文章编号:1009-9603(2023)01-0129-10

DOI:10.13673/j.cnki.cn37-1359/te.202202002

驱油用 Janus 片状纳米材料研究现状

沈浩^{1,2}, 熊依林^{1,2}, 王艺博^{1,2}, 张风帆^{1,2}, 杨子浩^{1,2}, 董朝霞^{1,3} (1.中国石油大学(北京)非常规油气科学技术研究院, 北京 102249; 2.中国石油大学(北京) 油气资源与探测国家重点实验室, 北京 102249; 3.中国地质大学(北京) 能源学院, 北京 100083)

摘要:纳米流体驱作为一种新型的低渗透油藏驱油技术,具有注入性好、储层伤害小、驱油能力强、智能响应等优势,越来越受到广泛关注。相比于球形纳米颗粒,Janus片状纳米材料界面自由能低、转动更加受限、可进一步阻止 内外相分子扩散并形成界面强度更高的固体颗粒膜,展现出优异的驱油性能。目前,已开发出多种Janus片状纳米 材料的制备方法,其在驱油方面的应用主要集中于纳米乳液技术和纳米稳泡技术,此外,智能响应特性同样赋予其 更多潜能。当片状纳米材料两面呈现不同的亲油-亲水性时,则同时具有两亲特性和"Pickering"乳液效应,大大提 高其作为高效纳米流体驱的能力。随着未来低成本、大规模、绿色环保的可控制备,以及耐温耐盐等性能的进一步 提高,应用Janus片状纳米材料有望大幅提高原油采收率,为油田稳产增产带来创新性解决方案。 关键词:提高采收率;Janus;片状纳米材料;两亲性;纳米流体驱 中图分类号:TE357.4 文献标识码:A

Research status of Janus nanosheets for oil displacement

SHEN Hao^{1,2}, XIONG Yilin^{1,2}, WANG Yibo^{1,2}, ZHANG Fengfan^{1,2}, YANG Zihao^{1,2}, DONG Zhaoxia^{1,3}

(1.Unconventional Petroleum Research Institute, China University of Petroleum(Beijing), Beijing City, 102249, China; 2.State Key Laboratory of Petroleum Resources and Prospecting, China University of Petroleum(Beijing), Beijing City, 102249, China;
 3.School of Energy Resources, China University of Geosciences(Beijing), Beijing City, 100083, China)

Abstract: As a new oil displacement technology for low-permeability reservoirs, nanofluid flooding has advantages such as good injectivity, low formation damage, great displacement ability, and intelligent response, which has attracted more and more attention from researchers. Compared with spherical nanoparticles, Janus nanosheets have lower interfacial free energy and more restricted rotation, which can further prevent the diffusion of internal and external molecules and form solid particle films with higher interfacial strength, exhibiting excellent oil displacement performance. Researchers have developed multiple preparation methods for Janus nanosheets, whose application in oil displacement mainly includes nano-emulsion technology and nano-foam stabilization technology. In addition, the characteristic of intelligent response gives such materials more potential. When one side of the sheet nanomaterials is hydrophilic while the other is hydrophobic, they will show amphipathicity and a "Pickering" emulsion effect simultaneously, which greatly improves their ability as an efficient nanofluid flooding. With low-cost, large-scale, green, and controllable preparation and the improvement in temperature and salt resistance in the future, Janus nanosheets are expected to significantly enhance oil recovery and provide innovative solutions for stable production and stimulation of oilfields.

Key words: enhanced oil recovery; Janus; sheet nanomaterials; amphipathicity; nanofluid flooding

作为现代工业的"黑色血液",石油是世界各国

最为重要的战略资源之一,对国家的经济建设和社

收稿日期:2022-02-13。

作者简介:沈浩(1995—),男,湖南岳阳人,在读博士研究生,从事纳米驱油及提高采收率方面的研究。E-mail:1107951743@qq.com。 通信作者:杨子浩(1983—),男,辽宁阜新人,教授,博导。E-mail:zihaoyang@cup.edu.cn。

基金项目:国家自然科学基金面上项目"具有高盐稳定性的两亲Janus纳米片高效驱油流体构建"(52074320),国家科技重大专项"低渗/特低渗油藏改善气驱与提高采收率新技术及其适应性"(2017ZX05009-004-002),中国石油战略合作科技专项"强非均质砾岩油藏天然 气驱与保压稳产机理与工艺优化研究"(ZLZX2020-01-04-03)。

会发展具有突出贡献。随着中国国民经济的稳步 增长,石油供需矛盾不断加剧,中国石油集团经济 技术研究院发布的《国内外油气行业发展报告》显 示,近年来中国石油需求对外依存度已超过70%^[1]。 此外,随着中国各主力油田相继进入高含水期,单 井产量持续降低,新增石油地质储量逐渐转至低渗 透油藏,开采难度显著增大。稳定的石油能源保障 是国家竞争力的重要组成部分,因此急需开发新型 的低渗透油藏提高原油采收率(EOR)技术,以保持 中国原油产量的稳定与增长。

目前,各大油田针对各自区块的低渗透油藏相 继开展科研攻关,取得了一些效果,但在实际开发 过程中,针对低渗透油藏开发逐渐暴露出以下几个 难题[2-4]:①在渗透率较低的情况下,注入液流动速 度慢,注水开发困难,原油难以启动。②地层孔隙 弯曲、喉道堵塞严重,导致油藏动态结构随着空间 和时间随机变化,同时启动压力较高,非线性渗流 严重。③与水驱相比,气驱的注入压力和启动压力 较小,但由于气相黏度低,气/油流度比相对较大,气 体易在油藏中黏性指进,形成优势通道,气窜问题 严重,不但增大了气体用量,突破后原油采收率也 将大幅降低。④随着油田开发的不断深入,油藏环 境日渐恶劣复杂,常规EOR技术所采用的化学驱油 剂难以适应高温、高盐的储层条件,尤其是以二价 阳离子如Ca²⁺和Mg²⁺为主的高矿化度地层水,进一 步使洗油效率难以提升。

经过几十年的发展,科研人员提出了多种低渗透油藏提高采收率技术,主要包括注水开发、注气 开发(二氧化碳、氮气、空气、烟道气、烃类气体等)、 水气交替注入开发和表面活性剂驱等^[5-9]。然而,随 着油田开发深度及广度的提升,传统化学驱技术逐 渐暴露出成本较高、环境污染、地层伤害、油藏适应 性差、提高采收率效果不理想等一系列问题^[10-11],限 制了化学驱技术的进一步开发,阻碍了化学驱的规 模化发展与应用。

1 纳米流体驱油剂体系发展现状

纳米技术自20世纪90年代被提出以来,经过 近30 a的高速发展已成为21世纪最重要的前沿技 术之一^[12-14]。大量研究表明,当颗粒尺寸降低至 100 nm左右,其物理化学性质将发生显著变化,因 而常以100 nm为界限,将固体颗粒分为0维(纳米 球、纳米粒)、1维(纳米线、纳米管)、2维(纳米片)和 3维(纳米块)4个维度(图1)。





