



基于原子力显微镜观测的煤中显微组分微观形貌与孔隙结构

张小梅 王绍清 陈昊 邓金松 霍立琦

引用本文:

张小梅, 王绍清, 陈昊, 等. 基于原子力显微镜观测的煤中显微组分微观形貌与孔隙结构[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(4): 127-132.

ZHANG Xiaomei, WANG Shaoqing, CHEN Hao. Micro morphology and pore structure of macerals in coal observed by atomic force microscopy (AFM)[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(4): 127-132.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2021-0803>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于原子力显微镜的煤岩微尺度力学性质研究

Study on micro-scale mechanical properties of coal rock based on atomic force microscopy

煤炭科学技术. 2019(9) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/55c82e10-b7a3-495a-80f6-37b491cc174d>

新疆和什托洛盖盆地西山窑组低阶煤孔隙结构特征

Pore structure features of Xishanyao Formation low rank coal in Hoxtolgay Basin of Xinjiang

煤炭科学技术. 2017(4) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/3c9b17b2-c767-4ea1-a13c-ef91a14fa882>

榆社-武乡区块煤储层孔隙结构特征及其影响因素

Analysis on pore structure characteristics and influencing factors of coal reservoir in Yushe-Wuxiang Block

煤炭科学技术. 2019(7) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/b6e8bd51-7ea3-4ad9-85b5-ed6a81ff1155>

高压注水对煤孔隙结构影响的试验研究

Experimental study on influence of high pressure water injection on coal pore structure

煤炭科学技术. 2017(3) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/3ec6fa52-53ca-4c9d-9b18-13e9cf171796>

二连盆地褐煤矿物特征及其对孔隙结构的影响

Mineral features of lignite in Erlian Basin and influences to pore structure

煤炭科学技术. 2017(9) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/83cf4881-319f-486a-bbdd-4e185df59af3>

锦界煤矿侏罗系砂岩微观孔隙结构类型及富水性研究

Study on microscopic pore structure types of Jurassic sandstone and water abundance in Jinjie Coal Mine

煤炭科学技术. 2021, 49(8): 188-194 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/d9f6fac2-2613-4782-aedc-bd2a9bc7f609>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息



移动扫码阅读

张小梅,王绍清,陈昊,等.基于原子力显微镜观测的煤中显微组分微观形貌与孔隙结构[J].煤炭科学技术,2023,51(4):127-132.

ZHANG Xiaomei, WANG Shaoqing, CHEN Hao, *et al.* Micro morphology and pore structure of macerals in coal observed by atomic force microscopy (AFM)[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(4): 127-132.

基于原子力显微镜观测的煤中显微组分微观形貌与孔隙结构

张小梅,王绍清,陈昊,邓金松,霍立琦

(中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院,北京100083)

摘要:煤炭既是重要的能源资源,也是潜在的材料原料。作为能源时,煤的物理结构在其综合利用及转化中有不可忽视的作用,如煤中孔隙结构对煤层气的储存、吸附、运移、解吸等有关键性作用。作为材料原料时,能为高精尖产业提供优质原料来源,如煤基石墨、煤基石墨烯等。显微组分是煤的主要成分,对煤的属性及其应用贡献巨大。以榆横矿区小纪汗煤矿2号煤层样品(XJH)为研究对象,对煤中显微组分开展原子力显微镜(AFM)观测,分析镜质组、半丝质体和丝质体的微观形貌和孔隙结构特征,为该区煤的清洁高效利用夯实基础。结果显示,XJH煤显微组分的微观形貌以粒状结构为主,表面颗粒呈不同规则程度圆形或椭圆形随机分布;镜质组表面颗粒的功率谱密度分形维数 D_s 最大,颗粒空间充填能力和高低起伏程度大,随机性强,微观结构较复杂。半丝质体次之。丝质体 D_s 最小,颗粒分布较疏散,起伏程度较缓,微观结构较镜质组和半丝质体简单。孔隙结构方面,镜质组孔隙平均孔径和面积最小,但孔隙数量最多,且贡献主要来自孔径 $<2\text{ nm}$ 的微孔,镜质组孔隙结构更利于煤层气的吸附和储存;惰质组平均孔径和面积大于镜质组,但孔隙数量更少,这是惰质组中孔径 $2\sim 50\text{ nm}$ 的介孔数量较多所致,惰质组的孔隙结构能为煤层气的扩散提供有利通道。惰质组中半丝质体和丝质体的孔隙结构都主要由介孔贡献,但半丝质体孔隙分形维数 D 较大,即半丝质体孔隙不规则程度较丝质体大。

