

接触变质作用对煤基石墨烯量子点的影响研究

樊江涛¹⁾, 唐跃刚¹⁾, 宋晓夏²⁾, 王绍清¹⁾, 李瑞青¹⁾, 董敏³⁾

1) 中国矿业大学(北京), 北京, 100083; 2) 太原理工大学, 太原, 030024;

3) 山西省地质矿产研究院, 太原, 030001



内容提要:为研究煤的接触变质作用对煤基石墨烯量子点性质的影响,以形成于深成变质、区域岩浆变质的煤为对比,采用氧化剥离法进行煤基石墨烯量子点的制备,并利用X射线衍射(XRD)、拉曼光谱(Raman)、透射电镜(TEM)、X射线光电子能谱(XPS)、荧光光谱(PL)对原煤及制备产物的结构进行分析。实验结果表明,随煤级升高,脱灰煤的结构缺陷减少,芳香片层逐渐增大,晶体结构向有序化方向进行。以煤为碳源制备而成的量子点,粒度均一性良好,并随煤级升高粒径有更大的趋势。碳元素以C—C/C—H形式为主,氧主要存在于碳氧官能团中,C:O≤7:3,且氧含量随煤级升高而升高。在紫外光($\lambda=297\text{ nm}$)的照射下,样品散发蓝色荧光,且在煤级较低时荧光强度较大,并随煤级升高逐渐降低。相较于深成变质、区域岩浆变质形成的煤,接触变质作用形成的煤,产物具有更多的COO—结构,而C=O键含量降低;荧光强度在煤级较低时的上升趋势更为明显,并在高阶烟煤达到最大;受接触变质作用影响的煤,具有更加规则的石墨化结构。

关键词:煤;煤的变质作用;石墨烯量子点;氧化剥离法

煤是一种典型的富碳材料,其组成、结构非常复杂且极不均匀(秦匡宗等, 1998),简化结构呈含有缺陷的结晶形碳域(Lu Li et al., 2001),通过对煤的碳结构骨架进行纯化(主要通过化学方式去除煤中的矿物质)、提取(使煤中较为脆弱的脂肪结构发生断裂),可用于进行煤基石墨烯量子点(Graphene quantum dots, GQDs)等碳材料的制备。Ye Ruquan等(2013)探究反应温度、反应时间、透析膜对氧化剥离法制备的GQDs影响时发现,反应时间不会导致量子点性质发生改变(Ye Ruquan et al., 2015)。通过离心分离化学氧化煤的研究发现,密度较低的低煤级煤更适合制备单层石墨烯量子点(Dong Yongqiang et al., 2014)。此外,通过对脱灰煤与原煤的煤基石墨烯制备研究发现,煤中矿物质会催化石墨烯结构的变化(郇璇, 2019)。煤级越低,其制备产物的尺寸也越小,结构有序程度减弱,缺陷增多,而煤中的有机硫还可以保存在结构中作为掺杂

硫碳源(Tang Yuegang et al., 2018)用于制备天然掺杂的石墨烯量子点。Wang Lu等(2020)的研究表明,使用不同显微组分煤制备的石墨烯基材料,其粒度、均一性、电容和电阻也存在差异。同时,使用过氧化氢(H_2O_2)(Hu Shengliang et al., 2016)、超声(Zhang Yating et al., 2019)的方法,也可以制备煤基石墨烯量子点。目前的研究表明,众多的因素都会对制备而成的石墨烯量子点性质产生影响,但鲜有人展开煤变质作用对石墨烯量子点影响的研究。

煤的岩浆变质作用类型可分为区域岩浆变质作用和接触变质作用。区域岩浆热变质是众多地区高煤级煤形成的基础(杨起等, 1987),而接触变质对煤的作用,还受到岩浆侵入体初始温度、厚度等因素的影响(韩德馨, 1996; 谭海樵等, 2015)。随着受热变质影响的加深,煤的变质程度不断提高,芳香环的缩合程度增大,桥键、侧链和含氧官能团含量大幅减少(吴盾等, 2013),层间距(d_{002})不断减小,芳香片

注:本文为自然科学基金“煤中石墨烯结构的赋存分布与热演化规律及其影响因素研究”(编号:No. 41872175)、山西省地质勘查基金项目“山西省可制备石墨烯煤炭资源调查评价”(编号:2019-25)、山西煤田地质局课题“沁水煤田高变质无烟煤制备石墨烯的可行性研究”(编号:2019-9)的成果。

收稿日期:2022-01-20;改回日期:2022-07-06;网络首发:2022-07-20;责任编辑:刘志强。Doi: 10.16509/j.georeview.2022.07.051

作者简介:樊江涛,男,1996年生,硕士研究生,主要从事煤田地质学与煤基碳材料研究;Email: Jiangfan398@163.com。通讯作者:唐跃刚,男,1958年生,教授,博士生导师,主要从事煤田地质学、煤化学与煤基碳材料研究;Email: tyg@vip.163.com。

层的堆砌高度(L_c)、延展度(L_a)呈现波折化、阶段化提升(张路锁等,2010),孔隙度也发生规律性变化(秦勇,1994;吴盾,2014),并伴随有热解炭及小球体的产生(方家虎等,1993)。同时,促使煤的微晶结构向隐晶质石墨转变,真密度升高而电阻率降低,形成以 2H 型石墨结构为主的排列方式(李焕同等,2020)。

煤的变质作用类型对煤的结构具有十分重要的影响,以原煤为基础的石墨烯量子点制备,结构特征势必会对制备产物的性质产生影响(郇璇,2019)。煤的接触变质作用作为一种剧烈的异常热变质作用,使受影响的煤普遍呈现出高水分含量、高灰分产率及高挥发分产率的特征,并伴随有更高的矿物质含量及更复杂的矿物组成,甚至呈现天然焦的特质。为了探究接触变质作用煤制备而成的石墨烯量子点的性质特征,选择相对应煤级的区域岩浆变质作用或深成变质作用煤进行对比,通过化学脱灰的方式尽可能地去煤中矿物质,降低矿物质对制备产物的影响;探讨具有高水、高灰及高挥发分的接触变质作用煤制备产物的特殊性。

1 样品选择与实验

1.1 样品采集

研究区位于山西省大同市西南约 30 km,地处大同向斜的中东翼,是大同煤田开阔的北—东向向斜的重要组成部分(何仕,2006)。井田的东北及东南部有较大范围、且层数较多的岩浆岩侵入煤层,2 号、5 号煤层是其主要可采煤层(吴有霞,2007)。

样品即选取于太原组 2 号煤层。煤层赋存有大面积顺层侵入形成的火成岩,使煤的变质程度由气煤过渡至无烟煤(马宏涛等,2020)。煌斑岩的侵入,还使附近受到影响的煤的水分、灰分、氢碳原子比(H/C)、碳酸盐的含量发生变化,挥发分、发热量等显著降低(宋晓夏等,2020)。以岩浆侵入体为起点,向远离侵入体的方向进行采样,并选取其中变化差异较大,并分别处于气煤、高阶烟煤、无烟煤阶段的样品,依次编号为 TS-2-1、TS-2-2、TS-2-3。表 1 展示了各样品的采样位置及对应的镜质体反射率。在显微镜下观察发现,TS-2-1 样品具有一定量的天然焦及变显微组分,可用于研究受岩浆侵入影响严重的煤样的制备产物性质研究;TS-2-2 则仅是发生了最大镜质体反射率的变化,在显微镜下并未发现明显的接触变质煤特征;TS-2-3 则与周围采取的煤样具有相类似的特征。

对照组选用以区域热变质作用为主的山西省其他地区煤。低镜质体反射率的煤选用仅受深成变质作用影响的山西炭窑峪煤样,该井田位于大同市南郊,井田构造简单,为基本的单斜构造,未发现岩浆侵入。样品采自形成于过渡相—陆相型沉积环境的石炭系太原组煤层(刘东娜,2007),并将该样品记为 TYY。高变质烟煤选用太原西山屯兰井田的样品。该井田位于马兰向斜东翼,受构造控制而呈倾角平缓的波浪状单斜状。样品采于太原组 8 号煤层,平均煤厚达 3.26 m。煤层中一般含多层夹矸,煤层结构复杂,煤类以焦煤为主,具低灰、中高硫特征(程丽媛,2015),将其命名为 TL。无烟煤样品来源于山西寺河煤矿山西组下部的 3 号煤层,夹矸厚度不大,整体结构简单,记为 SH。SH 具有低硫、低中灰、高热量的特点(马国龙等,2014)。

表 1 山西大同地区塔山煤样品的采样位置及各样品点的反射率统计
Table 1 Sampling location and reflectance statistics of Tashan coal samples

样品编号	TS-2-1	TS-2-2	TS-2-3
与侵入岩体间的距离(m)	0.01	3.50	20.0
$R_{o,max}(\%)$	3.08	1.89	0.81

