



## 宁夏煤制石墨烯的微观结构演化特征：综合表征分析

李瑞青 唐跃刚 罗鹏 璐敏敏 徐晓婷

### 引用本文：

李瑞青, 唐跃刚, 罗鹏, 等. 宁夏煤制石墨烯的微观结构演化特征：综合表征分析[J]. 煤炭科学技术, 2025, 53(5): 390–406.  
LI Ruiqing, TANG Yuegang, LUO Peng. Evolutionary characteristics of microstructure of coal-based graphene from Ningxia coals: Comprehensive characterized analysis[J]. Coal Science and Technology, 2025, 53(5): 390–406.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.12438/cst.2024-0281>

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

#### 添加剂对煤基石墨微观结构的影响

Effect of additives on microstructure of coal-based graphite

煤炭科学技术. 2023, 51(5): 302–308 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2021-0966>

#### 热接触变质煤制备石墨烯：化学结构演化

Graphene produced by thermally-altered coal: chemical structure evolution

煤炭科学技术. 2021, 49(2): 238–244 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2021.02.028>

#### 激光诱导法制备煤基石墨烯的探索及其结构特征研究

Exploration and structural characteristics of laser-induced preparation of coal-based graphene

煤炭科学技术. 2023, 51(2): 458–465 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2023-0140>

#### 煤基石墨烯量子点的制备与理化性质研究进展

Research progress on preparation and physicochemical properties of coal-based graphene quantum dots

煤炭科学技术. 2023, 51(8): 279–294 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2022-0659>

#### 京西煤制备氧化石墨烯分子结构模型的构建与优化

Model construction and optimization of molecule structure of coal-based graphene oxide from Jingxi coal

煤炭科学技术. 2021, 49(6): 126–134 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/66c218a6-4446-4087-b795-8ddfdc812503>

#### XRD光谱参数的合理确定方法及对煤石墨化的响应研究

Study on reasonable determination method of XRD spectral parameters and its response to coal graphitization

煤炭科学技术. 2025, 53(2): 279–288 <https://doi.org/10.12438/cst.2024-0121>



关注微信公众号，获得更多资讯信息

碳中和科学与工程



移动扫码阅读

李瑞青,唐跃刚,罗 鹏,等.宁夏煤制石墨烯的微观结构演化特征:综合表征分析[J].煤炭科学技术,2025,53(5):390-406.

LI Ruiqing, TANG Yuegang, LUO Peng, *et al.* Evolutionary characteristics of microstructure of coal-based graphene from Ningxia coals: Comprehensive characterized analysis[J]. Coal Science and Technology, 2025, 53(5): 390-406.

## 宁夏煤制石墨烯的微观结构演化特征:综合表征分析

李瑞青,唐跃刚,罗 鹏,琚敏敏,徐晓婷

(中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院,北京 100083)

**摘要:**煤基碳材料的制备和表征是一个热门研究领域。煤基石墨烯的结构特征不仅决定了产品的性能,还可为产品制备过程中的工艺调控提供参考。因此,有必要对煤基石墨烯的微观形态和结构有一个清晰的了解。研究采集了宁夏回族自治区 8 个不同煤阶的煤样,化学脱矿后高温石墨化处理得到煤基石墨,采用改进的 Hummer's 氧化还原法制备煤基石墨烯,并通过 X 射线衍射、拉曼、原子力显微镜和高分辨率透射电镜综合表征获得了煤基石墨烯的微观形貌和结构参数。结果表明:宁夏回族自治区不同煤阶的煤样所制备的煤基石墨烯均为少层石墨烯,高温石墨化可显著提高煤结构的有序度和石墨化度,有利于煤基石墨烯的制备,尤其对低煤阶的煤最为显著。煤基石墨的石墨化度均超过 0.70,最高为 0.99。煤阶越高,所制备的石墨烯片层的直径和堆砌高度越大、缺陷更少、剥离效果也越好。所制备的煤基石墨烯的直径在 3.78~13.04 nm,层间距均超过了 0.355 0 nm,最高可达 0.366 1 nm。且随煤阶的升高,煤基石墨烯直径的增大要比堆砌高度更显著,因此,煤基石墨烯的形态总体趋于扁平状演化。煤的黏结性会造成煤基石墨烯表面粗糙度的增大,但不会影响石墨烯芳香层的晶型与有序度的发展。随煤阶的升高,石墨烯结构经历了涡轮型—Y 型—半直面型—直面型的演化路径。直面型的石墨烯结构是煤结构在煤基石墨烯制备过程中演化的最终形态,表现为明显的剥离、卷曲和舒展的特征,这也为石墨烯台阶状的形成提供了可能。

**关键词:**煤基碳材料;煤基石墨烯;煤阶;微观结构;结构参数;高温石墨化;石墨化度

中图分类号:TQ127.1

文献标志码:A

文章编号:0253-2336(2025)05-0390-17

### Evolutionary characteristics of microstructure of coal-based graphene from Ningxia coals: Comprehensive characterized analysis

LI Ruiqing, TANG Yuegang, LUO Peng, JU Minmin, XU Xiaoting

(School of Resource and Safety Engineering, China University of Mining and Technology-Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** The preparation and characterization of coal-based carbon materials is a hot topic. The structural characteristics of coal-based graphene not only determine the performance of the products, but also provide reference for process control during product preparation. Therefore, it is necessary to have a clear understanding of the microstructure and morphology of coal-based graphene. This study collected 8 different coal ranks coals in Ningxia, and obtained coal-based graphite through high-temperature graphitization treatment after chemical demineralization. Graphene was prepared using an improved Hummer's redox method, and the microstructure and structural parameters of coal-based graphene were comprehensively characterized by X-ray diffraction, Raman spectroscopy, atomic force microscopy, and high-resolution transmission electron microscopy. The results indicate that the coal-based graphene products prepared from coal samples of different coal ranks in Ningxia are all few-layer graphene. Graphitization can significantly improve the order and graphitization degree of coal structure, which is beneficial for the preparation of coal-based graphene, especially for low coals. In this study, the graphitization degree of

收稿日期:2024-03-06

策划编辑:黄小雨

责任编辑:宫在芹

DOI: 10.12438/cst.2024-0281

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41872175);宁夏回族自治区重点研发计划资助项目(2021BEG02015);山西省地质勘查基金资助项目(2019-25)

作者简介:李瑞青(1992—)男,山东兖州人,博士研究生。E-mail: lrq171106@163.com

通讯作者:唐跃刚(1958—)男,重庆人,教授,博士生导师,博士。E-mail: tyg@vip.163.com

coal-based graphites are more than 0.70, and the highest is 0.99. The higher the coal rank, the larger the diameter and stacking height of the graphene prepared, the fewer defects, and the better the peeling effect. and better the stripping effect of graphene prepared. The diameter of the coal-based graphene prepared in this study ranges from 3.78 to 13.04 nm, with interlayer spacing exceeding 0.355 0 nm and a maximum of 0.366 1 nm. As the coal rank increases, the diameter of coal-based graphene increases more significantly than the stacking height, the morphology of coal-based graphene tends to develop in a flattened form in general. The caking of coals can cause an increase in the surface roughness of graphene, but it does not affect the development of the crystal form and order of graphene microcrystalline domains. As the coal rank increases, the graphene structure undergoes an evolution path of vortex type -Y-type - semi-plane type -plane type. The plane type graphene structure is the final form of coal structure evolution during the preparation of coal-based graphene, characterized by obvious peeling, curling, and stretching, which also provides the possibility for the formation of step like of graphene structures.

**Key words:** coal-based carbon material; coal-based graphene; coal rank; microstructure; structural parameter; high temperature graphitization; graphitization degree

## 0 引 言

石墨烯是指由一层、双层或少层的碳原子构成的二维碳材料<sup>[1-2]</sup>,具有卓越的物理和化学性能,有着广泛的应用前景<sup>[3-4]</sup>。煤结构是以芳香环、脂环等为核心,以各种官能团如烷基、羟基等为侧链组成的基本结构单元构成的三维结构<sup>[5]</sup>,高温处理后可向石墨发展,煤基石墨经过物理和化学方法的分层和剥离,进而获得煤基石墨烯<sup>[6-9]</sup>。因此,煤可作为新型炭材料的制备原料,一方面源于煤资源的丰富和价格的低廉,另一方面可提高煤的附加价值,有利于煤的清洁转化利用。因此,发展煤基石墨烯材料具有重要的战略意义。

煤的简化模型中含有埃米或纳米级晶碳域,连接有脂肪族碳或缺陷<sup>[10]</sup>,煤中多环芳烃(PAHs)是煤结构择优排列的主要影响因素<sup>[11]</sup>。煤中大多数相邻的芳香层以较低的有序度堆叠,呈现涡轮型结构<sup>[12]</sup>,层间间距  $d_{002} > 0.342$  nm,大于结晶石墨的层间距(通常为 0.335 nm)<sup>[13-14]</sup>。高温热处理后,煤结构的排列将向更有序的趋势变化,这类类似于自然变质作用下煤结构的变化<sup>[15-18]</sup>。煤的基本结构单元(BSUs)在高温(>2 000 °C)条件下可以演化为石墨结构,因此被称为可石墨化碳,达到 2 500 °C 以上后,煤中无定形的有机碳将消除彼此间的缺陷并堆叠形成定向性极强的层状类石墨微晶,即煤基石墨<sup>[19-22]</sup>。煤基石墨烯的研究多集中于煤阶、矿物质、显微组分、变质作用类型和杂原子等影响因素。郇璇<sup>[7]</sup>和 LI 等<sup>[23]</sup>研究得出煤阶越高,煤中芳香层片排列越有序,所制备的煤基石墨烯的品质也就越好,ZHOU 等<sup>[24]</sup>和唐跃刚等<sup>[25]</sup>认为无烟煤是制备煤基石墨的理想原料。LAN 等<sup>[26]</sup>和 LUO 等<sup>[27]</sup>研究了煤中矿物质对石墨化的影响,揭示了熔融孔洞会造成煤基石墨烯结构的缺陷,进而影响芳香片层的有序堆叠,但矿物类型

不同,这种影响效果也有所差异。MA 等<sup>[28]</sup>和 WANG 等<sup>[29]</sup>利用煤的显微组分制备了石墨烯,发现镜质体制备出的石墨烯要优于惰质体和类脂体制备的石墨烯。唐跃刚等<sup>[30-31]</sup>和樊江涛等<sup>[32]</sup>研究发现变质作用类型会通过煤结构影响煤基石墨烯以及石墨烯量子点的微观形态。煤中杂原子会对煤基碳材料进行天然的掺杂,煤中有机硫会影响煤基石墨烯量子点的光学特征<sup>[33]</sup>,而且还会抑制煤结构的石墨化发展<sup>[34]</sup>。

不难看出,目前对煤基石墨烯的研究多集中在影响因素方面,缺少对煤基石墨烯产品微观结构和形态的系统表征和探讨。煤基石墨烯的结构特征不仅决定着产品的性能,而且还影响制备工艺的调控、原材料的选取以及其他影响因素的研究。然而,由于结构单元形态复杂(包括形貌、组合和排列),厘定煤基石墨烯的微观形貌与结构特征是一个有意义的挑战。

笔者使用 X 射线衍射(XRD)、拉曼(Raman)、原子力显微镜(AFM)以及高分辨率透射电镜(HRTEM)来对采自宁夏回族自治区(以下简称“宁夏”)的不同煤阶煤样所制备的石墨烯进行表征,阐明不同煤阶煤所制备的石墨烯的形貌和结构特征,以便从微观角度综合揭示煤基石墨烯结构的演变规律,从而为煤基石墨烯的制备研究以及煤炭资源的综合利用提供参考。

## 1 样品地质背景与采集

研究样品采自宁夏王洼煤矿、羊场湾煤矿、马莲台煤矿、四股泉煤矿、韦二煤矿、湾岔沟煤矿、白芨沟煤矿以及碱沟山煤矿,共 8 件样品,分别编号 WW、YCW、MLT、SGQ、WE、WCG、BJG、JGS。采样分布如图 1 所示,其中 WW 属于宁南煤田王洼矿区,为侏罗系延安组;YCW 属于宁东煤田灵武矿区,为侏

