科学通报 2011 年 第 56 卷 第 22 期：1820 ~ 1827
论 文 www.scichina.com csb.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

煤纳米孔隙结构的原子力显微镜研究

姚素平, 焦堃, 张科, 胡文瑄, 丁海, 李苗春, 裴文明

南京大学地球科学与工程学院, 内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京 210093
E-mail: spyao@nju.edu.cn

2011-01-27 收稿, 2011-05-31 接受
国家自然科学基金资助项目(40973051)

摘要 煤纳米孔隙是认识煤中吸附气储集和运移的重要因素. 提出一种研究煤纳米孔隙结构的新方法, 该方法基于原子力显微镜(AFM)的纳米级分辨率, 可直观清晰地观察煤的纳米孔隙特征, 并可对煤纳米孔隙结构参数进行三维定量测量. 分析结果表明: 煤中纳米孔主要为变质气孔和分子间的链间孔, 变质气孔的形貌主要为圆形和椭圆形, 随煤化程度的提高, 变质气孔的发育程度不断增加; 链间孔的形态变化较大, 低煤级煤的链间孔大于高煤级煤, 链间孔随煤级的升高逐渐减少. 横切面分析可以有效地揭示煤纳米孔隙的几何学特征, 相分析的参数是表征煤微孔隙度的重要参数之一, 而粒度分析则可以检测煤纳米孔隙孔径分布特征. AFM 对煤纳米孔隙的研究, 将会给煤的微观结构和煤层气吸附机理的进一步深入研究提供新的研究手段.

关键词
煤纳米孔隙
原子力显微镜
煤层气
孔径分布
孔隙度

随着煤层气的勘探开发和 CO_2 注采及地下储存的多种需求, 煤中孔隙特征引起了国内外学者的广泛关注. 煤是一种复杂的多孔性固体, 其孔隙结构和孔隙度不仅影响煤中气体的运移行为, 而且影响煤中气体的存储和吸附机制[1~7]. 煤的孔隙存在多种分类系统, Xodot[8]按空间尺度将煤中孔隙划分为微孔(<0.01 μm)、小孔(0.01~0.1 μm)、中孔(0.1~1 μm)及大孔(>1 μm), Gan 等人[9]将其划分为微孔(0.4~1.2 nm)、介孔(1.2~30 nm)及大孔(>30 nm). 国内以张慧[10]为代表将煤孔隙划分为原生孔、变质孔、外生孔和矿物质孔, 扫描电子显微镜(SEM)下观察到的原生孔、外生孔、矿物质孔及变质孔中的气孔一般孔径在 1000 nm 以上, 这些较大孔的发育特征对煤中游离气的储集和运移十分重要, 但对煤中吸附气储集和运移起关键作用的却是小孔和微孔, 由于小孔和微孔孔径小于 100 nm, 普通的光学显微镜和 SEM 下难于直接观察.

目前, 煤的孔隙结构、孔径分布和孔隙度等特征的研究方法主要有压汞法、液氮吸附法、小角 X-射线散射分析(SAXS)、中子散射(SANS)分析、SEM 和 TEM 等. 由于煤的可压缩性特征和煤的平均孔径只有纳米尺度大小, 普通的技术手段如常用的定量测量孔隙度的压汞法和液氮吸附法不能全面描述多孔性固体煤的表面特性、孔体积和孔结构. SEM 方法又受到分辨率的限制和其他缺陷, 难以观测到煤的纳米级孔隙. 因此几乎没有什么方法能够直接观察和定量测量煤的微孔隙结构和孔隙度.

