



移动扫码阅读

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. doi:10.13199/j.cnki.cst.2021.02.028

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. doi:10.13199/j.cnki.cst.2021.02.028

热接触变质煤制备石墨烯:化学结构演化

王绍清,沙吉顿,张 浩,董泽宇,王凯旋

(中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院,北京 100083)

摘 要:作为具有优异性能的碳材料,石墨烯应用前景广阔。我国煤炭资源储量丰富,以煤为原料,探讨制备石墨烯的研究需不断深化。受岩浆影响的热接触变质煤具有高碳含量、高芳香度等特点,但其制备石墨烯的可行性值得研究。以淮北煤田朔里煤矿 5 号煤层为研究对象,采集 3 个靠近岩浆侵入体的热接触变质煤为原料。煤基石墨烯的制备采用改进 Hummers 法,原煤经石墨化后,通过氧化、超声剥离、还原成石墨烯。采用傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、拉曼光谱和 X 射线衍射对煤基石墨、氧化石墨烯和还原氧化石墨烯逐一进行分析。结果表明:3 个样品制得的煤基石墨的 (002) 晶面间距均为 0.338 1 nm。氧化石墨烯的分子结构中含有羧基、羟基和环氧基,在还原后这些官能团脱落并形成了还原氧化石墨烯结构中的缺陷。煤基石墨和还原氧化石墨烯的红外光谱都出现了羟基的特征吸收峰,区别在于煤基石墨中的羟基为石墨化过程中所残留的,而还原氧化石墨烯中的羟基则是氧化石墨烯未彻底还原所残留的。拉曼光谱分析的结果表明氧化石墨烯在还原后 I_D/I_G (D 峰与 G 峰强度比) >1 ,为还原过程中石墨烯片层表面的环氧基脱落形成的面缺陷所导致。由朔里热接触变质煤所制备出的还原氧化石墨烯的平均层数分别为 4.29、3.97 和 4.31,均属少层石墨烯,热接触变质煤可作为制备石墨烯的原料。

关键词:热接触变质煤;煤基石墨烯;氧化石墨烯;化学结构

中图分类号:TQ127.11

文献标志码:A

文章编号:0253-2336(2021)02-0238-07

Graphene produced by thermally-altered coal: chemical structure evolution

WANG Shaoqing, SHA Jidun, ZHANG Hao, DONG Zeyu, WANG Kaixuan

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

Abstract: As a kind of carbon material with excellent performance, graphene has a broad application prospect. China is rich in coal resources, and the research on the preparation of graphene using coal as raw material needs to be deepened continuously. Thermally-altered coal affected has high carbon content and high aromaticity, but its feasibility of preparing graphene is worth studying. Taking No.5 Coal seam of Shuoli Coal Mine in Huaibei Coalfield as the research object and takes three thermally-altered coals close to the magma intrusion as the feed coal. The preparation of coal-based graphene was by using the improved Hummers method. After graphitization of feed coals, the coal-based graphite was produced to coal-based graphene through oxidation, ultrasonic exfoliation, and reduction. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, and X-ray diffraction were used to analyze coal-based graphite, GO, and RGO one by one. The experimental results shows that the (002) d-spacing of the coal-based graphite is 0.338 1 nm. The molecular structure of GO contains carboxyl, hydroxyl, and epoxy groups. These functional groups fall off after reduction and form defects in the structure of the RGO. The characteristic absorption peaks of hydroxyl groups appear in both the coal-based graphite and RGO infrared spectrogram. The difference is that the hydroxyl group in the coal-based graphite comes from the residue left in the graphitization process, while the hydroxyl group in the RGO is the residue left in the incomplete reduction of GO. The results of Raman spectroscopy showed that $I_D/I_G > 1$ of GO after reduction. It is caused by surface defects formed by the detachment of epoxy groups on the graphene sheet surface during the reduction process. The layers of RGO prepared by thermally-altered coals are 4.29, 3.97, and 4.31 respectively, all of which belong to few-layered graphene. Thermally-altered coal can be used as a source material for the preparation of graphene.

Key words: thermally-altered coal; coal-based graphene; graphene oxide; chemical structure

收稿日期:2020-11-12;责任编辑:郭 鑫

基金项目:国家自然科学基金面上资助项目(42072196)

作者简介:王绍清(1979—),男,辽宁朝阳人,教授,博士。E-mail:wangzq@cumtb.edu.cn

0 引 言

近年来,我国煤炭产业正从传统的直接燃烧向综合高效清洁的利用途径转型^[1-2]。作为具有广泛应用前景的高附加值碳材料,煤基石墨烯是煤炭工业的重要产业链^[3]。煤基石墨烯是以煤为原料,经石墨化后得到煤基石墨,进一步剥离成层数小于 10 的石墨烯产品。由煤制备煤基石墨烯通常采用氧化还原法^[3],通过氧化剂的插层增大石墨片层的层间距,再将其还原成石墨烯。该方法成本较低,制备工艺简单且易于批量生产。

