

综论

# 纳米材料在提高石油采收率中的研究进展

陈密发<sup>1,2</sup>, 王业飞<sup>1,2\*</sup>, 陈五花<sup>1,2</sup>, 张真瑜<sup>1,2</sup>, 丁名臣<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, 山东省油田化学重点实验室, 山东 青岛 266580]

**摘要:** 随着石油资源需求的不断增加和开采难度提高, 提高石油采收率的技术需要不断创新, 以满足未来对碳氢燃料的需求。将功能化的纳米材料与提高采收率技术相结合, 被证实可以进一步提高石油采收率, 可为油田的有效、可持续开发提供新的技术手段。该文综述了当前在提高石油采收率领域中应用较多的几类纳米材料, 包括绿色可降解的纳米纤维素及具有双重性质的 Janus 纳米材料等; 对纳米材料在提高石油采收率中改善驱替剂的流变性能, 改变储层岩石润湿性、降低油水界面张力等作用机理做了详细总结; 讨论了纳米材料在提高石油采收率技术中存在的问题, 并对其发展趋势进行了展望。

**关键词:** 纳米材料; 石油采收率; 驱油机理; 纳米流体; 油田开发

中图分类号: TE357

文献标识码: A

文章编号: 1003-5214 (2022) 08-1566-09

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



## Research progress of nanomaterials in oil recovery enhancement

CHEN Mifa<sup>1,2</sup>, WANG Yefei<sup>1,2\*</sup>, CHEN Wuhua<sup>1,2</sup>, ZHANG Zhenyu<sup>1,2</sup>, DING Mingchen<sup>1,2</sup>

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

**Abstract:** With increasing demand for oil resources and technical difficulties of oil extraction, oil recovery enhancement technology needs to be continuously innovated in order to meet the future demand for hydrocarbon fuels. Functionalized nanomaterials in combination with oil recovery enhancement technology has been proven effective in oil recovery improvement and provides new technical means for sustainable oil exploitation. Herein, several types of nanomaterials that are currently used in oil recovery enhancement, including green and degradable nanocellulose and Janus nanomaterials with dual properties, are reviewed. The performance of these nanomaterials in improvement on rheological properties of the oil displacement agents, wettability alteration of reservoir rocks, and oil-water interfacial tension reduction was summarized in detail. Finally, the existing challenges and future development of nanomaterials in oil recovery enhancement technology were discussed.

**Key words:** nanomaterials; oil recovery; oil displacement mechanism; nanofluids; oilfield development

随着石油资源需求的急剧增加和采收率的不断下降, 石油供应短缺的趋势愈发明显, 亟需研究人员开发新的提高石油采收率技术或新型材料来增加石油产量<sup>[1-2]</sup>。在现有开发技术水平上, 石油平均采收率在 30%~60%之间。通常, 注水开发采收率仅为

30%~40%, 只能开采小部分地质储量石油, 而大多数石油仍保留在原始油藏中。注入化学试剂, 包括聚合物、碱和表面活性剂等主要是通过改善水流速度比、改变润湿性或降低油水界面张力来提高采收率。在过去的几十年中, 聚合物和表面活性剂已经

收稿日期: 2021-12-19; 定用日期: 2022-05-05; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211298

基金项目: 国家重点研发计划政府间国际科技创新合作重点专项(2021YFE0107000); 国家自然科学基金(52074339); 山东省自然科学基金(ZR201911080151)

作者简介: 陈密发(1992—), 男, 博士生, E-mail: b19020040@s.upc.edu.cn。联系人: 王业飞(1968—), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: wangyf@upc.edu.cn。

在矿场应用并取得良好的开发效果<sup>[3]</sup>。但由于油藏地质条件、技术水平和开采成本等因素影响, 仍有许多剩余油饱和度较高的油田, 需通过新的技术继续开发。近年来, 纳米材料因其独特的物化性质引起了人们的关注, 许多科研人员已研究了纳米材料单独或与表面活性剂、聚合物组合用于提高石油采收率的应用, 以延缓老油田的废弃。

纳米材料是指至少在一个维度上尺寸为 1~100 nm 的天然或合成材料<sup>[4]</sup>。近年来, 由于纳米材料具有尺寸小、比表面积大、迁移能力强、界面可组装性等诸多优异性能, 已成功应用到生物医药、电子储能以及能源化工等领域, 并逐步实现由实验研究阶段向工业化方向发展。

考虑到纳米技术特别是纳米材料的广泛适用性, 将其引入提高采收率技术中成为石油开发领域的热门研究课题之一<sup>[5]</sup>。纳米材料易穿过岩石孔隙, 且可以通过表面化学改性方法设计具有明确结构和所需特性的功能材料进而提高注入效果。功能化的纳米材料可以改善注入流体的特性以及注入流体与岩石的相互作用, 大幅度提高石油采收率。另外, 纳米材料用于提高采收率中另一优势是在苛刻油藏条件(高温、高压及高矿化度等)下的可持续性, 而传统的表面活性剂或聚合物在这些条件下易发生降解、分离等现象导致药剂失效<sup>[6]</sup>。因此, 利用纳米材料或技术从劣质储层中增加采油量可为传统的提高采收率技术提供新的思路。

现阶段, 纳米材料已在提高石油采收率领域有突破性进展, 虽然被研究的纳米材料类型逐渐增多, 但大范围应用到矿场增产的还较少, 大多处于室内模拟实验评价阶段。原因主要是一些纳米材料存在合成成本偏高, 合成步骤繁琐, 储层岩石中易沉积等问题, 因而还并不适用于提高采收率领域。本文

主要对在提高采收率领域研究较多的纳米材料进行了综述, 其中包括发展潜力巨大的纳米纤维素及两性 Janus 纳米材料等, 并对其在提高采收率领域的作用机理进行了详细总结, 以期为用于提高石油采收率领域的新型纳米材料设计开发和推广应用提供参考。

## 1 纳米材料在提高采收率中的应用

纳米材料得益于尺寸小、表界面活性高、易化学改性等优势在降低剩余油饱和度, 提高石油采收率领域中逐渐发挥作用。另外, 由于常规油气资源需求量大, 能源紧缺矛盾日益加剧, 纳米材料在提高稠油油藏、低渗致密油藏等非常规资源采收率中的应用也被研究。其中, 研究较为广泛的纳米材料主要包括纳米二氧化硅(SiO<sub>2</sub> NPs)、氧化石墨烯(GO)、纳米纤维素(NCs)和 Janus 纳米材料等。这些材料通过室内实验证明在提高采收率方面具有较高的应用潜力, 表 1 总结了这几种纳米材料在提高采收率技术中应用的优缺点。另外, 根据文献报道及总结, 纳米材料对采油的油品选择性也存在区别。如 NCs 因为其高长径比会堵塞地层孔隙一般不适合应用在低渗透油田, 主要应用在高温高盐油藏及碳酸盐油藏等<sup>[7]</sup>; Janus 纳米材料具有类表面活性剂的两亲性能及纳米颗粒的尺寸形貌, 可应用到低渗透油藏中<sup>[8]</sup>; SiO<sub>2</sub> NPs 因合成成本低、粒径小及毒性低等特性应用于油藏相对较多<sup>[9]</sup>, GO 因具有改变岩石表面润湿性及乳化石油等特性, 可应用到碳酸盐油藏及稠油降黏等方面<sup>[10]</sup>。由于纳米材料应用于油田现场增产的案例还并不多。纳米材料应用于提高采收率时对石油的油品选择性今后需进一步深入研究。