原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)的出现为研究物质的微观世界提供了一种新的研究工具. 它利用原子间的相互作用力进行检测, 是一种既适用于导体、又适用于非导体的新型超分辨率近场探针显微仪器. 现有的煤样微观结构检测技术是通过间接或计算的方法来推算样品的表面结构, 得到的图像立体感差, 在抛光面上观察时获得的信息量少. AFM 可以实时、实空间、原位成像, 可以得到样品表面实时的、真实的高分辨率图像, 在对图像的分析中, AFM 超越了传统仪器单纯平面成像的功能, 可提供样品表面动态三维图像和用于分析的定量化信

英文版见: Yao S P, Jiao K, Zhang K, et al. An atomic force microscopy study of coal nanopore structure. Chinese Sci Bull, 2011, 56, doi: 10.1007/s11434-011-4623-8

息[11,12]. 与目前的其他表面分析技术相比, AFM 具有工作环境要求低、对样品无特殊要求等特点, AFM 作为测定各种样品表面物理性质的工具, 在材料和生命科学中得到了广泛应用[12~17].

尽管 AFM 在其他领域应用广泛, 但只有很少的研究涉及到煤. Yumura 等人[18]通过 AFM 初步观察了煤的表面形貌、微孔隙结构和特征. Lawrie 等人[19]观察和分析了煤中显微组分的孔隙结构, 并首次利用了 AFM 横切面分析技术测量煤中的孔隙. Cohen 等人[20]和 Bruening 等人[21]则对煤中显微组分镜质组和惰性组的表面形貌进行了观察, 同时利用 AFM 的量化功能分析了显微组分表面的粗糙度和硬度. Golubev 等人[22]通过 AFM 观察了天然沥青的超分子结构, 并据此提出了天然沥青大分子结构的变质演化模式. 国内也有一些学者试探性地利用 AFM 观察了煤的表面结构, 如杨起等人[23]采用 AFM 观察了无烟煤并初步获得了煤表面的高质量 AFM 结构图像, 常迎梅等人[24]对煤表面的孔隙结构进行了初步的 AFM 观察. Liu 等人[25]对不同粒径粉末超细煤颗粒的表面特征和粗糙度进行了定量测量. 尽管 AFM 所观察的范围有限, 初步煤孔隙结构的观测结果仍显示了 AFM 巨大的应用潜力. 本文将 AFM 技术应用于煤的纳米孔隙结构的研究, 利用 AFM 的高分辨率成像的独特优势和多种定量分析功能, 对不同煤级煤的微孔结构进行观察, 定量分析微孔径分布和孔隙度, 试图为煤层气吸附机理和矿井瓦斯突出预测的研究提供科学依据.

1 样品和方法

实验仪器为美国 Digital 公司 NanoScope Ⅲ型原子力显微镜, 最大扫描范围: 90 μm×90 μm×5 μm; 分辨率: 横向 0.2 nm, 垂直 0.03 nm(以云母定标); 针尖为微悬臂式针尖. 由于 AFM 在检测成像过程中, 扫描器随着样品表面起伏而伸缩, 探针和被测样品间的距离始终保持在纳米量级, 如果被测样品的表面起伏超出了扫描器的伸缩范围, 系统就会无法正常扫描甚至损坏探针[26]. 因此, 原子力显微镜要求样品表面尽可能平整, 样品制备时尽量选取平整自然断面作为观察面, 或对观察面进行简单抛光. 制样时, 首先将块样打磨或切割成 1 cm^2 大小的切片, 然后将其背面细磨抛光, 以保证样品厚度均匀. 观察前用无水乙醇对断面进行清洗以去除表面吸附的杂质. 实验采用接触式模式进行扫描, 接触式模式的特点是可以得到稳定的高分辨率图像. 扫描完成后, 采用 NanoScope(R) Ⅲ Version 5.12b48 软件[11]对扫描结果进行处理和分析.

实验样品主要为采自江西萍乐坳陷的烟煤和无烟煤, 样品情况见表 1.

