

含磺酸基氟碳共聚物油田酸化缓速剂的合成与性能评价

王立静^{1*}, 马清杰¹, 王磊², 冯新根²

(1. 中石化西北油田分公司石油工程技术研究院, 新疆乌鲁木齐 830011;

2. 轻工化工助剂化学与技术教育部重点实验室, 陕西科技大学, 陕西西安 710021)

摘要:为了优化酸液体系缓速性能、增加酸化渗透距离、提高油田生产效率,以丙烯酰胺(AM)、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)、甲基丙烯酰胺丙基二甲全氟丁基乙基碘化铵(FBA)为单体,通过单因素分析法确定了新型含氟共聚物缓速剂的最佳合成条件为: $n(\text{AM}):n(\text{AMPS}):n(\text{FBA})$ 为56.3:7.2:1.4,引发剂质量分数为0.35%、反应温度为50℃、pH为6.0、单体质量分数为20%、反应时间为6 h。通过酸岩反应测试,在90℃条件下,与空白盐酸相比,平均酸岩反应速率从 $3.97 \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 降低到 $5.81 \times 10^{-4} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$,且与耐酸减阻剂配伍性良好;在140℃条件下,动态平均酸岩反应速率为 $2.46 \times 10^{-4} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 。

关键词:氟碳;共聚物;酸岩反应;缓速剂

中图分类号:TE39

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)05-0132-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.05.027

Synthesis and performance evaluation of a sulfonic group-containing fluorocarbon copolymer as acid retarded agent in oilfield

WANG Li-jing^{1*}, MA Qing-jie¹, WANG Lei², FENG Xin-gen²

(1. Petroleum Engineering Technology Research Institute, Sinopec Northwest Oil Field Company,

Urumqi 830011, China; 2. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Light Chemical Industry of Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: In order to optimize the retarding performance of acidizing fluid system, increase the acidification penetration distance and improve oilfield production efficiency, a novel sulfonic group-containing fluorocarbon copolymer, which is used for acid retarding agent in oilfields, is prepared by using acrylamide (AM), 2-(acrylamide)-propyl sulfonic acid (AMPS), methyl acrylamide propyl dimethyl perfluorobutyl ethyl ammonium iodide (FBA) as monomers. Through single factor analysis method, the optimum synthesis conditions are obtained as follows: $n(\text{AM}):n(\text{AMPS}):n(\text{FBA})$ is 56.3:7.2:1.4, the mass fraction of initiator is 0.35%, reaction temperature maintains at 50℃, pH=6.0, the mass fraction of monomers is 20% and reaction lasts for 6 h. Acid rock reaction is tested. Compared with blank hydrochloric acid at 90℃, the average acid rock reaction speed can be effectively reduced from $3.97 \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ to $5.81 \times 10^{-4} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ by the retardant. The synthetic retardant has good compatibility with acid resistant drag reduction agent, and it still has good retarding performance at 140℃, with an average acid rock reaction speed of $2.46 \times 10^{-4} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$.

Key words: fluorocarbon; copolymer; acid rock reaction; retarding agent

酸化是油气田开发过程中常用的一种技术手段。常规的酸液与储层接触之后消耗快,酸液的活性急剧降低,达不到深部酸化的目的。因此,在实际生产过程中,通过在酸液中加入适量的添加剂得到缓速酸,达到深部酸化的效果。

常规酸液体系有胶凝酸^[1]、乳化酸^[2]、转向酸^[3]、泡沫酸^[4]、自生酸^[5]等,但都相应存在一些缺点。

目前现场常用的酸化体系主要是依靠稠化或者交联来降低酸岩反应速率,由于这种酸液体系黏度

较高,造成现场酸液泵入困难,且不适应大排量的酸化作业,因此,需要研发一种耐高温、耐剪切性能的新型缓速剂来适应当前的实际需求^[6-9],且配制成的酸液体系黏度应相对较低。