表 1 不同纳米材料应用于提高采收率技术的优缺点

Table 1 Advantages and disadvantages of different nanomaterials used in enhanced oil recovery technology

纳米材料类型	形貌	使用优势	使用缺点
SiO <sub>2</sub> NPs	球状	合成简单、成本低、无毒及高亲水性等	粒径小, 易团聚, 改性方法相对复杂
GO	片状	化学稳定性优异, 比表面积大, 油水接触面积较高	合成繁琐, 尺寸及厚度难控制, 成本较高
NCs	棒状、纤维状	绿色易降解、来源丰富、抗剪切性能优异等	高长径比, 注入困难, 易堵塞地层孔隙
Janus 纳米材料	球状、棒状、片状等	优异的界面活性及两亲性, 结构或性能的不对称性	合成相对较复杂, 两面改性成本较高

### 1.1 SiO<sub>2</sub> NPs 在提高采收率中的应用

二氧化硅纳米颗粒(SiO<sub>2</sub> NPs)具有合成简单、成本低、无毒及高亲水性等性能, 已在较多领域得到研究<sup>[11]</sup>。SiO<sub>2</sub> NPs 表面具有丰富的羟基官能团, 从而易于进行二次改性或化学修饰, 其在石油工程特别是提高石油采收率领域引起了较高的研究热度<sup>[12]</sup>。

由于表面基团相互作用以及尺寸效应, 单纯 SiO<sub>2</sub> NPs 在使用过程中极易团聚, 因此研究人员通过不同的方法及改性剂对 SiO<sub>2</sub> NPs 进行表面改性或与聚合物复配使用<sup>[13]</sup>。CORREDOR 等<sup>[14]</sup>认为分散纳米颗粒的存在可以提高聚合物驱油效率, 利用化学接枝法用正辛基三乙氧基硅烷(OTES)、油酸和

硬脂酸对 SiO<sub>2</sub> NPs 进行表面改性制得 SiO<sub>2</sub>-OTES 纳米颗粒,以提高 SiO<sub>2</sub> NPs 分散性及与部分水解聚丙烯酰胺 (HPAM) 的相互作用程度。驱油实验结果表明,HPAM 溶液中加入质量分数为 0.2% 的 SiO<sub>2</sub>-OTES 纳米颗粒可使采收率提高到原始石油地质储量的 75.7%。

CAO 等<sup>[15]</sup>对 SiO<sub>2</sub> NPs 进行两亲性改性并与 HPAM 复合,制备了一种含有纳米颗粒的复合驱油

剂 SiO<sub>2</sub> NPs/HPAM, SiO<sub>2</sub> NPs/HPAM 复合物制备及驱油过程如图 1 所示 (OAS 为两亲性纳米二氧化硅)。其中,胺基功能化的 SiO<sub>2</sub> NPs 对 HPAM 的耐温和耐盐性有明显提高。与非颗粒溶液相比,该复合驱油体系可使采收率提高 12.3%,表明两亲性 SiO<sub>2</sub> NPs 的加入可以很好地解决聚丙烯酰胺类聚合物的增黏性和注入性之间的矛盾。

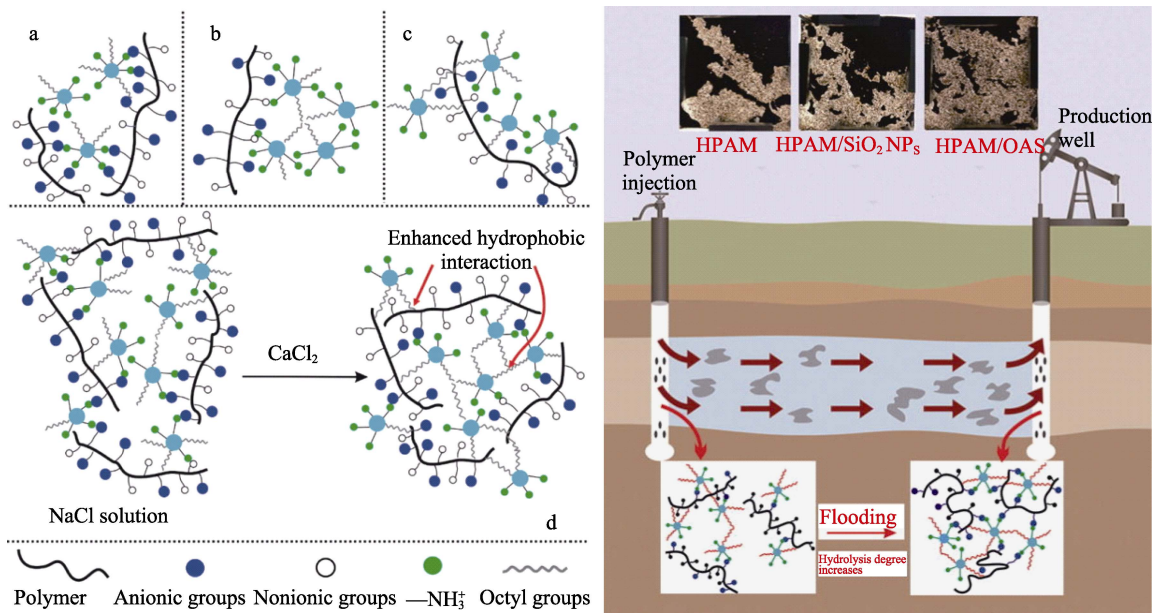


图 1 两亲性 SiO<sub>2</sub> NPs/HPAM 复合物制备及驱油过程示意图<sup>[15]</sup>

Fig. 1 Schematic diagram of preparation process and oil displacement process of amphiphilic SiO<sub>2</sub> NPs/HPAM composite<sup>[15]</sup>

MAURYA 等<sup>[16]</sup>研究了 SiO<sub>2</sub>/HPAM 体系的流变行为及其提高石油采收率的能力。实验结果表明, SiO<sub>2</sub> NPs 充当了 HPAM 分子链之间的物理交联剂,改善了聚合物溶液的黏度,并且 SiO<sub>2</sub>/HPAM 悬浮液在高温、高盐条件下具有良好的稳定性,能够有效提升波及效率,进而提高采收率。总的来说, SiO<sub>2</sub> NPs 是在提高采收率领域研究较早也较为广泛的纳米材料。但其分散性、改性剂的选择及改性方法在未来工作中应更进一步创新,以期广泛地应用于石油增产工业化中。