表 2 展示了选取煤样的基本煤质特征。TS 系列样品具有较高的灰分产率,通过显微组分定量发现,其主要的灰分组成为无机盐矿物,且碳酸岩占据了相当的比例,这与一般认为的岩浆侵入体周边的围岩的岩石特征具有一定的相似性。同时,由于岩浆的侵入,煤的孔隙、化学性质发生了规律性变化,使采自接触变质作用影响严重的 TS-2-1 具有了远高于形成于区域岩浆变质作用的 SH 样品的水分(M_{ad})以及更低的 C 元素含量(C_{daf})(周丽丽,2014),同时,固定碳含量(FC_{daf})也迅速降低。显微组分的定量结果表明,靠近岩浆侵入体的 TS-2-1 与 TS-2-2 的具有更高的矿物质含量,与脱灰结果分析类似,这也印证了工业分析中更高的灰分产率。同时,TS-2-3 与 TYY 的各项煤质数据结果相接近,这可能是因为已超出该地区接触变质作用的影响范围(李娟等,2011)。

1.2 石墨烯量子点制备实验

(1)酸洗矿物质。本实验通过化学脱灰(朱川等,2018)的方式脱除煤中矿物质。取 20 g 破碎至 200 目的煤样,放入 200 mL 的混酸溶液(超纯水:

表 2 原煤样品的煤岩、煤质特征

Table 2 Petrography and coal quality characteristics of raw coal

样品编号	$R_{o,max}$ (%)	M_{ad} (%)	A_d (%)	V_{daf} (%)	FC_{daf} (%)	$S_{t,daf}$ (%)	C_{daf} (%)	H_{daf} (%)	N_{daf} (%)	O_{daf} (%)	V (%)	I (%)	L (%)	M (%)
TTY	0.79	2.15	15.39	39.40	61.55	0.78	82.81	5.09	1.51	9.81	30.6	45.5	15.6	8.3
TS-2-3	0.81	1.79	27.05	42.42	58.74	0.39	81.97	4.48	1.34	11.82	56.1	21.7	5.3	16.9
TL	1.71	0.59	17.66	23.04	57.58	1.45	87.23	4.31	1.23	5.78	35.7	53.9	—	10.4
TS-2-2	1.89	1.38	54.07	23.23	76.77	0.19	78.92	4.35	1.37	15.17	54.4	10.5	—	35.1
SH	3.36	2.76	6.77	7.45	92.55	0.32	92.46	2.70	1.18	3.34	64.7	31.7	—	3.6
TS-2-1	3.08	8.92	60.52	23.81	76.19	0.02	79.95	2.44	0.50	17.09	55.0	5.2	—	39.8

盐酸($\omega\%=37\%$):氢氟酸($\omega\%=40\%$)=5:3:2)中,在90℃的恒温水浴环境中加热搅拌4 h,抽滤并使用超纯水反复洗涤,直至滤液为中性。干燥后获得脱矿煤样,仍记为样品X。对脱灰样品进行工业分析,仅当灰分产率(A_d)低于1%时,认为其达到了脱除矿物质的目的。

(2)氧化剥离法(Ye Ruquan et al., 2013)制备石墨烯量子点。称取0.3 g上述脱灰煤样置于烧杯,加入40 mL硝酸($\omega\%=68\%$)及60mL硫酸($\omega\%=98\%$)(Huan Xuan et al., 2020)。将获得的悬浊液在25℃的环境中超声2 h;并在100℃的油浴环境中加热24 h,获得棕黑色溶液。使用NaOH溶液($C=5\text{ mol/L}$)进行中和,聚四氟乙稀滤膜($\Phi=0.45\text{ }\mu\text{m}$)抽滤获得的中性溶液,置于透析袋($M_w=3500\text{ Da}$)中透析3 d,12 h换水一次。干燥后,获得黑褐色的煤基石墨烯量子点样品,标记为GQDs-X。

1.3 样品测试与表征

受限于煤基石墨烯量子点较低的产率,选用XRD(X-ray diffraction,X射线衍射)、Raman光谱(Raman spectra,拉曼光谱)对脱灰煤样的晶体结构与化学官能团构成进行分析;采用XPS(X-ray photoelectron spectroscopy,X射线光电子能谱)对制备产物的元素存在形式(即碳结构、含氧官能团的存在形式)进行表征。采用TEM(Transmission Electron Microscope,透射电子显微镜)与PL(Photoluminescence Spectroscopy,光致发光光谱)分

别对制备产物的表面形貌及荧光特性进行分析。

脱灰煤XRD数据使用Empyrean型X射线衍射仪进行获取,以4°/min的速率获取 $2\theta=10^{\circ}\sim80^{\circ}$ 范围内的衍射峰。根据Bragg方程与Scherrer公式获取层间距(d_{002})、晶体堆砌高度(L_c)、晶体延展度(L_a),芳香片层平均层数 N_{ave} 等晶体结构参数。

使用英国RS in Via型激光拉曼光谱进行脱灰煤拉曼光谱研究。测试采用532 nm波长的光进行激发,扫描位移在1000~3000 cm^{-1} 范围内的连续光谱,光谱的分辨率不低于2 cm^{-1} ,功率不高于1 mW。

使用JEM-F200型高分辨透射电镜,在80 kV及200 kV的加速电压下获取石墨烯量子点图像,点分辨率0.19 nm,线分辨率0.14 nm。将200目样品在乙醇溶液中超声震荡完成制样,转移至电镜中进行观察。

使用Thermo Fisher Nexsa型X射线光电子能谱仪进行制备产物表面元素化学态的测定。样品测试采用Al-Ka单色化X射线,束斑大小400 μm 。全谱扫描1次,扫描步长1.0 eV;精细谱扫描10次,扫描步长0.1 eV。

使用FLS980型荧光光谱仪进行量子点的荧光测定。使用波长为297 nm的光源进行激发,测试在400~700 nm波长范围内的荧光图谱。

2 结果与讨论

表3 煤样的X射线衍射晶体结构参数

Table 3 XRD crystal structure parameters of coal samples

样品	$Area_{\gamma}$	$Area_{002}$	$d_{002}(\text{nm})$	$L_a(\text{nm})$	$L_c(\text{nm})$	$N_{ave}(\text{nm})$	f_a
TTY	1308.755	2297.936	0.352569	2.079323	1.712694	5.857753	0.637131
TS-2-3	320.191	557.209	0.348827	2.158651	1.320779	4.786341	0.635068
TL	1627.729	5640.215	0.353051	1.943206	1.855727	6.256252	0.776040
TS-2-2	275.090	918.349	0.347405	1.995885	1.449263	5.171682	0.769498
SH	1246.198	8774.427	0.349680	3.268479	1.723841	5.929769	0.875637
TS-2-1	341.188	2668.331	0.345432	3.080017	1.686509	5.882325	0.886630

2.1 XRD 分析

XRD 是晶体结构研究的惯用手段,通过对 γ 、(002)、(100) 等峰的拟合,获得了相应的晶体结构参数(表 3)。

$$f_a = \frac{A_{002}}{A_{002} + A_{\gamma}} \tag{1}$$

选取煤样中,芳香度(f_a)的变化较为明显:最低的 TYY 仅为 0.63,而最高的 TS-2-1 已达 0.89。随着煤样与侵入岩体的距离减小,其最大镜质体反射率($R_{o,max}$)呈现出逐渐增大的特点,并与未受接触热变质影响的煤样,有相类似的芳香度。这也与学者

(陈健等,2021)对岩浆侵入对煤影响的研究,取得了相类似的结论。TS-2-3 样品,与侵入岩体的距离已达 20 m,数倍于岩体宽度,已超出岩浆侵入体的一般影响范围(马宏涛等,2020),且具有该地区煤样相近的最大镜质体反射率,并与 TYY 拥有接近的芳香度数值,因为认为,其受到岩浆侵入体的影响较小,可用于研究岩浆侵入对石墨烯量子点的影响。

γ 峰的存在,一般意味着煤中饱和结构的存在(罗隽飞等,2004)。由图 1 中可以发现,接触变质煤样品具有相同煤级煤更加对称的 (002) 峰,意味着其受到代表煤饱和结构的 γ 峰的影响更小,即结