2 结果与讨论

2.1 孔特征及孔结构

图 1 为不同煤级煤表面形貌的 AFM 图像. 其中, 图 1(a)是低变质气煤大范围扫描的煤的表面三维图像, 扫描范围为 5 μm×5 μm; 图 1(b)的扫描范围为 2 μm×2 μm, 从图中可以清楚地看出煤中的孔隙特征, 其形状以圆形为主, 其次为椭圆形, 孔壁均十分光滑, 轮廓清晰. 孔隙大小主要为 100 nm 以上的中孔, 有孤立分布的, 也有和裂隙相连的, 但煤表面显示的中孔孔隙数量较少, 且零星地分布在煤的表面, 小孔和微孔也不甚发育. 图 1(c)是高变质无烟煤表面的 AFM 图像, 显示煤表面布满了大小不一的微孔隙, 但孔隙大小主要以小孔和微孔为主, 与低变质气煤相比, 煤表面微孔隙的数量明显增多. 图 1(e)~(h)是该无烟煤逐渐放大的 AFM 图像, 在大比例尺下只能观察到裂隙和中孔的特征, 进一步放大的图像逐步显现了煤表面复杂的微观形貌, 大量的小孔和微孔被清晰地揭露出来. 这些微孔形态虽仍以圆形为主, 但也发育不规则状的孔隙, 有椭圆形、梨形、不规则港湾形等(图 1(c)~(h))[13,27], 如图 1(d)中孔的边缘呈弯曲状, 孔中还含有煤微粒, 几个微孔还可以相连成更大的不规则状的孔, 或由微孔隙连接成串珠状的微裂隙构造(图 1(c), (f)~(h)). 从孔隙的形态及产状来看, 这些孔隙大多数相当于变质孔[10]或热成因孔[9]. Loucks 等人[28]通过高分辨率扫描电子显微镜系统观察了 Barnett 泥页岩中有机质颗粒内的纳米孔隙特征, 发现一个有机碎屑颗粒中可含有数百个微孔, 颗粒内孔隙度高达 20.2%, 这些孔隙一般是不规则和椭圆

表 1 实验样品特征一览表

样号	地点	*Ro*%	地质年代	煤种
Spm	江西乐平	0.67	P_3l	气煤
CX	浙江长兴	0.72	P_3l	气煤
Qs	江西萍乡	2.47	T_3a	无烟煤
SX	江西丰城	4.34	T_3a	无烟煤