热接触变质煤是指岩浆直接接触或侵入煤系地层,促使煤在短时间内遭受快速加热而形成的变质程度更高的煤。相比于一般的深成变质作用,遭受热接触变质作用的煤具有更大的镜质组反射率,变质程度更高。淮北煤田是我国东部重要的煤炭生产基地,矿区普遍遭受燕山晚期大规模岩浆侵入^[4],煤的变质程度相对较高。煤田内朔里煤矿的 5 号煤层遭受了岩浆岩的顺层侵入,煤层与岩浆的接触带形成天然焦,距离岩浆倾入体较远的部位则形成热接触变质煤。

石墨是煤化作用的最终产物,可将煤人工石墨化后所得到的煤基石墨氧化、还原、剥离成石墨烯。张亚婷等^[5]以太西无烟煤作为前驱体,通过高温热处理技术及氧化还原法制备出超纯微细石墨粉和煤基石墨烯。唐跃刚等^[6]以云南小发路高变质无烟煤为碳源,成功制备出晶形较好、纯度较高的煤基石墨烯。闫云飞等^[7]研究了煤基石墨烯的导热机理及其影响因素,阐述了石墨烯在导热领域的应用潜力。通常用于制备煤基石墨烯的原煤为高变质煤,但以热接触变质煤为原料制备石墨烯的报道相对较少。为探究热接触变质煤制备石墨烯的可行性及制备过程中热接触变质煤的化学结构演化特征,基于文献[8-9]对朔里煤矿 5 号煤层的煤地球化学特征和煤化学结构演化的研究,以 5 号煤层内靠近岩浆侵入体的煤样作为原料,采用改进的 Hummers 法^[10-11]制备煤基石墨烯。

1 样品基本信息

用于制备煤基石墨烯的原煤采取自淮北煤田濉萧矿区朔里煤矿 5 号煤层。该煤层赋存于早二叠纪下石盒子组含煤岩系中,白垩系丁里石英斑岩的大规模顺层侵入,使 5 号煤层遭受不同程度的热接触变质作用^[8]。试验所用样品为 5 号煤层内距离岩浆侵入体较近的朔里热接触变质煤,样品采集位置

(距侵入体的距离 L) 和镜质组反射率见表 1,编号与 CHEN 等^[9]研究一致。

表 1 采样点到侵入体的距离及镜质组反射率

Table 1 Distance from sampling points to igneous intrusion and vitrinite reflectance of samples

样品	L/m	$R_{\text{o,max}}/\%$
SL-4	0.50	5.17
SL-5	0.30	6.78
SL-6	0.20	8.32

2 制备石墨烯的试验方法

2.1 煤基石墨的制备

将采集的原始煤样初步破碎后,用玛瑙研钵研磨,直至全部煤样可通过 200 目(0.075 mm)筛网。取 5 g 研磨后的煤样置于坩埚中,送入中频感应石墨化炉。炉内以氮气为保护气,在 5 ℃/min 的升温速率下升温至 1 000 ℃,维持温度恒定 1 h,之后以 20 ℃/min 的升温速率升温至 2 800 ℃,在此温度下高温处理 3 h 可得煤基石墨。

2.2 石墨烯的制备

用于制备石墨烯的原料为由朔里热接触变质煤人工石墨化后的煤基石墨,采用改进后的 Hummers 法^[10-11]将煤基石墨样品氧化、剥离、还原成石墨烯。氧化还原法制备石墨烯的过程可分为 4 个阶段:低温阶段、中温阶段、高温阶段和还原阶段。

1) 低温阶段。将煤基石墨和 NaNO_3 在冰浴条件下加入浓硫酸中,再把 KMnO_4 分批次加入,过程中用磁力搅拌器使反应物混合均匀。之后将烧杯放入超声震荡装置中持续 15 min。

2) 中温阶段。装有反应物的烧杯在 35 ℃水浴中用磁力搅拌器搅拌 2.5 h,并补充适量超纯水。

3) 高温阶段。试验装置置于 98 ℃水浴中,缓慢加入 50 mL 超纯水。之后滴入 H_2O_2 反应掉溶液中剩余的 KMnO_4 ,并用超纯水洗涤至中性,再将烧杯放入超声震荡装置中持续 1 h。

4) 还原阶段。将装置置于 95 ℃水浴中,用磁力搅拌器向溶液中加入水合肼。反应完成后用真空抽滤机去除多余水合肼,放入蒸发皿中干燥,制得还原氧化石墨烯。

2.3 样品表征

为研究煤基石墨在制备石墨烯过程中各阶段不同产物的特征,对煤基石墨、中间产物氧化石墨烯(GO)、最终产物还原氧化石墨烯(RGO)进行傅里叶红外光谱(FTIR)、拉曼光谱和 X 射线衍射(XRD)测试。