近年来,纳米流体驱作为高效环保的提高采收 率新技术日益受到广泛关注。纳米流体是将纳米 颗粒加入到液体溶剂中,并在机械扰动下制备得到 的均匀稳定的分散体系。纳米流体的制备受多种 因素影响,如温度、颗粒粒径、颗粒浓度、溶剂pH 值、分散剂种类、超声时间或搅拌速度等。由于超 小的物理尺寸,其表面原子密度高且表面积大,可 产生巨大的扩散驱动力。大量室内物理模拟实验 和油田矿场应用均表明,通过注入高性能纳米流体 可显著提高原油采收率^[15-16]。目前EOR技术中最 常见的纳米颗粒主要包括金属氧化物纳米颗粒、无 机纳米颗粒和有机纳米颗粒3类。

金属氧化物纳米颗粒 包括Al₂O₃,Ni₂O₃,CuO, MgO,ZnO,TiO₂以及Fe₂O₃/Fe₃O₄类等材质。其中, Al₂O₃和Ni₂O₃类能在盐水中降低油水界面张力和原 油黏度,但其稳定性较差;CuO类能用于稠油开采, 提高注入液黏度;MgO和ZnO类能显著降低原油的 黏度,但会损伤地层砂岩的渗透性;TiO₂类能改变岩 石的润湿性,而原油黏度和界面张力无显著变化; Fe₂O₃/Fe₃O₄类主要通过降低原油黏度提高采收率, 并且其具有独特的磁性,可用于快速破乳及循环回 收利用。

无机纳米颗粒 其中SiO₂类是最常用且最具有 成本效益的纳米粒子,通过硅烷偶联剂进行有序交 联,可根据需求合成多种改性纳米材料,同时SiO₂与 砂岩的主要成分相似,对环境污染较小。MoS₂纳米 片是新型的柔性纳米材料,改性后具有较强的两亲 性,可聚集在油水表面,形成微油滴。当进入稠油 内部时,破坏沥青质紧密结构实现油藏降黏;也可 改变岩石润湿性降低毛细管阻力,将油膜从岩石表 面剥离。

有机纳米颗粒 其中碳材料纳米颗粒主要包 括碳纳米球、碳纳米管、碳纳米纤维以及氧化石墨 烯纳米片。作为新型的碳材料,具有许多优异的物理化学潜力,如将有机物或聚合物分子结合到颗粒 表面,可获得诸多优异的性能。其他类型的有机纳 米颗粒主要为各种功能性聚合物纳米球,其弹性 强、可压缩,可提升其在油藏中的注入性和封堵性, 扩大波及体积,提高采收率。

虽然目前已报道多种纳米流体驱油剂体系,但 有效的工业化应用相对较少^[17-18]。研究人员将这一 现象主要归咎于以下3点^[17,19-22]:①目前驱油用纳米 材料的制备缺乏理论指导,制备困难,合成过程繁 琐,反应程度不可控、表面基团调控受限且产率较 低,难以满足大规模生产。②相比于小分子的表面 活性剂,纳米颗粒体积较大,大多各向同性,界面性 能较弱,导致其降低界面张力能力不足,驱油效果 不理想。③纳米颗粒的比表面积巨大,由纳米效应 带来的较差的分散稳定性,导致其存在难以深部运 移等问题。特别是对于中国部分油田,较高的矿化 度更加剧了纳米流体驱油剂体系的不稳定性,影响 其界面性能,限制使用效果,增加了纳米流体驱有 效实施的难度。

2 Janus 片状纳米材料制备

为了解决传统纳米流体在驱油过程中存在的 问题,科研人员已经开发出多种类型的纳米材料。 其中纳米SiO₂的应用研究最为广泛。但传统纳米颗 粒在驱油领域未能表现出显著效果,有些甚至需要 添加表面活性剂作为分散剂复配使用,采收率提升 幅度有限(表1)。二维纳米片由于自身结构和化学 组成的各向异性,在较低的浓度可有效提高采收

表1 常规纳米颗粒提高采收率效果

Table1 Effect o for enh	f conventional nanop anced oil recovery	particles
研究人员	纳米材料类	提高采收率/%
OGOLO 等[18]	Al_2O_3 , $MgCl_2$	≈12.5
HU 等 ^[23]	TiO_2	1.5 ~ 13.5
冯晓羽等[24]	改性TiO2	15
ALOMAIR 等 ^[25]	NiO	3.6
SALEM 等 ^[26]	Al_2O_3	≈ 0
TAREK 等 ^[27]	$\mathrm{Fe_2O_3}+\mathrm{Al_2O_3}+\mathrm{SiO_2}$	0.9 ~ 9.94
	$\mathrm{Fe_2O_3}$	8.2
HAROUN 等 ^[28]	NiO	7.6
	CuO	14.1
LI 等 ^[29]	SiO_2	4~5
HENDRANINGRAT等[30]	SiO_2	2.9 ~ 14.3
ROUSTAEI 等[31]	SiO_2	9~17

率,展现出优异的驱油性能,引起了广泛关注。相 比于球形纳米颗粒,Janus片状纳米材料具有如下优势:①片层状纳米材料界面自由能更低,更易吸附 到油水界面上。②球形纳米颗粒在油水界面上易 发生旋转或翻转,而纳米片具有明显的取向排列, 界面转动受限。③通常纳米球的粒径多在几十纳 米到几百纳米左右,当吸附到界面上时,仅一层即 可达到如此厚度。相比而言,纳米片厚度可控制在 几纳米到十几纳米之间,在界面上能平铺展开并重 叠吸附,阻止内外相分子扩散。④纳米片吸附在界 面上形成界面强度更高的固体颗粒膜,显著提高乳 液或泡沫的稳定性,因而一些学者将此过程形象地 描述为"铠甲化"(Armared)。

尽管纳米片性能十分优异,但其发展历史却并 不久远,直到2004年英国的ANDRE等在偶然情况 下使用胶带剥离方法首次制备出单层的二维石墨 烯纳米片,才正式标志着超薄二维片状纳米材料的 诞生^[32]。此外,Janus概念的出现为纳米领域的制 备、功能化及其构效性研究开辟了新的方向。"Janus"一词最早起源于古罗马神话中的双面神,一侧 面向过去,一侧面向未来,二者合二为一,存在于同 一物体之上。法国科学家DE GENNES在1991年获 诺贝尔奖致辞中,首次借用Janus来描述同一颗粒 两面具有不同的形貌、组成或物理化学性质^[33],从 此引发了Janus材料的研究浪潮。后来,Janus和片 状纳米材料进一步结合到一起,以构筑具有特殊微 纳米结构的复合材料,同样成为目前的研究前沿和 热门领域之一。