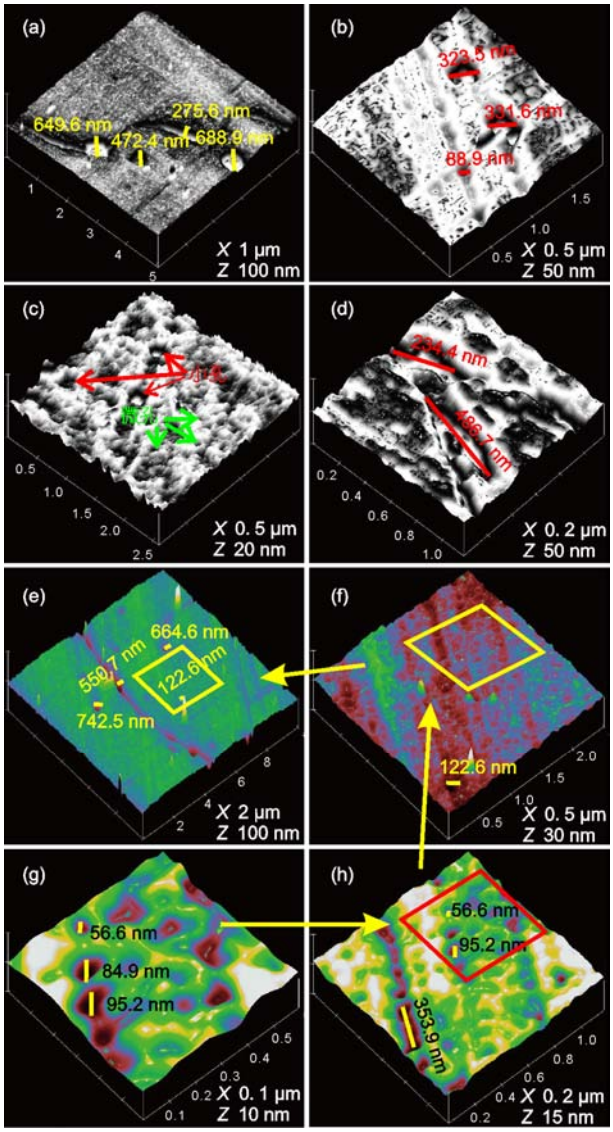


图 1 煤中孔隙的 AFM 图像

(a) 煤中微裂隙和孔隙，气煤，浙江长兴，P_3l；(b) 煤中中孔和小孔，样品同(a)；(c) 煤中大量的微孔隙，无烟煤，江西萍乡，T_3a；(d) 煤中不规则状微孔，无烟煤，江西丰城，T_3a；(e)~(h)为依次局部放大，样号 QS. *X*，平面坐标尺刻度值；*Z*，三维垂直坐标尺刻度值，下同

形的，孔径在 5~750 nm 之间(平均值约为 100 nm)，并认为这些有机颗粒内的孔隙主要是成熟作用过程中热变质生烃作用形成的，也相当于上述的变质孔或热成因孔. 从图像上看，低变质烟煤中，这类气孔大多以孤立的形式存在，相互之间连通性不好(图 1(a)和(b)). 而无烟煤中见有大量的微气孔(图 1(c)和(d))，并组成不规则网络状排列特征，定量分析结果显示气煤(样号 Spm)气孔数为 5.33×10^5 个/mm^2，而无烟煤(样号 QS)的气孔数则达 2.57×10^6 个/mm^2(表 3). 表明随煤化程度的提高，变质气孔的发育程度不断增加[29~31]. 由于煤的变质过程是一个芳香稠环体系在温度、压力作用下不断增强其缩合程度，侧链逐渐减少、缩短，芳构化程度逐渐增高的过程. 变质气孔就是煤在变质过程中发生生气和聚气作用形成的孔隙. 定量分析也佐证了所观察的孔隙可能主要是变质气孔的认识. 因为煤孔隙形态特征对吸附影响较为明显，许多学者开展了对煤孔隙形态类型如煤孔隙体积、孔道分布、孔隙结构等研究，但分类的依据仅是压汞实验的退汞曲线或液氮吸附回线的形态特征[27,32]，依此间接推断煤孔隙形态. 而 AFM 下直观真实地揭示了各类孔隙的形态特征，从而可以对孔隙形态进行直接的详细观察和分类，为煤微孔隙结构的几何学研究提供了十分重要的参考资料.

图 2 是气煤和无烟煤的高分辨率图像，其图像范围分别为 500 nm × 500 nm(图 2(a)和(c))和 125 nm × 125 nm(图 2(b)和(d)). 低变质气煤显示了松散的栅格排列结构，而无烟煤则显示了紧密的栅格排列. 这种呈现明暗相间栅格结构的表面形貌特征可能是煤大分子紧密堆积的结果[23]，栅格结构的主要架构可能由煤中高分子形成的纳米线构成，纳米线上亮的位置(平面图上绿色突起)可能是源于木质素的缩合芳核为主体的经各种桥键联接起来并带有各类脂族和非脂族官能团的复杂高分子化合物所在的位点，而相邻纳米线间的暗的位置(平面图上深红色凹陷)可能是高分子主链骨架间的孔隙的位置[12,15,22,23]. 气煤的分子间孔隙形态主要为圆形、椭圆形，一般短轴大小在 2~7 nm，平均约为 3.5 nm，长轴方向变化较大，可达中孔大小. 无烟煤由于大分子团的紧密堆积，其栅格间距大大缩小，低变质气煤阶段的大分子链间的孔隙空间在无烟煤阶段已被严重压缩，但大分子主链骨架上常常显示孔隙结构(图 2(d))，这可能是由于煤变质过程中主链骨架上的支链和官能团脱落形成的，形态以椭圆形和长条形为主，大小主要为小孔和微孔，其短轴长度一般小于 10 nm. 煤的大分子结构特征决定了煤中分子间微孔隙的发育程度，低煤级煤结构单元的芳构化程度较低，侧链和官能团发育，分子半径大，大分子的堆积较为疏松，结构单元间的结合也不够紧密，分子间的孔隙很发育，气煤的 AFM 图像揭示了大分子的松散排列，导致其大分子链之间的孔隙十分发育，这种孔隙相当于链间孔[10].