FTIR 分析采用美国 Thermo Fisher 公司生产的 Nicolet 6700 型红外光谱仪,仪器扫描范围为 $4\ 000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 。检测前样品需要与 KBr 粉末混合后在压片机上压制成片。拉曼分析采用英国 Renishaw 公司生产的 RM-1000 型显微共焦激光拉曼光谱仪,激光波长为 514.5 nm ,扫描范围为 $1\ 000\sim 3\ 000\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 1 cm^{-1} 。XRD 分析采用日本 Rigaku 株式会社生产的 Smartlab X 射线衍射仪,发生器功率 9 kW ,Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 线, $\lambda = 0.154\ 056\text{ nm}$,扫描范围为 $10^\circ\sim 90^\circ$,扫描速度为 $5(^\circ)/\text{min}$ 。

3 结果与讨论

3.1 傅里叶变换红外光谱分析

图 1 为煤基石墨、氧化石墨烯(GO)和还原氧化石墨烯(RGO)的红外光谱。由图 1 可知,SL-4、SL-5 和 SL-6 三个样品在波数 $4\ 000\sim 2\ 000\text{ cm}^{-1}$ 的图谱具有一致性,吸收峰位置相近。此波数内最明显的吸收峰位于 $3\ 200\sim 3\ 400\text{ cm}^{-1}$ 处,是由于 $-\text{OH}$ 键之间的分子间氢键伸缩振动导致的, $-\text{OH}$ 键可能来源于化学结构中的羧基^[13],或样品中的吸附水^[12]。此外,在 $2\ 925\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\ 855\text{ cm}^{-1}$ 处出现 2 个比较小的吸收峰,分别对应亚甲基 $-\text{CH}_2-$ 的反对称和对称伸缩振动^[14],且这 2 个吸收峰在所有样品中均存在,说明朔里热接触变质煤经过石墨化后形成的煤基石墨中仍存在少量的脂肪侧链或氢化芳环。在 $2\ 365\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\ 340\text{ cm}^{-1}$ 处存在 2 个微弱的吸收峰,代表着 CO_2 的反对称伸缩振动^[15-16],这可能是由于试验过程中样品吸附了少量 CO_2 分子造成的。同时在 SL-4、SL-5 和 SL-6 的 GO 样品中 585 cm^{-1} 位置的吸收峰,也来源于 CO_2 分子的变形振动。

在红外光谱的双键区和指纹区($2\ 000\sim 600\text{ cm}^{-1}$),煤基石墨、GO 与 RGO 的谱图有显著差异。此波数内,煤基石墨主要有 3 个吸收峰: $1\ 625\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 385\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 050\text{ cm}^{-1}$,分别对应芳香结构中的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动^[17-19]、醇羟基中 $\text{C}-\text{OH}$ 弯曲振动^[17]和伸缩振动^[12];GO,由于煤基石墨被氧化后分子结构中存在大量含氧官能团,因此其红外光谱的吸收峰类型更加多样,主要包含: $1\ 730\text{ cm}^{-1}$ 处的羧基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰^[13,21-22], $1\ 625\text{ cm}^{-1}$ 处芳香结构骨架伸缩振动峰, $1\ 385$ 和 $1\ 050\text{ cm}^{-1}$ 处 $\text{C}-\text{OH}$ 的伸缩和变形振动峰,以及 $1\ 200$ 和 855 cm^{-1} 处的是环氧基 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 振动峰^[23];RGO 样品在 $1\ 385\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 050\text{ cm}^{-1}$ 处都存在羟基吸收峰,而 $1\ 625\text{ cm}^{-1}$ 处的芳香骨架振动峰在 SL-5-RGO 和 SL-6-RGO 中由于苯环骨架的共轭效应导致分裂成了 2 条谱带,分

别位于 $1\ 650\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 570\text{ cm}^{-1}$ 处^[20]。煤基石墨、GO 与 RGO 中虽都有羟基存在,但成因并不相同。从煤化作用阶段的角度来说,朔里热接触变质煤已经达到了无烟煤至变无烟煤阶段,但工业分析表明煤中仍然存有少量活性氧^[8]。因此,在煤基石墨样品中出现的羟基官能团应该是原煤石墨化过程中残存下来的。而对 RGO 中的羟基来说,是由于 GO 未被彻底还原,一部分羟基残留在 RGO 中导致的。