水溶性高分子在固体表面一般吸附形成单分子层^[10-11],由于氟碳链具有更小的内聚能密度和更低的表面能,将其引入到聚丙烯酰胺分子链中^[12],吸附后可以改变固体表面自由能,形成超疏水层^[13]。

基于此,笔者通过AM、AMPS、FBA以自由基方式聚合得到一种新型的缓速剂,并通过控制缓速剂

收稿日期:2020-06-05;修回日期:2021-03-12

基金项目:陕西省教育厅重点实验室项目(17JS012);西安市科技计划项目[201805024YD2CG8(1)]

作者简介:王立静(1982-),女,硕士,工程师,主要从事储层改造方面的研究,通讯联系人,wanglij.xbsj@sinopec.com。

的分子质量使其在酸液中可快速溶解,达到深部酸化的效果。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:丙烯酰胺(AM)、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS),均为工业品;甲基丙烯酰胺丙基二甲基全氟丁基乙基碘化铵,实验室自制;过硫酸钾、氢氧化钠、盐酸,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司生产;氮气,工业品,咸阳新泰仪器化玻经销部;实验用水为去离子水。

仪器:VECTOR-22型傅里叶变换红外光谱仪,德国Bruker公司生产;乌氏黏度计。

1.2 缓速剂的制备

(1)按质量分数称取一定量AM、AMPS、FBA和去离子水进行搅拌溶解。

(2)溶解后用氢氧化钠溶液进行中和,在恒温水浴锅中进行反应。

(3)通氮气30 min后将氮气管取出,然后加入适量的过硫酸钾继续搅拌,待反应进行平稳之后继续反应一段时间,即可得缓速剂,缓速剂分子结构式如图1所示。

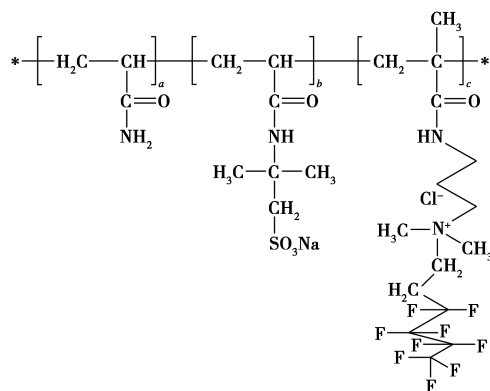


图1 缓速剂分子结构式

1.3 缓速剂特性黏数的测定

采用《GB/T 1632—1993 聚合物稀溶液黏数和特性黏数测定》中所述方法进行测试。

1.4 红外光谱分析

采用溴化钾压片法并利用傅里叶变换红外光谱仪对缓速剂的分子结构进行测试。

1.5 缓速剂的缓速性能评价

鉴于王琨等^[14]学者的研究,对于高温条件下测定酸岩反应速率失重法是相对可靠的。因此,该缓速剂的缓速性能评价方法选用失重法。

酸液为质量分数为15%的盐酸,岩心为碳酸钙岩心,岩心直径为2.5 cm、长度为4~5 cm,用环氧树脂对岩心进行包裹,反应面积为5 cm²,酸液体积为500 mL。

2 结果与讨论

2.1 聚合条件的优化

2.1.1 单体摩尔比的影响

固定单体质量分数为15%、反应温度为45℃、体系pH为6.5、引发剂质量分数为0.3%、反应时间为6 h,改变单体的摩尔比合成缓速剂,在15%的盐酸中加入3%缓速剂,在90℃水浴中进行酸岩反应,反应时间为1 h,对酸岩反应速率进行评价,结果如表1所示。