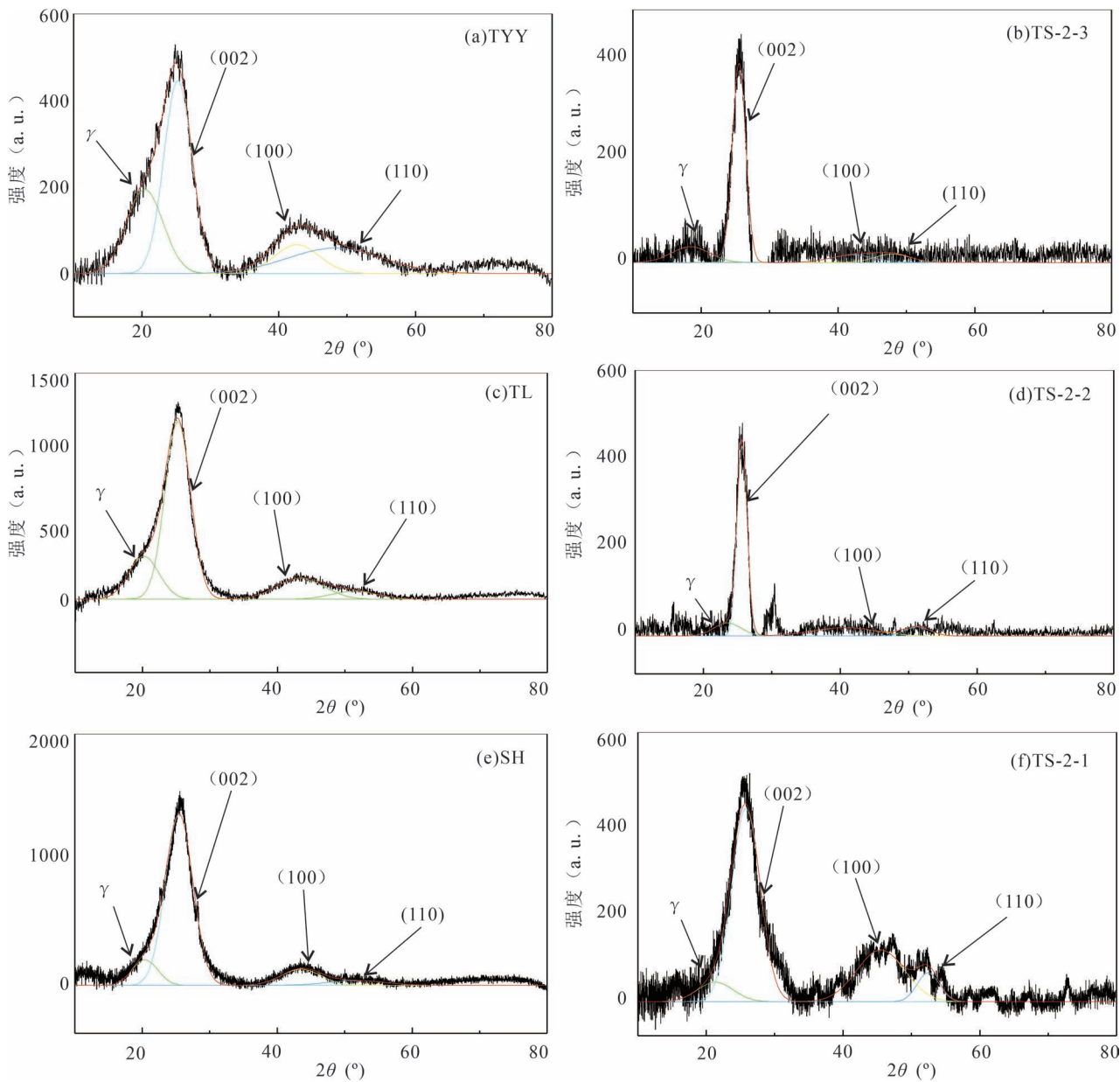


图 1 煤样 X 射线衍射谱图的高斯峰拟合图像
Fig. 1 Gaussian peak fitting image of XRD spectrum of coal sample

构中更少的脂肪侧链结构(王丽等,1997)。同时,随着煤级的升高,煤(100)峰的存在更加明显,石墨化程度逐渐加深。

表 4 选取煤样的拉曼光谱数据

Table 4 Raman spectrum data of selected coal samples

样品编号	D ₁		G		I _{D1} /I _G
	峰位 (cm ⁻¹)	半峰宽 (cm ⁻¹)	峰位 (cm ⁻¹)	半峰 (cm ⁻¹)	
TTY	1368.90	110.06	1597.91	58.99	1.87
TS-2-3	1356.49	86.61	1606.63	44.87	1.93
TL	1346.05	106.72	1607.44	50.61	2.11
TS-2-2	1349.83	108.31	1594.81	48.93	2.21
SH	1335.81	83.81	1605.38	32.33	2.59
TS-2-1	1343.88	67.39	1592.15	23.28	2.89

2.2 Raman 分析

将 Raman 谱图中位移在 800~1800 cm⁻¹ 范围内的数据进行分峰拟合,可用于获取煤中主要结构的不同存在形式信息(李美芬等,2009)。同时有学者(苏现波等,2016)指出,较大的半峰宽通常意味着煤中更小的芳香片层结构。

为了更好地获取煤样的芳香结构信息,对 Raman 谱图进行了分峰拟合,获得结果如表 4 所示。以 D 峰、G 峰的半峰宽之比获得的 I_{D1}/I_G 的指示参数,可较好地表示煤的结构有序程度信息(李霞等,2016)。可以发现,煤级较低的煤具有更加宽泛的 D 峰,而 D 带的宽度常用于指示碳材料的无序程度

(Cuesta et al. , 1994),亦即煤的无序化程度随着煤级的升高而逐渐降低。对图 2 的分析发现,各样品的 D₁ 峰及 G 峰都较为明显,代表着多环芳香化合物的 C—C 键振动强烈。G 带的半峰宽又对石墨化作用具有良好的指示作用(Wang et al. , 1995),更低的半峰宽也意味着更高的石墨化程度。同时,仅 TS-2-1 的 D₁ 峰强度高于 G 峰的强度,远高于同变质程度但形成于区域岩浆变质作用的 SH 样品,也意味着其具有更高的结构有序程度(高飞等,2016)。

2.3 TEM 分析

使用 HRTEM 观察制备的石墨烯量子点,其聚集特征如图 3 所示。可以发现,煤级越高,所具有的石墨烯量子点的产品浓度会更高(Huan Xuan et al. , 2020)且相对而言,受接触变质作用影响的煤所制备的石墨烯量子点,在相同视域条件下,能观察到更多的聚集体。对 6 个样品的粒径分布进行统计,获得图 4。观察得出,煤级较低的煤拥有较小的分布粒径,且范围较集中;煤级较高的煤制取的量子点的尺寸偏大,且分布范围较广,与 Van 等(2018)对近期煤衍生碳纳米材料进行总结时获得的结论类似。此外,通过横向对比发现,相同或接近变质程度的煤制备的石墨烯量子点,受到剧烈热变质作用而形成的接触变质煤,通常会具有更大的粒径,与接触变质煤通常具有的较大芳香片层具有相同的变化趋势。

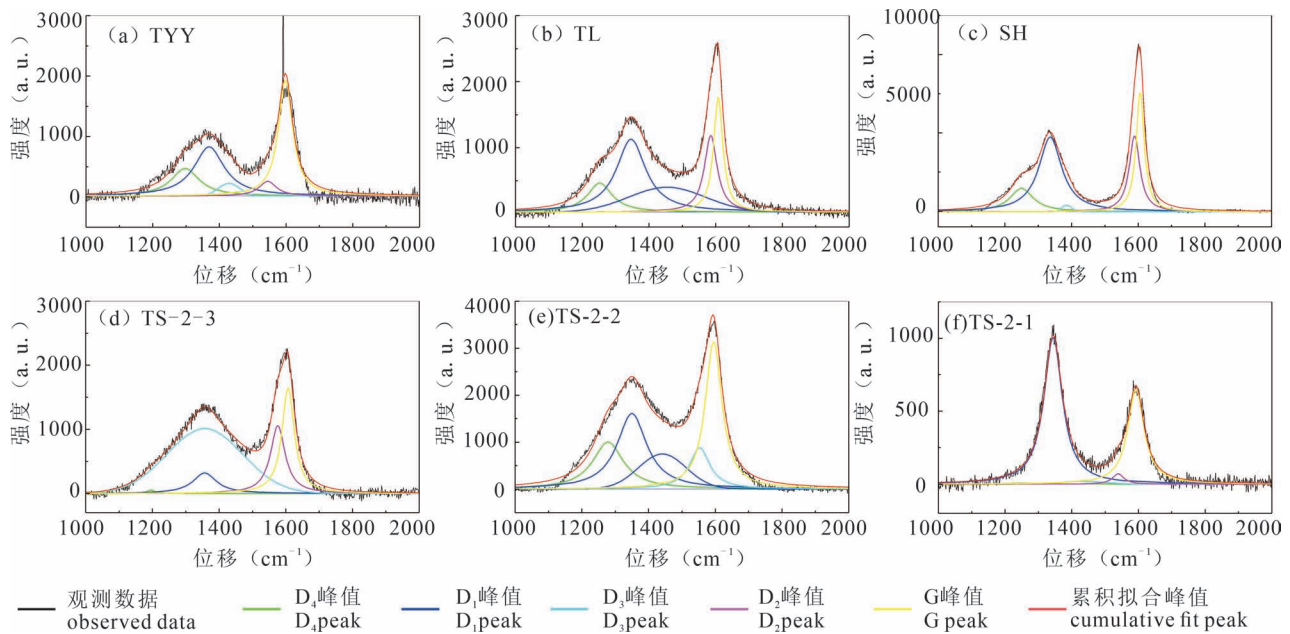


图 2 脱灰样品的一阶拉曼光谱拟合结果

Fig. 2 Curve fitting results for the first order Raman spectra of demineralized coal samples