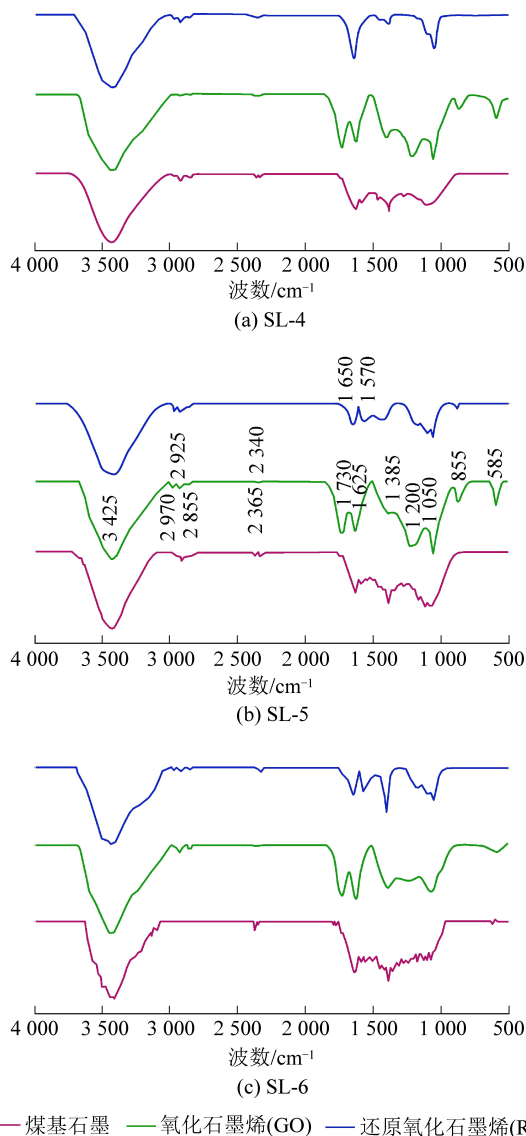


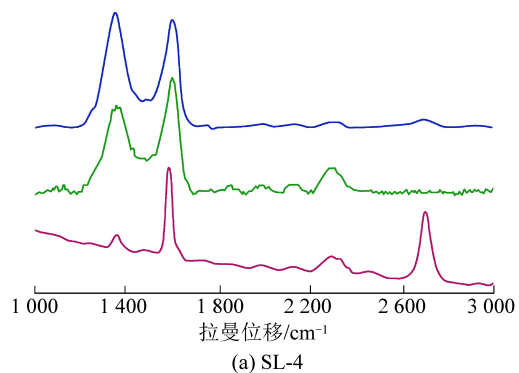
图 1 煤基石墨、氧化石墨烯和还原氧化石墨烯的红外光谱
Fig.1 FTIR spectrogram for coal-based graphite,GO and RGO

红外光谱结果表明,煤基石墨被氧化成氧化石墨烯(GO)后,从红外谱图中可以看出 GO 中的主要官能团为羧基、羟基和环氧基。羧基主要分布在 GO 片层的边缘,而环氧基则分布在 GO 片层的表面,羟基则在分子的表面和边缘处均可存在。氧化石墨烯被还原之后,羧基、羟基和环氧基从石墨结构中脱出,形成还原氧化石墨烯(RGO)。另一方面,

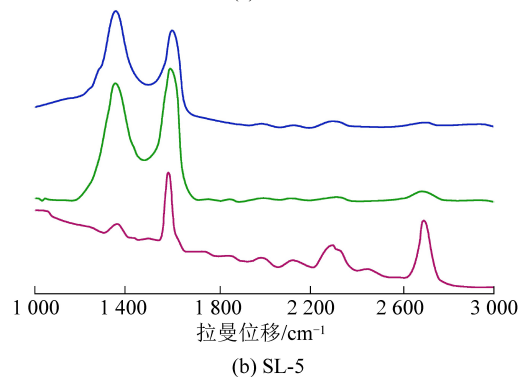
官能团的脱落也会带来新的缺陷。羧基和羟基的脱落会在石墨烯的边缘形成点缺陷和线缺陷,而环氧基的脱落会在石墨烯表面形成面缺陷^[23]。

3.2 拉曼分析

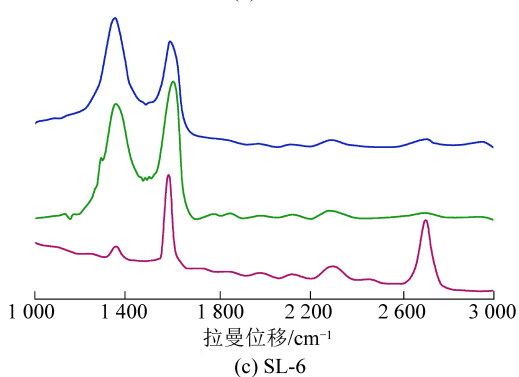
拉曼光谱作为快速无损测试技术,在碳材料的分析中应用广泛^[24-27]。SL-4、SL-5 和 SL-6 样品的煤基石墨、GO 和 RGO 的拉曼光谱如图 2 所示。



(a) SL-4



(b) SL-5



(c) SL-6

—煤基石墨 —氧化石墨烯(GO) —还原氧化石墨烯(RGO)

图2 煤基石墨、氧化石墨烯和还原氧化石墨烯的拉曼光谱
Fig.2 Raman spectrogram for coal-based graphite, GO and RGO

碳质材料的拉曼光谱可分为一级模谱和二级模谱,前者包括 D 峰谱带($1\,350\text{ cm}^{-1}$ 附近)和 G 峰谱带($1\,580\text{ cm}^{-1}$ 附近)^[28],后者主要是 2D 峰谱带($2\,700\text{ cm}^{-1}$ 附近)^[29]。D 峰反映石墨烯中的结构缺陷,G 峰则是芳香结构骨架中 sp^2 碳原子的面内振动引起的。由于 2D 峰在石墨的拉曼图谱中强度仅次于 G 峰,其曾经被命名为 G' 峰^[29]。