## 1.2 GO 在提高采收率中的应用

GO 是石墨烯的氧化物,具有突出的机械性能、化学稳定性及导热性能等<sup>[17]</sup>。GO 表面存在羟基、环氧基和羧基等含氧官能团<sup>[18]</sup>,这为表面化学修饰提供了足够的反应位点,在电池、水凝胶等材料中得到了广泛研究<sup>[19]</sup>。GO 及其衍生物在提高采收率领域的应用在近几年也引起了较高的研究热度<sup>[20]</sup>。研究发现,经改性后的 GO 具有类似表面活性剂的性质,如改变润湿性、乳化性和降低界面张力等,同时其又可用作纳米交联剂改善驱替剂的流变行为,在提高采

收率技术中具有较高的应用潜力<sup>[21]</sup>。

ALIABADIAN 等<sup>[22]</sup>合成了在底面和侧面两种不同位置羟基官能化 (S-GO 和 E-GO) 的 GO 纳米复合物,以改善 HPAM 溶液的流变性和用于提高稠油采收率。岩心驱油实验表明,与单纯 HPAM 溶液相比,HPAM 溶液中掺入质量分数为 0.2% 的 S-GO 可使采收率提高 7.8%。NGUYEN 等<sup>[23]</sup>使用 GO 纳米片用于提高丙烯酸胺基聚合物溶液的耐温和耐盐性能。在 GO (300 mg/L) 存在条件下,丙烯酸胺基聚合物 (1700 mg/L) 在海水溶液中的黏度稳定性从 92 °C 增加到 135 °C,表明 GO 可在恶劣储层条件下作为聚合物溶液热稳定性添加剂,从而提高采收率。KHORAMIAN 等<sup>[17]</sup>从 GO 纳米片对水相黏度和乳化性能的影响方面研究了其提高采收率能力。结果表明,GO 可以增加水相黏度,降低油水界面张力且将油湿碳酸盐岩转变为水湿。通过控制盐和 GO 浓度使总采收率提高了 28%。因此,GO 具有应用于化学强化采油的潜力。

通过特定的改性剂对 GO 材料进行改性修饰有助于改善其表面性质,特别是在交联、润湿性改变

或分散性等方面。更重要的是, 改性后的二维片层 GO 纳米材料在油水界面上增大了油水接触面积, 能更有效地降低油水界面张力, 提高洗油能力, 从而提高采收率。

### 1.3 NCs 在提高采收率中的应用

纤维素是自然界中最丰富的可再生天然生物高分子, 当受到机械剪切或酸解时会产生细长的纤维或棒状晶体颗粒, 有一个维度在纳米范围内, 即 NCs<sup>[24-25]</sup>。NCs 主要分为三类: 纤维素纳米晶 (CNC)、纤维素纳米纤维 (CNF) 以及细菌纳米纤维素 (BNC)。NCs 表面存在大量的羟基基团, 可通过物理或化学改性修饰。由于 NCs 完全无毒, 可生物降解且具有优良的耐温、耐盐及抗剪切等特性, 研究人员尝试将 NCs 作为一类生物基驱油材料应用到提高采收率领域中。

WEI 等<sup>[26-27]</sup>利用电荷密度不同的纳米纤维素 (NC) 制备了一种具有表面活性的绿色驱油剂, 对

纳米流体的分散性、界面相行为及驱油机理等进行了研究。通过驱油实验等结果提出, NC 纳米流体驱油机理主要为增大波及体积和乳化夹带。WANI 等<sup>[7]</sup>研究了 CNC 在流体分流中的应用。岩心驱替实验证明, 当注入 3000 mg/L 的 CNC 分散液时, 碳酸盐岩岩心的渗透率从 2.8  $\mu\text{m}^2$  降低到 0.1  $\mu\text{m}^2$ 。这是由于 CNC 颗粒的聚集导致裂缝高渗透区阻塞使流体转向, 提高了波及效率 (图 2 为 CNC 纳米分散液封堵裂缝分流示意图)。这项工作证明 CNC 可作为流体导流剂在高温、高矿化度的碳酸盐岩储层中提高采收率。KUSANAGI 等<sup>[28]</sup>评估了 CNF 作为一种可持续纳米材料在提高采收率过程中的适用性, 他们首先研究了 CNF 悬浮液在本体状态和多孔介质中的黏性特征, 并进行了聚合物驱油和 Berea 岩心调剖两种驱油实验。结果表明, CNF 悬浮液能够提高采收率, 但考虑到 CNF 的高长径比, 其注入性相对困难, 可在调剖中发挥作用。

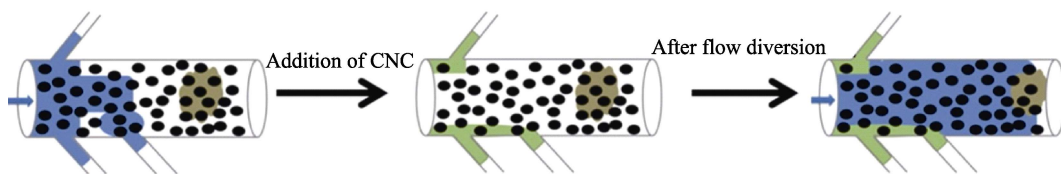


图 2 CNC 分散液封堵裂缝分流示意图<sup>[7]</sup>

Fig. 2 Schematic diagram of CNC dispersion plugging cracks and shunting<sup>[7]</sup>

### 1.4 Janus 纳米材料在提高采收率中的应用

Janus 纳米材料是以罗马双面神命名的一类独特材料, 一般指材料两侧或两个表面具有不同结构、化学性质或极性<sup>[29-30]</sup>, 如图 3 所示 (a 为球状; b、c 为圆柱状; d、e 为圆盘状; f~j 为哑铃状或雪人状)。由于这种结构的不对称性, Janus 通常表现出多功能性, 在界面化学、纳米催化、化工制药等领域具有应用潜力而得到广泛研究<sup>[31]</sup>。鉴于 Janus 表现出的与表面活性剂的两亲性类似的两面性特殊优势, 研究人员不断尝试将 Janus 纳米颗粒作为一类新型纳米材料引入提高采收率领域, 进一步探索其作为特殊的表面活性剂用于提高石油采收率的能力。

ZHANG 等<sup>[32]</sup>基于天然埃洛石制备了一种 Janus 纳米片用于 Pickering 乳液的形成及提高采收率。改

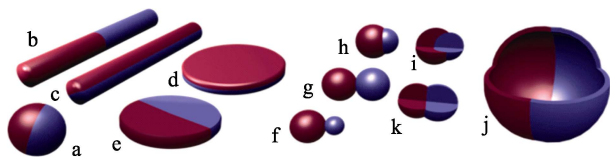


图 3 不同形状的 Janus 纳米颗粒示意图<sup>[29]</sup>

Fig. 3 Schematic diagram of Janus nanoparticles with different shapes<sup>[29]</sup>