两亲 Janus 颗粒被誉为胶体表面活性剂,当赋 予Janus 纳米片两侧不同的亲油-亲水性时,将同时 具有表面活性剂类似的两亲特性,以及纳米颗粒的 Pickering 乳液效应,大大提高了其作为高效纳米流 体驱的潜力。根据Janus纳米片的化学组成可将其 分为3类:无机 Janus 纳米片、有机 Janus 纳米片和有 机/无机复合Janus纳米片。其中,无机Janus纳米片 往往具有丰富的光、电、磁、热等功能性,机械性和 热稳定性也较强,研究较多,工艺较为成熟;但其表 面化学基团单一,环境适应性较差。有机 Janus 纳 米片引入功能化基团简单直接,表面化学基团丰 富,可以选择性改变纳米片表面的化学性质,同时 更易调节交联结构改变柔性,提高注入性,但机械 性和热稳定性需进一步改善,在溶剂中易溶胀分 解。有机/无机复合Janus纳米片同样可在表面接枝 上功能基团,其是在无机纳米片基础上选择性加入 目标聚合物链段以提高各项性能:同时由于主体结 构的存在,机械性和热稳定性较强;但其合成过程 依赖于无机前驱体,接枝聚合的选择受限,在高盐 条件下分散稳定性较差。

目前,研究人员已经开发出多种Janus纳米片的制备方法,根据合成方向可分为自上而下和自下 而上。自上而下法是直接对已有的片状纳米材料 进行表面改性处理,使其2个表面分别具有目标化 学基团。自下而上法主要是通过分子的自组装、吸 附或相分离等手段制备得到Janus纳米片。而根据 合成策略则可归纳为4类,主要包括表面改性法、界 面溶胶凝胶法、溶剂诱导自组装法和模板法等^[34-41], 不同合成方法的优缺点对比如表2所示。

表面改性法 主要是对前驱体颗粒先后进行 选择性保护和解保护过程,即局部改性或部分改 性,将一面保护起来,再对其另一面进行改性使其 两面各有不同的性质,形成Janus纳米材料。其中 前驱体颗粒有SiO₂微球、金属微粒、微凝胶等。石蜡 保护法是最常见的表面改性法,该方法操作简单, 宋汝形对优选出的SiO₂微球采用固体石蜡保护-去 保护法,对裸露在外的半球面进行氨基亲水改性或 长碳链疏水改性,将石蜡溶解后对另一面进行其他 化学性质的改性,即得目标Janus颗粒^[42]。此外,直 接将二维片状纳米材料铺展在基底上,进行喷涂或 气相沉积^[43],同样可以得到Janus纳米片。表面改 性法普适、直接,可精确修饰表面结构,但其需借助 已有的纳米片结构,原料受限。

界面溶胶凝胶法 界面溶胶凝胶法是以硅烷 偶联剂或硅烷偶联剂混合物为前驱体,先在界面上 自组装,然后发生溶胶-凝胶反应,批量制备 Janus 纳米片。LIANG等将含亲水基团的硅烷偶联剂、正 硅酸乙酯和含亲油基团硅烷偶联剂作为前驱体,使 其吸附到油水界面上并定向排列,接着发生溶胶-凝胶反应形成一个硅基的薄壳,然后用胶体磨将其 破碎,得到无机 Janus 纳米片^[37]。CHEN等提出了一 种聚合物/无机物复合 Janus 纳米片的制备方法,通 过改变硅烷偶联剂前驱体的种类,或在油相中添加 不同含量的聚合物单体,该方法合成工艺简单,过 程成熟,但其前驱体依赖硅氧化物的水解和缩合反 应,得到的多为无机基底的纳米片^[44]。

溶剂诱导自组装法 自组装法是指单体在非 共价键作用力的驱动下自发形成稳定有序的结构, 如氢键作用、配位作用、主客体相互作用、电荷转移 相互作用、π-π相互作用等。其基本思路是通过一 定的溶剂、温度等条件诱导,单体在稀溶液中自组 装成具有一定规则几何形貌的结构,如中空球、囊 泡等,在交联后破碎即可得到片状材料,或通过自 组装直接形成片层状纳米材料。李娜等将含有苯 胺二聚体的苯乙烯甲基丁酸酯(VPB)在甲苯和丙酮 的混合溶剂中自组装成纳米片,与马来酰亚胺进行 自由基共聚反应,形成尺寸数微米、厚度为2 nm的 聚合物纳米片^[45]。该方法避免了嵌段共聚物的合 成和化学方法除核过程,拓展了产物的组成,且简 化了制备工艺。其缺点在于对体系的要求严格,微 量的杂质即可能影响自组装行为,溶剂性质、温度、 离子浓度、外界能量等的变化也会对胶束结构造成 影响,导致产物畸形,而目组装常需要在很稀的浓 度条件下进行,因此难以大规模制备。

模板法 模板法是指使用固体颗粒作为模板, 先将聚合单体吸附或接枝到颗粒的表面,随后进行 多种接枝聚合反应获得片状纳米复合材料。赵紫 光以羟基功能化SiO,纳米粒子(SNP)为模板,聚合 物单体在其表面形成疏水聚合物层,然后对其端基 进行ATRP引发改性,形成第2层交联的聚合物层: 最后将SiO,模板刻蚀掉,即形成具有pH响应的聚合 物基Janus中空球^[46]。YIN等使用CaCO₃和微球作 为模板,先吸附硅烷偶联剂发生聚合,再二次接枝 聚合,同样制备出Janus两亲性纳米片,同时独创的 可循环使用的微球模板策略,大幅降低了纳米片的 制备成本[21,47]。但该方法依然属于基于核/壳结构 传统思路,在去除核模板过程中产生的渗透压力可 能导致壳层破裂或出现孔洞,破坏了壳层完整性, 进而导致后续得到的片状纳米材料存在一定的结 构缺陷,产品均一性难以保证。

3 Janus纳米材料驱油应用

3.1 Janus 片状纳米流体驱油机理

纳米流体在提高采收率领域具有巨大的潜力,

	Table2 Advantages and disadvantages of different	nt synthesis methods
合成方法	优点	缺点
表面改性法	直接、普适,可精确修饰表面结构	需已有纳米片,原料受限,产率较低
界面溶胶凝胶法	合成工艺简单,过程成熟	依赖烷氧化物的水解和缩合,多为无机基底
溶剂诱导自组装法	无需模板,自发进行,避免了除核过程	体系要求严苛,稀溶液,难以大规模制备
模板法	片厚度薄,尺寸可调,拓展了产物的组成	难以重复利用,后续除核不便,过程复杂

|--|

近年来石油行业相关的纳米流体的研究数量迅速 增长,纳米流体驱油技术有望提高油田生产效率, 为油田稳产增产带来创新型解决方案。作为新型 驱油技术Janus片状纳米流体具有独特的优势,其 驱油机理如图2所示^[12,21-24]。