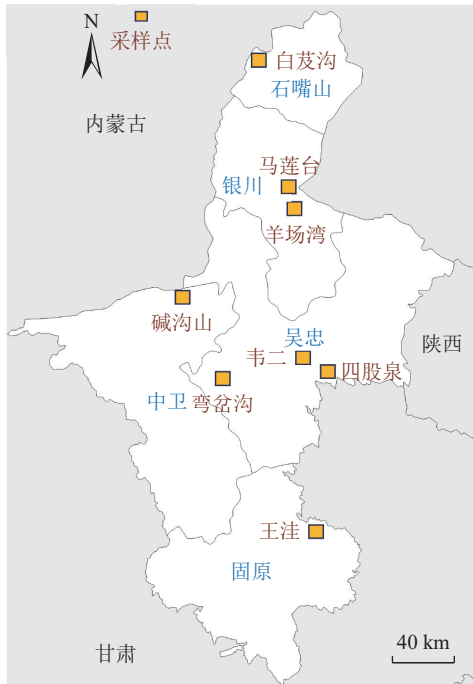


图 1 样品采集分布

Fig.1 Samples collection distribution map

罗系延安组; MLT 属于宁东煤田横城矿区, 为石炭系太原组; SGQ 属于宁东煤田荫城矿区, 为石炭系太原组; WE 属于宁东煤田韦州矿区, 为石炭系太原组;

WCG 属于香山煤田线驮石矿区, 为石炭系太原组; BJJ 属于贺兰山煤田汝箕沟矿区, 为侏罗系延安组; JGS 属于香山煤田碱沟山矿区, 为石炭系羊虎沟组。样品的煤岩煤质见表 1, JGS 的煤阶最高, 为无烟煤一号; BJJ 次之, 为无烟煤三号; WW 的煤阶最低, 为长焰煤; YCW 为不黏煤; MLT 为气煤; WE 与 SGQ 均属于 1/3 焦煤; WCG 为贫煤。

## 2 样品处理与试验

### 2.1 样品的脱矿与石墨化处理

在产品制备前需要对煤中的矿物质进行脱除, 以消除矿物对产物的影响。采用酸洗法进行脱矿<sup>[35]</sup>, 首先称取初选分离并破碎至小于 0.075 mm 的样品 20 g, 放入装有超纯水、氢氟酸、浓盐酸与浓硝酸等酸洗液中, 将煤粉与酸液混合均匀后放入恒温水浴锅中加热反应约 6 h, 用磁力转子持续搅拌。待充分反应后, 抽滤酸液, 用超纯水充分洗涤样品, 并用 Ag-NO<sub>3</sub> 和 pH 试纸检测酸液是否除尽。将洗涤后的煤样放入真空干燥箱中干燥 12 h 后, 用密封袋封装保存, 用于石墨烯产品制备。得到脱灰样品 D-WW、D-YCW、D-MLT、D-SGQ、D-WE、D-WCG、D-BJJ、D-JGS。

表 1 样品的煤岩煤质基本特征

Table 1 Basic characteristics of selected coal samples.

样品	$R_f/\%$	工业分析/%			元素分析/%					$G_{R1}$	显微组分/%			
		$M_{ad}$	$A_d$	$V_{daf}$	$C_{daf}$	$H_{daf}$	$N_{daf}$	$O_{daf}$	$S_{td}$		V	I	L	M
WW	0.54	10.80	21.85	35.46	75.18	4.38	0.66	19.08	0.55	0	53.8	30.7	1.1	14.4
YCW	0.65	12.19	6.68	28.01	80.74	3.63	0.71	14.23	0.64	0	48.8	48.0	—	3.2
MLT	0.73	2.10	32.22	36.21	77.82	5.16	1.42	14.74	0.58	69	49.6	32.9	—	17.5
SGQ	0.86	0.56	11.58	34.34	87.08	5.09	1.88	4.63	1.17	91	61.7	28.7	1.0	8.6
WE	0.96	0.97	10.89	30.75	87.90	4.76	1.54	4.43	1.22	94	65.6	25.9	0.2	8.3
WCG	2.08	1.03	10.61	11.61	91.55	3.46	1.38	1.92	1.51	6	71.2	19.4	1.6	7.8
BJJ	2.65	0.43	4.49	9.60	94.34	3.59	0.76	1.30	0.01	0	89.6	7.6	—	2.8
JGS	5.80	4.19	0.82	2.34	96.61	1.75	0.59	0.16	0.88	0	90.9	6.8	—	2.3

注:  $R_f$ 为镜质体随机反射率;  $G_{R1}$ 为黏结指数; V为镜质组; I为惰质组; L为类脂组; M为矿物。

称取脱矿样品置于高纯度石墨坩锅中, 后转至中频感应石墨化炉内, 以 5 °C/min 升温速率升至 1 000 °C 并保持 30 min, 随后以 20 °C/min 升温速率快速升至 2 800 °C 并维持此温度 3 h, 整个升温过程处于真空状态; 随后停止加热通入氩气循环保护并保温 6 h, 后冷却至室温, 得到煤基石墨样品 G-WW、G-YCW、G-MLT、G-SGQ、G-WE、G-WCG、G-BJJ、G-JGS。

### 2.2 煤基石墨烯的制备

以上述石墨化处理后得到的煤基石墨为原料, 采用改进的 Hummers 氧化还原法<sup>[36]</sup>来制备石墨烯, 主要通过 NaNO<sub>3</sub>、KMnO<sub>4</sub>、浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等试剂与煤基石墨在低温、中温及高温阶段水浴共热, 完成氧化插层反应, 并用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、BaCl<sub>2</sub> 溶液及超纯水滴定洗涤过量氧化剂, 得到氧化石墨溶液, 先后通过超声、高速离心等步骤获得氧化石墨烯溶液。再滴入水合联氨

( $N_2H_4 \cdot H_2O$ )还原样品获得石墨烯絮状悬浊液,冷冻干燥后得到粉末状石墨烯样品 GS-WW、GS-YCW、GS-MLT、GS-SGQ、GS-WE、GS-WCG、GS-BJG、GS-JGS。

### 2.3 样品测试与表征

X 射线衍射 (XRD) 主要为获得样品的各个晶格参数以及石墨化度与芳香度。仪器型号为 Rigaku-uX, 样品为研磨至 200 目(0.075 mm)的粉末,用量约为 0.5 g。在  $2^\circ/\text{min}$  的扫描速度下,记录  $2\theta=10^\circ \sim 60^\circ$  的测量结果。

拉曼 (Raman) 表征使用型号为 Renishaw inVia Qontor 的激光共焦显微拉曼光谱仪进行测试,样品研磨至小于 0.075 mm,用 2 个载玻片将样品粉末压成一个小平面,仪器激发波长为 532 nm,拉曼位移为  $1\ 000 \sim 3\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 。

原子力显微镜 (AFM) 表征: 取样品粉末约 2 mg 与乙醇混合均匀后,取出 1 滴液体样品到离心管中,并稀释超声置于云母片上,晾干后用型号为 Bruker Dimension Icon AFM 仪器拍摄样品,扫描范围  $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ 。

高分辨率透射电镜 (HRTEM) 分析采用日本电子株式会社 JEM-F200 型透射电子显微镜。样品研磨至小于 0.075 mm,将其分散至无水乙醇溶液中,经超声振荡使其分散均匀,后用吸管将溶液滴至载网上,待乙醇蒸发后,在透射电镜下观察。

## 3 结果与讨论

### 3.1 XRD 分析

图 2a, 图 2b, 图 2c 分别为脱灰煤、煤基石墨和煤基石墨烯样品的 XRD 图谱。微晶直径 ( $L_a$ )、堆砌高度 ( $L_c$ )、层间间距 ( $d_{002}$ )、芳香族平均层数  $N_{\text{ave}}$  和石墨化程度  $G$  分别由式(1)一式(5)计算<sup>[37-38]</sup>。芳香度  $f_a$  由式(6)计算<sup>[39-41]</sup>, 参数结果见表 2。

$$L_a = k_1 \lambda / (\beta_{100} \cos \theta_{100}) \quad (1)$$

$$L_c = k_2 \lambda / (\beta_{002} \cos \theta_{002}) \quad (2)$$

$$d_{002} = \lambda / 2 \sin \theta_{002} \quad (3)$$

$$N_{\text{ave}} = L_c / d_{002} + 1 \quad (4)$$

$$G = (0.344\ 0 - d_{002}) / (0.344\ 0 - 0.335\ 4) \times 100\% \quad (5)$$

$$f_a = C_{\text{ar}} / (C_{\text{ar}} + C_{\text{al}}) = A_{002} / (A_{002} + A_\gamma) \quad (6)$$

式中:  $k$  为微晶形状因子 ( $k_1=1.84, k_2=0.94$ );  $\lambda$  为 X 射线波长 ( $\lambda=0.015\ 405\ 6\ \text{nm}$ );  $\beta_{100}$  和  $\beta_{002}$  分别为 100 峰和 002 峰对应的衍射峰半高宽 (Full Width at Half Maximum, FWHM);  $\theta_{100}$  和  $\theta_{002}$  分别为 100 峰和 002 峰对应衍射角, ( $^\circ$ );  $0.344\ 0\ (\text{nm})$  为非石墨化炭的层间距;  $C_{\text{ar}}, C_{\text{al}}$  分别为芳香碳、脂肪碳的原子数;  $A_{002}$  为 002 峰峰面积;  $A_\gamma$  为  $\gamma$  峰峰面积。

由图 2 可以看出脱灰煤的 XRD 图谱相比于石墨具有较强的背景值,与煤中存在大量无定形碳结构有关<sup>[42]</sup>。图谱中无明显的矿物质峰,说明原煤中矿物质酸洗后被有效去除。XRD 图谱存在 2 个明显的峰,一个是(002)峰,与芳香环层片的堆砌有关,代表石墨微晶结构,另一个是(100)峰,可反映单个芳香层片内石墨化原子的二维排列<sup>[43-44]</sup>。脱灰煤的(002)峰和(100)峰强度随煤阶增高均增强,说明煤中芳香片层的有序度也在增强。经高温石墨化处理后,煤基石墨的(002)变得异常尖锐,强度也明显增加,(100)峰强度急剧减弱,与高纯石墨的 XRD 谱图一致<sup>[45]</sup>,说明芳香层片的堆叠得到极大的增强。经过氧化还原后,煤基石墨烯的(002)峰强度增大且表现宽缓,(100)峰重新出现(图 2c),表明芳香层片有了显著剥离,呈现少层的特征。

从表 2 来看,脱灰煤的(002)峰位于  $25^\circ$  左右,各煤阶的  $\text{FWHM}_{002}$  相近,约为  $4.5^\circ$ 。脱灰煤的(002)峰

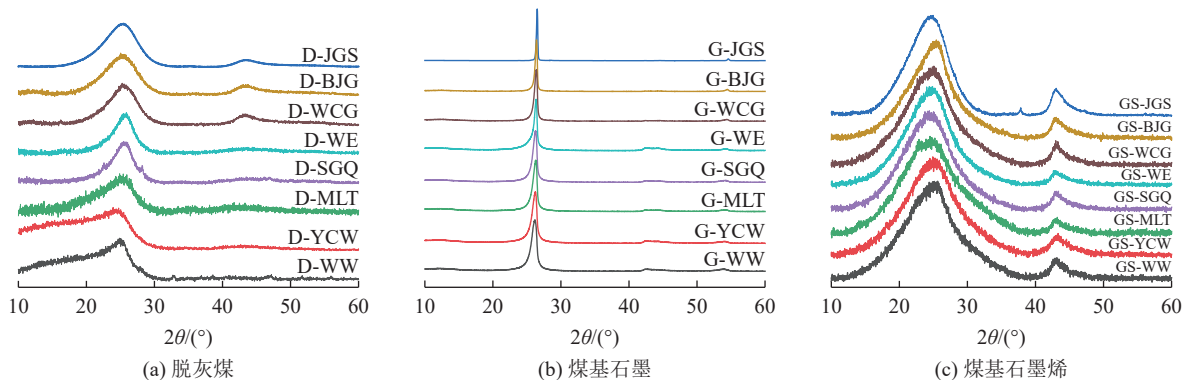


图 2 脱灰煤、煤基石墨和煤制石墨烯的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of demineralized coal, coal-based graphite, and coal-based graphene