表1 单体摩尔比对平均酸岩反应速率的影响

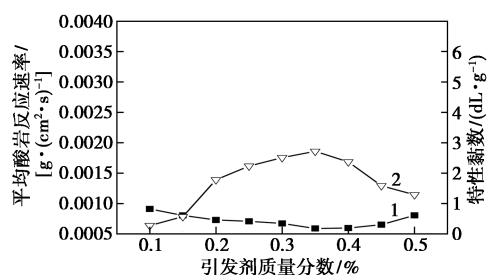
序号	$n(\text{AM}) : n(\text{AMPS}) : n(\text{FBA})$	平均酸岩反应速率/ [g·(cm ² ·s) ⁻¹]
1	42.2:7.2:1.4	6.10×10 ⁻⁴
2	49.3:7.2:1.4	6.75×10 ⁻⁴
3	56.3:7.2:1.4	5.91×10 ⁻⁴
4	56.3:2.4:1.4	6.45×10 ⁻⁴
5	56.3:4.8:1.4	6.15×10 ⁻⁴
6	56.3:7.2:0.45	7.23×10 ⁻⁴
7	56.3:7.2:0.91	7.05×10 ⁻⁴
8	56.3:7.2:1.8	6.86×10 ⁻⁴

由表1中可以看出,当 $n(\text{AM}) : n(\text{AMPS}) : n(\text{FBA})$ 为56.3:7.2:1.4时,平均酸岩反应速率最小,说明在该单体摩尔比的条件下合成的缓速剂的各个单体聚合效果最好,缓速效果达到最优。因此,选择合成缓速剂的单体摩尔比为56.3:7.2:1.4。

2.1.2 引发剂质量分数的影响

固定 $n(\text{AM}) : n(\text{AMPS}) : n(\text{FBA})$ 为56.3:7.2:1.4、单体质量分数为15%、反应温度为45℃、反应时间为6 h,改变引发剂质量分数合成缓速剂,在15%的HCl中添加缓速剂得到质量分数为3%的缓速酸,在90℃水浴中进行酸岩反应,反应时间为1 h,对其缓速性能进行评价,结果如图2所示。

由图2可知,随着引发剂质量分数的增大,平均酸岩反应速率呈现先减小后增大的趋势,缓速剂的特性黏数呈现先增大后减小的趋势,在引发剂质量分数为0.35%时,缓速剂的特性黏数最高,平均酸



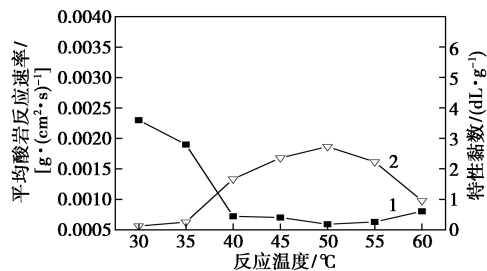
1—平均酸岩反应速率;2—特性黏数

图 2 引发剂质量分数对缓速剂性能的影响

岩反应速率最小,缓速效果最好。故引发剂的最优质量分数为 0.35%。

2.1.3 反应温度的影响

固定 $n(\text{AM}) : n(\text{AMPS}) : n(\text{FBA})$ 为 56.3 : 7.2 : 1.4、单体质量分数为 15%、引发剂质量分数为 0.35%、反应时间为 6 h,改变反应温度合成缓速剂,在 15% 的 HCl 中添加缓速剂得到 3% 的缓速酸,在 90℃ 水浴中进行酸岩反应,反应时间为 1 h,对其缓速性能进行评价,结果如图 3 所示。



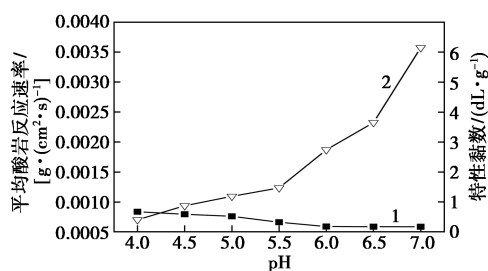
1—平均酸岩反应速率;2—特性黏数

图 3 反应温度对缓速剂性能的影响

由图 3 中可以看出,随着反应温度的升高,平均酸岩反应速率呈现出先减小后增大的趋势,在反应温度为 50℃ 时,平均酸岩反应速率最低,缓速酸的缓速效果最好;特性黏数呈现先增大后减小的趋势,当温度较低时,单体和自由基的运动速率较低,他们之间发生碰撞的概率较小,导致聚合反应不易进行;当反应温度较高,则容易发生爆聚。故最佳的反应温度为 50℃。