D 峰与 G 峰的强度比(I_D/I_G)可反映碳材料的

无序度及材料中的缺陷, I_D/I_G 见表 2。结合图 2 和表 2 可知,煤基石墨的 D 峰明显小于 G 峰,并具有较强的 2D 峰,与天然鳞片石墨的拉曼图谱一致^[30-31],说明试验所制备的煤基石墨品质较好。煤基石墨被氧化后,其 G 峰发生了蓝移,D 峰未发生偏移,峰面积显著增加。GO 被还原成 RGO 后,SL-4-RGO 的 G 峰峰位未变,但 SL-5-RGO 的 G 峰峰位继续蓝移,而 SL-6-RGO 的 G 峰峰位则表现为轻微地红移。所有样品的 D 峰峰位在煤基石墨-GO-RGO 的试验过程中基本不发生偏移。

由图 2 还知,GO 样品的 D 峰强度低于 G 峰, $I_D/I_G < 1$ 。当 GO 被还原成 RGO 之后,D 峰和 G 峰的相对强度发生了反转,即 $I_D/I_G > 1$,说明在 GO 的还原过程中石墨烯片层的缺陷增加了。增加的缺陷来自 GO 表面的环氧官能团,其被水合肼还原后脱离石墨烯,在表面形成了相应的面缺陷^[32-34]。同时这与上述红外光谱结果中得到的官能团信息是一致的。

表 2 拉曼光谱图中 D 峰与 G 峰强度比

Table 2 The intensity ratio of D band and G band on Raman spectrogram

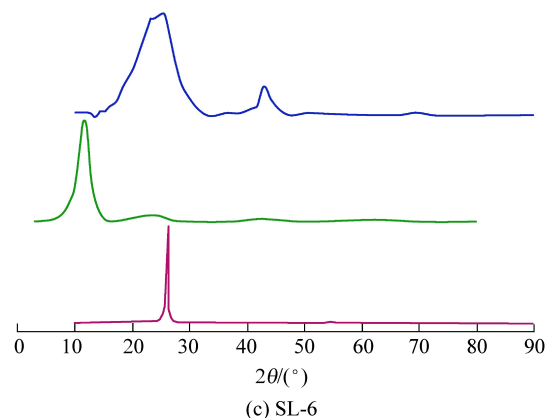
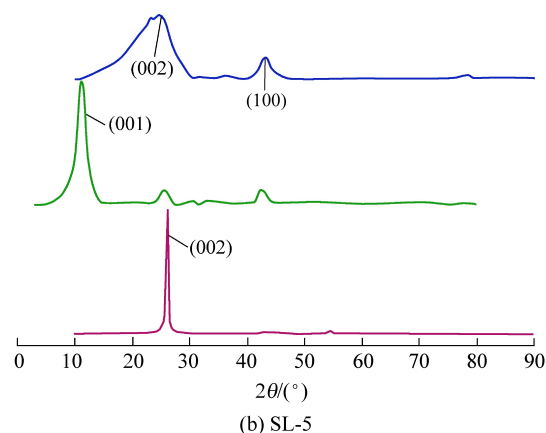
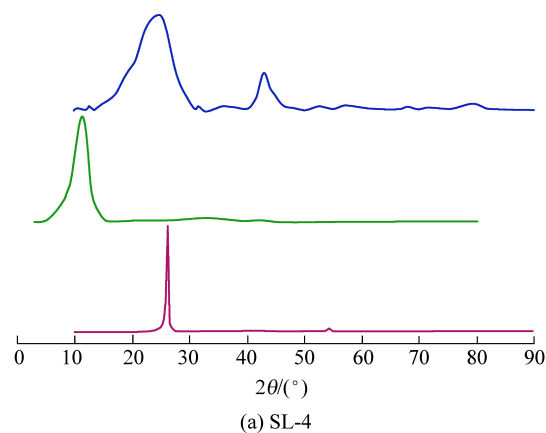
样品编号	I_D/I_G		
	煤基石墨	GO	RGO
SL-4	0.15	0.77	1.04
SL-5	0.15	0.89	1.11
SL-6	0.13	0.83	1.11

3.3 X 射线衍射分析

SL-4、SL-5 和 SL-6 的 XRD 如图 3 所示。对 GO、煤基石墨和 RGO,X 射线衍射仪的扫描范围略有不同。这是因为煤基石墨被氧化后,(002) 晶面间距增大,使其对应的 XRD 图谱的衍射峰向低衍射角偏移。为全面反映 GO 衍射峰的信息,将 X 射线衍射仪的扫描范围向前调整 10° 左右。