表 2 XRD 拟合结构参数  
Table 2 XRD fitting structural parameters

样品	$2\theta_\gamma / (^\circ)$	$\text{FWHM}_\gamma$	$A_\gamma$	$2\theta_{002} / (^\circ)$	$\text{FWHM}_{002} / (^\circ)$	$A_{002}$	$2\theta_{100} / (^\circ)$	$\text{FWHM}_{100} / (^\circ)$	$d_{002} / \text{nm}$	$L_a / \text{nm}$	$L_c / \text{nm}$	$L_a/L_c$	$N_{\text{ave}}$	$f_a$	$G$
D-WW	18.43	13.48	5 543.60	24.73	4.31	1 883.92	44.58	13.49	0.359 7	1.30	1.97	0.66	6.48	0.25	—
D-YCW	16.43	14.14	11 163.46	24.28	4.26	3 957.97	43.81	12.58	0.366 3	1.39	1.99	0.70	6.44	0.26	—
D-MLT	24.56	6.54	4 234.90	25.66	4.57	2 060.00	44.51	10.35	0.346 9	1.70	1.86	0.91	6.37	0.33	—
D-SGQ	22.41	8.24	2 056.77	25.45	4.45	1 199.67	43.79	8.20	0.349 7	2.13	1.91	1.12	6.47	0.37	—
D-WE	22.22	4.21	2 963.65	25.62	4.52	3 275.41	43.86	8.50	0.347 4	2.06	1.88	1.09	6.42	0.52	—
D-WCG	17.10	15.27	3 761.73	25.08	4.64	7 011.37	43.57	5.90	0.354 8	2.96	1.83	1.62	6.16	0.66	—
D-BJG	21.49	4.58	2 821.65	25.57	4.52	7 901.94	43.54	4.78	0.348 1	3.66	1.88	1.94	6.41	0.74	—
D-JGS	21.04	4.72	38 278.76	25.37	4.85	271 358.88	43.56	3.55	0.350 8	4.93	1.75	2.81	6.00	0.88	—
G-WW	—	—	—	26.35	0.73	—	42.60	0.91	0.338 0	19.15	11.67	1.64	35.54	—	0.70
G-YCW	—	—	—	26.35	0.77	—	42.69	0.94	0.338 0	18.55	11.06	1.68	33.74	—	0.70
G-MLT	—	—	—	26.37	0.80	—	42.59	0.69	0.337 7	25.26	10.65	2.37	32.54	—	0.73
G-SGQ	—	—	—	26.41	0.76	—	42.63	0.70	0.337 2	24.90	11.21	2.22	34.25	—	0.79
G-WE	—	—	—	26.4	0.76	—	42.63	0.73	0.337 3	23.88	11.21	2.13	34.24	—	0.78
G-WCG	—	—	—	26.43	0.58	—	42.52	0.45	0.336 9	38.72	14.69	2.64	44.60	—	0.82
G-BJG	—	—	—	26.46	0.45	—	42.49	0.44	0.336 6	39.60	18.94	2.09	57.27	—	0.86
G-JGS	—	—	—	26.55	0.19	—	42.38	0.17	0.335 5	102.45	44.86	2.28	134.73	—	0.99
GS-WW	19.64	4.87	17 150.53	24.83	9.25	112 121.65	43.54	4.58	0.358 3	3.82	0.92	4.16	3.56	0.87	—
GS-YCW	19.25	4.68	1 738.91	24.86	9.41	14 277.02	43.51	4.63	0.357 9	3.78	0.90	4.18	3.52	0.89	—
GS-MLT	17.26	4.60	821.26	24.77	8.79	21 232.23	43.53	4.35	0.359 1	4.02	0.97	4.16	3.69	0.96	—
GS-SGQ	16.42	4.23	522.37	24.71	9.04	18 514.06	43.44	4.02	0.360 0	4.35	0.94	4.63	3.61	0.97	—
GS-WE	16.44	4.00	362.68	24.78	8.48	16 835.17	43.42	4.09	0.359 0	4.27	1.00	4.27	3.79	0.98	—
GS-WCG	16.01	4.27	245.00	24.50	7.37	19 548.69	43.39	3.03	0.363 0	5.77	1.15	5.01	4.17	0.99	—
GS-BJG	16.01	3.63	214.83	24.52	7.34	15 628.75	43.43	2.88	0.362 7	6.07	1.16	5.25	4.19	0.99	—
GS-JGS	16.00	3.58	103.82	24.29	6.55	19 907.80	43.40	1.34	0.366 1	13.04	1.30	10.07	4.54	0.99	—

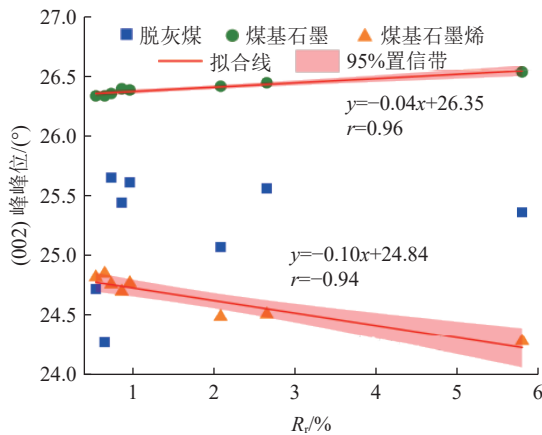
附近的峰具有明显的非对称性,通过分峰拟合后获得位于  $20^\circ$ 附近的  $\gamma$  峰,这归因于煤结构中的饱和结构,如脂肪侧链等在 XRD 谱图中的映射<sup>[46-47]</sup>。脱灰煤的(100)峰在  $44^\circ$ 左右,且煤阶较高的 D-JGS、D-BJG 与 D-WCG 的(100)峰强度较大,表明较高煤阶中已有少层的二维芳香片层的特征。脱灰煤的  $d_{002}$  分布在  $0.35 \text{ nm}$  左右,  $L_a$  和  $L_c$  均较小,分别在  $5 \text{ nm}$  和  $2 \text{ nm}$  以内,  $L_a/L_c$  分布在  $0.66 \sim 2.81$ ,全煤阶的层数  $N_{\text{ave}}$  稳定在 6 左右,但芳香度差异较大,煤阶最低的 D-WW 仅为 0.25,而煤阶最高的 D-JGS 可达 0.88。石墨化后,(002)峰明显右移,在  $26.5^\circ$ 左右,有明显的对称性, $\gamma$  峰消失,(100)峰左移,在  $42.5^\circ$ 附近。煤基石墨的  $\text{FWHM}_{002}$  和  $\text{FWHM}_{100}$  显著减小,分别分布在  $0.19^\circ \sim 0.80^\circ$ 和  $0.17^\circ \sim 0.91^\circ$ ,说明石墨化处理促进了芳环演化进程,增强了芳环缩合度,石墨化后煤中基本结构单元定向性排列增强,形成类石墨微晶。

表现在  $d_{002}$  明显减小(均小于  $0.34 \text{ nm}$ ),  $L_a$ 、 $L_c$  以及  $N_{\text{ave}}$  的显著增大,  $L_a$  均超过了  $15 \text{ nm}$ ,最高的 G-JGS 达到了  $102.45 \text{ nm}$ ,  $L_c$  均超过  $10 \text{ nm}$ ,  $N_{\text{ave}}$  达到了 30 层以上,最高为 G-JGS 的 134.73 层。煤基石墨的石墨化度均超过 0.7,且煤阶较高的 JGS、BJG 和 WCG 对应的煤基石墨的石墨化度均超过 0.8,其中 G-JGS 更是达到惊人的 0.99,属于高品质煤基石墨。煤基石墨经过氧化、插层、还原试验处理,煤基石墨烯(002)峰明显左移,位于  $24.5^\circ$ 左右。 $\gamma$  峰重新出现,且随着煤阶的增加, $\gamma$  峰的峰位置发生左移,低阶煤阶段在  $19.5^\circ$ 左右,无烟煤阶段在  $16^\circ$ 附近,芳香度均大于 0.85(其中 GS-JGS、GS-BJG 和 GS-WCG 均为 0.99),且随煤阶的增加而增大。石墨烯的  $\text{FWHM}_{002}$  显著增强,导致(002)峰变得极为宽缓。煤基石墨烯的(100)峰在  $43.5^\circ$ 附近,峰强比煤基石墨和脱灰煤显著增大,  $\text{FWHM}_{100}$  在  $1.34^\circ \sim 4.63^\circ$ ,已有明显的少层

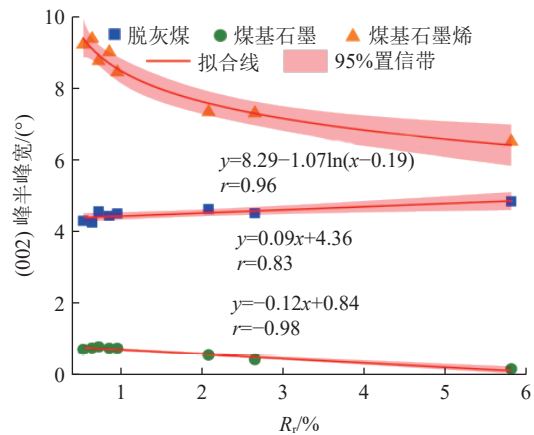
二维芳香片层的特征,说明芳香微晶片层得到有效剥离,得到的石墨烯结构片层层间距增大,堆砌性减弱,表现为 $d_{002}$ 的显著增大、 $L_c$ 与 $N_{ave}$ 的明显减小。煤基石墨烯的 $d_{002}$ 均大于0.355 nm,整体要大于脱灰煤和煤基石墨。 $L_c$ 也显著降低在1 nm左右, $N_{ave}$ 降低到4~5层,为寡层石墨烯,表明产品有了很好的分层和剥离效果。由于强酸和氧化剂的切割与插层, $L_a$ 较煤基石墨明显降低,但 $L_a/L_c$ 较煤基石墨和脱灰煤有了明显增大。由表2还可看出,随着煤化程度的增加,所制备的煤基石墨烯的 $d_{002}$ 、 $L_c$ 、 $L_a$ 均呈现明显增大的趋势,且 $L_a$ 的增大幅度明显大于 $L_c$ ,导致 $L_a/L_c$ 随煤化程度的增加也不断增大。 $N_{ave}$ 随着煤阶的增加略微增大。以上说明所制备的产品是高芳香度且扁平状的少层煤基石墨烯。

通过绘制反射率与各个XRD结构参数散点图,通过拟合得到相关系数、斜率、曲线等参数指标,从而探讨宁夏煤炭的煤阶对与XRD结构参数之间的关系,如图3a—图3k所示。图3a、图3b分别为(002)峰位和 $FWHM_{002}$ 与反射率之间的关系,通过拟合,发现脱灰煤的(002)峰位与反射率并无相关性,脱

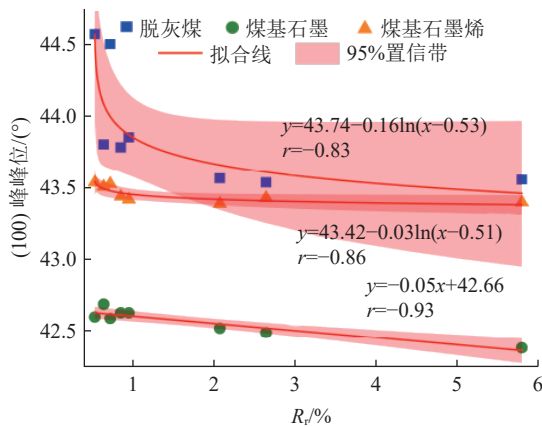
灰煤的 $FWHM_{002}$ 差别虽然不大,但与反射率有明显的正相关。煤基石墨(002)峰位与反射率有显著的正相关,说明随煤阶的升高,(002)峰位发生右移,且煤基石墨的 $FWHM_{002}$ 随煤阶的升高而变小,这也是图2中煤基石墨(002)峰异常尖锐的原因。煤基石墨烯(002)峰位与反射率有明显的负相关,随煤阶的升高,(002)峰位发生左移,但煤基石墨烯的 $FWHM_{002}$ 要比脱灰煤和煤基石墨都要大,且随煤阶的升高而先急剧变小后缓慢变小。图3c、图3d分别为(100)峰位和 $FWHM_{100}$ 与反射率之间的关系,可以发现,无论是脱灰煤、煤基石墨还是煤基石墨烯,(100)峰位和 $FWHM_{100}$ 均随着煤阶的升高而降低,表明煤阶决定着少层芳香片层的拼叠特征,煤阶越高,芳香片层的排列越有序,而且(100)峰位和 $FWHM_{100}$ 的整体大小都是煤基石墨<煤基石墨烯<脱灰煤,表明煤基石墨的芳香层片有序性最高,脱灰煤有序性最差,由于强酸和氧化剂的插层与剥离,使煤基石墨烯的芳香层片有序性较煤基石墨弱,但明显好于脱灰煤,且(002)峰与(100)峰的特征保留(图2c)也说明所制备的煤基石墨烯具有良好的有序拼叠和分层。图3e