分离压力 水中的纳米片在布朗运动和静电 力的共同作用下,在不连续流体的三相界面处自组 装形成楔形结构,即分子沉积膜,产生结构分压。 该楔形膜逐渐向前推进,从而产生将油膜或油滴剥 离岩石表面的分离压力。

封堵能力 在含水饱和度较高的细小孔隙中, 由于水与纳米片之间的密度差异,纳米片会在孔喉 处聚集,且纳米材料具有一定的结构强度,导致该 孔喉处的流动阻力变大,促使水流向相邻的孔隙并 驱替出孔隙中的原油。原油被驱替后流动阻力减 小、孔隙压力下降,纳米颗粒逐渐随水运移退出,孔 隙恢复流通。

改变润湿性 由于具有较大的比表面积和表 面能,纳米片易吸附于岩石表面,改变其润湿性使原 油从岩石表面脱落。同时,不同的纳米颗粒具有不 同的润湿性,如亲水型或两亲型纳米片可将油湿的 岩石改变为中性或水润湿,从而提高原油采收率。

降低界面张力 具有界面活性的 Janus 纳米片 注入储层后,纳米片自发聚集在界面表面,并形成 一种固体状的颗粒膜,即使受到一定扰动也能自我 恢复。同时两亲性质可降低油水界面张力,减少多 孔介质中的毛细管阻力,启动残余油以及吸附在岩 石壁面的油膜。

改善流度比 当Janus 纳米片进入原油内部

时,可降低重组分的絮凝作用,减缓沉降;同时能增加注入流体的黏度并降低原油黏度,改善流度比,进而达到提高采收率的效果^[13,25]。

3.2 纳米乳液驱油技术

纳米乳液驱油通常是将纳米材料直接分散在 水溶液中,或将纳米材料和表面活性剂、聚合物等 组成复配体系注入地层中,利用其两亲性及纳米效 应来获得Pickering乳液。表面活性剂的吸附和脱 附相对容易,而纳米微粒在界面吸附趋向强烈,在 实际情况下纳米颗粒的吸附一般是不可逆的。XUE 等基于离心实验,得出Janus纳米粒子在界面处的 解吸能是均质纳米粒子的3.2倍的结论,与理论计 算的3倍的结果一致^[48]。如存在于分散相和连续相 界面的纳米粒子能够形成刚性结构,这一结构能够 稳定由乳状液液滴之间相互靠近形成的薄膜,从而 获得能够抵抗苛刻环境条件的高稳定性乳液。纳 米颗粒乳状液稳定性的研究已有诸多报道^[17,20,22], 包括温度、矿化度、润湿性、颗粒浓度、外形尺寸、油 水性质和pH值等对油/水界面稳定性的影响。

此外,一些研究人员将表面活性剂与纳米片进行复配,使之产生协同效应^[49-50],这种方法既提高了 纳米颗粒的胶体分散稳定性,又增强了驱油体系的 界面性能,进而显著提高原油采收率。与传统表面 活性剂驱相比,其油水界面张力减少更多,表面活 性剂在岩石表面的吸附减少,可获得更大的波及体 积和洗油效率^[51-53]。近年来,十六烷基三甲基溴化 铵(CTAB)改性MoS₂已广泛应用,QU等用CTAB与 MoS₂纳米片进行协同复配,在超声处理8h后,表面 活性剂链与MoS₂纳米片之间发生结合,CTAB分子



Fig.2 Oil displacement mechanism by Janus nanosheet fluid

的存在产生了空间位阻效应,阻止纳米片的聚集堆叠,从而使得纳米流体具有更强的胶体稳定性和界面吸附性^[54]。

纳米颗粒同样可以提高聚合物的黏度,改善聚 合物驱的流动性能,减少聚合物在岩层上的吸附, 降低驱替液与被驱替液的流度比,从而扩大波及体 积。例如,DRUETTA发现当往疏水缔合型聚丙烯 酰胺(HAPAM)中引入纳米SiO₂时,可形成增强的三 维网络结构^[55]。这种结构的形成归因于聚合物骨 架中的羰基与纳米颗粒中的硅烷醇官能团之间的 化学键作用,因此纳米颗粒也被认为是一种大分子 之间特殊的化学交联剂。

纳米粒子稳定乳状液驱替作为一种新型EOR 技术,目前其在实际驱油应用未表现出令人满意的 效果,注入工艺不当甚至会使其提高采收率效果低 于常规水驱。由于纳米颗粒远大于小分子表面活 性剂,导致运移至界面张力的能力较弱,同时其表 面自由能大,聚集沉降明显,易造成储层孔隙堵塞, 伤害储层。此外,油田适应性也需要在多方面进行 更加详细的研究,如在不同条件下乳液稳定性和原 油采收率之间的关系,纳米粒子在多孔介质中的保 留量及其对纳米乳液注入能力的影响等。

3.3 纳米泡沫驱油技术

泡沫驱是一项重要的三次采油技术,油藏储层 中泡沫的稳定性是制约泡沫驱的瓶颈问题,新型稳 泡剂的研制显得极为重要。目前研究认为影响泡 沫稳定性的因素主要包括 Marangoni 效应、表面张 力、表面黏度、溶液黏度和液膜表面电荷等。将 Janus 纳米颗粒运用于泡沫驱油技术,可有效改善泡 沫界面性质,从而提升泡沫的各项性能。作为固体 乳化剂,Janus 纳米颗粒的耐温性能较好,能够适应 地层中高温高压的条件;纳米颗粒的尺度较小,与 地层中的孔隙和喉道的尺寸范围相比也较为适合, 能够在多孔介质中较好地运移等。由于 Janus 纳米 颗粒的各向异性,可以更好地吸附到水气界面上稳 定泡沫。有研究显示,纳米 SiO₂泡沫驱的采收率在 水驱基础上可以提高 37% 左右^[56]。

纳米颗粒稳定泡沫的机理可概括为^[57-59]:①改 善泡沫液膜的性质。固体颗粒通过吸附聚集在泡 沫界面,形成一种空间网络结构,可以有效增强液 膜的机械和热稳定性,从而增强泡沫的稳定性。② 减缓泡沫歧化速度。纳米颗粒通过聚集在泡沫的 气液界面上,减小泡沫之间的接触面积,堵塞水流 通道,提高界面上的相对黏度,形成颗粒膜来抑制 泡沫的聚并破裂和歧化速度。③形成致密结构。 纳米颗粒强烈吸附于泡沫的气/液界面上,在泡沫壁 上交错分布,形成致密的壳状结构,阻隔热量向泡 沫内部传递。同时纳米颗粒还可以存在于泡沫层 间和Plateau边界内,在连续相形成三维网络结构, 增加水分流动阻力,减缓泡沫液膜排液速度,大幅 提高泡沫的稳定性。④有研究结果表明,细小的纳 米颗粒能够吸附到表面活性剂胶束上,使得表面活 性剂分子能够均匀稳定地分散于界面上,不会随着 排液运动而运移,或形成局部表面活性剂浓度过低 而导致泡沫破裂^[60]。