2.1.4 反应 pH 的影响

固定 $n(\text{AM}) : n(\text{AMPS}) : n(\text{FBA})$ 为 56.3 : 7.2 : 1.4、单体质量分数为 15%、引发剂质量分数为 0.35%、反应时间为 6 h,改变反应 pH 合成缓速剂,在 15% 的 HCl 中添加缓速剂得到 3% 的缓速酸,在 90℃ 水浴中进行酸岩反应,反应时间为 1 h,对其缓速性能进行评价,结果如图 4 所示。



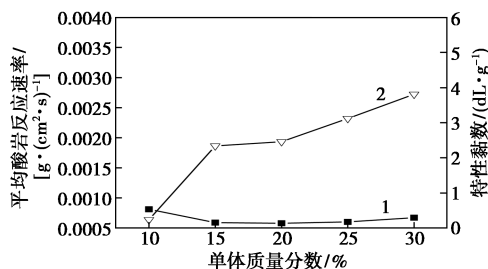
1—平均酸岩反应速率;2—特性黏数

图 4 pH 对缓速剂性能的影响

由图 4 可知,随着 pH 的增大,平均酸岩反应速率呈现先减小后增大的趋势,特性黏数随着 pH 的增大而增大,当 pH 大于 6.0 时,平均酸岩反应速率变化不大。说明此时反应体系的 pH 对于缓速剂的聚合是最优的,当 pH 继续增大时,聚合速率变慢,缓速剂的分子质量增大,缓速剂的黏度较大,流动性变差,不利于实际应用。因此 pH=6 是聚合的最佳条件。

2.1.5 单体质量分数的影响

固定 $n(\text{AM}) : n(\text{AMPS}) : n(\text{FBA})$ 为 56.3 : 7.2 : 1.4、引发剂质量分数为 0.35%、反应温度为 50℃、pH 为 6.0、反应时间为 6 h,改变聚合单体的质量分数,在 15% 的 HCl 中添加缓速剂得到 3% 的缓速酸,在 90℃ 水浴中进行酸岩反应,反应时间为 1 h,对其缓速性能进行评价,结果如图 5 所示。



1—平均酸岩反应速率;2—特性黏数

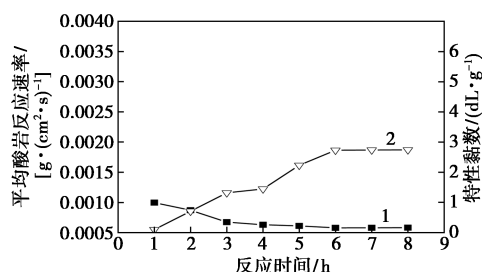
图 5 单体质量分数对缓速剂性能的影响

由图 5 可知,随着单体质量分数的增大,平均酸岩反应速率呈现先减小后增大的趋势,特性黏数呈现递增的趋势,当单体质量分数为 20% 时,平均酸岩反应速率最小。故最佳的单体质量分数为 20%。

2.1.6 反应时间的影响

固定 $n(\text{AM}) : n(\text{AMPS}) : n(\text{FBA})$ 为 56.3 : 7.2 : 1.4、引发剂质量分数为 0.35%、反应温度为 50℃、pH 为 6.0、聚合单体的质量分数为 20%,控制聚合反应的反应时间合成缓速剂,对不同反应时间的