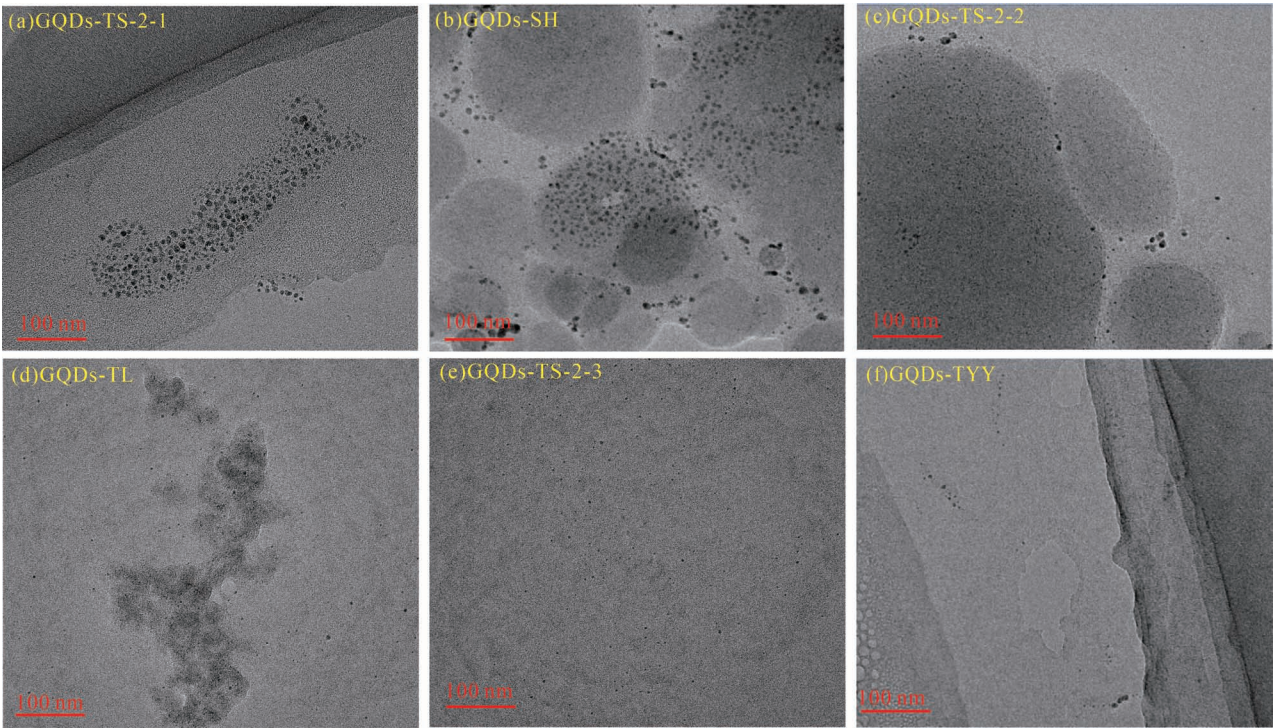


图 3 透射电镜下的煤基石墨烯量子点

Fig. 3 Aromatic structure of coal-based graphene quantum dots under TEM

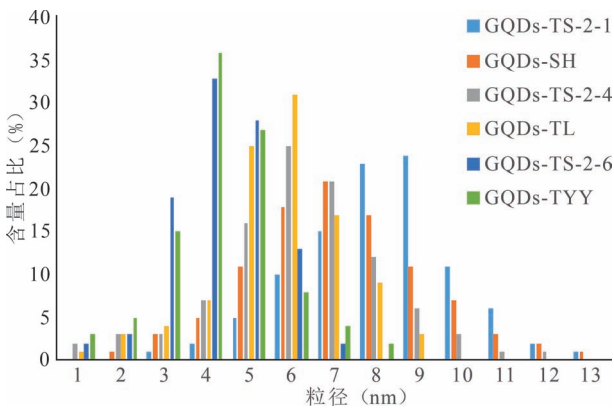


图 4 所选样品的粒径分布图

Fig. 4 Particle size distribution of selected samples

图 5 为样品中的芳香核聚集体的 HRTEM 图像,右侧图像分别代表线剖图及 2D-FFT(二维快速傅里叶变换)图像。分析结果表明,各样品的晶格间距在 0.202~0.249 nm 之间,与石墨烯的(100)面的晶格间距相对应(Zhang Chenguang et al., 2018)。对比 GQDs-TS-2-1 与 GQDs-SH、GQDs-TS-2-2 与 GQDs-TL 可以发现,受接触变质作用影响的样品,其晶格的排列方式往往更加规律性,排列也较为紧密,这说明接触变质产生的异常热,可能加速了煤中芳

香核的有序化进程(郭国鹏,2012);而随着与侵入岩体距离的增大,虽然 GQDs-TS-2-3 仍与岩体有相近的间距,但受接触变质作用的影响较小,已使其芳香结构特征已与变质程度类似的 GQDs-TYY 差异不大(Zhao Zhengbao et al., 2000)。

2.4 XPS 分析

图 6 为选取样品的 XPS 全谱图像。结合各元素所对应的结合能区间,发现制备产物的元素组成主要是 C、O(卢瑞瑞等,2014),此外,还有一定含量的 Na、S、N、Cd 等杂原子存在,通过对 N、S 元素的分析表明,其主要存在形式为 NO₃⁻与 SO₄⁻,根据 Ye 等(2013)的研究表明,会使制备的石墨烯量子点的光致发光光谱(Photoluminescence Spectroscopy, PL)发生位移,失去研究的意义。根据“Peak Table”得出,各样品的 C1s : O1s ≈ 7 : 3,相较于原煤的 C、O 原子比(表 2),制备产物的 O 元素含量大大地提高,即表明在样品的氧化制备过程中,成功的引入了大量的含氧官能团(王娇娇等,2013)。

对石墨烯量子点的 C1s(碳原子中 1s 轨道电子被激发时所测得得光电子能量)精细谱进行分析。结合煤中常见的 C 元素存在形式(常海洲等, 2006),对谱图中可能存在的存在形式进行分峰拟