纳米颗粒与表面活性剂分子能产生协同作用, 提高泡沫体系在驱油过程中的稳定性,纳米稳泡技 术在油田应用中也逐渐显露出更多优势。然而,过 量的纳米颗粒常会导致体系的表面张力增大,起泡 体积减小。此外泡沫在多孔介质中的流动机理尚 不明确,纳米颗粒与表面活性剂的协同关系以及与 地层孔隙的匹配关系同样值得进一步研究。

3.4 智能 Janus 纳米材料

通过设计并构建多功能复合结构,智能 Janus 纳米材料在各个领域都有广阔的应用前景,例如通 过磁性和荧光双功能实现显著的药物输送性 能^[61-62]、生物成像和探针性能^[63]以及定向运动性 能^[64-65]。此外,由具有表面等离子体共振或催化性 能的贵金属成分组成的 Janus 复合材料可以使材料 具有优越的光学和催化性能^[66-67]。事实上,纳米代 表的不仅是一种尺寸的改变,更重要的是纳米级材 料在性能上的质变,通过进行创新的分子设计与改 性研究,逐步赋予纳米材料特殊功能与智能特性。 目前驱油用响应类型 Janus 纳米材料主要分为 pH响 应型、磁响应型和温度响应型等。

3.4.1 pH响应型Janus纳米材料

目前 pH响应型 Janus 纳米片尚处于起步阶段, 大部分研究多针对表面修饰的 pH响应型聚合物链 段。KIM 等在 2010 年报告了一种两亲性氧化石墨 烯纳米片,其两亲性是由于边缘上的羧基和疏水性 基底表面产生的;通过改变 pH值,羧基的离解发生 变化,从而产生可调的两亲性^[68]。LUO 等同样对氧 化石墨烯的单面进行改性,室内研究表明可提高采 收率 15.2%^[69]。

3.4.2 磁响应型Janus纳米材料

磁响应型驱油用Janus纳米材料目前研究仅在 实验室阶段,实际矿场应用较少。研究人员将表面 活性剂与纳米颗粒复配成磁流体,提高了驱替液的 流动能力,通过磁场的加入,进一步控制智能纳米 流体的流动方向。YUE等采用Pickering乳液法成 功合成了一种具有优异乳化性、稳定性、抗盐性的 磁性Janus纳米粒子,将其用于驱油时不仅显示出 较强的EOR性能且易于回收^[70]。

3.4.3 温度响应型 Janus 纳米材料

与pH响应型类似,目前研究较多的主要为温 度响应型聚合物修饰的无机纳米复合材料。通过 在不同温度下聚合物链段的伸展情况,改变粒径大 小或改变纳米材料的亲水-亲油性。有研究者提 出,该类温度响应型Janus纳米材料在注入地层后, 由于高温的影响,聚合物链发生收缩,可增加驱替 液黏度^[71]。

4 存在的问题

目前中外开展了大量纳米技术基础与应用研究,驱油用Janus片状纳米材料更是处于飞速发展的起步阶段,但在矿场适用性上仍处于较低水平。现有纳米驱油技术主要是将纳米材料与表面活性剂复配或进行表面修饰,仍未脱离改变油、水界面性质的思维,没有实现油藏低渗透区域的有效开采,难以满足大幅提高采收率的实际要求。主要问题归纳为5个方面^[72-78]。

4.1 制备策略

与日益成熟的球形 Janus 颗粒的研究相比,二 维 Janus 纳米片的开发则相对滞后,面临着诸多难 题。如聚合的方向和程度难以控制,构象易出现扭 曲,倾向于获得块状材料,而非二维结构;常规的插 层法和剥离法多得到两面均一的纳米片,难以获得 Janus 两亲性,且结构稳定性较差;合成过程复杂,产 物分布不均,产率较低,后续分离困难,成本高昂, 不利于大规模生产。

4.2 性能效果

纳米流体的分散稳定性与界面吸附性难以同 时实现。在含盐地层水中的分散性是保证纳米流 体深入储层的前提条件,而界面性能,即纳米颗粒 运移至油水界面及岩石表面的能力,对微观驱油效 率有着显著的影响,同时其降低界面张力的能力亦 有助于进一步提高采收率。解决纳米颗粒的分散 稳定性与界面性能之间的矛盾,进而制备得到分散 性、耐盐性与界面性能俱佳的纳米流体将是纳米驱 进一步发展的关键。

4.3 经济成本

纳米驱油在提高采收率领域具有巨大的潜力, 但其极高的使用成本限制了纳米驱油技术在油田 现场的应用与推广,纳米材料合成方法受限,后续 接枝、改性、去除模板等过程既繁琐且复杂。因此, 降低纳米材料的生产成本,研发经济高效的纳米新 材料,具有极其重要的意义。

4.4 工业化生产

大规模生产具有结构形貌均一的Janus 纳米结构是最重大的挑战之一,也是Janus 纳米材料实际应用的必经途径。由于设备的限制,材料的尺寸常受到限制,常用的合成方法仅适用于实验室的小规模制备。由于大多数研究还停留在实验室阶段,纳米材料在规模化生产和应用过程中面临的一系列问题有待逐步解决。

4.5 安全环保

纳米技术发展迅速,但与纳米技术相关的健康 和安全性研究却远远落后,由于纳米颗粒的超小粒 径和独特性质,使得纳米材料的安全风险尚未得到 清楚的解释,如长时间暴露于纳米材料的环境中是 否会对人类的健康产生影响。实验过程中也可能 涉及多种有毒有害物质,如CaCO₃模板法后续需使 用盐酸,SiO₂模板法需使用氢氟酸,水热法会产生高 温蒸汽,对设备也提出了更高的要求。总之,一系 列安全生产问题和人体健康影响都有待于进一步 的研究和探索。

5 结束语

随着纳米科技的迅猛发展,片状纳米材料的多种应用也得到了开发。与常规驱油剂相比,Janus片状纳米材料具有特殊的界面特性,能改变岩石润湿性并降低油水界面张力,产生巨大的扩散驱动力从而提高采收率,且通过选择性改性或智能化可赋予 其更加丰富的性能。尽管Janus片状纳米材料已取 得了令人瞩目的快速进展,但在低成本、大规模、绿 色环保的可控制备方面仍然存在一定挑战,此外, 还需进一步提升纳米材料的耐温耐盐性能,揭示纳 米材料形貌结构与物理化学性质之间的关系。总 体而言,Janus片状纳米材料驱油技术具有十分广阔 的发展前景,在提高石油采收率方面具有巨大潜 力。

参考文献

[1] 钱兴坤,刘朝全,姜学峰,等.全球石油市场艰难平衡发展风险 加大-2019年国内外油气行业发展概述及2020年展望[J].国 际石油经济,2020,28(1):2-9.