缓速剂的特性黏数进行测试,在15%的HCl中添加3%缓速剂,在90℃水浴中进行酸岩反应,反应时间为1h,对其缓速性能进行评价,结果如图6所示。



1—平均酸岩反应速率;2—特性黏数

图6 反应时间对缓速剂性能的影响

由图6可知,随着聚合反应时间的增加,平均酸岩反应速率呈现递减的趋势,特性黏数呈现先增大后平稳的趋势,当反应时间超过6h时,合成的缓速剂的平均酸岩反应速率变化不大,因此,缓速剂的合成时间应控制在6h。

2.2 缓速剂的红外谱图

利用傅里叶红外光谱仪对合成的缓速剂进行分析测试,结果如图7所示。

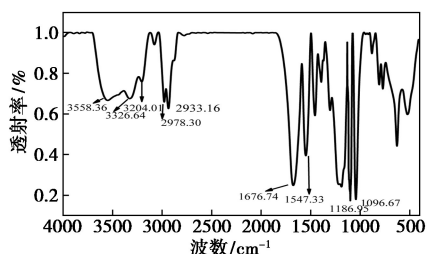


图7 缓速剂的红外光谱图

由图7可知,3558.36、3528.64、3204.01 cm^{-1} 处为N—H的伸缩振动峰,2978.30、2933.16 cm^{-1} 为甲基、亚甲基等C—H的伸缩振动吸收峰,1676.74 cm^{-1} 处为酰胺基中C=O的伸缩振动吸收峰,1186.95 cm^{-1} 为 $-\text{SO}_3$ 的伸缩振动峰,1096.67 cm^{-1} 处为C—F的伸缩振动吸收峰,图中无碳碳双键的红外吸收峰,说明聚合产物中没有未聚合的单体,根据图谱分析可知,合成的缓速剂分子结构与设计符合。

2.3 缓速剂的缓速性能评价

2.3.1 缓速剂的缓速能力测试

在500 mL 15%的盐酸中分别加入不同质量分数的缓速剂,得到不同浓度的缓速酸,进行酸岩反应,结果如表2所示。

表2 缓速剂用量对平均酸岩反应速率的影响

缓速剂质量分数/%	平均酸岩反应速率/ [$\text{g}\cdot(\text{cm}^2\cdot\text{s})^{-1}$]	缓速剂质量分数/%	平均酸岩反应速率/ [$\text{g}\cdot(\text{cm}^2\cdot\text{s})^{-1}$]
0	3.97×10^{-3}	3	5.91×10^{-4}
1	1.13×10^{-3}	4	3.42×10^{-4}
2	7.83×10^{-4}	5	1.80×10^{-4}

由表2中可以看出,随着缓速剂质量分数的增加,平均酸岩反应速率逐渐减小,相同时间内碳酸盐岩心的消耗量逐渐减小,缓速剂具有降低酸岩反应速率的能力。

2.3.2 缓速剂作用机理

缓速剂作用机理如图8所示。

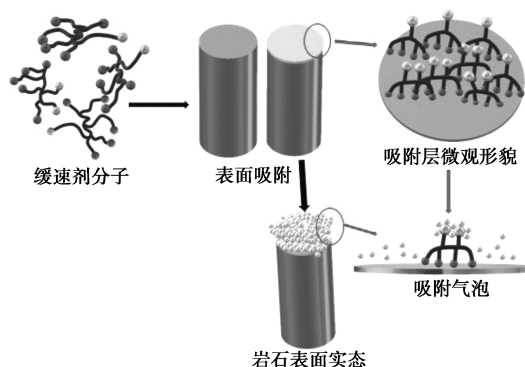


图8 缓速剂作用机理图

由图8可知,在酸岩反应的过程中,缓速剂分子能够吸附在碳酸盐岩表面形成一层致密的保护膜,能够有效降低 H^+ 的传播速度,降低酸岩反应速率;再加上缓速剂分子具有疏水的氟碳长链,可以有效阻隔 H^+ 向岩石表面传递,从而降低酸岩反应速率,提高酸液的有效作用距离。随着缓速剂质量分数的不断提高,缓速效果变优。