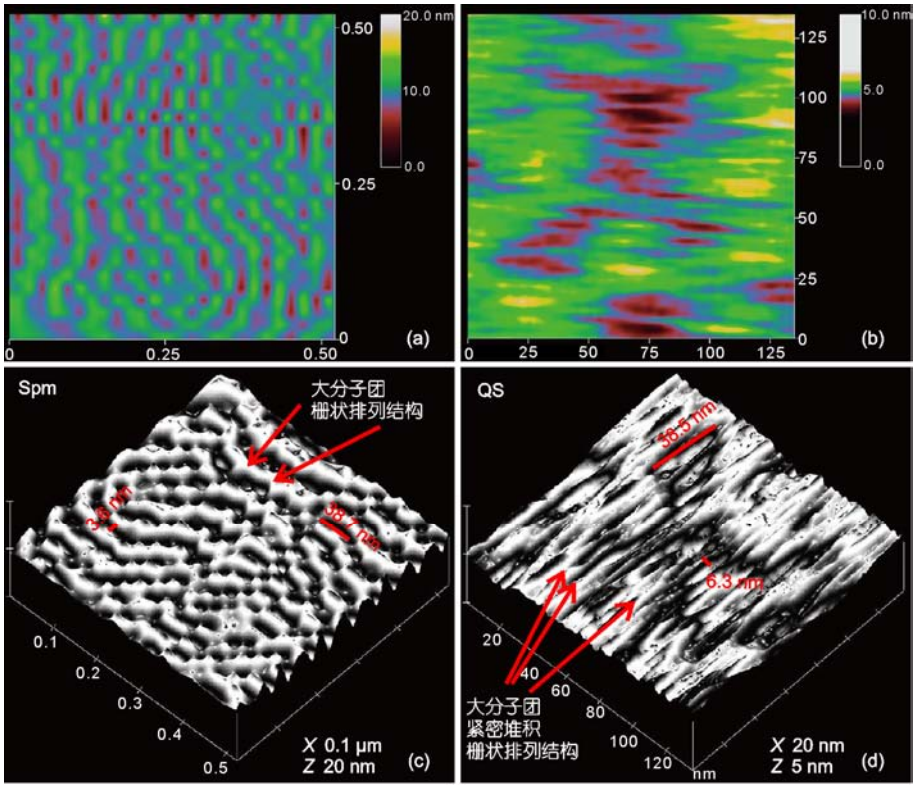


图 2　煤中分子间孔隙 AFM 图像

(a) 煤大分子团呈松散的栅格排列结构，绿色突出区域为煤大分子团的纳米线，相邻纳米线间的暗的位置红色区域为分子间孔隙，气煤，江西乐平，P_3l; (b) 煤大分子团紧密堆积的栅状结构特征，无烟煤，江西萍乡，T_3a; (c)同(a)，三维图像; (d)同(b)，三维图像.

链间孔是凝胶化物质在变质作用下缩聚而形成的链与链之间的孔. 高煤级煤的结构单元的芳构化程度高，侧链和官能团大量脱落，分子半径变小，大分子的堆积变得致密，AFM 下表现为链间孔减少，部分变化为较大的微孔和小孔.

张慧[10]认为，低煤级煤中的链间孔大于高煤级煤，链间孔随煤级的升高逐渐向分子结构孔演化. 秦勇[33]提出，无烟煤大分子结构单元因拼叠作用发生“晶化”，导致煤中孔隙锐减. 表明随煤化程度的提高，煤中大分子的排列逐渐有序紧密，挤压了分子链的间隙，使得分子间孔隙逐渐减小.