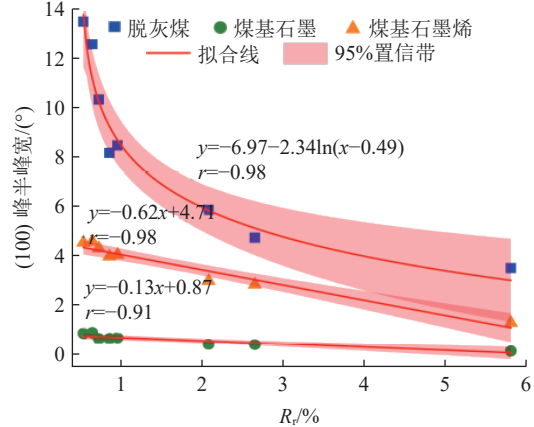
(a) (002)峰峰位



(b) (002)峰半峰宽



(c) (100)峰峰位



(d) (100)峰半峰宽

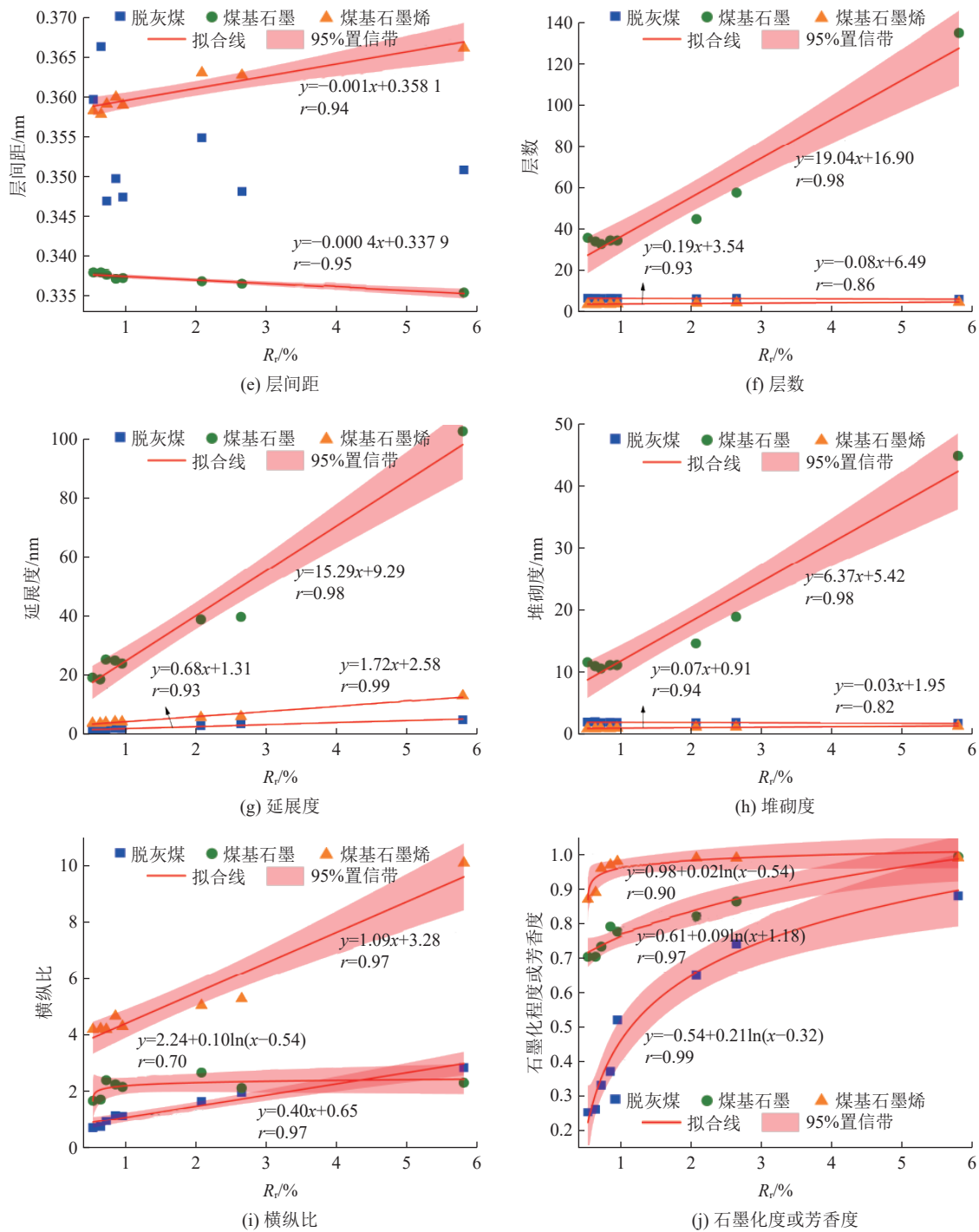


图 3 反射率与 XRD 参数的关系

Fig.3 Relationship between reflectance and XRD parameters

为  $d_{002}$  与反射率之间的关系, 可以发现, 脱灰煤的  $d_{002}$  与反射率并无明显的分布规律, 这可能是脱矿作用造成的影响<sup>[27]</sup>。煤基石墨的  $d_{002}$  与反射率呈明显的负相关, 表明随煤阶升高, 煤基石墨的堆砌更致密, 然而, 煤基石墨烯的  $d_{002}$  与反射率呈明显的正相关, 表明煤阶越高的煤所制备煤基石墨烯的剥离效果也越好, 分层也越明显, 均超过了 0.355 nm, 这与前人的研究结果类似<sup>[19-20]</sup>。从图 3f 可以看出, 脱灰

煤与煤基石墨烯的  $N_{ave}$  均小于 10, 与反射率分别呈现负相关和正相关, 但两者的变化趋势(斜率)十分微弱, 可看出脱灰煤与煤基石墨烯的  $N_{ave}$  受煤阶的影响并不大, 且制备的石墨烯产品的  $N_{ave}$  相差不大。然而, 煤基石墨的  $N_{ave}$  受煤阶的影响较为显著, 与反射率有着很强的正相关, 煤阶越高, 煤基石墨的堆叠越致密,  $N_{ave}$  也越多。图 3g、图 3h 分别为  $L_a$  和  $L_c$  与反射率之间的关系, 脱灰煤、煤基石墨和煤基石墨烯

的  $L_a$  随煤阶升高而增大,其中煤基石墨斜率较大,趋势显著。对于  $L_c$ ,煤基石墨与煤基石墨烯的  $L_c$  也与反射率呈正相关,脱灰煤的  $L_c$  与反射率呈负相关,但脱灰煤与煤基石墨烯的  $L_c$  变化斜率很小,煤基石墨的  $L_c$  变化斜率比较显著。可以看出,煤阶会影响煤基石墨和煤基石墨烯产品的尺寸,煤阶越高,尺寸也越大,但是  $L_a$  的增长要比  $L_c$  更明显,这也反映了煤基石墨烯的形态随煤阶的升高而呈现出横向发展的趋势,这种趋势在图 3i 中更为直观,尤其对于煤基石墨烯而言, $L_a/L_c$  与反射率有显著的正相关,随煤阶升高, $L_a/L_c$  明显变大,最低煤阶的 GS-WW 的  $L_a/L_c$  仅为 4.16,而最高煤阶的 GS-JGS 超过了 10,很显然,随煤阶的升高,煤基石墨烯朝着扁平化发展。图 3k 反映了  $f_a$  和  $G$  随反射率的变化趋势,脱灰煤和煤基石墨烯的  $f_a$ 、煤基石墨的  $G$  均与煤阶呈显著的正相关,且增大趋势均为先急剧后缓慢。但脱灰煤的  $f_a$  明显要低于煤基石墨烯的  $f_a$ ,可见高温石墨化可大大提升脱灰煤的芳香度,从而有利于煤基石墨烯的等碳材料的制备,这一点对于低煤阶的煤更为显著。通过以上 XRD 的分析,可以得出,所制备的宁夏煤基石墨烯剥离与分层效果较好,均属于少层石墨烯,

随煤阶的升高,尺寸不断增大,石墨烯产品朝着高芳香度且扁平状的趋势发展。

### 3.2 Raman 分析

Raman 光谱是一种快速简便的碳材料结构和质量表征手段。碳质材料的拉曼光谱中,位于  $1\ 350\ \text{cm}^{-1}$  的 D 峰用于表示材料结构的无序度和缺陷,为不少于 6 个环的芳香族化合物之间的 C—C 键振动、芳基-烷基醚、准芳香族化合物等,是无定形碳结构。位于  $1\ 580\ \text{cm}^{-1}$  的 G 峰则主要反映材料的石墨化度,代表芳环呼吸振动、C=C 键的振动,表征六边形芳香分子中  $\text{sp}^2$  键伸缩振动<sup>[48]</sup>。 $2\ 700\ \text{cm}^{-1}$  附近的 2D 峰代表芳环间的 C—C 键振动、大芳环体系,可表征碳原子间的层间堆积方式<sup>[49]</sup>。图 4a—图 4c 给出了脱灰煤、煤基石墨和煤基石墨烯的 Raman 光谱。通过基线校正并对特征峰进行分峰拟合得到 Raman 光谱的主要参数(表 3),其中 G—D 为 G 峰与 D 峰的峰位差,指示 G 峰和 D 峰的分裂程度<sup>[50]</sup>;  $I_D/I_G$  为 G 峰与 D 峰的峰强度比,比例越大,碳材料有序结构越差,缺陷越多<sup>[51-52]</sup>。因此综合 G—D 以及  $I_D/I_G$ ,在一定程度上可以反映碳材料结构的演变程度<sup>[26]</sup>。

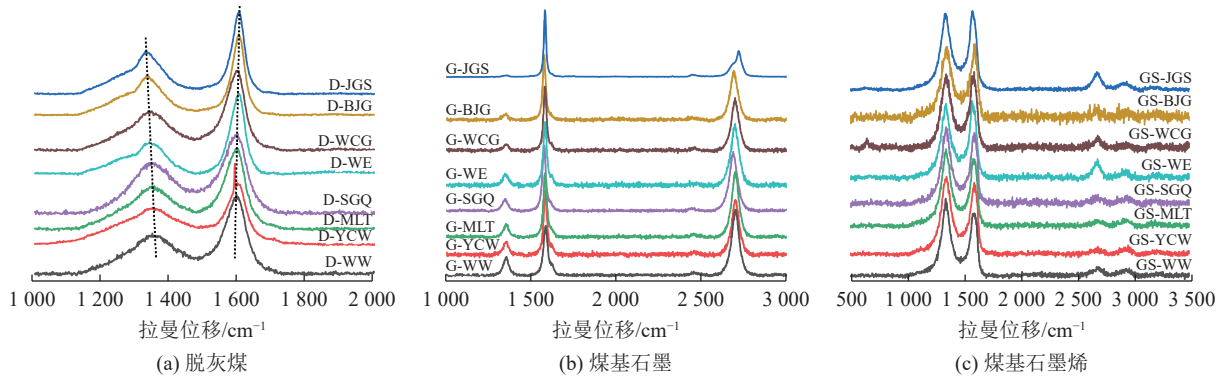


图 4 脱灰煤、煤基石墨、和煤制石墨烯的 Raman 图谱

Fig. 4 Raman spectra of demineralized coal, coal-based graphite, and coal-based graphene

结合图 4 与表 3, Raman 光谱显示脱灰煤只存在 D 峰和 G 峰,其中 D 峰随着煤阶的升高产生明显的左移,而 G 峰产生轻微右移,从而造成 G—D 随着煤阶的升高而增大,这与前人的研究一致<sup>[53]</sup>。石墨化后,煤基石墨的 D 峰强度与  $\text{FWHM}_D$  显著降低,尤其是较高煤阶的 G-JGS 和 G-BJG, D 峰几乎消失,煤基石墨的 G 峰变得异常尖锐且  $\text{FWHM}_G$  也显著降低,表明石墨结构显著增强,且出现了较强的 2D 峰。煤基石墨的 G—D 与  $I_D/I_G$  均比脱灰煤明显减小,说明芳香片层有了有序的堆积,形成的石墨微晶单体缩合程度和微晶片层排列的有序性得到显著增强。