关键词:煤结构;显微组分;微观形貌;孔隙结构;原子力显微镜(AFM)

中图分类号:TQ530

文献标志码:A

文章编号:0253-2336(2023)04-0127-06

Micro morphology and pore structure of macerals in coal observed by atomic force microscopy (AFM)

ZHANG Xiaomei, WANG Shaoqing, CHEN Hao, DENG Jinsong, HUO Liqi

(School of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining and Technology-Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Coal is not only important energy resource, but also potential source of materials. As energy resource, coal has these physical properties which are important for comprehensive applications and transformations. For example, the pore structure of coal is crucial for the reservoir, adsorption, and migration and desorption of coal bed methane. As feedstock of materials, coal can provide good raw material for special technological fields, such as graphite and graphene from coal. Macerals are the main components of coal, which are significant for properties and applications of coal. Taking coal sample (XJH) from No. 2 coal seam of Xiaojihan coal mine, Yuheng mining area as the object of this study, macerals were observed by atomic force microscope (AFM). Micro morphology and pore structure of vitrinite, semifusinite and fusinite are analyzed to provide fundamentals for clean and comprehensive application of coal in this area. Results show that the micro morphology is featured by granular structure with randomly distributed granules. Vitrinite has the largest D_s value, indicating a complex micro morphological structure. Granules accumulate densely and fluctuate in large extent. Semifusinite has a medium D_s

收稿日期:2022-10-05

责任编辑:王凡

DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2021-0803

基金项目:国家自然科学基金面上资助项目(42072196, 42030807)

作者简介:张小梅(1994—),女,重庆巫山人,博士研究生。E-mail: 1120575272@qq.com

通讯作者:王绍清(1979—),男,辽宁朝阳人,教授,博士生导师。E-mail: wangzq@cumt.edu.cn

value. Fusinite has the smallest D_s value, and granules accumulate dispersedly and fluctuate in small extent. As for pore structure, vitrinite has the lowest value of mean pore size and volume, but has the largest pore number. It results from the micro pores sized below 2 nm. The pore structure of vitrinite is beneficial to reservoir and adsorption of coal bed methane. Inertinite has larger pore size and volume than vitrinite, but the pore number is less. This is mainly contributed by pores sized in 2 ~ 50 nm. The pore structure of inertinite can provide beneficial space for the diffusion of coal bed methane. Inertinite is dominated in pores sized in 2 ~ 50 nm, but fractal dimension of pores (D) of semifusinite is larger than fusinite, indicating pores in semifusinite has larger irregular degree than fusinite.

Key words: coal structure; macerals; micro morphology; pore structure; atomic force microscopy (AFM)

0 引言

原子力显微镜 (Atomic Force Microscope, AFM) 不仅能提供物质表面单个原子和分子的排列状态, 分辨率达纳米级或埃米级, 而且对测试环境要求低 (大气、真空或液态环境), 制样简单, 对样品无损害, 因此, 被广泛应用于化学、物理、生物及材料等科学领域^[1-5]。以往煤的 AFM 研究, 主要是定性或定量分析煤样表面的微观形貌特征及其孔隙结构^[6-11], LARRIE^[8] 通过 AFM 研究昆士兰 Bowen 盆地煤中显微组分孔隙结构, 指出煤中显微组分孔隙结构对煤层气储存和运移有重要作用; LIU 等^[10] 研究了超微煤颗粒的 AFM 形貌特征, 指出颗粒粒径对煤表面微观结构的影响, 表明了将 AFM 应用于煤显微组分形貌及孔隙结构分析的可行性。煤炭不仅是重要的能源来源之一, 也是重要的材料原料^[12-13]。作为能源来源时, 煤的物理性质为煤炭加工及利用提供重要属性基础, 在其转化过程中 (如液化、气化及燃烧等) 有着不可忽视的作用^[14-18]。如煤液化过程中煤及显微组分表面微观形貌变化本质是化学结构及成分变化的表现^[15]。作为材料原料时, 能制备性能优越的碳材料, 如以煤为原材料制备活性炭、石墨、石墨烯等^[19-21]。煤是一种复杂的混合物, 其非均质性、成分多样性及结构复杂性往往对煤研究造成一定困难。显微组分是煤的主要有机组分, 各显微组分组成及其性质是影响煤炭资源综合应用的重要因素之一。因此, 笔者以榆横矿区小纪汗煤矿煤样为研究对象, 基于煤岩学和煤质学分析, 以 AFM 为表征手段, 结合分形理论, 综合分析煤中显微组分的表面微观形貌和孔隙结构特征, 为该区煤的综合利用提供理论支撑。