性后的 Janus 纳米片表现出两亲性, 利用微流控驱替实验验证其驱油性能。结果表明, 由于 Janus 纳米片的乳化和润湿性改变作用, 使采收率提高约 21%。JIA 等<sup>[33]</sup>通过 Pickering 乳液法成功合成两亲性纳米粒子 Janus-C12, 通过改变化学改性剂 (十二烷基三氯硅烷, DTS) 的用量, 精确调控亲水亲油平衡, 可以控制 Janus-C12 稳定的乳液类型从 O/W 向 O/W/O 及 W/O 转化, 并系统研究了多重 O/W/O 乳液在苛刻油藏条件下的稳定性及其影响因素。岩心驱油实验证明, Janus-C12 稳定的多重 O/W/O 乳液使采收率提高了 27.2%。LUO 等<sup>[34]</sup>制备了一种两亲性 Janus 纳米片用于提高采收率, 其在低浓度下表现出良好驱油性能。在盐水环境中, 纳米片自发地接近油-水界面, 降低界面张力, 并且油水界面会出现攀爬膜, 将油相包裹向前推动。此外, 他们还发现, 在 Janus 纳米流体和油相之间的固体薄膜能迅速分离油水, 实现段塞式驱油 (图 4 为 Janus 纳米流体驱油机理示意图,  $t=t_0$  和  $t=t_0+\Delta t$  代表不同驱油时间)。当 Janus 两亲纳米片使用的质量浓度为 100 mg/L 时, 该 Janus 纳米流体使采收率提高约 15.2%。

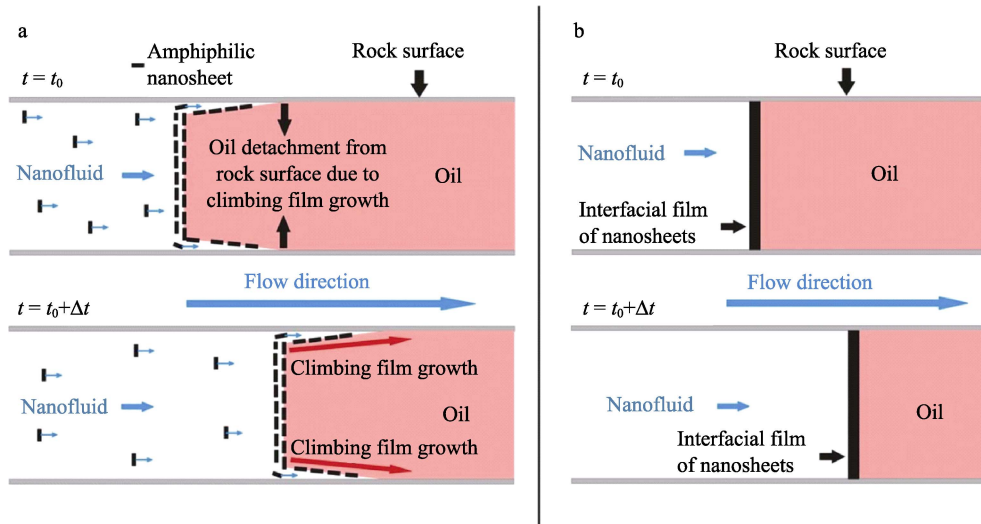


图 4 Janus 纳米流体驱油机理示意图：水湿界面攀爬膜包裹机理 (a)；段塞式驱油机理 (b)<sup>[34]</sup>

Fig. 4 Schematic diagram of Janus nanofluid flooding mechanism: Mechanism of climbing film wrap at water-wet interface (a); Mechanism of slug displacement (b)<sup>[34]</sup>

### 1.5 其他类型纳米材料

随着纳米材料及纳米技术的快速发展，其他有机、无机及金属纳米材料，如碳量子点、纳米氧化铝、二氧化钛、氧化铁等，在提高采收率或稳定 Pickering 乳状液中也有报道，但由于存在技术操作、成本等问题，还并未对开展大规模研究。PEREIRA 等<sup>[35]</sup>合成了一种含有纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的纳米流体，该纳米流体能够携带表面活性剂（十六烷基三甲基溴化铵，CTAB），有效改善了岩石润湿性，驱油实验中发现，纳米流体可使采收率达到 60%。GBADAMOSI 等<sup>[36]</sup>研究了纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒与 HPAM 协同效应对采收率的影响，实验结果表明，加入纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 后改善了 HPAM 的流变性能，同时抑制 HPAM 分子链降解，添加了纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 HPAM 比未添加时采收率提高 11.3%。值得注意的是，金属类纳米材料一般密度较大，其在分散液体中易聚沉、难运移，所以鲜有在现场应用的报道。总的来说，纳米材料的类型众多，其物化性质、作用机理也存在区别，而是否适宜应用在提高采收率领域需进一步探索。

## 2 纳米材料提高采收率机理

纳米材料应用在提高采收率中的作用机理与其物化特性是相互关联的。研究认为，纳米材料提高采收率机理归因于其特殊的物化性质，如小尺寸、大比表面积和良好的表面和界面性质等。当纳米材料被用在驱替剂中时，其提高采收率的机理主要有降低油水界面张力、产生分离压力、改变油藏岩石润湿性及降低流度等几方面，有助于在多孔介质中进行驱油<sup>[37]</sup>。图 5 为纳米材料在储层多孔介质中的驱油机理示意图。值得注意的是，这些作用机理并

不是单独起作用，而是几种机理协同作用最终实现采收率提高的效果<sup>[38]</sup>。

### 2.1 降低油水界面张力

石油和水作为不相溶的两相流体在油藏中共存时会产生界面张力。作为石油开发过程中的主要参数之一，界面张力的大小可用来评价多孔介质中流体的毛管数和渗流状态。因此，石油-注入流体之间的低界面张力对于提高石油采收率是至关重要的。为了降低残余油饱和度，增加毛管数和降低油/水界面张力是关键因素<sup>[39]</sup>，而降低界面张力是纳米材料用于提高采收率的主要机理之一<sup>[40]</sup>。纳米颗粒尺寸小、比表面积大，具有一定的界面活性，可在油水界面上吸附，从而降低油/水界面张力及使多孔介质中的毛管力降低，从而更有效地启动残余油和吸附

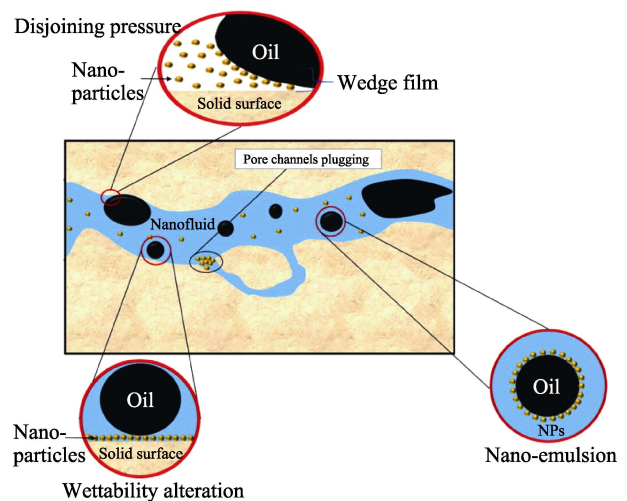


图 5 纳米材料在多孔介质中的驱油机理<sup>[38]</sup>

Fig. 5 Oil displacement mechanism of nanomaterials in porous media<sup>[38]</sup>