由图 3 知,煤基石墨的 (002) 峰形尖锐清晰,与天然鳞片石墨的 XRD 图谱一致^[35],从该角度也可说明试验所制备的煤基石墨品相良好。在煤基石墨被氧化成 GO 后,由于含氧官能团的插层作用使碳层间的距离变大,(002) 峰的衍射角相应减小并转变为 (001) 峰。当 GO 还原为 RGO 后,(001) 峰的衍射角增大,又重新转变为 (002) 峰。值得注意的是,根据布拉格方程算出的晶面间距是平均值。在煤基石墨被氧化插层的过程中,大块的石墨颗粒被剥离成若干具有较少层数、分子量较小的 GO。对 GO 分子来说,羧基主要分布于分子的边缘,而羟基和环氧基则分布在芳香片层的表面^[36-37]。

另一方面,煤基石墨和 RGO 样品具有相对较清



—煤基石墨 —氧化石墨烯(GO) —还原氧化石墨烯(RGO)

图3 煤基石墨、氧化石墨烯和还原氧化石墨烯的XRD

Fig.3 X-ray diffraction patterns for coal-based graphite, GO and RGO

晰的(100)衍射峰,易于分峰拟合求出衍射角和半高宽,而GO样品的(100)峰由于晶粒尺寸缩小导致的衍射峰变得宽缓,无法分峰拟合。但是SL-5-GO的XRD图谱中出现了(002)峰和(100)峰,这表明该样品经过氧化插层和超声震荡后石墨片层并未完全剥离。SL-5-GO还原为RGO后,其石墨烯片层数反而在3个样品中最低(表3),这可能是还原过程中GO含氧官能团的脱落导致原本未完全剥离的碳层得以分开,使最终产物的RGO层数减少。

根据图3,采用Origin pro 2018软件对其进行寻峰操作,得到(002)、(100)、(001)3个峰的峰位、半高宽(FWHM)数据(表3)。同时,根据布拉格方程和谢乐公式^[38]计算样品的层间距、堆砌度和延展度等反映碳原子层的结构参数,结果见表3。相关计算公式如下

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

式中: d 为晶面间距; θ 为XRD图谱衍射峰峰位; n 为衍射级数,一般取1级衍射; λ 为X射线衍射仪所用X射线波长,取0.154 056 nm。

$$L_c = 0.89\lambda / (\beta_{(002)} \cos \theta_{(002)}) \quad (2)$$

其中: L_c 为碳层的垂向堆砌厚度; $\beta_{(002)}$ 为(002)峰半高宽; $\theta_{(002)}$ 为(002)峰衍射角。在计算GO样品的 L_c 时,以(001)峰的相应参数替换(002)峰。

$$L_a = 1.84\lambda / (\beta_{(100)} \cos \theta_{(100)}) \quad (3)$$

式中: L_a 为碳层的横向延展度; $\beta_{(100)}$ 为(100)峰半高宽; $\theta_{(100)}$ 为(100)峰衍射角。

$$N = L_c / d_{(002)} + 1 \quad (4)$$

式中, N 为石墨烯层数。

由表3知,SL-4、SL-5和SL-6的煤基石墨样品具有相同的衍射角($2\theta = 26.34^\circ$),故其层间距也均为0.338 1 nm。煤基石墨样品的 L_a/L_c 约为2,被氧化成GO后,其层面间距增加了约1倍,同时 L_c 也大幅降低,这进一步说明石墨的大分子结构经氧化插层后被拆分成若干层数较少、分子量相对较小的小分子体。

相比于制备石墨烯的原材料煤基石墨,RGO样品的(002)峰的衍射角则明显低于石墨(图3),造成这种变化的直接原因是石墨剥离成石墨烯之后碳原子层的晶面间距增大。同时,二者的 L_c 也有显著差异。RGO的 L_c 约为1 nm,而煤基石墨的 L_c 则为其数十倍(表3)。根据式(5)计算得出SL-4、SL-5和SL-6的石墨烯平均层数分别为4.29、3.97和4.31,依照国标GB/T 30544.13—2018《纳米科技术语第13部分:石墨烯及相关二维材料》,试验所制备的RGO均属于少层石墨烯。

表 3 煤基石墨、氧化石墨烯和还原氧化石墨烯的 XRD 衍射峰参数
Table 3 Peak parameters derived from XRD patterns of coal-based graphite, GO and RGO

样品编号	(002) 峰参数					(100) 峰参数				(001) 峰参数			
	2θ/(°)	FWHM	d ₍₀₀₂₎ /nm	L _c /nm	N	2θ/(°)	FWHM	d ₍₁₀₀₎ /nm	L _a /nm	2θ/(°)	FWHM	d ₍₀₀₁₎ /nm	L _c /nm
煤基石墨	SL-4	26.34	0.43	0.3381	18.90	—	42.52	0.44	0.2124	39.85	—	—	—
	SL-5	26.34	0.46	0.3381	17.69	—	42.55	0.51	0.2123	33.87	—	—	—
	SL-6	26.34	0.47	0.3381	17.22	—	42.60	0.60	0.2121	29.01	—	—	—
GO	SL-4	—	—	—	—	—	—	—	—	11.36	2.81	0.7783	2.81
	SL-5	—	—	—	—	—	—	—	—	11.30	1.95	0.7824	4.04
	SL-6	—	—	—	—	—	—	—	—	11.78	2.30	0.7506	3.44
RGO	SL-4	25.00	6.88	0.3559	1.17	4.29	42.90	2.52	0.2106	6.94	—	—	—
	SL-5	24.52	7.46	0.3627	1.08	3.97	43.18	2.38	0.2093	7.34	—	—	—
	SL-6	25.28	6.92	0.3520	1.16	4.31	42.94	2.24	0.2105	7.79	—	—	—