1 样品与试验

煤样采自陕西省榆林市榆横矿区小纪汗煤矿下侏罗统延安组 2 号煤层 (记为 XJH), 宏观上为半暗 ~ 半亮煤。采样依据标准 GB/T 482—2008《煤层煤样采取方法》执行。将煤样破碎缩分后制备粉煤光片,

用于通过光学显微镜分析 XJH 的显微煤岩特征、反射率测定及原子力显微镜观测。煤样显微组分定性定量分析依据国家标准 GB/T 8899—2013《煤的显微组分组和矿物测定方法》, 显微组分反射率依据国家标准 GB/T 6948—2008《煤的镜质体反射率显微镜测定方法》执行。

采用德国 Bruker Dimensionn ICON 型原子力显微镜观测 XJH 中镜质组、半丝质体和丝质体的微观形貌特征。仪器扫描范围 (XYZ) 为 90 μm × 90 μm × 10 μm , 本次试验扫描范围 (XY) 为 2 μm × 2 μm ; 视野内扫描点数为 512 × 512, 热漂移水平 < 0.2 nm/min; 噪声水平 ≤ 0.03 nm; 最大分辨率为 0.2 nm (横向) 和 0.03 nm (纵向); 采用微悬臂式针尖, 在室温条件下用轻敲式进行测试。

利用软件 Gwyddion 对 AFM 图像进行处理^[22], 以定性分析显微组分微观形貌, 通过软件中“颗粒分析”功能定量分析表面颗粒分布情况并统计数据, 基于“分形维度”功能中的“功率谱密度法”参数计算分形维数; 将颗粒分析倒转设置后分析孔隙, 统计得到孔数、孔面积、孔径及其分布等孔隙结构参数, 并基于孔隙等效周长和面积计算孔隙分形参数。

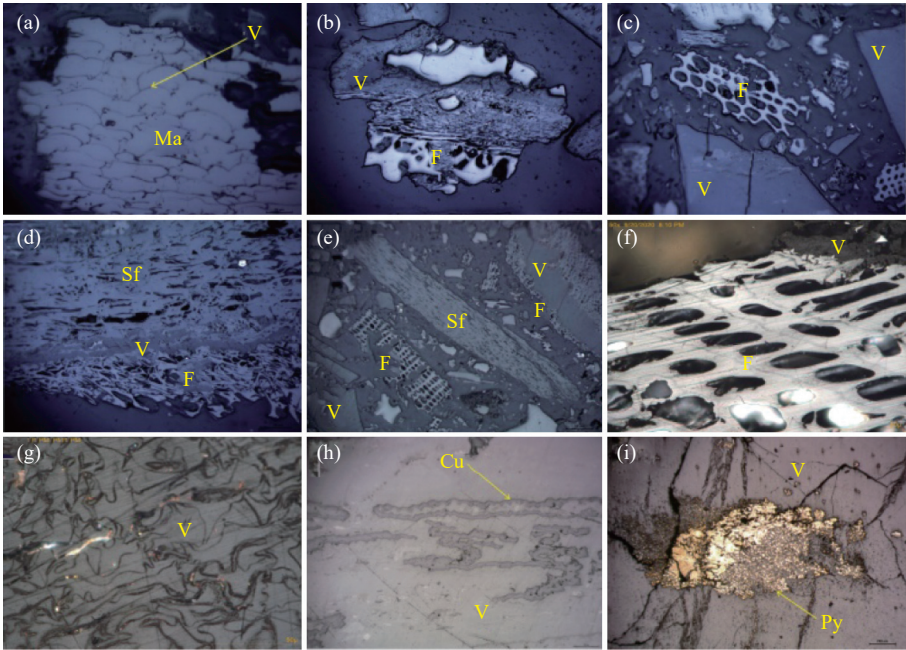
2 结果与讨论

2.1 煤岩煤质特征

煤样显微组分以惰质组为主, 镜质组次之 (表 1, 图 1)。惰质组以半丝质体为主, 其次为丝质体、粗粒体等。镜质组中常见基质镜质体, 还见均质镜质体、结构镜质体等。类脂组含量仅 0.2%, 见角质体。矿物含量很低, 有方解石、黏土及黄铁矿等。镜质组

表 1 煤样显微岩石学组成及反射率
Table 1 Microscopic petrologic component and reflectance of macerals