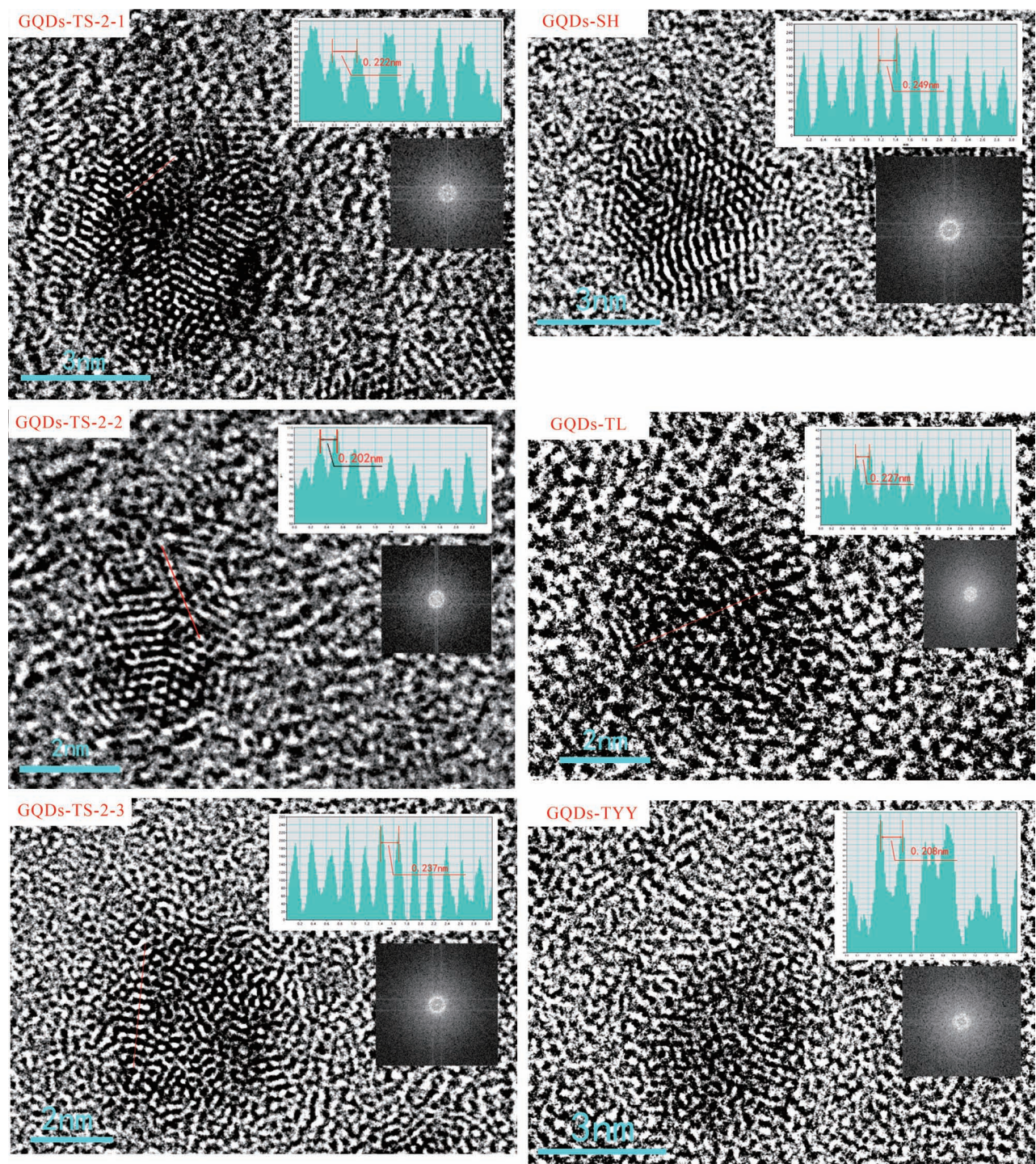


图 5 样品中的芳香核聚集体的高分辨率透射电镜图像
Fig. 5 HRTEM images of aromatic nuclear aggregates in samples

合(图 7)。结果发现,在制备的石墨烯量子点中,C 元素的存在形式主要为 C—C/C—H (284.5 eV), C—O (286.3 eV), C=O (287.5 eV), COO— (289.0 eV)。

在选取的样品中,碳元素的 C1s 峰均是由主峰与一个宽缓的肩峰组成,且碳元素主要是以 C—C/

C—H 的赋存状态存在。不同煤种制备的石墨烯量子点的差异主要体现在拟合峰的相对含量上(表 5)。可以发现,随着煤变质程度的加深,在产物中所含的 C—C/C—H 的含量逐渐降低。而在原煤的结构中,随着变质程度的提升,其碳结构会逐渐向着石墨化程度提高的方向进行(Stach et al., 1935),

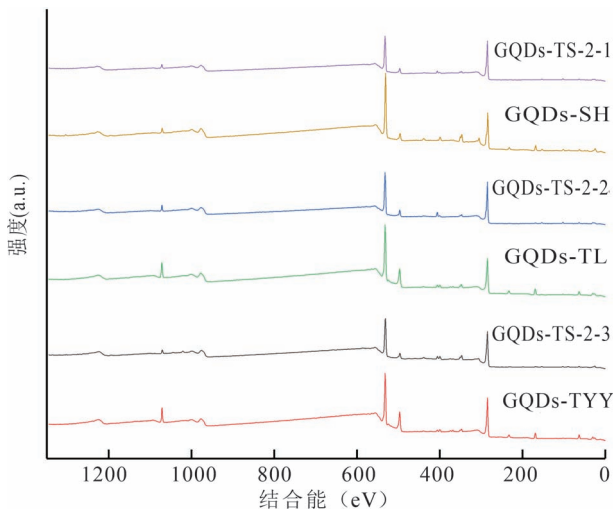


图 6 样品的 X 射线光电子能谱全谱图像
Fig. 6 XPS full spectrum images of the prepared products

侧链逐渐减少,结构的有序度提高,作为石墨基本结构的 C—C 键的含量理应上升(秦勇,1994)。故而认为,煤级越高的煤,在石墨烯量子点的制备过程中,所能引入的官能团数量会越多,更有利于量子点后续的掺杂处理(Zhao Yang et al. , 2012)。

对选取的接触变质煤样品进行分析发现,随着与侵入岩体的距离逐渐减小,C—C/C—H 键在 C1s 轨道上的占比逐渐降低,但随着煤级的升高,意味着含氧官能团的绝对数量增加,其更易于进行后续的氧化还原;此外,受接触变质作用影响明显的煤样,

表 5 不同变质作用煤制备样品的 XPS C1s 分析 Table 5 XPS C1s analysis of coal samples prepared from different metamorphism					
样品编号	$R_{o,max}$ (%)	面积占比(%)			
		C—C/C—H	C—O	C=O	COO—
GQDs-TYY	0.79	80.92	2.25	9.92	6.92
GQDs-TS-2-3	0.81	82.72	2.65	9.39	5.24
GQDs-TL	1.71	75.05	9.55	5.80	9.60
GQDs-TS-2-2	1.89	78.62	5.11	7.02	9.26
GQDs-SH	3.36	71.53	11.50	2.57	14.38
GQDs-TS-2-1	3.08	71.06	5.62	7.13	16.20

所制备出的量子点,COO— 占比由 5.24% 上升为 16.20%,C—O 也由 2.65% 上升为 5.62%,而 C=O 键有一个相对下降的趋势。与之处于相同变质程度的其他煤样,也具有相同的变化趋势,但它们更倾向于 C—O 与 C=O 的相互变化,而 COO— 的含量变化与接触变质煤样结果类似。

以同样的方式对制备产物中的氧元素进行分析。可以发现(图 8),各样品的 O1s 峰(氧原子中 1s 轨道电子被激发时所测得光电子能量)可以卷曲为 3 个小峰,分别为 C=O (531.3 eV)、C—O (532.4 eV)、COO— (533.8 eV)(段旭琴等,2010),并大多主要集中在 C—O 键的拟合峰范围内,其次为 C=O 键。O1s 拟合峰的峰面积占比与相应的 C1s 拟合峰具有类似的特征(表 6)。

2.5 PL 分析

对制备的 GQDs 进行光物理特性的研究(图

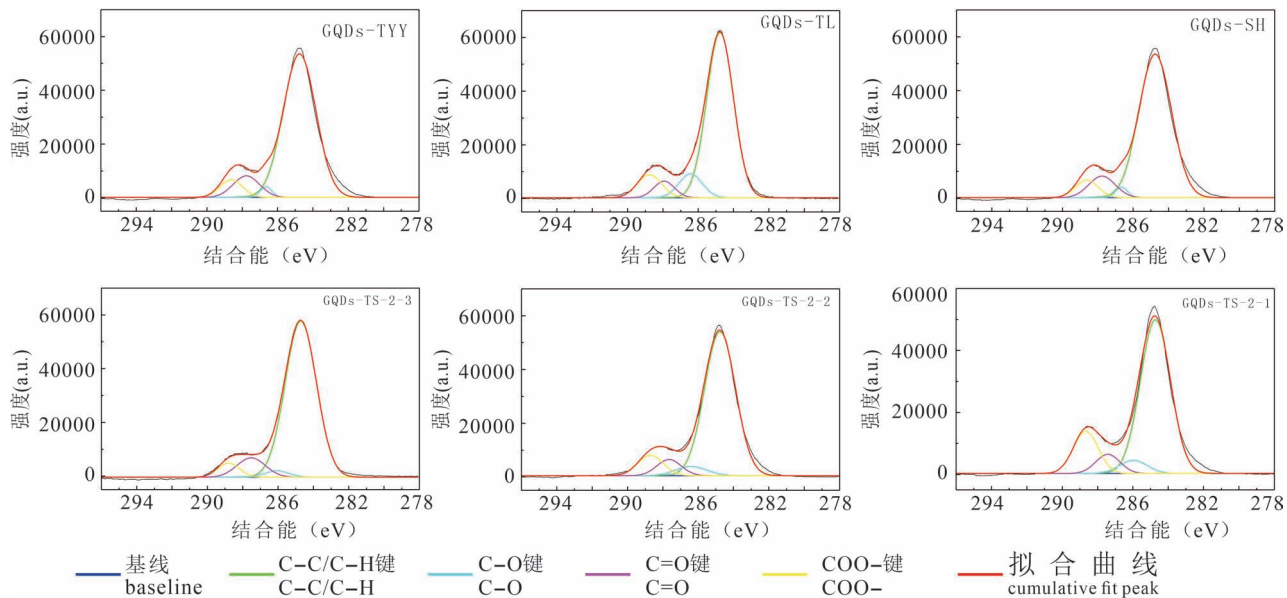


图 7 选取样品的 X 射线光电子能谱的碳元素 1s 轨道精细峰拟合图像
Fig. 7 C1s fine peak fitting image of XPS of selected samples