QIAN Xingkun, LIU Chaoquan, JIANG Xuefeng, et al. Overview of the domestic and foreign oil and gas industry development in 2019 and outlook for 2020 [J]. International Petroleum Economics, 2020, 28(1): 2-9.

- [2] 徐祖新,姜文亚,刘海涛.常规与非常规油气关系研究现状与发展趋势[J].油气地质与采收率,2016,23(3):14-19.
 XU Zuxin, JIANG Wenya, LIU Haitao. Research status and development tendency of the relationship between conventional and unconventional oil and gas[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2016, 23(3):14-19.
- [3] 胡素云,李建忠,王铜山,等.中国石油油气资源潜力分析与勘 探选区思考[J].石油实验地质,2020,42(5):813-823.
 HU Suyun, LI Jianzhong, WANG Tongshan, et al. CNPC oil and gas resource potential and exploration target selection [J]. Petroleum Geology & Experiment,2020,42(5):813-823.
- [4] 刘丽,闵令元,孙志刚,等.济阳坳陷页岩油储层孔隙结构与渗流特征[J].油气地质与采收率,2021,28(1):106-114.
 LIU Li, MIN Lingyuan, SUN Zhigang, et al.Pore structure and percolation characteristics in shale oil reservoir of Jiyang Depression
 [J].Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2021, 28(1): 106-114.
- [5] HU Ruizhi, TANG Shanfa, MPELWA M, et al. A new low interfacial tension viscoelastic surfactant for EOR applications in low permeability reservoirs [J]. Journal of Applied Science and Engineering, 2020, 23(4):701-711.
- [6] KUMAR S, MANDAL A. A comprehensive review on chemically enhanced water alternating gas/CO₂ (CEWAG) injection for enhanced oil recovery [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2017, 157:696-715.
- [7] SHEN Hao, YANG Zihao, LI Xiaochen, et al. CO₂-responsive agent for restraining gas channeling during CO₂ flooding in low permeability reservoirs [J]. Fuel, 2021, 292 (1) : 120 306.1– 120 306.10.
- [8] MENG Fanle, LI Junjian, JIANG Hanqiao, et al.Study on characteristics of waterflooding in fractured reservoirs based on discrete fracture model[J].Arabian Journal of Geosciences, 2021, 14(9): 1-4.
- [9] MENG Xuangang, ZHANG Qiukai, DAI Xiaoxu, et al. Experimental and simulation investigations of cyclic water injection in lowpermeability reservoir [J]. Arabian Journal of Geosciences, 2021, 14(9):1-11.
- [10] CAMPBELL D A. Enhanced oil-recovery and its environmental and economic implications in the United States[J].Environmental Conservation, 1981,8(1):5–18.
- [11] WANG Zhihua, YU Tianyu, LIN Xinyu, et al. Chemicals loss and the effect on formation damage in reservoirs with ASP flooding enhanced oil recovery [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2016, 33:1 381-1 389.
- [12] 刘娅菲,杨静雯,姚婷玮,等.纳米聚合物微球对高渗透介质封 堵效果评价及作用机理[J].油气地质与采收率,2020,27(6): 130-135,142.

LIU Yafei, YANG Jingwen, YAO Tingwei, et al. Investigation and analysis on the plugging performance of nanoscale polymer microspheres on high-permeability porous media [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2020, 27(6):130-135, 142.

[13] 叶航,刘琦,彭勃,等.纳米颗粒抑制CO2驱过程中沥青质沉积

的研究进展[J].油气地质与采收率,2020,27(5):86-96. YE Hang, LIU Qi, PENG Bo, et al. Inhibition of nanoparticles on asphaltene deposition during CO₂ flooding: a review[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2020,27(5):86-96.

- [14] 魏兵,田庆涛,毛润雪,等.纳米纤维素材料在油气田开发中的应用与展望[J].油气地质与采收率,2020,27(2):98-104.
 WEI Bing, TIAN Qingtao, MAO Runxue, et al. Application and prospect of nano-cellulosic materials in the development of oil and gas field [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2020,27(2):98-104.
- [15] KMETZ A A, BECKER M D, LYON B A, et al. Improved mobility of magnetite nanoparticles at high salinity with polymers and surfactants[J].Energy & Fuels, 2016, 30(3):1915-1926.
- [16] ZARGARTALEBI M, KHARRAT R, BARATI N.Enhancement of surfactant flooding performance by the use of silica nanoparticles [J].Fuel, 2015, 143:21-27.
- [17] HENDRANINGRAT L, TORSAETER O. Metal oxide-based nanoparticles: revealing their potential to enhance oil recovery in different wettability systems [J]. Applied Nanoscience, 2015, 5 (2):181-199.
- [18] OGOLO N, OLAFUYI O, ONYEKONWU M. Enhanced oil recovery using nanoparticles [C]. Al-Khobar: SPE Saudi Arabia Section Technical Symposium and Exhibition, 2012.
- [19] EL-DIASTY A I, ALY A M. Understanding the mechanism of nanoparticles applications in enhanced oil recovery [C]. Cairo: SPE North Africa Technical Conference and Exhibition, 2015.
- [20] ZHOU Xinyu, HUANG Jia, HAN Lu, et al.Study of a high salt-resistant foam reinforced by sodium bentonite particles [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 649:129 460.
- [21] YIN Taiheng, YANG Zihao, DONG Zhaoxia, et al. Physicochemical properties and potential applications of silica-based amphiphilic Janus nanosheets for enhanced oil recovery [J]. Fuel, 2019, 237:344-351.
- [22] YU Fan, CHEN Yingying, LIANG Xingbo, et al.Dispersion stability of thermal nanofluids [J].Progress in Natural Science: Materials International, 2017, 27(5):531–542.
- [23] HU Zhongliang, AZMI S M, RAZA G, et al.Nanoparticle-assisted water-flooding in Berea sandstones [J]. Energy & Fuels, 2016, 30 (4):2791-2804.
- [24] 冯晓羽,侯吉瑞,程婷婷,等.油酸改性纳米TiO₂的制备及其驱油性能评价[J].油田化学,2019,36(2):280-285.
 FENG Xiaoyu, HOU Jirui, CHENG Tingting, et al. Preparation and oil displacement properties of oleic acid-modified nano-TiO₂
 [J].Oilfield Chemistry,2019,36(2):280-285.
- [25] ALOMAIR O A, MATAR K M, ALSAEED Y H.Nanofluids application for heavy oil recovery[C].Adelaide: SPE Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition, 2014.
- [26] SALEM RAGAB A M, HANNORA A E.A comparative investigation of nano particle effects for improved oil recovery-experimental work [C].Mishref: SPE Kuwait Oil and Gas Show and Conference, 2015.
- [27] TAREK M, EL-BANBI A H. Comprehensive investigation of ef-

fects of nano-fluid mixtures to enhance oil recovery [C]. Cairo: SPE North Africa Technical Conference and Exhibition, 2015.