参数	镜质组	惰质组					类脂组	矿物
		半丝质体	丝质体	粗粒体	微粒体	碎屑惰质体		
体积分数/%	43.9	31.30	6.10	8.3	2	3.4	0.2	4.8
$R_{o,max}/\%$	0.49	1.28	2.75	—	—	—	—	—



Ma—Macrinite 粗粒体；V—Vitrinite 镜质组；F—Fusinite 丝质体；Sf—Semifusinite 半丝质体；Cu—Cutinite 角质体；Py—Pyrite 黄铁矿

图 1 煤样显微岩石学图像
Fig.1 Microscopic petrologic images of sample

油浸最大反射率 $R_{o,max}/\%$ 为 0.49 %，结合煤质分析结果(表 2)，煤样为长焰煤。

表 2 煤样工业分析及元素分析

Table 2 Proximate analysis and ultimate analysis of sample

工业分析/%(ad)			元素分析/%(daf)				
M	A	V	w(C)	w(H)	w(N)	w(S)	w(O)
2.03	5.55	36.14	75.71	5.25	2.36	0.09	16.60

2.2 显微组分 AFM 微观形貌

在光学显微镜下对 XJH 中显微组分进行鉴别后，再通过 AFM 对镜质组、半丝质体和丝质体的微观形貌进行观测。AFM 图像显示，镜质组、半丝质体和丝质体的表面形貌都呈粒状结构，表面颗粒呈不同规则程度的圆形或椭圆形随机分布(图 2—图 4)。这与本课题组先前对低煤级煤显微组分的观测结果一致[23-24]。形貌图中颜色可代表不同高低起伏程度，颜色越浅，高度越大；颜色越深，高度越低。镜质组表面颗粒分布较密集，高低起伏较大；半丝质体次之；丝质体表面颗粒分布相对疏散，颗粒高低起伏较小。由此，3 种显微组分 AFM 图像颗粒结构密集程度及表面起伏程度为镜质组>半丝质体>丝质体。

煤是复杂的混合物，结构复杂且非均质性强，不能以某一数值或尺寸来代表其微观形貌。Mondelbrot B 首次提出“分形”模型，揭示了复杂物体局部与整体的联系，用以定量描述复杂、不规则物体的特

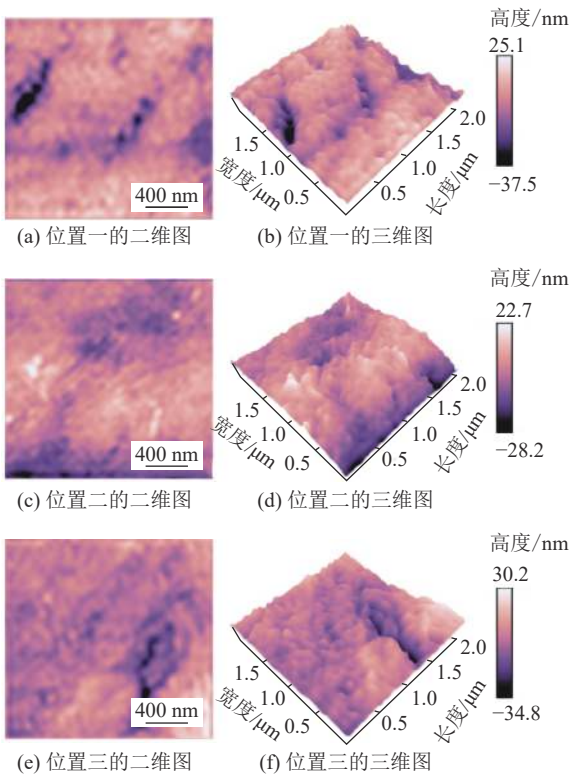


图 2 镜质组 AFM 微观形貌

Fig.2 AFM images of vitrinite

征[25-27]。将煤样表面结构看作随机过程，表面颗粒空间分布特征由其自相关函数反映。功率谱分析法普遍应用于复杂形貌结构，用于表征分形的参数为分形维数 D_s [28]。