2.2　孔径分布和孔隙度分析

AFM 在接触模式下可以有多种方法测量样品的表面性质，如横切面分析(section analysis)、粒度分析(grain analysis)和相分析(bearing analysis)等[11,21]. 其中，横切面分析是选择样品一定方向的断面进行线分析，它可以揭示切面方向上表面形态上下起伏的垂直距离和表面粗糙程度，从而可以对单个孔隙的孔径及孔深进行测量；颗粒分析可以测定煤孔隙和表面突出颗粒的面积，并可以人工选择测定单个颗粒的大小，这为不同微孔径大小分布的测量提供了一种快速有效的手段；相分析则提供了煤样表面不同高度的表面特征及分布，即相分析可以测定在一个选择高度之上或之下煤表面的面积及其所占的百分含量，因此，相分析可以直接测定煤表面的面孔率.

图 3 显示了无烟煤样品中大量的各种形态的微孔隙，但从图上只能定性观察孔隙形貌及比较孔隙的相对大小. 图 4 是图 3 煤样 AFM 的横切面分析图，切面方向和长度标示于图 3 中. 从图 4 中可以测量出切面方向各种孔隙的大小和孔深，该切面方向上最大的孔隙孔径为 354.4 nm，孔深为 13.5 nm，最小的孔隙孔径为 33.2 nm，孔深为 1.6 nm. 以⑦号孔为代表处于中间大小孔隙的孔径为 59.7 nm，孔深为 3.3 nm，切面方向上的 10 个孔隙只有 1 个是中孔大小，其他均为孔径在 100 nm 以下的小孔和微孔，孔深在 10 nm 以内. 进一步通过对 500 μm 的 6380 个孔隙进行统计，小孔和微孔为 5327 个，占整个孔隙的数量

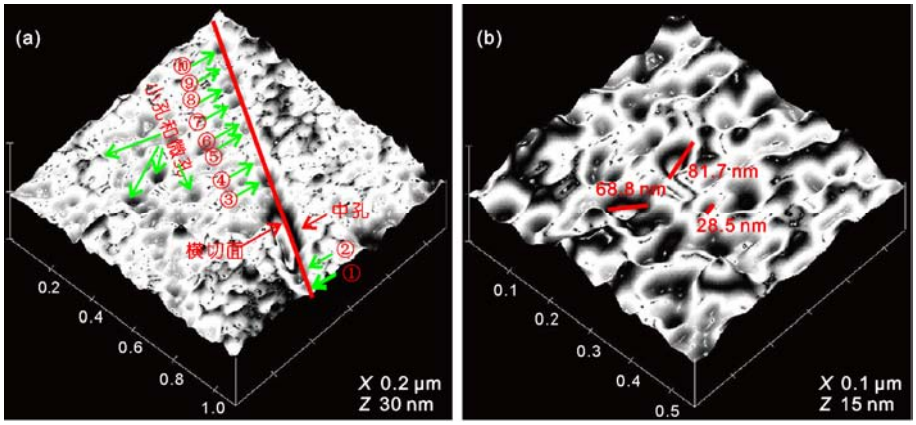


图 3 煤中各种孔径的孔隙形貌

(a) 无烟煤，江西萍乡，样号 QS, T_3a; (b)为(a)矩形选择区域的放大

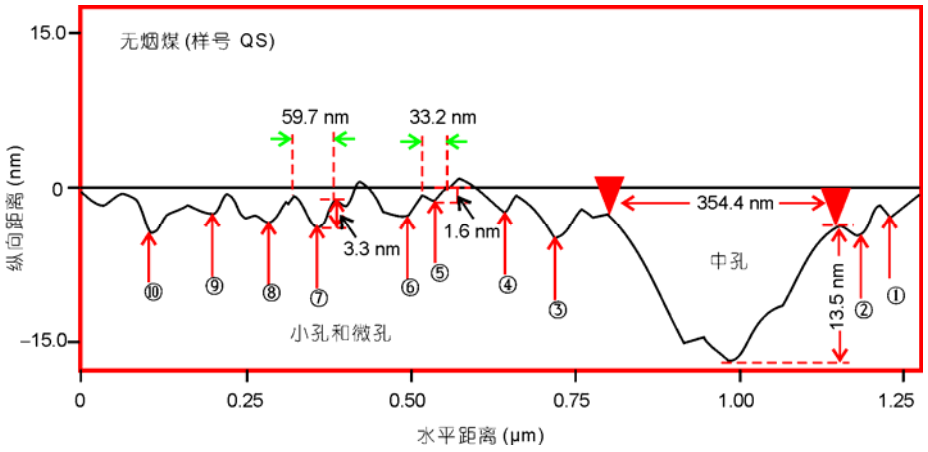


图 4 AFM 横切面分析图(图 3(a)中红线切面)