- [28] HAROUN M R, ALHASSAN S, ANSARI A A, et al.Smart nano-EOR process for Abu Dhabi carbonate reservoirs [C].Abu Dhabi: Abu Dhabi International Petroleum Conference and Exhibition, 2012.
- [29] LI Shidong, HENDRANINGRAT L, TORSAETER O.Improved oil recovery by hydrophilic silica nanoparticles suspension: 2 phase flow experimental studies [C]. Beijing: International Petroleum Technology Conference, 2013.
- [30] HENDRANINGRAT L, LI Shidong, TORSAETER O.A coreflood investigation of nanofluid enhanced oil recovery [J].Journal of Petroleum Science and Engineering, 2013, 111:128–138.
- [31] ROUSTAEI A, BAGHERZADEH H.Experimental investigation of SiO₂ nanoparticles on enhanced oil recovery of carbonate reservoirs [J]. Journal of Petroleum Exploration and Production Technology, 2015, 5(1): 27–33.
- [32] NOVOSELOV K S, JIANG Da, SCHEDIN F, et al. Two-dimensional atomic crystals[J].Proceedings of the National Academy of Sciences, 2005, 102(30):10 451-10 453.
- [33] DE GENNES P G. Soft matter [J]. Reviews of Modern Physics, 1992,64(3):645.
- [34] DE LEON AI C, RODIER B J, LUO Qinmo, et al. Distinct chemical and physical properties of Janus nanosheets [J]. ACS Nano, 2017, 11(7): 7 485-7 493.
- [35] JI Xuyang, ZHANG Qian, LIANG Fuxin, et al. Ionic liquid functionalized Janus nanosheets [J]. Chemical Communications, 2014, 50(43):5 706-5 709.
- [36] KIRILLOVA A, STOYCHEV G, IONOV L, et al. Platelet Janus particles with hairy polymer shells for multifunctional materials [J].ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(15): 13 106– 13 114.
- [37] LIANG Fuxin, SHEN Ke, QU Xiaozhong, et al. Inorganic Janus nanosheets[J].Angewandte Chemie, 2011, 50(10): 2379-2382.
- [38] LIU Yijiang, LIANG Fuxin, WANG Qian, et al. Flexible responsive Janus nanosheets [J]. Chemical Communications, 2015, 51 (17):3 562-3 565.
- [39] SHEN Hao, YANG Zihao, XIONG Yilin, et al. An organic-based amphiphilic Janus polymer nanosheet: synthesis, properties, and microscopic dispersion interpretations [J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 363:119 822.
- [40] XUE Dan, SONG Ximing, LIANG Fuxin.Ultrathin Janus nanodiscs
 [J].RSC Advances, 2017, 7(41):25 450–25 454.
- [41] ZHANG Liming, YU Jingwen, YANG Mingmei, et al. Janus graphene from asymmetric two-dimensional chemistry [J]. Nature Communications, 2013, 4(1): 1–7.
- [42] 宋汝彤.Janus颗粒的合成及其流体性能研究[D].成都:西南石 油大学,2014.
 SONG Rutong. Synthesis and fluid properties of Janus particles

[D].Chengdu: Southwest Petroleum University, 2014.

[43] CAI Zhengyang, LIU Bilu, ZOU Xiaolong, et al. Chemical vapor deposition growth and applications of two-dimensional materials and their heterostructures [J]. Chemical Reviews, 2018, 118(13): 6 091-6 133.

10 290.

- [44] CHEN Ying, LIANG Fuxin, YANG Haili, et al. Janus nanosheets of polymer-inorganic layered composites [J]. Macromolecules, 2012,45(3):1460-1467.
- [45] 李娜,胡晓倩,白如科.自由基聚合制备聚合物纳米片层材料
 [J].中国科学技术大学学报,2018,48(3):191-198.
 LI Na, HU Xiaoqian, BAI Ruke.Preparation and characterization of polymer nanosheets by radical polymerization [J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2018, 48(3): 191-198.
- [46] 赵紫光.响应性Janus 材料的制备及其性能研究[D].沈阳:辽 宁大学,2015.
 ZHAO Ziguang.Synthesis and property research of responsive Ja-
- nus materials[D].Shenyang:Liaoning University, 2015.[47] YIN Taiheng, YANG Zihao, LIN Meiqin, et al.Preparation of Janus nanosheets via reusable cross-linked polymer microspheres
- template[J].Chemical Engineering Journal, 2019, 371:507-515.
 [48] XUE Wei, YANG Hengquan, DU Zhiping. Synthesis of pH-responsive inorganic Janus nanoparticles and experimental investigation of the stability of their Pickering emulsions [J].Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2017, 33(39): 10 283-
- [49] JIA Han, HUANG Pan, HAN Yugui, et al.Synergistic effects of Janus graphene oxide and surfactants on the heavy oil/water interfacial tension and their application to enhance heavy oil recovery [J].Journal of Molecular Liquids, 2020, 314: 113 791.
- [50] LI Kewen, WANG Dan, JIANG Shanshan. Review on enhanced oil recovery by nanofluids [J]. Oil & Gas Science and Technology, 2018, 73: 37.
- [51] 曹伟东.乳液表面活性剂驱数值模拟方法研究与应用[J].油气 地质与采收率,2017,24(2):58-62. CAO Weidong.Research and application of numerical simulation method for emulsion surfactant flooding [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency,2017,24(2):58-62.
- [52] 王业飞,仲东,徐睿,等.二元复合体系乳化性能及其对普通稠油的驱替效果[J].油气地质与采收率,2019,26(5):79-85.
 WANG Yefei,ZHONG Dong,XU Rui, et al.Emulsification properties of binary composite system and their effect on displacement of conventional heavy oil[J].Petroleum Geology and Recovery Efficiency,2019,26(5):79-85.
- [53] 郭亚兵,岳湘安,闫荣杰,等.油水乳化能力对油膜驱替的影响
 [J].油气地质与采收率,2020,27(2):105-111.
 GUO Yabing, YUE Xiang'an, YAN Rongjie, et al. Effect of oilwater emulsification capability on oil film displacement[J].Petroleum Geology and Recovery Efficiency,2020,27(2):105-111.
- [54] QU Ming, HOU Jirui, LIANG Tuo, et al. Preparation and interfacial properties of ultralow concentrations of amphiphilic molybdenum disulfide nanosheets [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(19): 9 066–9 075.
- [55] DRUETTA P, RAFFA P, PICCHIONI F.Plenty of room at the bottom:nanotechnology as solution to an old issue in enhanced oil recovery[J].Applied Sciences, 2018, 8(12):2 596.
- [56] ZHOU Wei, XIN Cuiping, CHEN Shengnan, et al. Polymer-en-

hanced foam flooding for improving heavy oil recovery in thin reservoirs[J].Energy & Fuels,2020,34(4):4 116-4 128.