在岩石表面的油膜。当然,使用时需优化纳米材料的浓度、注入量等因素以达到最优效果<sup>[41]</sup>。

ROUSTAEI 等<sup>[42]</sup>研究了不同的多晶硅纳米颗粒,包括疏水亲油性多晶硅(HLP)和中性润湿多晶硅(NWP)对降低界面张力和提高采收率的影响,他们指出,应用HLP和NWP纳米流体使石油采收率分别提高了32.2%和28.6%。但从实验结果可以看出,HLP纳米流体对降低界面张力的影响较大,而NWP纳米流体对润湿性改变的影响更大。JOONAKI 等<sup>[43]</sup>利用氧化铁( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )和经过硅烷处理的二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )3种纳米流体进行了岩心驱替实验,并测试了不同浓度的纳米流体与石油之间的界面张力和接触角。实验结果表明,纳米流体可以有效降低油/水界面张力,并使固体表面变得更加中性湿润,从而提高采收率。ZHOU 等<sup>[44]</sup>通过静电力将带正电荷的氨基封端二氧化硅纳米粒子( $\text{SiNP-NH}_2$  NPs)与带负电荷的阴离子表面活性剂(Soloterra 964)结合,制备了一种新型纳米流体。通过界面张力、岩心驱油实验等结果证明,质量浓度为500 mg/L的 $\text{SiNP-NH}_2$  NPs纳米流体与石油的界面张力从13.78 mN/m降低至0.02 mN/m,改性纳

米材料的加入能够有效提高采收率。

## 2.2 产生分离压力

提高采收率研究的目的之一是寻找降低油相在岩石表面吸附力的方法,以增加油相的流动性,分离压力的产生是纳米材料驱油过程中的另一机理。WASAN 等<sup>[45-46]</sup>最早提出了纳米流体驱油产生分离压力的模型。他们认为,水性分散体中的纳米颗粒在受到静电排斥作用及布朗运动的作用下,在不连续流体的三相界面处易形成楔形膜结构,当楔形膜结构沿流体方向向前推进时产生分离压力。这种分离压力使得石油和岩石表面的吸附力减弱,石油更易从岩石表面脱落。图6为纳米流体驱替过程中楔形膜及分离压力产生示意图<sup>[47]</sup>。

吴伟鹏等<sup>[48]</sup>制备了一种片状纳米材料——2D智能纳米黑卡,通过微观模型驱油实验等研究纳米黑卡对采收率的影响。在驱替实验过程中发现,由于纳米片和石油的相互作用在两相界面上产生了楔形膜和分离压力,当纳米流体沿着表面扩散时可使微观模型孔喉部的油滴脱落。纳米材料驱替过程中产生的分离压力与纳米材料的形状、浓度、油滴大小等因素密切相关。

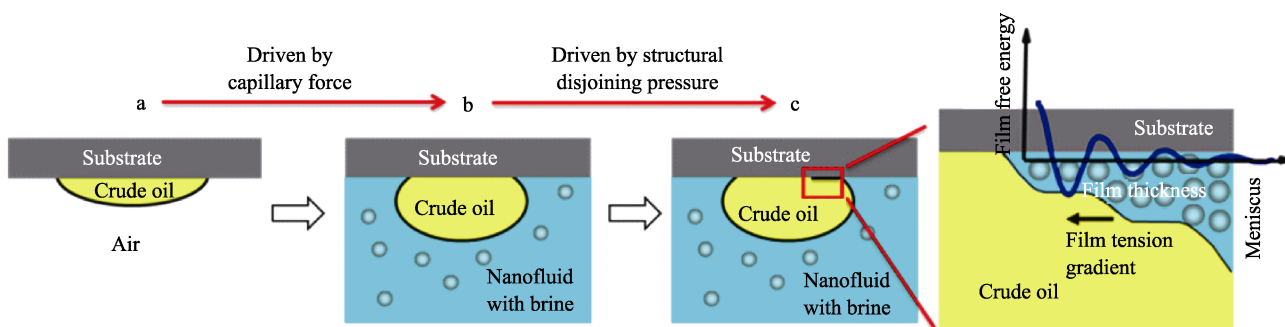


图 6 纳米流体驱替过程中楔形膜及分离压力产生示意图<sup>[47]</sup>

Fig. 6 Schematic diagram of wedge-shaped membrane and separation pressure generation during nanofluid displacement<sup>[47]</sup>

## 2.3 改变油藏岩石润湿性

在石油开采过程中,油藏岩石润湿性会影响储层中油/水的相对渗透率、毛管压力和水驱油效率等,润湿性的改变将会对驱油效率产生重要影响<sup>[49]</sup>。已有研究人员利用不同化学试剂,如表面活性剂、低矿化度盐水等来改变储层岩石的润湿性进而提高采收率<sup>[50-51]</sup>。研究发现,纳米材料也可以有效改变油藏岩石的润湿性<sup>[52]</sup>。当注入的纳米颗粒的浓度到达一定值时,亲水性的纳米材料会吸附在储层岩石表面,降低水相和岩石之间的接触角,使其趋向于水湿或中性润湿,有利于调动吸附在岩石表面的石油,从而提高采收率<sup>[53]</sup>。因此,纳米材料改变润湿性机制主要包括纳米流体的润湿铺展和纳米材料在岩石表面吸附,而不同类型的纳米材料改变润湿性的

效果与其尺寸大小、表面电荷性质、分散性等因素有关。

LI 等<sup>[54]</sup>利用共聚焦荧光、反射干涉对比显微镜(RICM)以及液滴探针原子力显微镜(AFM)等几种互补技术,直观和定量地分析气相 $\text{SiO}_2$  NPs对岩石表面润湿性改变。他们发现, $\text{SiO}_2$  NPs吸附在玻璃表面上,形成具有分级微米和纳米结构的多孔层。多孔层可以捕获一层薄薄的水膜,从而减少油滴与固体基质之间的接触,具体机理如图7所示。AFM测量显示,添加纳米颗粒的质量分数为0.1%时,会将20  $\mu\text{m}$ 大小的油滴的黏附力降低400倍以上。微流控实验证明, $\text{SiO}_2$  NPs的润湿性改变可使石油采收率提高约8%。RAJ 等<sup>[55]</sup>制备了一种改性二硫化钼纳米片,在注入过程中,纳米片沿壁面流

动, 将油湿基底变为水湿基底。因此, 油膜与壁面分离, 导致驱油效率增加。这项工作认为纳米流体驱油机制主要受润湿性改变的控制。HENDRANINGRAT 等<sup>[56]</sup>通过流体性质及界面张力测试等实验发现, 纳米颗粒可以改变多孔介质的润湿性, 但这取决于纳米颗粒的浓度、盐浓度、离子组成及多孔介质的初始润湿性等因素。