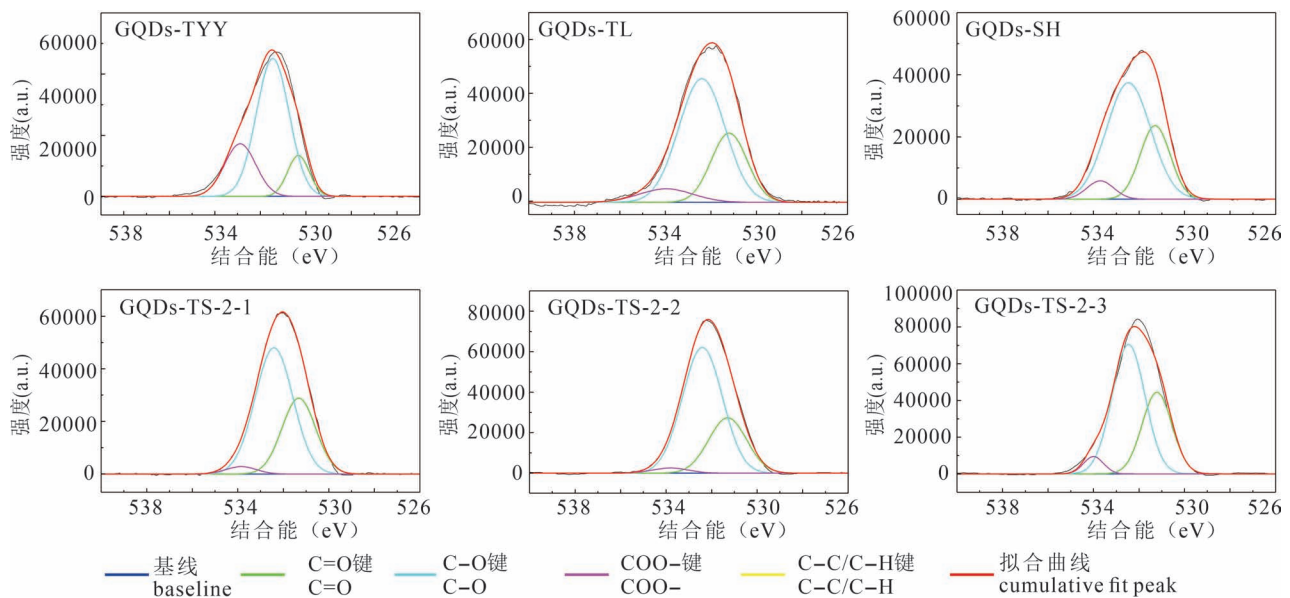


图 8 选取样品的 X 射线光电子能谱的氧元素 1s 轨道精细峰拟合图像
Fig. 8 O1s fine peak fitting image of XPS of selected samples

9)。由图 6 可知,制备的石墨烯量子点在最终进行测试时,均含有一定量的 Na、S、N、Cd 等元素,而 Na 在中和后,一般是以碱的形式存在,亦即部分样品不为中性形式存在。pH 值的变化会使最大激发波长所对应的波长发生位移,并使本次试验样品的荧光颜色(孙晓丹等,2016)发生改变,使测试结果不具有讨论性。而在强度方面,随变质程度增大,接触变质煤的制备产物的激发强度呈现逐渐降低的趋势,而区域岩浆变质作用形成煤制备的产物,则呈现出先降低后增高的趋势。

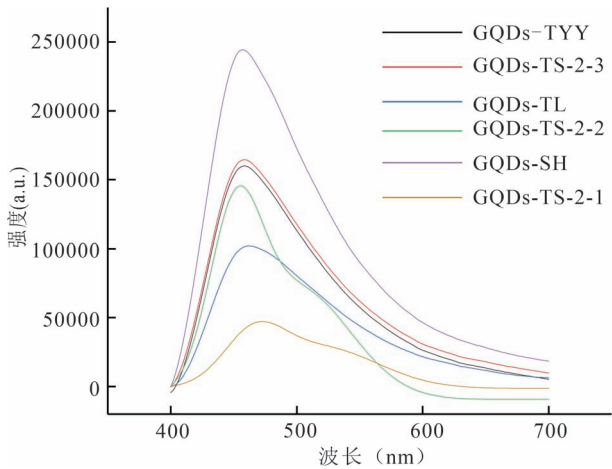


图 9 制备产物在 297 nm 波长激发下的荧光光谱
Fig. 9 Fluorescence spectra of the prepared product excited at 297 nm

表 6 选取煤样品的 X 射线光电子能谱的氧元素 1s 轨道光谱分析

Table 6 XPS O1s analysis of selected coal samples

氧的存在形式	结合能 (eV)	面积占比 (%)					
		TYY	TS-2-3	TL	TS-2-2	SH	TS-2-1
C=O	531.3	12.60	33.79	27.90	28.64	28.09	34.61
C—O	532.4	64.04	63.15	63.96	68.80	65.57	60.45
COO—	533.8	23.34	3.05	8.13	2.56	6.34	4.94

3 结论

(1)XRD 与 Raman 结果证实,接触变质作用形成的煤较区域岩浆变质作用形成的煤具有更高的芳香度、更大的延展度与更小的层间距,并具有更高的石墨化度;相较于 SH 样品,TS-2-1 具有更加强的 D₁ 峰振动,即代表其更大的芳香环结构。

(2)深成变质作用、区域岩浆变质作用、接触变质作用形成的煤,均可用于石墨烯量子点的制备。TEM 结果表明,制备产物的均一性良好,相同变质程度,接触变质作用煤所制备的石墨烯量子点有更大的尺寸,且以更加规则、有序的芳香结构排列。

(3)XPS 与 PL 的结果表明,石墨烯量子点的 C 元素,主要以 C—C/C—H、C—O、C=O、COO— 形式存在,且以 C—C 的形式为主,随变质程度的加深,其比例逐渐降低,而有更多的 O 元素掺杂进入量子点结构;O 元素主要 C—O 的形式存在于量子点结构中。荧光方面,受接触变质作用影响强烈的

煤,具有随岩浆侵入体距离减小而更弱的荧光强度变化特征。

致谢:感谢米格实验室、中科院自动化所等对本文实验上的帮助,感谢中国矿业大学(北京)的车启立、马鹏亮等在本次实验过程中的辛勤付出。

参 考 文 献 / References

(The literature whose publishing year followed by a “&” is in Chinese with English abstract; The literature whose publishing year followed by a “#” is in Chinese without English abstract)

- 常海洲,王传格,曾凡桂,李军,李文英,谢克昌. 2006. 不同还原程度煤显微组分表面结构 XPS 对比分析. 燃料化学学报, 34(4): 389~394.
- 陈健,李洋,刘文中,江佩君,曾建,陈萍. 2021. 岩浆侵入对煤结构的影响评述. 煤炭科学技术, 49(6): 170~178.
- 程丽媛. 2015. 屯兰 8 号煤大分子结构模型及其热解过程中氢气与甲烷生成动力学. 导师: 曾凡桂. 太原: 太原理工大学硕士论文.
- 段旭琴,王祖訥. 2010. 煤显微组分表面含氧官能团的 XPS 分析. 辽宁工程技术大学学报(自然科学版), 29(3): 498~501.
- 方家虎,唐修义,杨宜春,赵继尧. 1993. 热变煤的光学结构及其地质意义. 煤田地质与勘探, 21(5): 21~25, 33.
- 高飞,邓汉忠,王雪峰,戴凤威,武司苑. 2016. 烟煤的拉曼光谱分析. 分析科学学报, 32(3): 377~380.
- 郭国鹏. 2012. 接触变质带煤的物理化学结构及瓦斯赋存特征研究. 导师: 陈江峰. 焦作: 河南理工大学硕士论文.
- 韩德馨. 1996. 中国煤岩学. 徐州: 中国矿业大学出版社.
- 何仕. 2006. 大同塔山煤矿黏土岩的特征及成因. 中国煤炭地质, 18(3): 23~25.
- 郇璇. 2019. 煤基石墨烯与煤基石墨烯量子点结构的影响研究. 导师: 唐跃刚. 北京: 中国矿业大学(北京)博士论文.
- 李焕同,王楠,朱志蓉,石媛,莫佳峰,张卫国,方世跃. 2020. 湖南寒婆坳矿区热变质煤结构演化及其矿物学特征响应. 地质学报, 94(11): 3503~3514.
- 李娟,郑常青,金巍,崔芳华,施璐,王虎. 2011. 内蒙古中部地区晚古生代地层接触变质作用研究初探. 地学前缘, 18(2): 223~230.
- 李美芬,曾凡桂,齐福辉,孙蓓蕾. 2009. 不同煤级煤的 Raman 谱特征及与 XRD 结构参数的关系. 光谱学与光谱分析, 29(9): 2446~2449.
- 李霞,曾凡桂,王威,董夔. 2016. 低中煤级煤结构演化的拉曼光谱表征. 煤炭学报, 41(9): 2298~2304.
- 李增学. 2009. 煤地质学. 北京: 地质出版社.
- 刘东娜. 2007. 大同煤田石炭二叠纪煤的煤岩学和煤地球化学研究. 导师: 周安朝. 太原: 太原理工大学硕士学位论文.
- 卢瑞瑞,刘易斯,刘鹏,陈小娟. 2014. 石墨烯量子点的制备、表征与应用研究. 炭素技术, 33(3): 1~5.
- 罗闳飞,李文华. 2004. 中低变质程度煤显微组分大分子结构的 XRD 研究. 煤炭学报, 29(3): 338~341.
- 马宏涛,宋晓夏,李凯杰,赵金贵,章天广,柳建平. 2020. 大同煤田接触变质煤的煤岩煤质变化规律. 煤田地质与勘探, 48(2): 99~105.
- 马国龙,张庆华,赵彬. 2014. 寺河煤矿煤与瓦斯突出主控因素分析及防治对策. 煤炭科学技术, 42(3): 49~52.
- 秦匡宗,郭绍辉,李术元. 1998. 煤结构的新概念与煤成油机理的

再认识. 科学通报, 43(18): 1912~1918.