[57] 邢晓璇.泡沫驱微观驱油机理及驱油效果[J].油气地质与采收率,2020,27(3):106-112. XING Xiaoxuan.Microscopic displacement mechanism and oil dis-

placement effect of foam flooding[J].Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2020, 27(3):106–112.

- [58] 胡渤.不同渗透率和孔喉条件下泡沫流体的特性及调驱机理
 [J].油气地质与采收率,2016,23(4):70-75.
 HU Bo.Property of foam fluid and its mechanism of profile control and displacement in the reservoirs with different permeabilities and pore-throats[J].Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2016,23(4):70-75.
- [59] 吕春阳,赵凤兰,侯吉瑞,等.泡沫驱前调剖提高采收率室内实验[J].油气地质与采收率,2015,22(5):69-73,78.
 LÜ Chunyang,ZHAO Fenglan,HOU Jirui, et al.Laboratory experiment of EOR through profile control before foam flooding[J].Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2015, 22(5):69-73, 78.
- [60] BILA A, STENSEN JÅ, TORSAETER O. Experimental investigation of polymer-coated silica nanoparticles for enhanced oil recovery[J].Nanomaterials, 2019,9(6):822.
- [61] SU Haiyang, PRICE C-A H, JING Lingyan, et al.Janus particles: design, preparation, and biomedical applications [J].Materials Today Bio, 2019, 4:100 033.
- [62] SHAO Dan, ZHANG Xin, LIU Wenliang, et al. Janus silver-mesoporous silica nanocarriers for SERS traceable and pH-sensitive drug delivery in cancer therapy [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(7):4 303-4 308.
- [63] 耿玉婷.Janus 纳米纤维的制备及其功能设计[D].北京:北京化 工大学,2017.
 GENG Yuting.Preparation and functionalization of Janus nanofibers [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017.
- [64] WANG Qiutong, GENG Yuting, LI Jianhao, et al.Novel magneticfluorescent bifunctional Janus nanofiber membrane [J].Nanotechnology, 2018, 29(13): 135 702.
- [65] WU Ziyang, LI Li, LIAO Ting, et al.Janus nanoarchitectures: from structural design to catalytic applications [J]. Nano Today, 2018, 22:62-82.
- [66] 闫帅.Janus介孔氧化硅纳米片的设计制备及其催化性能研究
 [D].太原:山西大学,2019.
 YAN Shuai.Design, preparation and catalysis performance of Janus mesoporous silica nanosheet[D].Taiyuan:Shanxi University, 2019.
- [67] SHAVIV E, SCHUBERT O, ALVES-SANTOS M, et al. Absorption properties of metal-semiconductor hybrid nanoparticles [J]. ACS Nano, 2011, 5(6):4 712–4 719.
- [68] KIM J, COTE L J, KIM F, et al.Graphene oxide sheets at interfaces
 [J].Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(23);
 8 180–8 186.
- [69] LUO Dan, WANG Feng, ZHU Jingyi, et al. Nanofluid of graphenebased amphiphilic Janus nanosheets for tertiary or enhanced oil

recovery: high performance at low concentration [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2016, 113(28):7711-7716.

- [70] YUE Lei, PU Wanfen, ZHAO Tianhong, et al. A high performance magnetically responsive Janus nano-emulsifier: preparation, emulsification characteristics, interfacial rheology, and application in emulsion flooding[J].Journal of Petroleum Science and Engineering, 2022, 208PB: 109 478, 2-11.
- [71] YANG Haili, LIANG Fuxin, WANG Xing, et al.Responsive Janus composite nanosheets [J]. Macromolecules, 2013, 46(7): 2754– 2759.
- [72] 曲海莹,刘琦,彭勃,等.纳米颗粒对CO₂泡沫体系稳定性的影响[J].油气地质与采收率,2019,26(5):120-126.
 QU Haiying,LIU Qi,PENG Bo, et al.Effect of nanoparticle on stability of CO₂ foam flooding system[J].Petroleum Geology and Recovery Efficiency,2019,26(5):120-126.
- [73] 赵文景,赵鹏云,杨海恩,等.基于毛细管模型的纳米聚合物微 球深部调驱机理[J].断块油气田,2020,27(3):355-359.
 ZHAO Wenjing, ZHAO Pengyun, YANG Haien, et al. Deep profile control and flooding mechanism of nano-scale polymer microspheres based on capillary model [J]. Fault-Block Oil and Gas Field,2020,27(3):355-359.
- [74] 李国欣,朱如凯.中国石油非常规油气发展现状、挑战与关注问题[J].中国石油勘探,2020,25(2):1-13.
 LI Guoxin, ZHU Rukai.Progress, challenges and key issues of unconventional oil and gas development of CNPC[J]. China Petroleum Exploration,2020,25(2):1-13.
- [75] 夏惠芬,王立辉,韩培慧,等.薄膜状剩余油动用条件研究[J]. 特种油气藏,2021,28(3):106-111.
 XIA Huifen, WANG Lihui, HAN Peihui, et al. Research on production conditions of film remaining oil [J]. Special Oil & Gas Reservoirs,2021,28(3):106-111.
- [76] 王锐,伦增珉,吕成远,等.中外提高采收率新技术研究现状及 发展趋势[J].油气地质与采收率,2021,28(5):81-86.
 WANG Rui,LUN Zengmin,LÜ Chengyuan, et al.Research status and development trends of worldwide new technologies for enhanced oil recovery[J].Petroleum Geology and Recovery Efficiency,2021,28(5):81-86.
- [77] 周彦霞,蒲辉,钟殉,等.Hele-Shaw模型中纳米颗粒渗吸采油 可视化实验[J].大庆石油地质与开发,2019,38(6):46-51. ZHOU Yanxia, PU Hui, ZHONG Xun, et al. Visualized experiment of the imbibition oil recovery for the nano-particles in Hele-Shaw model [J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing,2019,38(6):46-51.
- [78] 赖南君,郝丹,朱元强,等.低渗透油藏CO₂驱封窜用CO₂/N₂响 应性纳米分散体系的研制[J].油气地质与采收率,2022,29 (2):77-84.

LAI Nanjun, HAO Dan, ZHU Yuanqiang, et al. Development of CO_2/N_2 responsive nano-dispersion system for channeling blocking during CO_2 flooding in low-permeability reservoirs [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2022, 29(2):77-84.