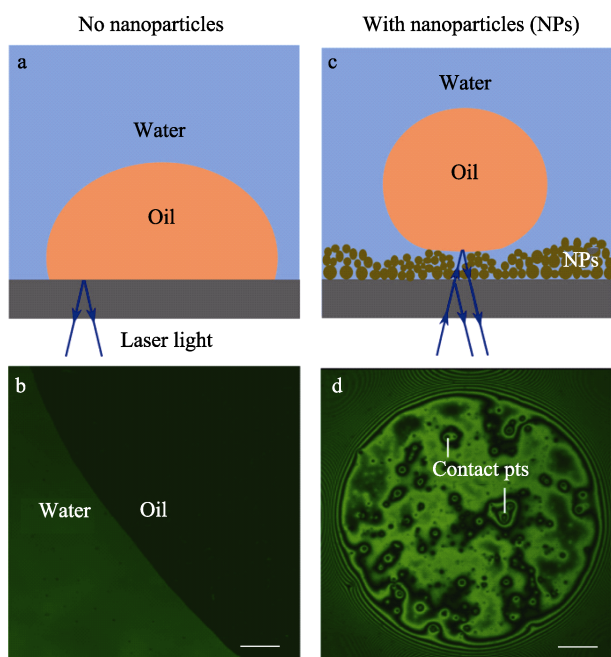


图 7 无纳米颗粒加入时油滴与玻璃基板接触示意图和显微照片 (a、b); 纳米颗粒稳定油滴下方薄水膜示意图和显微照片, 且油滴仅与纳米颗粒聚集体的最顶端接触 (c、d), 图示比例尺为  $100\ \mu\text{m}$ <sup>[54]</sup>

Fig. 7 Schematic diagrams and micrographs of oil droplets contacting the glass substrate without nanoparticle addition (a, b); Schematic diagrams and micrographs of thin water film under the nanoparticle stabilized oil droplets, and the oil droplets only contacting with the top of the nanoparticle aggregates (c, d), the scale bar shown is  $100\ \mu\text{m}$ <sup>[54]</sup>

#### 2.4 改善流度比 (提高波及效率)

纳米材料应用于提高采收率中改善流度比主要有以下几方面原因。第一, 驱油过程中使用的纳米材料一般都经过改性修饰, 其表面基团或接枝化合物具有一定活性, 可充当纳米交联剂的作用。因此, 在使用过程中能够改善注入驱替流体的流变性能, 提高驱替流体的黏度进而提高波及效率。第二, 纳米流体驱替时, 纳米颗粒倾向于在水驱前缘形成薄膜。由于界面区域内的纳米颗粒数量增加, 这导致水/油界面处的局部黏度升高, 形成了一种类似“活塞”的结构, 封堵优势通道并推动石油移动, 对石油实现了更高的波及和迁移。第三, 还有研究认为纳米材料注入地层后可充当催化剂使石油黏度降低。

MAGHZI 等<sup>[57]</sup>通过黏度测试及驱油实验等研究了稠油聚合物驱动过程中  $\text{SiO}_2$  NPs 在盐存在条件下对聚丙烯酰胺性能的影响。结果表明, 在相同的盐浓度下, 添加  $\text{SiO}_2$  NPs 可以增加聚丙烯酰胺溶液的黏度, 改善其流变性能, 从而有效提高波及效率。通过玻璃微观模型驱油实验证明, 与不添加  $\text{SiO}_2$  NPs 的聚合物驱油相比, 添加  $\text{SiO}_2$  NPs 的聚合物驱油采收率提高了约 10%。LIU 等<sup>[58]</sup>制备了一种具有特殊 Janus 结构的纳米颗粒 (Janus- $\text{SiO}_2$ ), 其在水中表现出两亲性和良好的分散性, 可以很好地锚定在不同润湿性的表面上, 从而起到降压和 HPAM 增稠的作用。实验结果证明, 添加质量分数为 0.5% 的 Janus- $\text{SiO}_2$  时, 可使 HPAM 在  $80\ ^\circ\text{C}$  盐水中的黏度提高约 282.9%, 并显著降低 HPAM 在盐水中的黏度损失率, 提高采收率约 36.6%。也有学者认为, 纳米材料改善水油流度比的另一方式是堵塞孔隙介质中的孔隙喉道。由于纳米材料与分散剂存在密度差, 其运移速度差异导致纳米材料在一些优势孔喉处堆积, 这有利于增加周围孔隙的驱替压力从而驱替出剩余油, 之后周围孔隙压力下降, 颗粒堵塞逐渐消失。

### 3 结束语与展望

尽管纳米材料的众多优势已逐渐被证明其在提高石油采收率中具有很大的应用潜力, 而且用来实验的纳米材料种类也在不断增加。但目前工业化应用及经济效益层面还需深入研究。通过现阶段研究总结认为, 在未来的研究应用中, 纳米材料在提高石油采收率中的应用仍有一些具有挑战性的问题需要克服, 主要有以下几个方面:

(1) 纳米材料的应用成本是其大规模应用中不可忽略的因素, 如何通过经济高效的方法工业化制备特需的纳米材料并应用于矿场实验是未来的重点研究方向;

(2) 纳米材料的小尺寸效应导致其极易聚沉, 降低其使用功能, 如何利用简便的方法进行改性, 使其在注入过程中具有更好的分散性及低吸附性等, 以起到最优的驱油效果是其应用中的关键问题;

(3) 提高石油采收率是一个极其复杂的过程, 如何确定纳米材料在多孔介质中的运移及增效机理等需要通过设计新的理论或数学模型及仪器设备进一步明晰;

(4) 纳米材料应用在提高石油采收率中存在采出液后处理问题, 采出液中纳米材料的含量及其与石油的分离方法, 纳米材料的使用对石油品性是否会产生影响等问题也需要探索研究。

纳米材料或纳米技术在提高石油采收率领域的应用是挑战与机遇并存, 在理论和实践中需深化研究。随着对纳米材料的认识不断加深, 对纳米材料修饰方法更加成熟以及多学科的交叉融合, 相信不久的将来, 纳米材料在提高石油采收率领域会扮演重要的角色。