4 结 论

1)由热接触变质煤制备的煤基石墨的拉曼光谱和 XRD 图谱可以得到石墨的晶面间距 $d_{(002)} = 0.338\text{ 1 nm}$,煤基石墨的 L_a/L_c 约为 2,品质较好。煤基石墨分子结构中含有一定量的羟基,为石墨化过程中所残存的。

2)GO 分子中含有的官能团主要为羧基、羟基、环氧基。煤基石墨被氧化成 GO 后,平均碳片层间距增大,(002) 峰转变为 (001) 峰。

3)由于 GO 未被彻底还原,致使 RGO 的分子结构中也含有羟基。同时,GO 表面的环氧基被水合肼还原后脱离石墨烯表面形成了面缺陷,导致 RGO 拉曼光谱的 $I_D/I_G > 1$ 。RGO 的平均层数量约为 4 层,为少层石墨烯,表明热接触变质煤可以制备石墨烯。

参考文献 (References) :

[1] 牛克洪.未来我国煤炭企业转型发展的新方略[J].中国煤炭,2014,40(10):5-10,24.
NIU Kehong.New strategies for future transformation and development of coal enterprises in China.[J].China Coal,2014,40(10):5-10,24.

[2] 曹 孜.煤炭城市转型与可持续发展研究[D].长沙:中南大学,2013.

[3] 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.

[4] 欧金萍,郑刘根,魏祥平,等.岩浆侵入煤层中锑的赋存特征:以淮北卧龙湖矿为例[J].煤田地质与勘探,2019,47(4):63-68.

OU Jinping,ZHENG Liugen,WEI Xiangping,*et al.*Occurrence of antimony in magmatic intrusive coal seam;a case study from the Wolonghu Coal Mine,Huaibei Coalfield,China[J].Coal Geology & Exploration,2019,47(4):63-68.

[5] 张亚婷,周安宁,张晓欠,等.以太西无烟煤为前驱体制备煤基石墨烯的研究[J].煤炭转化,2013,36(4):57-61.
ZHANG Yating,ZHOU Anning,ZHANG Xiaoqian,*et al.*Preparation of the graphene from Taixi anthracite[J].Coal Conversion,2013,36(4):57-61.

[6] 唐跃刚,徐靖杰,郇璇,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.

[7] 闫云飞,高伟,杨仲卿,等.煤基新材料:煤基石墨烯的制备及石墨烯在导热领域应用研究进展[J].煤炭学报,2020,45(1):443-454.
YAN Yunfei,GAO Wei,YANG Zhongqing,*et al.*Preparation of coal-based graphene and application research advances of graphene in the field of thermal conduction[J].Journal of China Coal Society,2020,45(1):443-454.

[8] WANG X,JIANG Y,ZHOU G,*et al.*Behavior of minerals and trace elements during natural coking;a case study of an intruded bituminous coal in the Shuoli Mine, Anhui Province, China [J].Energy and Fuels,2015,29(7):4100-4113.

[9] CHEN H,WANG S,ZHANG X,*et al.*A study of chemical structural evolution of thermally altered coal and its effect on graphitization[J].Fuel,2021,283:119295.

[10] HUMMERS W S,OFFEMAN R E.Preparation of graphitic oxide [J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80(6):1339.

[11] CHEN J,YAO B,LI C,*et al.*An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide[J].Carbon,2013,64:225-229.

[12] MUZYKA R,KWOKA M,SMDOWSKI L,*et al.*Oxidation of graphite by different modified Hummers methods[J].Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials,2017,32(1):15-20.