为 83.5%，表明无烟煤以微孔为主. 煤的孔隙形貌(图 3)反映出孔壁光滑圆润，但切面图上显示微孔的孔隙结构较为复杂，如该切面上最大孔内壁有一定起伏，小孔的内壁也存在同样现象.

图 5 为样号为 QS 的无烟煤的 AFM 粒度分析与横切面分析图. 该方法原是分析高出某一平面的颗粒，在进行孔隙分析时，将图像灰度进行反转处理，这样图像中的孔隙就转变成颗粒. 量化分析时首先确定基准面，根据横切面分析确定最大孔深(图 5(b))，该扫描区域内的最大孔深为 28.6 nm，以 28.6 nm 作为基准面对孔隙进行自动识别，得到图 5(a)的成像效果. 图 5 中基准面显示为黑色，基准面之外的白色圈闭为孔隙和裂隙分布区，选择所需要的孔进行单个分析或直接生成孔隙分析报告. 表 2 是样号为 QS 样品自动识别的孔隙和选择性单个孔隙大小分析数据，其中总孔隙面积和面孔率是通过相分析计算的结果. 分析结果显示，图 5 中各种孔隙有 77 个，最大孔隙为贯穿图面上下的裂隙，面积为 2.994 μm^2，最小孔隙面积仅 381.47 nm^2，平均孔隙大小为 54540 nm^2，扫描区域内该基准面之下的孔隙总面积为 6.75 μm^2，面孔率为 6.75%. 由于 AFM 图像一次分析的截面积有限，而统计的面积越大，样品就越具有代表性，因此利用 AFM 图像分析法量化孔隙需要大量的统计数据，为此，进一步对较大区域范围的孔隙进行了统计和综合处理(表 3)，从统计分析的结果可以看出，气煤和无烟煤相比，无烟煤的孔隙数量平均约为气煤孔隙数量的 5 倍左右，面孔率也明显高于气煤，但无烟煤孔隙平均大小要明显低于气煤，表明无烟煤中小孔和微孔的数量明显增加，孔隙率增大. 这是因为随煤化程度的升高，煤不断进行生烃作用，从而造成煤孔隙度增高，相似的结论已有许多文献进行了论述[29~31,34,35]. 在富有机质页岩中，页岩中的有机质

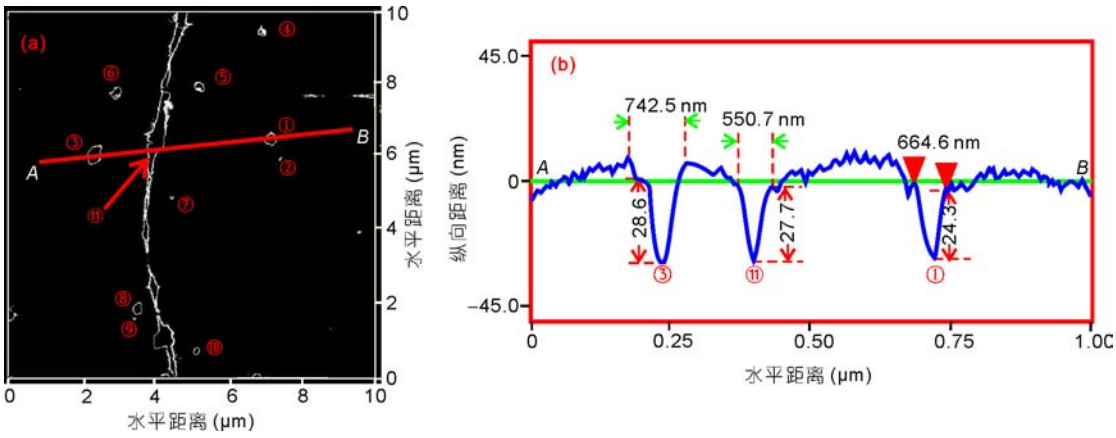


图 5　孔隙孔径分析

(a) 孔隙分布，其中 *AB* 为横切面位置示意; (b) *AB* 横切面分析. 无烟煤，江西萍乡，T_3a

表 2　QS 样品自动识别和选择的孔隙定量分析结果(扫描面积 100 μm²)