#### 参考文献:

- [1] DRUETTA P, RAFFA P, PICCHIONI F. Chemical enhanced oil recovery and the role of chemical product design[J]. *Applied Energy*, 2019, 252: 113480.
- [2] RAFFA P, BROEKHUIS A A, PICCHIONI F. Polymeric surfactants for enhanced oil recovery: A review[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2016, 145: 723-733.
- [3] KAMAL M S, HUSSEIN I A, SULTAN A S. Review on surfactant flooding: Phase behavior, retention, IFT, and field applications[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(8): 7701-7720.
- [4] FOROOZESH J, KUMAR S. Nanoparticles behaviors in porous media: Application to enhanced oil recovery[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 316: 113876.
- [5] ZHANG L (张力), ZHANG W D (张卫东), SHA O (沙鸥), *et al.* Research progress of modified nanoparticles used in enhanced oil recovery[J]. *Petrochemical Technology (石油化工)*, 2021, 50(9): 967-973.
- [6] NOURAFKAN E, GARDY J, ASACHI M, *et al.* Nanoparticle formation in stable microemulsions for enhanced oil recovery application[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(28): 12664-12677.
- [7] WANI B O, SHOAI B M, SUMAITI A A, *et al.* Application of green additives for enhanced oil recovery: Cellulosic nanocrystals as fluid diversion agents in carbonate reservoirs[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 589: 124422.
- [8] SHI F (石芳), WU J C (吴景春), ZHAO B (赵博), *et al.* Structure and oil displacement performance of Janus microcapsules[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society (硅酸盐学报)*, 2019, 47(11): 1-8.
- [9] YUAN M H (袁美和), MA H (马浩), KE H (柯辉), *et al.* Synthesis and performance evaluation of nano-silica composite viscosity reducer[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(6): 1250-1256.
- [10] ELSHAWAF M. Investigation of graphene oxide nanoparticles effect on heavy oil viscosity[C]//SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 2018, SPE-194037-STU.
- [11] LI Y, WANG Y, WANG Q, *et al.* Achieving the super gas-wetting alteration by functionalized nano-silica for improving fluid flowing capacity in gas condensate reservoirs[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(9): 10996-11006.
- [12] PAN Y (潘一), LIAO S Z (廖松泽), YANG S C (杨双春), *et al.* Research on nanomaterials in oilfield for oil recovery enhancement[J]. *Materials China (中国材料进展)*, 2021, 40 (3): 210-217.
- [13] HU B (胡兵), JIANG B B (蒋斌波), CHEN J Z (陈纪忠). Manufacture technologies and applications of mono-disperse silicon dioxide[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2005, 24(6): 603-606.
- [14] CORREDOR L M, ALIABADIAN E, HUSEIN M, *et al.* Heavy oil recovery by surface modified silica nanoparticle/HPAM nanofluids[J]. *Fuel*, 2019, 252: 622-634.
- [15] CAO J, SONG T, WANG X J, *et al.* Studies on the rheological properties of amphiphilic nanosilica and a partially hydrolyzed polyacrylamide hybrid for enhanced oil recovery[J]. *Chemical Engineering Science*, 2019, 206: 146-155.
- [16] MAURYA N K, MANDAL A. Studies on behavior of suspension of silica nanoparticle in aqueous polyacrylamide solution for application in enhanced oil recovery[J]. *Petroleum Science and Technology*, 2016, 34(5): 429-436.
- [17] KHORAMIAN R, RAMAZANI S A A, HEKMATZADEH M, *et al.* Graphene oxide nanosheets for oil recovery[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 2(9): 5730-5742.
- [18] HOU Y G (侯永刚), LYU S H (吕生华), ZHANG J (张佳), *et al.* Preparation and formation mechanism of graphene oxide[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(4): 559-567.
- [19] WANG S L, LIU N S, SU J, *et al.* Highly stretchable and self-healable supercapacitor with reduced graphene oxide based fiber springs[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(2): 2066-2074.
- [20] KHORAMIAN R, RAMAZANI S A A, HEKMATZADEH M, *et al.* Graphene oxide nanosheets for oil recovery[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 2(9): 5730-5742.
- [21] FU L, LIAO K, TANG B, *et al.* Applications of graphene and its derivatives in the upstream oil and gas industry: A systematic review[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(6): 1013.
- [22] ALIABADIAN E, SADEGHI S, REZVANI M A, *et al.* Application of graphene oxide nanosheets and HPAM aqueous dispersion for improving heavy oil recovery: Effect of localized functionalization [J]. *Fuel*, 2020, 265: 116918.
- [23] NGUYEN B D, NGO T K, BUI T H, *et al.* The impact of graphene oxide particles on viscosity stabilization for diluted polymer solutions using in enhanced oil recovery at HTHP offshore reservoirs[J]. *Advances in Natural Sciences-Nanoscience and Nanotechnology*, 2015, 6(1): 015012.
- [24] KARGARZADEH H, MARIANO M, HUANG J, *et al.* Recent developments on nanocellulose reinforced polymer nanocomposites: A review[J]. *Polymer*, 2017, 132: 368-393.
- [25] DUAN B (段博), TU H (涂虎), ZHANG L N (张俐娜). Material research progress of the sustainable polymer-cellulose[J]. *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2020, 51(1): 66-86.
- [26] WEI B, LI Q, JIN F, *et al.* The potential of a novel nanofluid in enhancing oil recovery[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(4): 2882-2891.
- [27] WEI B, LI H, LI Q, *et al.* Stabilization of foam lamella using novel surface-grafted nanocellulose-based nanofluids[J]. *Langmuir*, 2017, 33(21): 5127-5139.
- [28] KUSANAGI K, MURATA S, GOI Y, *et al.* Application of cellulose nanofiber as environment-friendly polymer for oil development[C]//SPE/IATMI Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition, 2015, SPE-176456-MS.
- [29] WALTHER A, MUELLER A H E. Janus particles: Synthesis, self-assembly, physical properties, and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2013, 113(7): 5194-5261.
- [30] WALTHER A, MUELLER A H E. Janus particles[J]. *Soft Matter*, 2008, 4(4): 663-668.
- [31] MA A Y, WANG G L, YANG Z L, *et al.* Fabrication of Janus graphene oxide hybrid nanosheets by Pickering emulsion template for self-healing nanocomposite hydrogels[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 385: 123962.
- [32] ZHANG L C, LEI Q, LUO J H, *et al.* Natural halloysites-based Janus platelet surfactants for the formation of pickering emulsion and enhanced oil recovery[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 1-8.
- [33] JIA H, DAI J J, MIAO L C, *et al.* Potential application of novel amphiphilic Janus-SiO<sub>2</sub> nanoparticles stabilized O/W/O emulsion for enhanced oil recovery[J]. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 622: 126658.
- [34] LUO D, WANG F, ZHU J Y, *et al.* Nanofluid of graphene-based amphiphilic Janus nanosheets for tertiary or enhanced oil recovery: High performance at low concentration[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2016, 113(28): 7711-7716.
- [35] PEREIRA M L O, MAIA K C B, SILVA W C, *et al.* Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as surfactant carriers for enhanced oil recovery and scale prevention[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3(6): 5762-5772.
- [36] GBADAMOSI A O, JUNIN R, MANAN M A, *et al.* Synergistic application of aluminium oxide nanoparticles and oilfield polyacrylamide for enhanced oil recovery[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019, 182: 106345.



