雄健,郭继香,杨裔琦.耐高温油田堵水剂的研究进展[J].应用化工,2020,49(4):945-950.

[19] 施雷庭.疏水缔合水溶性聚合物在多孔介质中的缔合研究[D].成都:西南石油学院,2003.

[20] 吕鑫,郑焰.水溶性疏水缔合聚合物链刚性对其性能的影响[J].西南石油大学学报(自然科学版),2009,31(1):125-127.

[21] Stavland A,Nilsson S.Segregated flow is the governing mechanism of disproportionate permeability reduction in water and gas shut-off[C].SPE Annual Technical Conference and Exhibition,2001:71510.■


(上接第 199 页)


[27] Panagopoulou M,Vernardou D,Koudoumas E,*et al*.Tunable properties of Mg-doped $V_2O_5$ thin films for energy applications:Li-ion batteries and electrochromics[J].The Journal of Physical Chemistry C,2017,121(1):70-79.

[28] Sakunthala A,Reddy M V,Selvasekarapandian S,*et al*.Energy storage studies of bare and doped vanadium pentoxide,$(V_{1.95}M_{0.05})O_5$,M = Nb,Ta,for lithium ion batteries[J].Energy & Environmental Science,2011,4(5):1712-1725.

[29] Peng C,Xiao F,Yang J,*et al*.Carbon-encapsulated Mn-doped $V_2O_5$ nanorods with long span life for high-power rechargeable lithium batteries[J].Electrochimica Acta,2016,192:216-226.

[30] Xiao F,Song X,Li Z,*et al*.Embedding of Mg-doped $V_2O_5$ nanoparticles in a carbon matrix to improve their electrochemical properties for high-energy rechargeable lithium batteries[J].Journal of Materials Chemistry A,2017,5(33):17432-17441.

[31] Lee K T,Cho J.Roles of nanosize in lithium reactive nanomaterials for lithium ion batteries[J].Nano Today,2011,6(1):28-41.■