- 秦勇. 1994. 中国高煤级煤的显微岩石学特征及结构演化. 徐州: 中国矿业大学出版社.
- 宋晓夏,马宏涛,李凯杰,刘东娜,赵金贵,薛德生. 2020. 大同煤田石炭—二叠系接触变质煤的煤岩学特征研究. 煤炭科学技术, 48(12): 182~191.
- 苏现波,司青,宋金星. 2016. 煤的拉曼光谱特征. 煤炭学报, 41(5): 1197~1202.
- 孙晓丹,刘中群,颜昊. 2016. 石墨烯量子点的制备及其生物应用. 无机材料学报, 31(4): 337~344.
- 谭海樵,奚砚涛,赵成喜. 2015. 煤矿地质学新编. 徐州: 中国矿业大学出版社.
- 王娇娇,冯苗,詹红兵. 2013. 石墨烯量子点的制备. 化学进展, 25(1): 86~94.
- 王丽,张蓬洲. 1997. 煤的 XRD 的结构分析. 煤炭转化, 20(1): 50~53.
- 吴盾,孙若愚,刘桂建,袁自娇. 2013. 岩浆接触变质煤结构特征的谱学研究. 光谱学与光谱分析, 33(10): 2861~2864.
- 吴盾. 2014. 淮南煤田早二叠纪岩浆接触变质煤纳米级结构研究. 导师: 刘桂建. 合肥: 中国科学技术大学博士学位论文.
- 吴有霞. 2007. 山西大同煤田塔山井田煤层对比. 内江科技, 28(11): 112.
- 杨起,潘治贵,翁成敏,苏玉春,汪正平. 1987. 区域岩浆热变质作用及其对我国煤质的影响. 现代地质, 1(1): 125~132.
- 张路锁,关英斌,李海梅,张国斌,赵平,李素,郑建,崔胜. 2010. 利用 XRD 法探讨邢台隆东井田煤变质规律. 煤田地质与勘探, 38(2): 1~4.
- 周丽丽. 2014. 岩浆岩侵入对煤质的影响. 洁净煤技术, 20(1): 37~40.
- 朱川,白向飞,涂华,陈洪博. 2018. 我国典型特低灰煤深度脱灰影响因素. 洁净煤技术, 24(6): 27~31.
- Stach E. 1935. 杨起译. 1990. 德国. 斯塔赫煤岩学教程. 北京: 煤炭工业出版社.
- Chang Haizhou, Wang Chuange, Zeng Fangui, Li Jun, Li Wenyong, Xie Kechang. 2006 &. XPS comparative analysis of coal macerals with different reducibility. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 34(4): 389~394.
- Chen Jian, Li Yang, Liu Wenzhong, Jiang Peijun, Zeng Jian, Chen Ping. 2021 &. Review on impacts of igneous in coal measures on coal texture. Coal Science and Technology, 49(6): 170~178.
- Cheng Liyuan. 2021 &. Macromolecular structure model of Tunlan 8 coal and its kinetics of hydrogen and methane formation during pyrolysis. Instructor; Zeng Fangui. Taiyuan: Dissertation submitted to Taiyuan University of Technology for master degree; 1~145.
- Cuesta A, Dhamelincourt P, Laureys J, Martínez-Alonso A, Tascón J. 1994. Raman microprobes studies on carbon material. Carbon, 32(8): 1523~1532.
- Dong Yongqiang, Lin Jianpeng, Chen Yingmei, Fu Fengfu, Chi Yuwu. 2014. Graphene quantum dots, graphene oxide, carbon quantum dots and graphite nanocrystals in coals. Nanoscale, 6(13): 7410.
- Duan Xuqin, Wang Zune. 2010 &. XPS analysis of oxygen contained functional group in coal macerals. Journal of Liaoning Technology University (Natural Science), 29(3): 498~501.
- Fang Jiahu, Tang Xiuyi, Yang Yichun, Zhao Jiya. 1993 &. The optical texture of the thermally altered coals and their geological implications. Coal Geology & Exploration, 21(5): 21~25+33.
- Gao Fei, Deng Hanzhong, Wang Xuefeng, Deng Fengwei, Wu Siyuan. 2016 &. Raman spectroscopic analysis of bituminous coal. Journal

- of Analytical Science, 32(3): 377~380.
- Guo Guopeng. 2012 &. Study on physicochemical structure and gas occurrence characteristics of coal in contact metamorphic zone. Instructor; Chen Jiangfeng. Jiaozuo; Dissertation submitted to Henan Polytechnic University for master degree; 1~153.
- Han Dexin. 1996 &. Chinese Coal Petrology. Xuzhou; China University of mining and Technology Press.
- He Zhuang. 2006 &. Mass origin and genesis of claystone in Tashan coalmine, Datong. Coal Geology of China, 18(3): 23~25.
- Hu Shengliang, Wei Zhijia, Chang Qing, Adrian Trinch, Yang Jinlong. 2016. A facile and green method towards coal-based fluorescent carbon dots with photocatalytic activity. Applied Surface Science, 378(15): 402~407.
- Huan Xuan, Tang Yuegang, Xu Jingjie, Xu Miaoxin. 2020. Nano-level resolution determination of aromatic nucleus in coal. Fuel, 262(15): 116532.
- Huan Xuan. 2019 &. Influence of coal based graphene and coal based graphene quantum dot structure. Instructor; Tang Yuegang. Beijing; Dissertation submitted to China University of Mining & Technology, Beijing for doctoral degree; 1~245.
- Li Huantong, Wang Nan, Zhu Zhirong, Shi Yuan, Mo Jiafeng, Zhang Weiguo, Fang Shiyue. 2020 &. Structural evolution and mineralogical characteristics of magmatic metamorphic coals in the Hanpoao coal mining area, Hunan province. Acta Geologica Sinica, 94(11): 3503~3514.
- Li Juan, Zheng Changqing, Jin Wei, Cui Fanghua, Shi Lu, Wang Hu. 2011 &. A study of contact metamorphism of late paleozoic strata in the middle of Inner Mongolia. Earth Science Frontiers, 18(2): 223~230.
- Li Meifen, Zeng Fangui, Qi Fuhui, Sun Beilei. 2009 &. Raman spectroscopic characteristics of different rank coals and the relation with XRD structural parameters. Spectroscopy and Spectral Analysis, 29(9): 2446~2449.
- Li Xia, Zeng Fangui, Wang Wei, Dong Kui. 2016 &. Raman characterization of structural evolution in the low—middle rank coals. Journal of China Coal Society, 41(9): 2298~2304.
- Li Zengxue. 2009 &. Coal Geology. Beijing; Geological Publishing House.
- Liu Dongna. 2019 &. Study on coal petrology and coal geochemistry of Permo Carboniferous coal in Datong Coalfield. Instructor; Zhou Anchao. Taiyuan; Dissertation submitted to Taiyuan University of Technology for master degree; 1~187.
- Lu Li, Sahajwalla V, Kong C, Harris D. 2001. Quantitative X-ray diffraction analysis and its application to various coals. Carbon, 39(12): 1821~1833.
- Lu Ruirui, Liu Yisi, Liu Peng, Chen Xiaojuan. 2014 &. Preparation, characterization and application of graphene quantum dots. Carbon Techniques, 33(3): 1~5.
- Luo Yunfei, Li Wenhua. 2004 &. X-ray diffraction analysis on the different macerals of several low-to-medium metamorphic grade coals. Journal of China Coal Geology, 29(3): 338~341.
- Ma Guolong, Zhang Qinghua, Zhao Bin. 2014 &. Analysis of main control factors of coal and gas outburst in Sihé coal mine and its prevention countermeasures. Coal Science and Technology, 42(3): 49~52.
- Ma Hongtai, Song Xiaoxia, Li Kaijie, Zhao Jingui, Zhang Tianguang, Liu Jianping. 2020 &. Changes of petrographic characteristics and quality of contact-metamorphosed coals in the Datong coalfield. Coal geology & Exploration, 48(2): 99~105.
- Qin Kuangzong, Guo Shaohui, Li Shuyuan. 1998 &. New concept of coal structure and recognition of coal oil forming mechanism. Chinese Science Bulletin, 43(18): 1912~1918.
- Qin Yong. 1994 &. Micropetrological Characteristics and Structural Evolution of High Rank Coals in China. Xuzhou; China University of mining and Technology Press.
- Song Xiaoxia, Ma Hongtao, Li Kaijie, Liu Dongna, Zhao Jingui, Xue Desheng. 2020 &. Study on coal petrology characteristics of contact metamorphosed coal from Carboniferous — Permian in Datong coalfield. Coal Science and Technology, 48(12): 182~191.
- Su Xianbo, Si Qing, Song Jinxing. 2016 &. Characteristics of coal raman spectrum. Journal of China Coal Society, 41(5): 1197~1202.
- Sun Xiaodan, Liu Zhongqun, Yan Hao. 2016 &. Preparation and biological. Journal of Inorganic Material, 31(4): 337~344.
- Tan Haiqiao, Xi Yantao, Zhao Chengxi. 2015 &. New Edition of Coal Mine Geology. Xuzhou; China University of Mining and Technology Press.
- Tang Yuegang, Huan Xuan, Lan Chunyuan, Xu Miaoxin. 2018. Effects of coal rank and high organic sulfur on the structure and optical properties of coal-based graphene quantum dots. Acta Geologica Sinica (English Edition), 92(3): 1218~1230.
- Van Chinh Hoang, Mahbub Hassan, Vincent G. Gomes. 2018. Coal derived carbon nanomaterials—Recent advances in synthesis and applications. Applied Materials Today, 12: 342~358.
- Wang Jiaojiao, Feng Miao, Zhan Hongbing. 2013 &. Advances in preparation of graphene quantum dots. Progress in Chemistry, 25(1): 86~94.
- Wang Li, Zhang Pengzhou. 1997 &. XRD study of coal structure. Coal Conversion, 20(1): 50~53.
- Wang Lu, Zhang Hao, Li Yu. 2020. On the difference of characterization and supercapacitive performance of graphene nanosheets from precursors of Inertinite and Vitritine-rich coal. Journal of Alloys and Compounds, 815: 152502.
- Wang W X., Thomas K M, Poultney R M, Willmers R R. 1995. Iron catalysed graphitization in the blast furnace. Carbon, 33(11): 1525~1535.
- Wu Dun, Sun Ruoyu, Liu Guijian. Yuan Zijiao. 2013 &. The spectrum studies of structure characteristics in magma contact metamorphic coal. Spectroscopy and Spectral Analysis, 33(10): 2861~2864.
- Wu Dun. 2014 &. Study on nanoscale structure of Early Permian magmatic contact metamorphic coal in Huainan coalfield. Instructor; Liu Guijian. Hefei; Dissertation submitted to University of Science and Technology of China for master degree, 1~264.
- Wu Youxia. 2007 &. Comparison of coal seams in Tashan mine field, Datong coalfield, Shanxi Province. Neijiang Technology, 28(11): 112.
- Yang Qi, Pan Zhigui, Weng Chengmin, Su Yuchun, Wang Zhengping. 1987 &. Regional magmatic thermal metamorphism and its influence on coal quality in China. Geoscience, 1(1): 125~132.
- Ye Ruquan, Peng Zhiwei, Metzger A M, Lin Jian, Mann A J, Huang Kewei, Xiang Changsheng, Fan Xiujun, Samuel E L G, Alemany L B, Marti A A, Tour J. 2015. Bandgap engineering of coal-derived graphene quantum dots. ACS Applied Materials & Interfaces, 7(12): 7041~7048.
- Ye Ruquan, Xiang Changsheng, Lin Jian, Peng Zhiwei, Huang Kewei, Yan Zheng, Nathan P C, Errol L G S, Hwang Chih-Chau, Ruan