- [13] GUO H L, WANG X F, QIAN Q Y, *et al.* A green approach to the synthesis of graphene nanosheets [J]. *ACS Nano*, 2009, 3 (9): 2653–2659.
- [14] HUANG G, NI Z, CHEN G, *et al.* Investigation of irradiated graphene oxide/ultra-high-molecular-weight polyethylene nanocomposites by ESR and FTIR spectroscopy [J]. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2016, 24 (11): 698–704.
- [15] SEICHTER F, VOGT J, RADERMACHER P, *et al.* Response-surface fits and calibration transfer for the correction of the oxygen effect in the quantification of carbon dioxide via FTIR spectroscopy [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2017, 972: 16–27.
- [16] KUO C Y. Water purification of removal aqueous copper (II) by as-grown and modified multi-walled carbon nanotubes [J]. *Desalination*, 2009, 249 (2): 781–785.
- [17] PANDEY V, MOHANTA K, KUMAR A, *et al.* Synthesis of graphene oxide and green properties of dry pressed alumina compacts with small addition of graphene oxide/graphite [J]. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 2020, 56 (4): 1367–1375.
- [18] STRANKOWSKI M, WŁODARCZYK D, PIŚCZYK Ł, *et al.* Polyurethane nanocomposites containing reduced graphene oxide, FTIR, Raman, and XRD Studies [J]. *Journal of Spectroscopy*, 2016, 2016: 7520741.
- [19] HOSSEINI M A, MALEKIE S, EBRAHIMI N. The analysis of linear dose-responses in gamma-irradiated graphene oxide; Can FTIR analysis be considered a novel approach to examining the linear dose-responses in carbon nanostructures [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2020, 176: 109067.
- [20] 高玉德, 钟传刚, 邱显扬, 等. 苯甲羟肟酸浮选黑钨矿体系中铅离子的活化作用机理 [J]. *中国有色金属学报*, 2016, 26 (9): 1999–2006.
GAO Yude, ZHONG Chuangang, QIU Xianyang, *et al.* Activation mechanism of Pb^{2+} in flotation of wolframite with benzohydroxamic acid as collector [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2016, 26 (9): 1999–2006.
- [21] 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.
- [22] NGQALAKWEZI A, NKAZI D, SEIFERT G, *et al.* Effects of reduction of graphene oxide on the hydrogen storage capacities of metal graphene nanocomposite [J]. *Catalysis Today*, 2020, 358: 338–344.
- [23] LAVIN-LOPEZ M P, PATÓN-CARRERO A, MUÑOZ-GARCIA N, *et al.* The influence of graphite particle size on the synthesis of graphene-based materials and their adsorption capacity [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 582: 123935.
- [24] MALARD L M, PIMENTA M A, DRESSELHAUS G, *et al.* Raman spectroscopy in graphene [J]. *Physics Reports*, 2009, 473 (5/6): 51–87.
- [25] CASTRO Neto A H, GUINEA F. Electron-phonon coupling and Raman spectroscopy in graphene [J]. *Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics*, 2007, 75 (4): 045404.
- [26] KALBAC M, KONG J, DRESSELHAUS M S. Raman spectroscopy as a tool to address individual graphene layers in few-layer graphene [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116 (35): 19046–19050.
- [27] FERRARI A C, MEYER J C, SCARDACI V, *et al.* Raman spectrum of graphene and graphene layers [J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97 (18): 1–4.
- [28] 苏现波, 司青, 宋金星. 煤的拉曼光谱特征 [J]. *煤炭学报*, 2016, 41 (5): 1197–1202.
SU Xianbo, SI Qing, SONG Jinxing. Characteristics of coal Raman spectrum [J]. *Journal of China Coal Society*, 2016, 41 (5): 1197–1202.
- [29] 吴娟霞, 徐华, 张锦. 拉曼光谱在石墨烯结构表征中的应用 [J]. *化学学报*, 2014, 72 (3): 301–318.
WU Juanxia, XU Hua, ZHANG Jin. Raman Spectroscopy of Graphene [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2014, 72 (3): 301–318.
- [30] RANTITSCH G, LÄMMERER W, FISLTHALER E, *et al.* On the discrimination of semi-graphite and graphite by Raman spectroscopy [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2016, 159: 48–56.
- [31] HAGIO T, NAKAMIZO M, KOBAYASHI K. Studies on X-ray diffraction and Raman spectra of B-doped natural graphite [J]. *Carbon*, 1989, 27 (2): 259–263.
- [32] YIN F, WU S, WANG Y, *et al.* Self-assembly of mildly reduced graphene oxide monolayer for enhanced Raman scattering [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2016, 237: 57–63.
- [33] FU L, ZHU D, YU A. Galvanic replacement synthesis of silver dendrites-reduced graphene oxide composites and their surface-enhanced Raman scattering characteristics [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, 149: 396–401.
- [34] SAHOO S, KHURANA G, BARIK S K, *et al.* In situ Raman studies of electrically reduced graphene oxide and its field-emission properties [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117 (10): 5485–5491.
- [35] 宋昱晗. 微细鳞片石墨和隐晶质石墨选矿工艺特性差异研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2014.
- [36] LI C, SHI G. Three-dimensional graphene architectures [J]. *Nanoscale*, 2012, 4 (18): 5549–5563.
- [37] XIE X, ZHOU Y, BI H, *et al.* Large-range control of the microstructures and properties of three-dimensional porous graphene [J]. *Scientific Reports*, 2013, 3 (1): 1530–1534.
- [38] 刘钦甫, 袁亮, 李阔, 等. 不同变质程度煤系石墨结构特征 [J]. *地球科学*, 2018, 43 (5): 1663–1669.
LIU Qinfu, YUAN Liang, LI Kuo, *et al.* Structure characteristics of different metamorphic grade coal-based graphites [J]. *Earth Science*, 2018, 43 (5): 1663–1669.