2.3.3 酸液减阻剂对缓速剂缓速效果的影响

在常规的酸化压裂中,通常会加入酸液减阻剂,以降低生产管线的摩阻,减少泵压,提高生产效率。将实验室自制合成的酸液减阻剂加入到缓速酸液中,研究其与缓速剂之间的相互作用,结果如表3、表4所示。

表3 不同反应条件下的平均酸岩反应速率

组别	平均酸岩反应速率/ [$\text{g}\cdot(\text{cm}^2\cdot\text{s})^{-1}$]
15%空白盐酸	3.97×10^{-3}
3%缓速剂+15%盐酸	5.81×10^{-4}
0.1%酸液减阻剂+3%缓速剂+15%盐酸	2.96×10^{-4}
0.1%耐酸减阻剂+15%盐酸	1.40×10^{-3}

表 4 不同条件下酸液的黏度测试

组别	黏度/(mm ² ·s)
15%空白盐酸	1.06
3%缓速剂+15%盐酸	1.86
0.1%酸液减阻剂+3%缓速剂+15%盐酸	3.14
0.1%耐酸减阻剂+15%盐酸	1.97

注:酸液黏度采用乌氏黏度计进行测试,内径为 0.9~1.0 mm,黏度系数为 0.085 09 mm²·s²。

由表 3 可知,酸液减阻剂与缓速剂具有协同增效作用,能够在一定程度上降低酸岩反应速率。耐酸减阻剂的分子链溶解到酸液中,能够适当增加液体体系的黏度,降低 H⁺的传播速度,从而降低酸岩反应速率。且酸液减阻剂对酸液体体系的黏度影响不大。

2.3.4 新型缓速酸体系与稠化酸体系的对比

目前现场使用的缓速酸体系多为稠化酸体系,常用的一种稠化酸与新合成缓速剂的缓速性能对比结果如表 5 所示。

表 5 新型缓速酸体系与稠化酸体系缓速对比

组别	岩心消耗量/g	平均酸岩反应速率/[g·(cm ² ·s) ⁻¹]
0.7%酸液稠化剂+15%盐酸	5.7600	3.20×10 ⁻⁴
3%缓速剂+0.1%酸液减阻剂+15%盐酸	5.3300	2.96×10 ⁻⁴

由表 5 可知,在 0.1%酸液减阻剂+3%缓速剂的条件,在 90℃水浴中反应 1 h,新型缓速酸体系的平均反应速率比稠化酸体系小。

2.3.5 测试温度对缓速酸体系缓速效果的影响

静态条件下温度对平均酸岩反应速率的影响如表 6 所示。

表 6 静态条件下温度对平均酸岩反应速率的影响

温度/℃	岩心消耗量/g	平均酸岩反应速率/[g·(cm ² ·s) ⁻¹]
30	3.5689	1.98×10 ⁻⁴
60	4.7356	2.63×10 ⁻⁴
90	5.3388	2.96×10 ⁻⁴

由表 6 可知,在静态条件下,对于 3%缓速剂+0.1%酸液减阻剂+15%盐酸的酸液体系,随着测试温度的升高(反应时间皆为 1 h),平均酸岩反应速率逐渐升高。

动态条件下温度对平均酸岩反应速率的影响如表 7 所示。

表 7 动态条件下温度对平均酸岩反应速率的影响

温度/℃	岩心消耗量/g	平均酸岩反应速率/[g·(cm ² ·s) ⁻¹]
30	6.52	1.81×10 ⁻⁴
60	7.98	2.21×10 ⁻⁴
90	9.59	2.66×10 ⁻⁴
120	9.02	2.50×10 ⁻⁴
140	8.86	2.46×10 ⁻⁴

注:动态酸岩反应时间为 2 h。

由表 7 可知,在动态条件下,当温度小于 90℃时,随着测试温度的升高,岩心消耗量增加,平均酸岩反应速率增大;当温度大于 90℃时,随着温度的升高,岩心消耗量减小,平均酸岩反应速率降低。