氧化还原后  $1\ 350\ \text{cm}^{-1}$  处的 D 峰强度与  $\text{FWHM}_D$  明显增加,而位于  $1\ 580\ \text{cm}^{-1}$  的 G 峰明显变的宽缓、 $2\ 700\ \text{cm}^{-1}$  附近的 2D 峰强度减弱,G—D 与  $I_D/I_G$  显著增大,表明石墨微晶的缩合程度和有序性遭到破坏,石墨烯畴内缺陷增加和石墨烯畴尺寸减小,这是由于广泛的氧化、插层与剥离作用所致<sup>[6-7,25]</sup>。煤基石墨烯的特征峰峰位置和半峰宽与煤阶并无明显的相关性,G—D 峰位差与  $I_D/I_G$  随煤阶增加总体减小,其中低阶煤所制备的石墨烯的  $I_D/I_G$  大于 1,无烟煤所制备的石墨烯的  $I_D/I_G$  小于 1。

图 5a—图 5f 展示了脱灰煤、煤基石墨与煤基石

表 3 Raman 拟合结构参数  
Table 3 Raman fitting structural parameters

样品	D峰		G峰		峰位差/cm <sup>-1</sup>	缺陷度(I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> )
	峰位/cm <sup>-1</sup>	半峰宽/cm <sup>-1</sup>	峰位/cm <sup>-1</sup>	半峰宽/cm <sup>-1</sup>		
D-WW	1 357.61	160.28	1 586.51	96.06	228.9	0.63
D-YCW	1 356.21	212.35	1 590.64	83.20	234.43	0.49
D-MLT	1 354.31	216.88	1 588.32	82.77	234.01	0.50
D-SGQ	1 353.27	273.96	1 595.50	72.35	242.23	0.59
D-WE	1 343.79	197.17	1 589.69	76.12	245.90	0.46
D-WCG	1 327.37	149.80	1 596.79	55.52	269.42	0.36
D-BJG	1 324.43	158.05	1 598.17	51.84	273.74	0.46
D-JGS	1 323.77	159.22	1 598.92	50.91	275.15	0.43
G-WW	1 351.39	41.97	1 584.24	37.23	232.85	0.37
G-YCW	1 350.67	39.93	1 582.17	29.39	231.50	0.23
G-MLT	1 351.71	39.89	1 581.19	29.32	229.48	0.19
G-SGQ	1 349.37	40.27	1 580.33	29.62	230.96	0.18
G-WE	1 345.42	41.59	1 575.01	30.12	229.59	0.18
G-WCG	1 351.22	34.71	1 580.47	26.23	229.25	0.10
G-BJG	1 346.76	35.86	1 575.77	25.72	229.01	0.08
G-JGS	1 352.07	28.66	1 580.30	42.69	228.23	0.02
GS-WW	1 349.06	129.45	1 587.72	86.79	238.66	1.05
GS-YCW	1 350.80	143.89	1 588.33	94.49	237.53	1.05
GS-MLT	1 350.11	137.96	1 587.48	88.91	237.37	1.02
GS-SGQ	1 350.68	130.18	1 589.80	85.26	239.12	0.99
GS-WE	1 352.64	139.14	1 584.04	92.05	231.40	0.94
GS-WCG	1 354.63	156.21	1 590.09	89.21	235.46	0.92
GS-BJG	1 347.88	149.62	1 579.99	92.17	232.11	0.89
GS-JGS	1 349.17	146.64	1 580.95	89.17	231.78	0.87

石墨烯的 Raman 参数与反射率之间的关系。煤基石墨与煤基石墨烯的 D 峰峰位分布与反射率并无关系, 脱灰煤的 D 峰峰位随煤阶升高而显著降低(图 5a), 显示图 4a 中的左移现象。然而对于 FWHM<sub>D</sub>(图 5b), 煤基石墨与煤基石墨烯的 FWHM<sub>D</sub> 与煤阶分别呈现出负相关与正相关关系, 且煤基石墨的 FWHM<sub>D</sub> 明显小于煤基石墨烯与脱灰煤, 而脱灰煤的 FWHM<sub>D</sub> 与煤阶并无关系。图 5c、图 5d 分别为 G 峰峰位和 FWHM<sub>G</sub> 与反射率关系, 煤基石墨与煤基石墨烯的 G 峰峰位和 FWHM<sub>G</sub> 并不受反射率的影响, 原因是高温石墨化处理使得煤中的芳环缩合度与有序度达到了较高的水平, XRD 表征中煤基石墨的石墨化度与煤基石墨烯的芳香度印证了这一点。煤基石墨的 FWHM<sub>G</sub> 要明显小于脱灰煤与煤基石墨烯, 反映为图 4b 中 G 峰异常尖锐的现象。氧化插层与还原后,

煤基石墨烯的 FWHM<sub>G</sub> 明显大于脱灰煤与煤基石墨, 说明所制备的煤基石墨烯剥离与分层明显。图 5c、图 5d 中脱灰煤的 G 峰峰位随煤阶的升高显著升高, 显示在图 4a 中的右移现象, 脱灰煤的 FWHM<sub>G</sub> 随煤阶的升高显著下降, 显示在图 4a 中的 G 峰随煤阶的升高越来越尖锐, 表明煤中芳香化的排列朝着秩序化方向发展。图 5e 显示, 由于脱灰煤的 G 峰峰位右移、D 峰峰位左移, 造成了 G-D 随煤阶的升高而扩大, 表明脱灰煤的 D 峰碳与 G 峰碳分裂程度也越来越大。而整体来看, 脱灰煤的 G-D 峰位差最大, 煤基石墨 G-D 峰位差最小, 石墨烯样品居中, 这是高温石墨化后, 造成了样品中大规模碳原子的 sp<sup>3</sup> 杂化, 使得 D 峰碳与 G 峰碳分裂程度减小, 而且随着煤阶升高, 煤基石墨与煤基石墨烯的 G-D 峰位差也越来越小。图 5f 为 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 与反射率的变化关系, 图中显示,

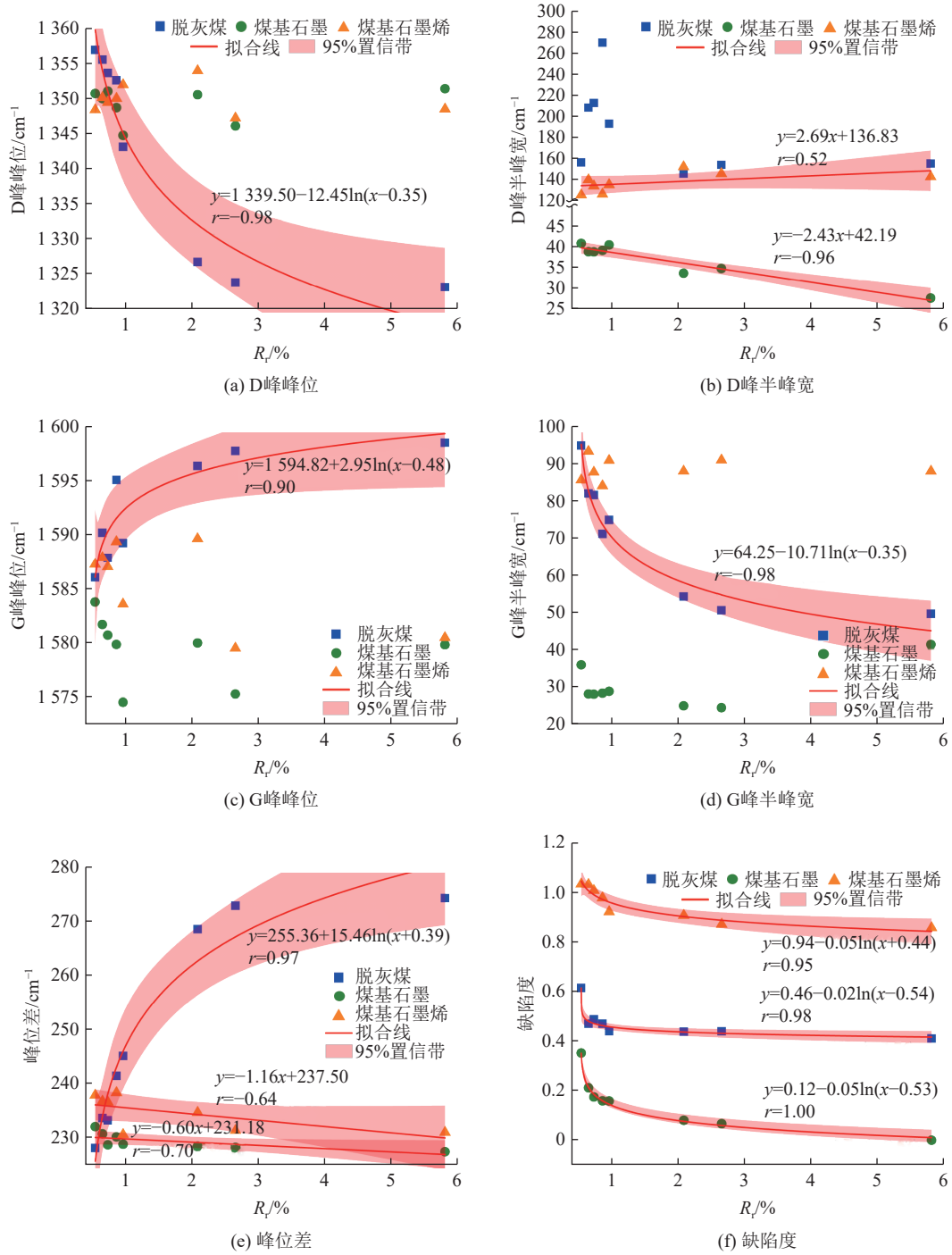


图 5 反射率与 Raman 结构参数的关系

Fig.5 Relationship between Raman structural parameters and reflectance

煤基石墨的  $I_D/I_G$  明显小于脱灰煤与煤基石墨烯, 最高煤阶的 G-JGS 可低至 0.01, 最低煤阶的 G-WW 也仅为 0.37。煤基石墨烯的  $I_D/I_G$  最高, 这是氧化插层打破芳香片层间的范德华力造成了石墨晶体畴的破坏, 也反映了产品经历了有效的剥离和分层。脱灰煤、煤基石墨与煤基石墨烯的  $I_D/I_G$  均随着反射率的升高而下降, 演化路径均为先快速下降然后变为缓慢下降, 表明煤阶较低的煤具有很强的改造能力, 这

与 XRD 得出的结论一致。通过以上 Raman 的分析, 可以得出, 石墨化可大大提升芳香层片的有序度, 从而有利于煤基石墨烯的制备, 随煤阶的升高, 所制备的煤基石墨烯的有序度也不断增强。

### 3.3 AFM 分析

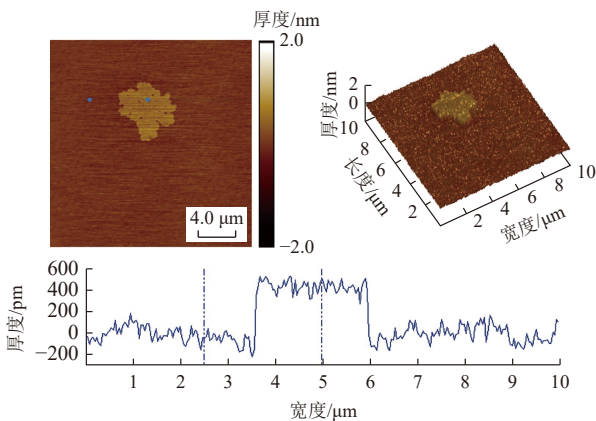
AFM 是一种扫描探针显微镜, 可以通过使用尖端和样品之间的力来感知样品的表面形态。可用于了解石墨烯的精细形态和精确厚度信息, 测量表面