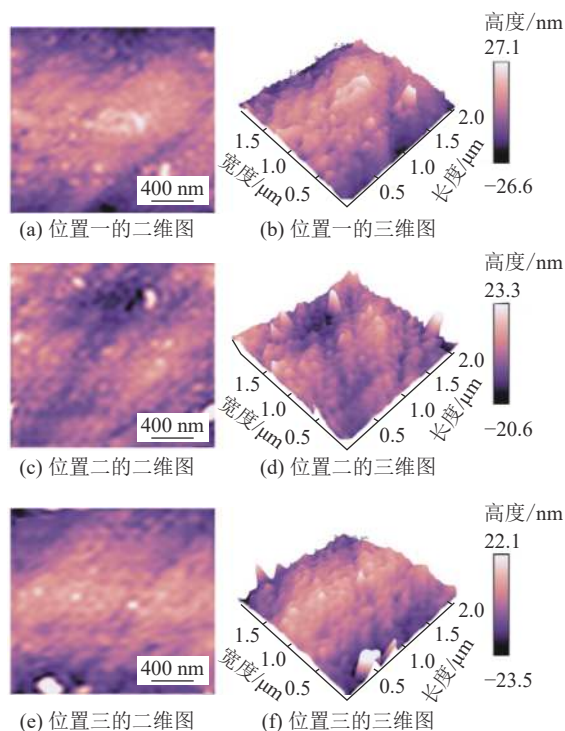


图 3 半丝质体 AFM 微观形貌
Fig.3 AFM images of semifusinite

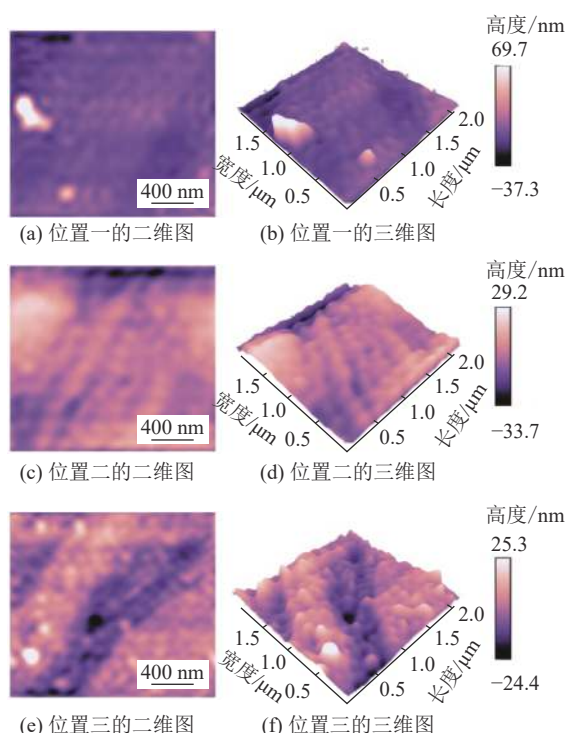


图 4 丝质体 AFM 微观形貌
Fig.4 AFM images of fusinite

煤样镜质组、半丝质体和丝质体表面粒径的二维功率谱密度(D_{PS})分形拟合曲线显示 3 种显微组分的拟合曲线相关系数 R^2 范围为 0.988 ~ 0.995(图 5), 如此高的相关系数表明这 3 种显微组分的微观结构

具有自相似性,适用于以功率谱密度分形分析。同时,3 种显微组分的散点具相似趋势,但各频段散点分布不完全相同。将图 5 中拟合函数所得功率指数 β 代入式 (1),得到功率谱密度分形维数 D_s ^[27]。

$$D_s = (7 - \beta) / 2 \quad (1)$$

镜质组、半丝质体和丝质体的 D_s 分别为 1.554、1.404、1.386, D_s 依次减小(表 3)。镜质组表面轮廓结构的高频信号或波长较短信号的功率谱值较大,颗粒分布密集程度大,颗粒填充空间能力较强,随机性强,微观结构较复杂。半丝质体次之。丝质体 D_s 最小,表明表面轮廓结构高频信号功率谱值较小,颗粒分布较疏散,颗粒分布密集程度较低,起伏程度缓,微观结构较镜质组和半丝质体简单。形貌分形特征不仅包含了表面颗粒分布情况,也与孔隙结构密切相关。