当温度小于 90℃时,对酸岩反应速率起决定性作用的是温度的变化;当温度大于 90℃时,随着反应温度的升高,缓速剂分子在岩心表面的吸附速率会增加,岩心表面的吸附膜也会变得更加致密,酸岩反应速率会略有下降,同时在温度的作用下,酸岩反应速率总体降低,但基本上变化不大。

3 结论

(1)通过单因素法分析确定了新型缓速剂最佳的合成条件为: $n(\text{AM}):n(\text{AMPS}):n(\text{FBA})$ 为 56.3:7.2:1.4、引发剂的质量分数为 0.35%、反应温度为 50℃、pH 为 6.0、单体质量分数为 20%、反应时间为 6 h。

(2)通过酸岩反应测试评价,在 90℃条件下,与空白酸相比,平均酸岩反应速率从 $3.97 \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 降低到 $5.81 \times 10^{-4} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$;在 140℃条件下,通过动态酸岩反应测试,平均酸岩反应速率为 $2.46 \times 10^{-4} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 。

参考文献

- [1] Maheshwari P, Maxey J, Balakotaiah V. Simulation and analysis of carbonate acidization with gelled and emulsified acids [C]. Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference, 2014: 177-178.
- [2] Buijse M A, Van Domelen M S. Novel application of emulsified acids to matrix stimulation of heterogeneous formations [J]. SPE Prod Facil, 2000, 15(3): 208-213.

(下转第 142 页)

明 CNPFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶电极材料具有良好的电化学循环稳定性。

4 结论

NCFs/MoS₂ 中 NCFs 的质量分数高于 70% 时, NCFs 是 MoS₂ 有效的分散剂, 可以有效阻碍 MoS₂ 纳米片层的团聚。当 NCFs 的质量分数为 70% 时, 碳化后得到的 CNPFs 仍然保持着对 MoS₂ 纳米片的分散作用, 使得 MoS₂ 纳米片更多的边沿位点显露出来, 增加与电解液的接触点; CNPFs 的存在使得 CNPFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶中形成多孔的相互连接的三维导电纳米结构, 这种结构不仅缩短了电解质离子和电子扩散的距离, 而且为不同 MoS₂ 纳米片层之间提供了连续的导电路径。因此, 所制备的 CNPFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶表现出很好的电化学性能, 其在电势窗口为 -0.8 ~ 0.2 V、6 mol KOH 电解液中, 0.5 A/g 电流密度下的质量比电容高达 366.84 F/g, 在 2.5 A/g 电流密度下恒电流充放电循环 1 000 次后, 其比电容仍保留为初始比电容的 98%, 表明其优异的循环稳定性。另外, 所制备的 CNPFs/MoS₂ 纳米杂化气凝胶低成本、无污染, 所以应用在超级电容器的电极材料上有很大的应用潜力。

参考文献

[1] Pumera M, Sofer Z, Ambrosi A. Layered transition metal dichalcogenides for electrochemical energy generation and storage [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, (24): 8981-8987.

(上接第 136 页)

[3] Bulgakova G T, Kharisov R Y, Pestrikov A V, *et al.* Experimental study of a viscoelastic surfactant-based in situ self-diverting acid system: Results and interpretation [J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28 (3): 1674-1685.

[4] 张自印, 张俊斌, 韦红术, 等. 南海东部油田泡沫酸压工艺技术研究与实践 [J]. *油气井测试*, 2015, 4: 57-59.

[5] 于尚, 陈洪, 杨梅, 等. 一种自制高温自生酸体系室内评价 [J]. *应用化工*, 2018, 47(7): 1353-1355.

[6] 吴洋, 王金玉, 郭帆, 等. 阳离子聚合物型酸液缓速剂的合成与性能评价 [J]. *现代化工*, 2018, 38(1): 102-106.