- G, Ceriotti G, Abdul-Rahman O R, Angel A M, James M T. 2013. Coal as an abundant source of graphene quantum dots. *Nature Communications*, 4: 2943.
- Zhang Chenguang, Li Jiajun, Zeng Xianshun, Yuan Zhidao, Zhao Naiqin. 2018. Graphene quantum dots derived from hollow carbon nano-onions. *Nano Research*, 11(1): 174~184.
- Zhang Lusuo, Guan Yingbin, Li Haimei, Zhang Guobin, Zhao Ping, Li Su, Zheng Jian, Cui Sheng. 2010 &. Variety regular of metamorphic coal of Longdong coalfield in Xingtai by X-ray diffraction method. *Coal Geology & Exploration*, 38(2): 1~4.
- Zhang Yating, Li Keke, Ren Shaozhao, Dang Yongqiang, Liu Guoyang, Zhang Ruizhe, Zhang Kaibo, Long Xueying, Jia Kaili. 2019. Coal-derived graphene quantum dots produced by ultrasonic physical tailoring and their capacity for Cu (II) detection. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(11): 9793~9799.
- Zhao Yang, Hu Chuangang, Hu Yue, Cheng Huhu, Shi Gaoquan, Qu Liangti. 2012. Inside cover: a versatile, ultralight, Nitrogen-doped graphene framework. *Angewandte Chemie*, 124(45): 11533~11537.
- Zhao Zhengbao, Liu Kunlei, Xie Wei, Pan Weiping, Riley J T. 2000. Soluble polycyclic aromatic hydrocarbons in raw coals. *Journal of Hazardous Materials*, 73(1): 77~85.
- Zhou Lili. 2014 &. Influence of magmatic rock intrusion on coal quality. *Clean Coal Technology*, 38(2): 1~4.
- Zhu Chuan, Bai Xiangfei, Tu fei, Chen Hongbo. 2018 &. Deep de-ashing influence factors of typical ultra-low. *Clean Coal Technology*, 24(6): 27~31.

Effect of contact metamorphism on coal-based graphene quantum dots

FAN Jiangtao¹⁾, TANG Yuegang¹⁾, SONG Xiaoxia²⁾, WANG Shaoqing¹⁾, LI Ruiqing¹⁾, DONG Min³⁾

1) *China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing, 100083;*

2) *Taiyuan University of Technology, Taiyuan, 030024;*

3) *Shanxi Geological and Mineral Research Institute, Taiyuan, 030001*

Objectives: Coal is a kind of sedimentary rock seriously affected by geological action, and its properties will have a profound impact on the properties of carbon-based materials. In order to explore the influence of contact metamorphism on the properties of coal-based graphene quantum dots, coal formed in plutonic metamorphism and regional magmatic metamorphism was selected for comparison to explore the difference in properties of prepared products.

Methods: Preparation of coal-based graphene quantum dots by oxidative exfoliation method. Graphene quantum dots were obtained from deashed coal by ultrasonic, acid bathing, neutralization, dialysis and drying processes. The structures of raw coal and prepared products were analyzed by X-ray diffraction(XRD), Raman spectroscopy(Raman), Transmission electron microscopy(TEM), X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) and Fluorescence spectroscopy(PL).

Results: With the increase of coal rank, the structural defects of deashing coal decrease, the aromatic structure increases gradually, and the crystal structure proceeds in the direction of ordering. The particle size uniformity of quantum dots prepared with coal as carbon source is good, and the particle size tends to be larger with the increase of coal rank. Carbon element is mainly in the form of C—C / C—H, and oxygen mainly exists in carbon and oxygen functional groups, C : O $\leq$ 7 : 3, and the oxygen content increases with the increase of coal rank. In ultraviolet light (λ = Under the irradiation of 297 nm), the sample emits blue fluorescence, and the fluorescence intensity is higher in lower rank coal and gradually decreases with coal rank increasing. Compared with coal formed by plutonic metamorphism and regional magmatic metamorphism, the thermal coal formed by contact metamorphism has more COO— structure, and the content of C = O bond decreases; The rising trend of fluorescence intensity is more obvious when the coal rank is lower, and reaches the maximum in high rank bituminous coal; The coal affected by contact metamorphism has a more regular graphitization structure.

Conclusions: Coal formed by contact metamorphism can be used to prepare graphene quantum dots, and the prepared products have higher aromaticity, greater ductility and smaller interlayer spacing, and show higher graphitization degree. At the same time, the prepared graphene quantum dots have good uniformity, larger size than other metamorphism, and are arranged in a more regular and orderly aromatic structure. With the deepening of metamorphism, the C—C ratio of the prepared products gradually decreases, and more O elements are doped into

the quantum dot structure.

Keywords: coal; coal metamorphism; graphene quantum dots; oxidation stripping method
First author: FAN Jiangtao, male, born in 1996, graduate student; Email: Jiangfan398@163. com
Corresponding author: TANG Yuegang, male, born in 1958, professor, mainly working on Coal geology;
Email: tyg@vip. 163. com
Manuscript received on: 2022-01-20; Accepted on: 2022-07-06; Network published on: 2022-07-20
Doi: 10. 16509/j. georeview. 2022. 07. 051 **Edited by:** LIU Zhiqiang