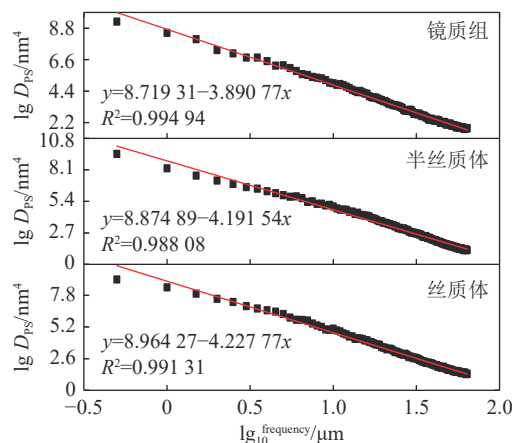


图 5 显微组分表面功率谱密度拟合曲线
Fig.5 Fitted curves of D_{PS} in macerals

表 3 煤样显微组分功率谱密度分形参数
Table 3 PSD fractal parameters of macerals

显微组分	β	D_s
镜质组	3.891	1.554
半丝质体	4.192	1.404
丝质体	4.228	1.386

2.3 显微组分的孔隙结构特征

显微组分表面突出颗粒的粒径分布是重要微观形貌特征,孔隙结构同样如此^[29-32]。国际纯化学与应用化学联合会(IUPAC)将孔径 < 2 nm 的孔隙称之为微孔,孔径 2 ~ 50 nm 的孔隙为介孔,孔径 > 50 nm 时为大孔^[33]。按 IUPAC 孔径分类统计显微组分孔隙含量。

煤样 AFM 观测结果显示,镜质组孔隙数量为 921 个,在这 3 种显微组分中最多,但孔隙面积和平

均孔径最小,分别为 508.14 nm² 和 15.86 nm;半丝质体次之,孔隙数量 701 个,孔隙面积和平均孔径为 768.00 nm² 和 19.44 nm;丝质体孔隙数量最少,约为 545 个,平均孔径和孔隙面积高达 976.00 nm² 和 21.22 nm(表 4)。可以看出,镜质组孔隙平均孔径最小,但孔隙数量约为丝质体孔隙数量的 2 倍。进一步分析孔径结构,镜质组中孔径<2 nm(微孔)的孔隙数量比例最高(72.45%),其次为孔径 2~50 nm 的介孔(26.86%),孔径>50 nm 的大孔仅 0.69%;半丝质体和丝质体中未检测出微孔,介孔数量比例最高,其次为大孔。惰质组中介孔和大孔百分比含量都远大于镜质组(表 4)。

表 4 煤样显微组分孔隙结构参数

Table 4 Pore structural parameters of macerals

显微组分	孔数	孔面积/ nm ²	平均孔 径/nm	w(微孔)/%	w(介孔)/%	w(大孔)/%
镜质组	921	508.14	15.86	72.45	26.86	0.69
半丝质体	701	768.00	19.44	—	97.27	2.73
丝质体	545	976.00	21.22	—	97.39	2.61

注:—为未检测出。

尽管孔隙能用孔径、面积等参数定量分析,但煤中孔隙常呈不规则状,不能用圆形或椭圆形直接描述。MANDELBROT 等^[34]指出等效周长和面积可用于计算分形参数,可用来估算微观孔隙的规则程度,分形维数越大,不规则程度越大。微观孔隙周长 S 的对数与面积 A 的对数之间呈线性关系,将孔隙等效面积和周长取对数后线性拟合。结果显示这些离散点有很好的线性相关性,孔隙结构具自相似性(图 6)。按 MANDELBROT 等^[34](1984)给出的方法计算出显微组分孔隙的分形维数 D (表 5),镜质组、半丝质体和丝质体孔隙分形维数分别为 1.491、1.492、1.488。基于液氮吸附计算的分形维数是三维空间参

数,不同于液氮吸附计算出的分形参数,通过孔隙面积和周长计算的分形维数是基于二维空间提取的信息,其分形参数值要小于基于液氮参数的分形参数。半丝质体与镜质组 D 相差不大,都大于丝质体(表 5),表明镜质组和半丝质体的孔隙不规则程度更大,而丝质体中孔隙形态的不规则程度较小。

表 5 煤样显微组分的孔隙分形参数

Table 5 Fractal parameters of pore in macerals

显微组分	β	D
镜质组	0.745	1.491
半丝质体	0.746	1.492
丝质体	0.744	1.488

综上分析,XJH 煤样中镜质组孔隙的平均孔径和面积最小,但孔隙数量最多,且贡献主要来自孔径<2 nm 的微孔,即镜质组的孔隙结构更利于煤层气吸附及储存^[32-33]。惰质组孔隙的平均孔径和面积大于镜质组,且丝质体>半丝质体,但孔隙数量少于镜质组,这主要是惰质组中孔径 2~50 nm 的孔隙数量较镜质组多。与镜质组相比,惰质组的孔隙结构更有利于煤层气扩散^[35]。尽管半丝质体和丝质体孔隙结构主要由介孔贡献,但半丝质体孔隙分形维数更大,孔隙不规则程度较丝质体大。