粗糙度、台阶以及层之间的高度差<sup>[54]</sup>。AFM 表征可以提供样品的平面、三维和轮廓高度,图 6 显示了所制备的煤基石墨烯的 AFM 图像。

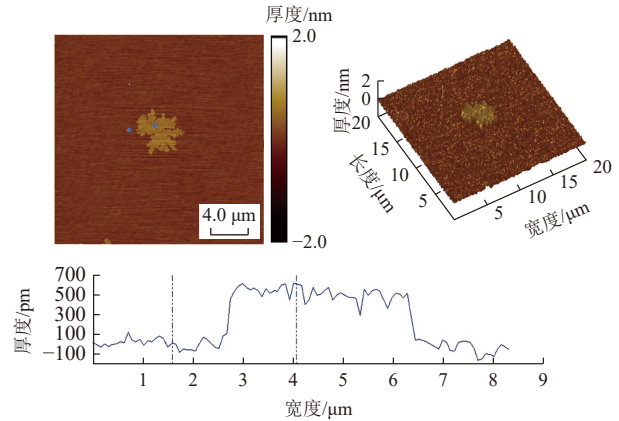
如图 6a、图 6b 所示, WW 与 YCW 制备的煤基石墨烯都呈参差不规则的板片状。立体图显示 GS-WW 与 GS-YCW 这种片状内部结构并不连续,是由聚集在一起的小片层聚集组成,三维和剖面厚度图像显示两者未有成型的晶体,厚度都不足 1 nm,表面粗糙度分别为  $R_s=0.140$  和  $R_s=0.117$ ,没有台阶形状。推测这可能是在制备过程中,煤中不稳定的小芳香

层片石墨化后的小微晶畴堆积和拼接形成的碳网络聚集体。

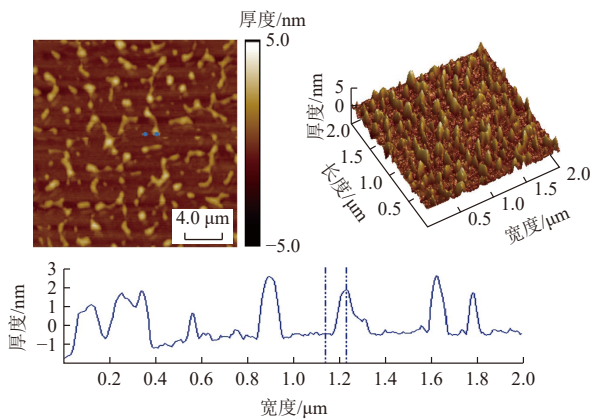
MLT 制备的石墨烯平面图显示,石墨烯层聚集体大多呈编织状和条纹状,没有台阶状(图 6c)。MLT 是具有黏结性质的煤,在石墨化过程中经历煤结构熔化,石墨化过程中会产生很多微孔,并在制备过程中被强酸切割,导致表面粗糙度增大  $R_s=0.992$ ,比低阶煤 WW 和 YCW 制备的石墨烯更粗糙。剖面厚度图像显示 GS-MLT 没有大规模的规则晶体,晶型微弱,厚度约为 3 nm。



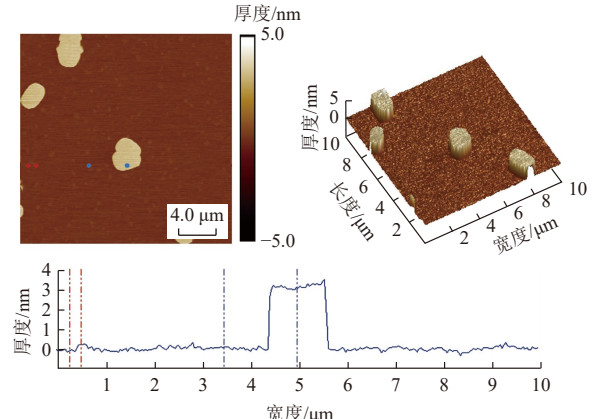
(a) 王洼石墨烯



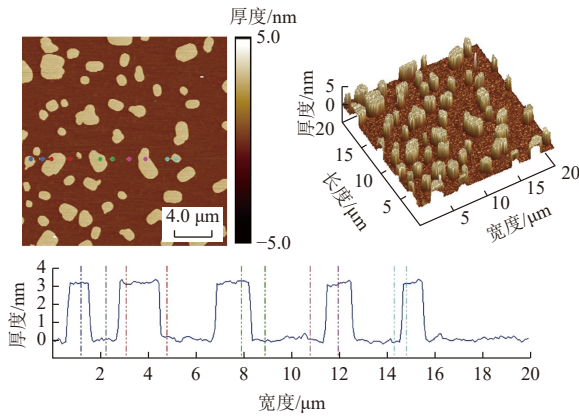
(b) 羊场湾石墨烯



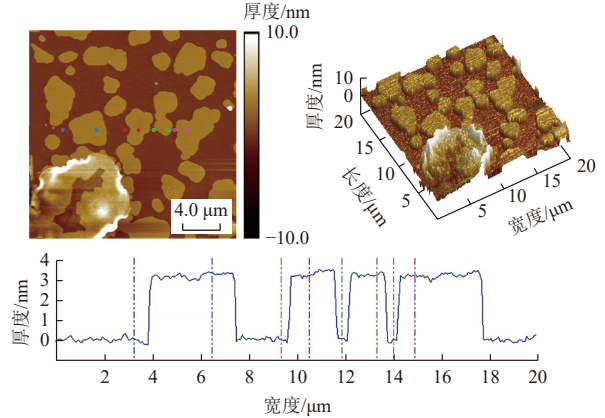
(c) 马莲台石墨烯



(d) 四股泉石墨烯



(e) 韦二石墨烯



(f) 湾盆沟石墨烯

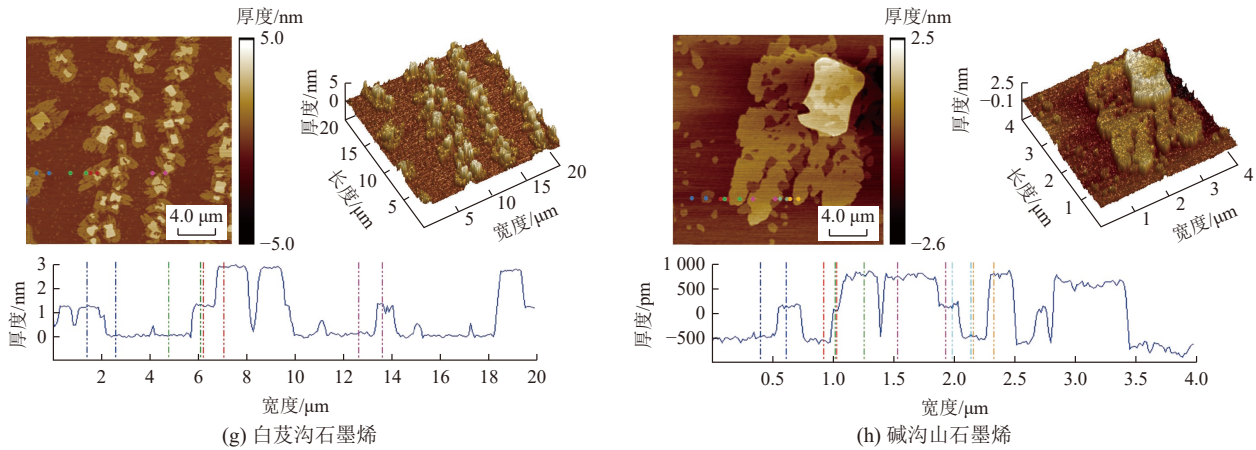


图 6 宁夏煤制石墨烯样品的 AFM 图像

Fig.6 AFM images of coal-based graphene from Ningxia coals

SGQ 制备的煤基石墨烯的三维图像显示出堆砌的板状形状(图 6d), 横截面高度图像显示出厚度为 3 nm 的晶体形态, 表明煤中的芳香层石墨化后有序堆叠的晶畴得以发育。由于高的黏结指数, 煤的结构在制备过程中显著熔化, 芳香层由于张力和剪切作用而碎裂, 边角圆润收缩。在 AFM 平面图像中, GS-SGQ 显示出分散的分布, 密度较小, 这也可能是高的黏结性带来的煤基石墨烯表面的形态特征, 因此导致更大的表面粗糙度( $R_s=1.047$ ), 比 GS-MLT 的表面更粗糙。

GS-WE 形状类似于 GS-SGQ, 虽没有典型的阶梯层(图 7), 但大片层分布比 GS-SGQ 密集, 这是由于煤阶增高, 煤中可为石墨烯制备提供的大分子芳香层片增多, 造成了石墨烯产物中大片芳香层占比增大, 晶型也较好。由于其较高的黏结性, GS-WE 的层也呈碎片状。GS-WE 表面粗糙度为  $R_s=1.280$ , 比 GS-SGQ 还大。总厚度也稳定在 3 nm 左右, 属于少层石墨烯。

WCG 所制备的煤基石墨烯的尺寸进一步扩大, 表明石墨烯片层已拼叠形成大片层, 且分布较密集, 晶型也显著, 但没有层典型的阶梯状, 整体厚度也稳定在 3 nm 左右, 属于少层石墨烯, 表面粗糙度也有所降低, 为  $R_s=0.960$ 。

BJG 所制备的煤基石墨烯已呈现出典型的阶梯状, 表明石墨烯片层剥离后开始取向舒展, 3D 立体图也显示出层片的堆叠具有一定的层次性, 整体厚度稳定在 3 nm 左右, 属于少层石墨烯, 表面粗糙度为  $R_s=0.846$ , 表面粗糙度进一步降低。

JGS 所制备的煤基石墨烯片层直径较大, 石墨烯片层完整且剖线图显示出理想的晶型, 堆砌和拼叠效果更加明显, 平面图台阶状明显, 为良好的舒展且

扁平的石墨烯结构。整体厚度下降为 1 nm 左右, 属于少层石墨烯, 表面粗糙度大幅下降,  $R_s=0.643$ , 表明所制备的石墨烯层片非常平整。

从 AFM 表征可以看出, 所制备的煤基石墨烯产品均为少层石墨烯, 这与 XRD 和 Raman 的表征结果相一致。随煤阶的升高, 煤基石墨烯产品由小分子芳香聚集体向大分子芳香层片的有序堆叠发展, 平面尺寸不断增大, 晶型趋于饱满, 而且台阶状也越来越明显。煤的黏结性会导致煤基石墨烯产品表面的粗糙度增加, 但不会影响内部晶型秩序化和片层的取向发展。

### 3.4 HRTEM 分析

图 7a—图 7h 展示了宁夏煤制石墨烯样品的高分辨率透射电镜图像。总体而言, 煤基石墨烯在大面积、超薄甚至边缘单层或少层结构中表现出相似的形态。煤基石墨烯表现出明显的薄层、折叠和透明特性, 类似于由天然片状石墨制备的石墨烯<sup>[7, 55]</sup>。所制备的煤基石墨烯在边缘有明显的卷曲, 这是因为通过弯曲和折叠来保持热力学稳定性所需的层更少<sup>[56]</sup>, 显示出石墨烯内重叠更加明显, 表明以宁夏煤为碳源成功制备出石墨烯。在 10 nm 选区对石墨烯片层边缘的晶格条纹结构特征进行提取, 然后通过傅里叶变换处理得到相应高倍晶格条纹图, 可得到晶格条纹数量与结构特征, 其相应的傅里叶变换晶格条纹图谱为绿色部分。从微观形态来看, 由不同煤阶煤所制备的煤基石墨烯的结构特征具有一定差别。

图 7a、图 7b 显示, GS-WW 与 GS-YCW 的边缘非常薄, 均只有大约 4 层, 与两者的 AFM 表征结果相似。GS-WW 与 GS-YCW 的层间距分别为 0.565、0.537 nm, 横截面线形图反映出两者均尚未形成完整