- [37] LI Y (李原), DI Q F (狄勤丰), HUA S (华帅), *et al.* Research progress of reservoirs wettability alteration by using nanofluids for enhancing oil recovery[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2019, 38(8): 3612-3620.
- [38] ALI J A, KOLO K, MANSHAD A K, *et al.* Recent advances in application of nanotechnology in chemical enhanced oil recovery: Effects of nanoparticles on wettability alteration, interfacial tension reduction, and flooding[J]. Egyptian Journal of Petroleum, 2018, 27(4): 1371-1383.
- [39] AHMADI M A, SHADIZADEH S R. Nano-surfactant flooding in carbonate reservoirs: A mechanistic study[J]. The European Physical Journal Plus, 2017, 132(6): 1-13.
- [40] HENDRANINGRAT L, LI S, TORSÆTER O. A coreflood investigation of nanofluid enhanced oil recovery[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2013, 111: 128-138.
- [41] CHERAGHIAN G, HENDRANINGRAT L. A review on applications of nanotechnology in the enhanced oil recovery part A: Effects of nanoparticles on interfacial tension[J]. International Nano Letters, 2016, 6(2): 129-138.
- [42] ROUSTAEI A, MOGHADASI J, IRAN A, *et al.* An experimental investigation of polysilicon nanoparticles recovery efficiencies through changes in interfacial tension and wettability alteration[C]//SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition, Noordwijk, 2012, SPE-156976-MS.
- [43] JOONAKI E, GHANAATIAN S. The application of nanofluids for enhanced oil recovery: Effects on interfacial tension and coreflooding process[J]. Petroleum Science and Technology, 2014, 32(21): 2599-2607.
- [44] ZHOU Y X, WU X, ZHONG X, *et al.* Surfactant-augmented functional silica nanoparticle based nanofluid for enhanced oil recovery at high temperature and salinity[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(49): 45763-45775.
- [45] WASAN D T, NIKOLOV A D, KONDIPARTY K. The wetting and spreading of nanofluids on solids: Role of the structural disjoining pressure[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2011, 16(4): 344-349.
- [46] WASAN D T, NIKOLOV A D. Spreading of nanofluids on solids[J]. Nature, 2003, 423(6936): 156-159.
- [47] ZHANG H, NIKOLOV A, WASAN D. Enhanced oil recovery (EOR) using nanoparticle dispersions: Underlying mechanism and imbibition experiments[J]. Energy & Fuels, 2014, 28(5): 3002-3009.
- [48] WU W P (吴伟鹏), HOU J R (侯吉瑞), QU M (屈鸣), *et al.* Microscopic flooding mechanism experiment visualization of 2-D smart black nano-card[J]. Oilfield Chemistry (油田化学), 2020, 37(1): 133-137.
- [49] YAO Y, WEI M, KANG W. A review of wettability alteration using surfactants in carbonate reservoirs[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2021, 294: 102477.
- [50] LIU R, DU D J, PU W F, *et al.* Enhanced oil recovery potential of alkyl alcohol polyoxyethylene ether sulfonate surfactants in high-temperature and high-salinity reservoirs[J]. Energy & Fuels, 2018, 32(12): 12128-12140.
- [51] ZHAO Y, YIN S, SERIGHT R S, *et al.* Enhancing heavy-oil-recovery efficiency by combining low-salinity-water and polymer flooding[J]. SPE Journal, 2021, 26(3): 1535-1551.
- [52] AI-ANSSARI S, WANG S B, BARIFCANI A, *et al.* Effect of temperature and SiO<sub>2</sub> nanoparticle size on wettability alteration of oil-wet calcite[J]. Fuel, 2017, 206: 34-42.
- [53] KAZEMZADEH Y, SHOJAEI S, RIAZI M, *et al.* Review on application of nanoparticles for EOR purposes: A critical review of the opportunities and challenges[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2019, 27(2): 237-246.
- [54] LI S, DANIEL D, LAU H C, *et al.* Visualizing and quantifying wettability alteration by silica nanofluids[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(34): 41182-41189.
- [55] RAJ I, QU M, XIAO L Z, *et al.* Ultralow concentration of molybdenum disulfide nanosheets for enhanced oil recovery[J]. Fuel, 2019, 251: 514-522.
- [56] HENDRANINGRAT L, TORSÆTER O. Understanding fluid-fluid and fluid-rock interactions in the presence of hydrophilic nanoparticles at various conditions [C]//SPE Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition, 2014, SPE-171407-MS.
- [57] MAGHZI A, KHARRAT R, MOHEBBI A, *et al.* The impact of silica nanoparticles on the performance of polymer solution in presence of salts in polymer flooding for heavy oil recovery[J]. Fuel, 2014, 123: 123-132.
- [58] LIU P, LI X, YU H, *et al.* Functional Janus-SiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by a novel “cut the gordian knot” method and their potential application for enhanced oil recovery[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(21): 24201-24208.
- (上接第 1565 页)
- [40] PORANKI D, WHITENER W, HOWSE S, *et al.* Evaluation of skin regeneration after burns *in vivo* and rescue of cells after thermal stress *in vitro* following treatment with a keratin biomaterial[J]. Journal of Biomaterials Applications, 2013, 29(1): 26-35.
- [41] RAJABI M, ALI A, MCCONNELL M, *et al.* Keratinous materials: Structures and functions in biomedical applications[J]. Materials Science and Engineering C, 2020, 110: 110612-110674.
- [42] SUN Z, YI Z, ZHANG H Y, *et al.* Bio-responsive alginate-keratin composite nanogels with enhanced drug loading efficiency for cancer therapy[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 175: 159-169.
- [43] REN Y X, YU X Z, LI Z H, *et al.* Fabrication of pH-responsive TA-keratin bio-composited hydrogels encapsulated with photoluminescent GO quantum dots for improved bacterial inhibition and healing efficacy in wound care management: *In vivo* wound evaluations[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 2019, 202: 1-31.
- [44] ZHANG H F, PEI M L, LIU P. pH-activated surface charge-reversal double-crosslinked hyaluronic acid nanogels with feather keratin as multifunctional crosslinker for tumor-targeting DOX delivery[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 150: 1104-1112.
- [45] KAKKAR P, MADHAN B. Fabrication of keratin-silica hydrogel for biomedical applications[J]. Materials Science & Engineering C, 2016, 66: 178-184.
- [46] ZHAI M C, XU Y C, ZHOU B, *et al.* Keratin-chitosan/n-ZnO nanocomposite hydrogel for antimicrobial treatment of burn wound healing: Characterization and biomedical application[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 2018, 180: 253-258.
- [47] SADEGHI A, NOURMOHAMMADI J, GHAEI A, *et al.* Carboxymethyl cellulose-human hair keratin hydrogel with controlled clindamycin release as antibacterial wound dressing[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 147: 1239-1247.
- [48] PARK M, KIM B S, SHIN H K, *et al.* Preparation and characterization of keratin-based biocomposite hydrogels prepared by electron beam irradiation[J]. Materials Science & Engineering C: Materials for Biological Applications, 2013, 33(8): 5051-5057.
- [49] LEE C, PANT B, KIM B S, *et al.* Carbon quantum dots incorporated keratin/polyvinyl alcohol hydrogels: Preparation and photoluminescent assessment[J]. Materials Letters, 2017, 207(15): 57-61.
- [50] SHARIATINIA Z. Big family of nano- and microscale drug delivery systems ranging from inorganic materials to polymeric and stimuli-responsive carriers as well as drug-conjugates[J]. Journal of Drug Delivery Science and Technology, 2021, 66: 102790-102843.
- [51] BAJESTANI M I, KADER S, MONAVARIAN M, *et al.* Material properties and cell compatibility of poly( $\gamma$ -glutamic acid)-keratin hydrogels[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 142: 790-802.