3 结 论

1)镜质组、半丝质体和丝质体微观形貌以粒状结构为主,表面颗粒呈不同规则程度的圆形或椭圆形随机分布。镜质组 D_s 最大,颗粒空间充填能力和高低起伏程度大,随机性强,微观结构较复杂。半丝质体次之。丝质体 D_s 最小,颗粒分布较疏散,起伏程度较缓,微观结构较镜质组和半丝质体简单。

2)镜质组孔隙平均孔径和面积最小,但孔隙数量最多,且贡献主要来自孔径<2 nm 的微孔,即镜质组的孔隙结构更利于煤层气吸附及储存;惰质组孔隙的平均孔径和面积大于镜质组,但孔隙数量少于镜质组,这是惰质组中孔径为 2~50 nm 的介孔数量较多所致,惰质组的孔隙结构能为煤层气扩散提供有利通道。

3)惰质组中半丝质体和丝质体的孔隙结构都主要由介孔贡献,但半丝质体的孔隙分形维数 D 更大,与镜质组相近,其孔隙不规则程度较丝质体大。

参考文献(References):

- [1] BINNIG G K, QUATE C F, GERBER C. The atomic force microscope[J]. *Physical Review Letters*, 1986, 56(9): 930-933.

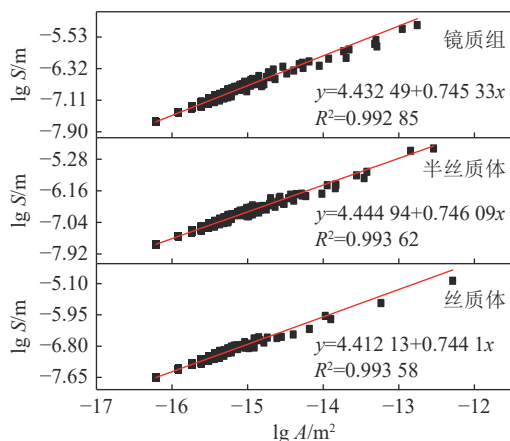


图 6 显微组分孔隙分形参数拟合曲线

Fig.6 Fitted curves of pores in macerals

- [2] ARAKAWA H, UMEMURA K, IKAI A. Protein images obtained by STM, AFM and TEM[J]. *Nature*, 1992, 358(6382): 171–173.
- [3] GONG P, YE Z, YUAN L, *et al.* Evaluation of wetting transparency and surface energy of pristine and aged graphene through nanoscale friction[J]. *Carbon*, 2018, 132: 749–759.
- [4] SADER J E, CHON J, MULVANEY P. Calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers[J]. *Review of Scientific Instruments*, 1999, 70(10): 3967–3970.
- [5] MATE C M. Atomic force microscope study of polymer lubricants on silicon surfaces[J]. *Physical Review Letters*, 1992, 68(22): 3323–3326.
- [6] YUMURA M, OHSHIMA S, KURIKI S, *et al.* Atomic force microscopy observations of coals[C]. In: *Proceedings of International Conference on Coal Science*, 1993, 1, 394–397.
- [7] 杨起, 潘治贵, 汤达祯, 等. 煤结构的STM和AFM研究[J]. *科学通报*, 1994(7): 633–635.
- YANG Q, PAN Z, TANG D, *et al.* The STM and AFM study of coal structure[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1994(7): 633–635.
- [8] LAWRIE G A, GENTLE I R, FONG C, *et al.* Atomic force microscopy studies of Bowen basin coal macerals[J]. *Fuel*, 1997, 76: 1519–1526.
- [9] BRUENING F A, COHEN A D. Measuring surface properties and oxidation of coal macerals using the atomic force microscope[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2005, 63(3-4): 195–204.
- [10] LIU J, JIANG X, HUANG X, *et al.* Morphological characterization of super fine pulverized coal particle. Part 2. AFM investigation of single coal particle[J]. *Fuel*, 2010, 89(12): 3884–3891.
- [11] LI Y, YANG J, PAN Z, *et al.* Nanoscale pore structure and mechanical property analysis of coal: An insight combining AFM and SEM images[J]. *Fuel*, 2020, 260: 116352.
- [12] THIELEMAN T, SCHMIDT S, GERLING J P. Lignite and hard coal: Energy suppliers for world needs until the year 2100—An outlook[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2007, 72(1): 1–14.
- [13] QIU T, YANG J, BAI X. Preparation of coal-based graphite with different microstructures by adjusting the content of ash and volatile matter in raw coal[J]. *Energy Sources*, 2019, 1–8.
- [14] DAVIS A, SPACKMAN W, GIVEN P H. The influence of the properties of coals on their conversion into clean fuels[J]. *Energy Sources*, 1976, 3(1): 55–81.
- [15] 王绍清, 唐跃刚. 富含半丝质体煤液化残渣的煤岩学特征和煤结构变化[J]. *煤炭学报*, 2013(4): 644–650.
- WANG S, TANG Y. The petrological features and chemical structural variations in liquefaction residues of coal rich in semi-fusinite[J]. *Journal of China Coal Society*, 2013(4): 644–650.
- [16] ZHANG Z, QIN Y, YI T, *et al.* Pore structure characteristics of coal and their geological controlling factors in eastern Yunnan and western Guizhou, China[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(31): 19565–19578.