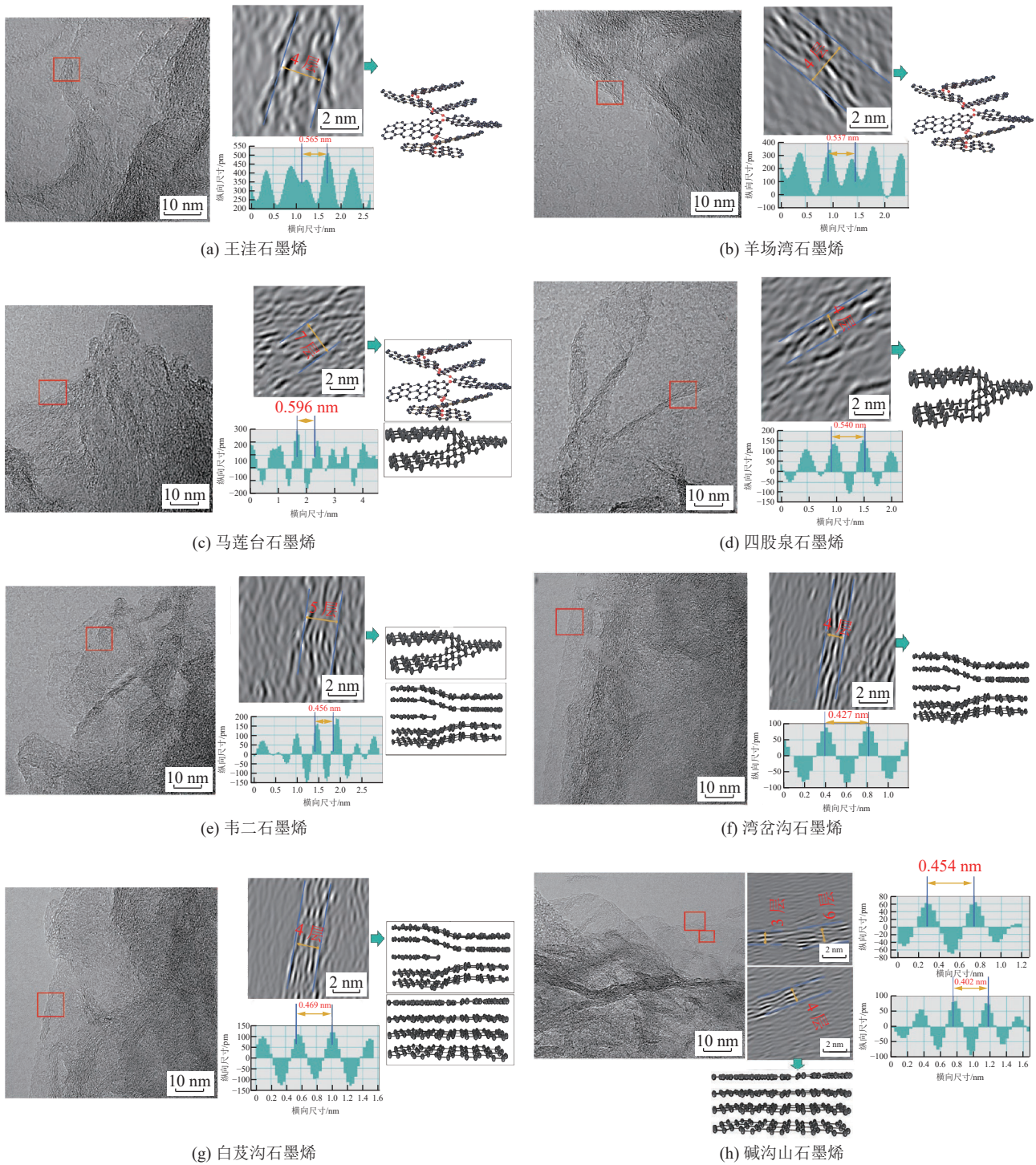


图 7 宁夏煤制石墨烯样品的 HRTEM 图像

Fig.7 HRTEM images of coal-based graphene from Ningxia coals

的晶体结构, 条纹图案也表明两者内部结构大多为不规则旋涡层结构, 这意味着 GS-WW 与 GS-YCW 的形成仍处于有序排列的初始阶段, 这是由于 WW 与 YCW 煤阶较低, 煤内不稳定的小分子芳香片层较多, 石墨化后, 芳香团簇形成的有序石墨晶畴较少, 从 XRD 石墨化度相比其他煤阶较低、Raman 缺陷度比其他煤阶较高也证实了这一点。氧化插层与还

原后, 两者的煤基石墨晶畴更容易被打破, 从 Raman 缺陷度进一步扩大以及 AFM 表征也证实了两者是由不稳定的小芳香层片形成的碳网聚集体组成, 与正常的石墨烯片层具有差异, 这也是 GS-WW 与 GS-YCW 具有极小粗糙度、边缘较薄、层数较少的原因。

与 GS-WW、GS-YCW 不同, GS-MLT 的层片边

缘分布相对较厚,平均可达7层左右,平均层间距为0.596 nm,层片内已有正常的石墨烯褶皱(图7c),褶皱区域电子穿透性较差从而显现黑色。横截面线图显示,与AFM类似,GS-MLT的晶体结构趋于规则,这是由于随着煤阶增高,煤中稳定芳香结构也趋于增多,导致石墨化后的石墨微晶畴开始增大且变得更加稳定,氧化插层和还原后,石墨晶畴得以保留。晶格条纹图显示,GS-MLT的内部主要由不规则漩涡层结构和Y型结构组成。这种Y型结构的出现意味着煤基石墨烯的芳香层已进一步有序排列<sup>[57]</sup>,与GS-WW、GS-YCW相比,内部秩序得到了极大的改善。

GS-SGQ的层厚比GS-MLT要薄,平均层数约为4层(图7d)。层间距约为0.540 nm,分层效果比GS-MLT更明显。横截面线图反映出GS-SGQ的结晶较为规则,表明石墨微晶结构相对理想,与XRD和Raman表征一致。条纹图案显示GS-SGQ内部的Y型结构占主导地位,表明大分子芳香片层结合处的碳原子有显著的 $sp^3$ 杂化,内部芳香层的排列比GS-MLT更致密。

如图7e所示,GS-WE层片的厚度平均在5层左右,平均层间距为0.506 nm,横截面线图反映的GS-WE的结晶形式较好,与GS-SGQ类似,说明煤中的大分子芳香层片在制备过程中得到了很好的有序拼叠并得以保留。条纹图显示,GS-ML内部芳香层的结构类型大多为Y型和半平面结构,半平面芳香层表明石墨烯层片层的已有了相当程度的发育,但尚未完全剥离和舒展,相比于涡轮型和Y型片层结构,GS-WE石墨烯的分子结构总体趋于扁平状发展,这与XRD的表征结果一致。

随着煤阶升高,GS-WCG的石墨烯层片进一步发育,结构类型以半平面结构为主导,晶格条纹长度也明显增大(图7f),也印证了XRD表征的尺寸增加。GS-WCG的层数平均在4层左右,平均层间距为0.427 nm,横截面线图反映的GS-WCG的结晶形态完整,比其他低煤阶煤所制备的石墨烯要粗壮,说明产品中石墨晶畴和有序度得到极大提升。

图7g显示了GS-BJG的HRTEM图像。GS-BJG层的厚度分布在4层左右,层间距为0.469 nm。横截面线形图中反映的石墨烯的晶体形态更好,这是更稳定的大芳香层的有序堆叠的结果。边缘薄层面积有了明显扩大,与AFM中台阶状的出现类似。条纹图显示,GS-BJG内部的芳香层开始出现平面结构,平面结构表明相邻石墨烯层的大部分交联结构

开始消失,剥离后的石墨烯片显示出明显的取向,且开始舒展<sup>[57]</sup>。

GS-JGS的HRTEM图像如图7h所示。GS-GD最薄的只有3层,最厚的也只有6层,总体而言,在4层左右,石墨烯的层次性很明显,平均层间距为0.427 nm。横截面线形图中反映的石墨烯的晶体形式在厚区域和薄区域都非常完整,表明芳香族层状结构已经实现了理想的有序堆叠,与XRD和Raman的表征结果一致。条纹图案表明GS-JGS石墨烯的芳香层结构主要为平面结构,表明芳香层的交联结构完全消失,平面结构还可以极大地压缩石墨烯的石墨晶畴形成所需的空间,石墨烯整体为扁平状,这也可能是AFM表征中台阶状形状结构的来源。

HRTEM表征得到的层间距与层数等参数要比XRD的结果要大,这是因为HRTEM表征的是产品的某些点,而XRD是对产品整体的平均表征。由HRTEM表征分析可知,随着煤阶的升高,煤基石墨烯的微观结构经历了由涡轮型—Y型—半直面型—直面型的演化路径,煤基石墨烯形态总体趋于尺寸增大化、扁平化和秩序化发展,符合XRD、Raman与AFM的表征结果。

## 4 结 论

1)XRD分析显示高温石墨化大大提高了脱灰煤的石墨化度,有利于煤基石墨烯的制备,这种效果对低煤阶的煤尤为显著。煤阶越高的煤所制备的石墨烯有着较好的剥离效果,表现在层间距 $d_{002}$ 随煤阶的升高而增大,且都大于0.355 nm。煤基石墨烯的层数 $N_{avc}$ 随煤阶的升高略有增加,但总体差别不大,稳定在4~5层。煤基石墨烯的直径 $L_a$ 与堆砌高度 $L_c$ 都增大,但 $L_a$ 增大的幅度要比 $L_c$ 更显著,因此,煤基石墨烯的形态随煤阶的升高趋于扁平化发展。

2)Raman分析显示高温石墨化明显改善了脱灰煤的有序度,氧化插层与还原反应,会使煤基石墨烯的缺陷度升高。随煤阶的升高,所制备的煤基石墨烯的缺陷是不断减少的,煤阶对于石墨烯结构的有序性、晶格缺陷程度影响较大,甚至起到决定性作用。

3)AFM表征显示低煤阶煤所制备的石墨烯内部结构是不连续的,随煤阶的升高,煤基石墨烯产品由小分子芳香片聚集的薄层演化为大分子芳香层片有序堆叠成的石墨微晶畴,平面尺寸不断增大,晶型趋于饱满,而且台阶状也越来越明显。所制备的宁夏

煤基石墨烯厚度始终保持在 3 nm 以内,为少层石墨烯。煤的黏结性会导致煤基石墨烯产品表面的粗糙度增加,但不会影响内部晶型的有序度和片层的取向发展。

4)HRTEM 下观察到宁夏煤基石墨烯样品呈现薄纱、卷曲状,符合石墨烯样品微观形貌特征。通过在石墨烯片层边缘提取晶格条纹测得产品均为少层石墨烯。随着煤阶的升高,煤基石墨烯的内部微观结构经历了由涡轮型—Y 型—半直面型—直面型的演化路径,秩序化显著增强,尺寸明显增大。高煤阶煤制备的石墨烯多为平面结构,可极大压缩石墨烯晶畴形成所需的空间,有利于片层的舒展和扁平化发展,进而形成台阶状。