[7] 李长城, 黄鹏, 陈洪. 适用于碳酸盐岩储层复合有机缓速酸液体系研究 [J]. *当代化工*, 2017, 46(3): 475-477.

[8] J Akiyoshi K, Kang E C, Kurumada S, *et al.* Controlled association of amphiphilic polymers in water: Thermosensitive nanoparticles formed by self-assembly of hydrophobically modified pullulans and poly(*N*-isopropylacrylamides) [J]. *Macromolecules*, 2000, 33(9):

[2] Gao M R, Xu Y F, Jiang J, *et al.* Nanostructured metal chalcogenides: Synthesis, modification, and applications in energy conversion and storage devices [J]. *Chem Soc Rev*, 2013, (7): 2986-3017.

[3] Sun Y, Hu X, Yu J C, *et al.* Morphosynthesis of a hierarchical MoO₂ nanoarchitecture as a binder-free anode for lithium-ion batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, (8): 2870-2877.

[4] Sun Y, Hu X, Luo W, *et al.* Self-Assembled hierarchical MoO₂/graphene nanoarchitectures and their application as a high-performance anode material for lithium-ion batteries [J]. *ACS Nano*, 2011, (9): 7100-7107.

[5] Sun Q, Ren Q Q, Li H, *et al.* High capacity Sb₂O₄ thin film electrodes for rechargeable sodium battery [J]. *Electrochem Commun*, 2011, (12): 1462-1464.

[6] Tung V C, Allen M J, Yang Y, *et al.* High-throughput solution processing of large-scale graphene [J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, (1): 25-29.

[7] Wang Y, Shi Z, Huang Y, *et al.* Supercapacitor devices based on graphene materials [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, (30): 13103-13107.

[8] Xiong G, Meng C, Reifenger R G, *et al.* A review of graphene-based electrochemical microsupercapacitors [J]. *Electroanalysis*, 2014, (1): 30-51.

[9] Wu Q, Xu Y, Yao Z, *et al.* Supercapacitors based on flexible graphene/polyaniline nanofiber composite films [J]. *ACS Nano*, 2010, (4): 1963-1970.

[10] Zheng Q F, Cai Z Y, Ma Z Q, *et al.* Cellulose nanofibril/reduced graphene oxide/carbon nanotube hybrid aerogels for highly flexible and all-solid-state supercapacitors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, (5): 3263-3271.

[11] Shi W, Zhu J, Sim D H, *et al.* Achieving high specific charge capacitances in Fe₃O₄/reduced graphene oxide nanocomposites [J]. *J Mater Chem*, 2011, (10): 3422-3427. ■

3244-3249.

[9] 全红平, 吴洋, 李欢, 等. 具有吸附作用的酸液缓速外加剂 FL-1 的研制 [J]. *现代化工*, 2015, 35(1): 118-121.

[10] 朱谱新, 汪地强, 姚永毅, 等. 嵌段共聚水溶性高分子在空气/水界面吸附态的构象 [J]. *东华大学学报(自然科学版)*, 2004, (2): 30-33.

[11] Fleer G L, Stuart M A C, Scheutjens J M H M, *et al.* *Polymers at Interface* London; Chapman & Hall, 1993: 183-203.

[12] Li Fan, Luo Yue, Hu Pan, *et al.* Intrinsic viscosity, rheological property, and oil displacement of hydrophobically associating fluorinated polyacrylamide [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134 (14): 44672-44681.

[13] Pan M, Yang L, Guan B, *et al.* Surface nucleation-induced fluoropolymer Janus nanoparticles via emulsifier-free batch-seeded emulsion polymerization [J]. *Soft Matter*, 2011, 7(23): 11187-11193.

[14] 王琨, 詹立, 苟波. 高温致密碳酸盐岩与胶凝酸反应速率测试方法研究 [J]. *钻采工艺*, 2018, 41(3): 41-44. ■