- [17] LI D, LIU Q, WENIGER P, *et al.* High-pressure sorption isotherms and sorption kinetics of CH₄ and CO₂ on coals[J]. *Fuel*, 2010, 89(3): 569–580.
- [18] PAN J, ZHU H, HOU Q, *et al.* Macromolecular and pore structures of Chinese tectonically deformed coal studied by atomic force microscopy[J]. *Fuel*, 2015, 139: 94–101.
- [19] YE R, XIANG C, LIN J, *et al.* Coal as an abundant source of graphene quantum dots[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 1–6.
- [20] SENGUPTA R, BHATTACHARYA M, BANDYOPADHYAY S, *et al.* A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites[J]. *Progress in Polymer Science*, 2011, 36(5): 638–670.
- [21] DUBIN S, GILJE S, WANG K, *et al.* A one-step, solvothermal reduction method for producing reduced graphene oxide dispersions in organic solvents[J]. *Acs Nano*, 2010, 4(7): 3845–52.
- [22] 焦堃. 煤和泥页岩纳米孔隙的成因、演化机制与定量表征[D]. 江苏: 南京大学, 2015: 45–48.
- JIAO K. The characterization, genesis and evolution of nanopores in coals and shales[D]. Jiangsu: Nanjing University, 2015: 45–48.
- [23] ZHANG X, WANG S, CHEN H, *et al.* Aromatic structural characterization of different-rank vitrinites: using HRTEM, XRD and AFM[J]. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2019(1): 1–12.
- [24] WANG S, LIU S, SUN Y, *et al.* Investigation of coal components of Late Permian different ranks bark coal using AFM and Micro-FTIR[J]. *Fuel*, 2017, 187: 51–57.
- [25] MANDELBROT B. How long is the coast of Britain? Statistical self-similarity and fractional dimension[J]. *Science*, 1967, 155(3775): 636–638.
- [26] MANDELBROT B, WHEELER J. The fractal geometry of nature[J]. *American Journal of Physics*, 1983, 51(3): 286–287.
- [27] GOOD I J, MANDELBROT B B. Fractals: form, chance, and dimension[J]. *Journal of the American Statistical Association*, 1978, 73(362): 438.
- [28] ELSON J M, BENNETT J M. Calculation of the power spectral density from surface profile data[J]. *Applied Optics*, 1995, 34(1): 201–208.
- [29] PAN J, ZHAO Y, HOU Q, *et al.* Nanoscale pores in coal related to coal rank and deformation structure[J]. *Transport in Porous Media*, 2015, 107(2): 543–554.
- [30] MENG Z, LIU S, LI G. Adsorption capacity, adsorption potential and surface free energy of different structure high rank coals[J]. *Journal of Petroleum Science & Engineering*, 2016: 856–865.
- [31] ZHANG J, WEI C, ZHAO C, *et al.* Effects of nano-pore and macromolecule structure of coal samples on energy parameters variation during methane adsorption under different temperature and pressure[J]. *Fuel*, 2021, 289(1): 119804.
- [32] 秦勇, 徐志伟, 张井. 高煤级煤孔径结构的自然分类及其应用[J]. *煤炭学报*, 1995, 20(3): 266–271.
- QIN Y, XU Z, ZHANG J. The classification and application of the pore structure of high rank coal[J]. *Journal of China Coal Society*, 1995, 20(3): 266–271.
- [33] ELLIOT M A. 煤利用化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1991: 142–152.
- [34] MANDELBROT B, PASSOJA D, PAULLAY A. Fractal character of fracture surfaces of metal[J]. *Nature*, 1984, 308(5961): 721–722.
- [35] JING Z, GAO S, RODRIGUES S, *et al.* Influence of porosity on the reactivity of inertinite and vitrinite toward sodium hypochlorite: Implications for enhancing coal seam gas development[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2021: 103709.