#### 参考文献(References):

- [ 1 ] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666–669.
- [ 2 ] CHEN Q, ZHU H W. Structural characterizations of graphene[M]: *Graphene*. Amsterdam: Elsevier, 2018: 13–26.
- [ 3 ] LEE C G, WEI X D, KY SAR J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. *Science*, 2008, 321(5887): 385–388.
- [ 4 ] REINA A, JIA X T, HO J, et al. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(1): 30–35.
- [ 5 ] LIANG M H, LUO B, ZHI L J. Application of graphene and graphene-based materials in clean energy-related devices[J]. *International Journal of Energy Research*, 2009, 33(13): 1161–1170.
- [ 6 ] HUAN X, TANG Y G, XU J J, et al. Structural characterization of graphenic material prepared from anthracites of different characteristics: A comparative analysis[J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, 183: 8–18.
- [ 7 ] 郇璇. 煤基石墨烯与煤基石墨烯量子点结构影响因素研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2019.  
HUAN Xuan. Study on the influencing factors of coal-based graphene and coal-based graphene quantum dots structure[D]. Beijing: China University of Mining & Technology-Beijing, 2019.
- [ 8 ] VIJAPUR S H, WANG D, BOTTE G G. The growth of transparent amorphous carbon thin films from coal[J]. *Carbon*, 2013, 54: 22–28.
- [ 9 ] 李瑞青, 唐跃刚, 郇璇, 等. 煤基石墨烯原料与制备技术研究进展[J]. *煤田地质与勘探*, 2020, 48(5): 1–15.  
LI Ruiqing, TANG Yuegang, HUAN Xuan, et al. Progress in the research on the raw materials and the preparation techniques of coal-based graphene[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2020, 48(5): 1–15.
- [ 10 ] LU L, SAHAJWALLA V, KONG C, et al. Quantitative X-ray diffraction analysis and its application to various coals[J]. *Carbon*, 2001, 39(12): 1821–1833.
- [ 11 ] RODRIGUES S, SUÁREZ-RUIZ I, MARQUES M, et al. Microstructural evolution of high temperature treated anthracites of different rank[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2011, 87(3–4): 204–211.
- [ 12 ] TAKAGI H, MARUYAMA K, YOSHIKAWA N, et al. XRD analysis of carbon stacking structure in coal during heat treatment[J]. *Fuel*, 2004, 83(17–18): 2427–2433.
- [ 13 ] ZHANG S, LIU Q F, ZHANG H, et al. Structural order evaluation and structural evolution of coal derived natural graphite during graphitization[J]. *Carbon*, 2020, 157: 714–723.
- [ 14 ] ZHANG H, LI K, SUN J M, et al. The structural evolution and mutation of graphite derived from coal under the influence of natural igneous plutonic intrusion[J]. *Fuel*, 2022, 322: 124066.
- [ 15 ] OBERLIN A, TERRIERE G. Graphitization studies of anthracites by high resolution electron microscopy[J]. *Carbon*, 1975, 13(5): 367–376.
- [ 16 ] MARSH H, MENENDEZ R. Carbons from pyrolysis of pitches, coals, and their blends[J]. *Fuel Processing Technology*, 1988, 20: 269–296.
- [ 17 ] 王绍清, 王小令, 沙吉顿, 等. 煤石墨化: 结构和差异性演化[J]. *煤炭学报*, 2022, 47(12): 4300–4312.  
WANG Shaoqing, WANG Xiaoling, SHA Jidun, et al. Coal graphitization: Structures and their differential evolution[J]. *Journal of China Coal Society*, 2022, 47(12): 4300–4312.
- [ 18 ] 李阔, 刘钦甫, 宋波涛, 等. 湖南新化煤系石墨结构演化及其热反应行为[J]. *煤田地质与勘探*, 2020, 48(1): 42–47, 54.  
LI Kuo, LIU Qinpu, SONG Botao, et al. Investigation on structural evolution and thermal reaction of coal-based graphite from Xinhua County, Hunan Province[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2020, 48(1): 42–47, 54.
- [ 19 ] CHE Y J, SHI K M, CUI Z H, et al. Conversion of low temperature coal tar into high value-added chemicals based on the coupling process of fast pyrolysis and catalytic cracking[J]. *Energy*, 2023, 264: 126169.
- [ 20 ] 张小梅, 王绍清, 陈昊, 李雪琦, 张一岫. 低煤级煤的石墨化研究: 芳香结构演化特征[J]. *煤炭学报*, 2022, 47(7): 2768–2778.  
ZHANG Xiaomei, WANG Shaoqing, CHEN Hao, LI Xueqi, ZHANG Yixiu. An investigation on the graphitization of low rank coal: Evolutional characteristics of aromatic structure[J]. *Journal of China Coal Society*, 2022, 47(7): 2768–2778.
- [ 21 ] 王路, 董业绩, 张鹤, 等. 煤成石墨化作用的影响因素及其实验验证[J]. *矿业科学学报*, 2018, 3(1): 9–19.  
WANG Lu, DONG Yeji, ZHANG He, et al. Factors affecting graphitization of coal and the experimental validation[J]. *Journal of Mining Science and Technology*, 2018, 3(1): 9–19.
- [ 22 ] LUO P, TANG Y G, LI R Q, et al. The pretreatment of hydrous pyrolysis on the synthetic graphitization of coal: Insights into temperature, pressure, and water[J]. *Fuel*, 2024, 358: 130119.
- [ 23 ] LI R, TANG Y, CHE Q, et al. Effects of Coal rank and macerals on the structure characteristics of coal-based graphene materials

- from anthracite in Qinshui Coalfield [J]. *Minerals* 2022, 12: 588.
- [24] ZHOU Q, ZHAO Z B, ZHANG Y T, et al. Graphene sheets from graphitized anthracite coal: Preparation, decoration, and application[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(8): 5186–5192.
- [25] 唐跃刚, 徐靖杰, 郁璇, 等. 云南小发路无烟煤基石墨烯制备与谱学表征[J]. *煤炭学报*, 2020, 45(2): 740–748.
- TANG Yuegang, XU Jingjie, HUAN Xuan, et al. Preparation and spectroscopic characterization of coal-based graphene from anthracite in Xiaofalu, Yunnan, China[J]. *Journal of China Coal Society*, 2020, 45(2): 740–748.
- [26] LAN C Y, TANG Y G, HUAN X, et al. Effects of minerals in anthracite on the formation of coal-based graphene[J]. *ChemistrySelect*, 2019, 4(19): 5937–5944.
- [27] LUO P, TANG Y G, LI R Q, et al. Effects of minerals type and content on the synthetic graphitization of coal: Insights from the mixture of minerals and anthracite with varied rank[J]. *Minerals*, 2023, 13(8): 1024.
- [28] MA P L, TANG Y G, LI R Q, et al. Preparation and characteristic analysis of graphene based on coal macerals of different rank[J]. *Fuel*, 2024, 357: 130004.
- [29] WANG L, ZHANG H, LI Y. On the difference of characterization and supercapacitive performance of graphene nanosheets from precursors of inertinite- and vitrinite-rich coal[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 815: 152502.
- [30] 唐跃刚, 车启立, 李瑞青, 等. 黔西与湖南寒婆坳地区煤制石墨烯结构的演化特征[J]. *煤炭学报*, 2023, 48(1): 357–372.
- TANG Yuegang, CHE Qili, LI Ruiqing, et al. Evolutionary characteristics of coal based graphene structure in West Guizhou and Hanpo'ao, Hunan[J]. *Journal of China Coal Society*, 2023, 48(1): 357–372.
- [31] 唐跃刚, 李瑞青, 樊江涛, 等. 宁夏碱沟山脱灰无烟煤石墨烯量子点制备与谱学特征[J]. *煤炭学报*, 2022, 47(12): 4278–4289.
- TANG Yuegang, LI Ruiqing, FAN Jiangtao, et al. Preparation and spectroscopic characteristics of coal-based graphene quantum dots from demineralized anthracite in Jianguoshan, Ningxia[J]. *Journal of China Coal Society*, 2022, 47(12): 4278–4289.
- [32] 樊江涛, 唐跃刚, 宋晓夏, 等. 接触变质作用对煤基石墨烯量子点的影响研究[J]. *地质论评*, 2022, 68(6): 2277–2289.
- FAN Jiangtao, TANG Yuegang, SONG Xiaoxia, et al. Effect of contact metamorphism on coal-based graphene quantum dots[J]. *Geological Review*, 2022, 68(6): 2277–2289.
- [33] TANG Y G, HUAN X, LAN C Y, et al. Effects of coal rank and high organic sulfur on the structure and optical properties of coal-based graphene quantum dots[J]. *Acta Geologica Sinica - English Edition*, 2018, 92(3): 1218–1230.
- [34] CHEN C, TANG Y G, GUO X. Comparison of structural characteristics of high-organic-sulfur and low-organic-sulfur coal of various ranks based on FTIR and Raman spectroscopy[J]. *Fuel*, 2022, 310: 122362.
- [35] 朱川, 白向飞, 涂华, 等. 我国典型特低灰煤深度脱灰影响因素[J]. *洁净煤技术*, 2018, 24(6): 27–31.
- ZHU Chuan, BAI Xiangfei, TU Hua, et al. Deep de-ashing influencing factors of typical ultra-low ash coal in China[J]. *Clean Coal Technology*, 2018, 24(6): 27–31.
- [36] HUMMERS W S Jr, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(6): 1339.
- [37] 曹代勇, 魏迎春, 李阳, 等. 煤系石墨鉴别指标厘定及分类分级体系构建[J]. *煤炭学报*, 2021, 46(6): 1833–1846.
- CAO Daiyong, WEI Yingchun, LI Yang, et al. Determination of identification index and construction of classification and classification system of coal measures graphite[J]. *Journal of China Coal Society*, 2021, 46(6): 1833–1846.
- [38] SEEHRA M S, PAVLOVIC A S. X-Ray diffraction, thermal expansion, electrical conductivity, and optical microscopy studies of coal-based graphites[J]. *Carbon*, 1993, 31(4): 557–564.
- [39] LIEVENS C, CI D H, BAI Y, et al. A study of slow pyrolysis of one low rank coal via pyrolysis-GC/MS[J]. *Fuel Processing Technology*, 2013, 116: 85–93.
- [40] SONIBARE O O, HAEGER T, FOLEY S F. Structural characterization of Nigerian coals by X-ray diffraction, Raman and FTIR spectroscopy[J]. *Energy*, 2010, 35(12): 5347–5353.
- [41] OKOLO G N, NEOMAGUS H W J P, EVERSON R C, et al. Chemical-structural properties of South African bituminous coals: Insights from wide angle XRD-carbon fraction analysis, ATR-FTIR, solid state <sup>13</sup>C NMR, and HRTEM techniques[J]. *Fuel*, 2015, 158: 779–792.
- [42] HUANG D B, CHUAN X Y, CAO X. Spectroscopy characterization of anthracite oxide[J]. *Guang Pu*, 2016, 36(11): 3698–3703.
- [43] 王绍清, 陈昊, 王小令. 热变煤的变质演化纳米特性及其类石墨结构特征[J]. *煤炭学报*, 2023, 48(2): 846–854.
- WANG Shaoqing, CHEN Hao, WANG Xiaoling. Nano properties of metamorphic evolution of thermally altered coal and its graphite-like structural characteristics[J]. *Journal of China Coal Society*, 2023, 48(2): 846–854.
- [44] TAKAGI H, MARUYAMA K, YOSHIZAWA N, et al. XRD analysis of carbon stacking structure in coal during heat treatment[J]. *Fuel*, 2004, 83(17–18): 2427–2433.
- [45] ZHANG Y T, LI K K, LIU G Y, et al. Synthesis and photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction activity of a coal-based graphene assembly[J]. *Carbon*, 2016, 104: 261.
- [46] VLAHOV A. XRD graphitization degrees: A review of the published data and new calculations, correlations, and applications [J]. *Geologica Balcanica*, 2021, 50(1): 11–35.
- [47] YEN T F, ERDMAN J G, POLLACK S S. Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by X-ray diffraction[J]. *Analytical Chemistry*, 1961, 33: 1587–1594.
- [48] STANKOVICH S, DIKIN D A, PINER R D, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets *via* chemical reduction of exfoliated graphite oxide[J]. *Carbon*, 2007, 45(7): 1558–1565.
- [49] PIMENTA M A, DRESSELHAUS G, DRESSELHAUS M S, et al. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spec-

- troscopy[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, 9(11): 1276–1290.
- [ 50 ] 李美芬, 曾凡桂, 齐福辉, 等. 不同煤级煤的 Raman 谱特征及与 XRD 结构参数的关系 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2009, 29(9): 2446–2449.
- LI Meifen, ZENG Fangui, QI Fuhui, et al. Raman spectroscopic characteristics of different rank coals and the relation with XRD structural parameters[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2009, 29(9): 2446–2449.
- [ 51 ] SHENG C D. Char structure characterised by Raman spectroscopy and its correlations with combustion reactivity[J]. *Fuel*, 2007, 86(15): 2316–2324.
- [ 52 ] 王绍清, 沙吉顿, 张浩, 等. 热接触变质煤制备石墨烯: 化学结构演化[J]. *煤炭科学技术*, 2021, 49(2): 238–244.
- WANG Shaoqing, SHA Jidun, ZHANG Hao, et al. Graphene produced by thermally-altered coal: Chemical structure evolution[J]. *Coal Science and Technology*, 2021, 49(2): 238–244.
- [ 53 ] LI K, RIMMER S M, PRESSWOOD S M, et al. Raman spectroscopy of intruded coals from the Illinois basin: Correlation with rank and estimated alteration temperature[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2020, 219: 103369.
- [ 54 ] HAUQUIER F, ALAMARGUY D, VIEL P, et al. Conductive-probe AFM characterization of graphene sheets bonded to gold surfaces[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(7): 2920–2926.
- [ 55 ] CONG C X, LI K, ZHANG X X, et al. Visualization of arrangements of carbon atoms in graphene layers by Raman mapping and atomic-resolution TEM[J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 1195.
- [ 56 ] CEMIN F, JIMENEZ M J M, LEIDENS L M, et al. A thermodynamic study on phase formation and thermal stability of AlSiTaTiZr high-entropy alloy thin films[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 838: 155580.
- [ 57 ] LI R Q, TANG Y G, CHE Q L, et al. Study on the microstructure of the symbiosis of coal-based graphene and coal-based graphene quantum dots: Preparation and characterization[J]. *Nanotechnology*, 2022, 33(45): 455702.