孔隙自动识别分析		选择的孔隙定量分析			
		孔编号	孔隙面积(nm²)	孔编号	孔隙面积(nm²)
总孔隙数量	77	1	138092	7	2629
孔隙平均大小(nm²)	54540	2	2890	8	100571
最小孔隙面积(nm²)	381.47	3	188827	9	2044
最大孔隙面积(μm²)	2.994	4	59890	10	40054
总孔隙面积(nm²)	6752000	5	75531	11	2994000
面孔率(%)	6.752	6	57056		

表 3　不同样品自动识别孔隙定量分析结果(扫描面积 50000 μm²)

样号	总孔隙数量(个/mm²)	孔隙平均大小(nm²)	最小孔隙(nm²)	最大孔隙(nm²)	总孔隙面积(μm²)	面孔率(%)
Spm	5.33×10^5	71816	167	12260000	1915	3.83
CX	5.55×10^5	74829	132	99280000	2090	4.18
QS	2.57×10^6	23871	56	4285000	3075	6.15
SX	3.32×10^6	19441	48	5521000	3230	6.46

颗粒中的纳米孔隙数量也随热成熟度的升高而增加，如 Hover 等人[36]用透射电子显微镜观察低变质页岩中有机质颗粒，几乎未发现有纳米孔隙，而 Loucks 等人[28]通过扫描电子显微镜发现了有机质颗粒中有大量的纳米级孔隙，这些具纳米级孔隙的样品其 *R*o 值在 1.3%~1.6%. 尽管 AFM 进行定量分析需进行大量统计，但它直接观察并根据观察的结果进行定量分析提供了其他分析方法不可比拟的独特优势，因此，利用 AFM 快速检测煤中各类纳米孔隙的大小和孔隙率是可以借鉴的一种定量化新方法. 这对除煤以外的其他非常规天然气储层如页岩气和致密砂岩气储层微孔隙结构的研究也将具有重要的理论和现实意义[37,38].

3　结论

原子力显微镜可以形象直观地观察煤的微孔隙结构，其生成的三维 AFM 图像能动态地显示煤表面的孔隙和裂隙分布状况，并可从不同层面和多种角度直接对煤纳米孔隙进行三维定量测量，从而将煤的微孔隙研究深入到分子级水平，同时为煤孔隙结构、孔径分布和孔隙率等煤储层的重要参数提供了新的检测手段. 研究表明，横切面分析可以有效地揭示煤微孔隙结构特征，相分析的参数是表征煤微孔隙度的重要参数之一，而粒度分析则可以检测煤微孔

孔径分布特征. AFM 对煤的纳米孔隙的研究, 将会给煤层气吸附机理的进一步深入研究提供更为详细的资料, 也为更深层次地研究其他非常规天然气储层如页岩气储层的微观结构提供了新的手段.

参考文献

1 Clarkson C R, Bustin R M. The effect of pore structure and gas pressure upon the transport properties of coal: A laboratory and modeling study. 1. Isotherms and pore volume distributions. Fuel, 1999, 78: 1333–1344
2 Gilman A, Beckie R. Flow of coal-bed methane to a gallery. Transport Porous Med, 2000, 41: 1–16
3 Karacan C O, Okandan E. Adsorption and gas transport in coal microstructure: Investigation and evaluation by quantitative X-ray CT imaging. Fuel, 2001, 80: 509–520
4 Mastalerz M, Drobniak A, Strapoc D, et al. Variations in pore characteristics in high volatile bituminous coals: Implications for coalbed gas content. Int J Coal Geol, 2008, 76: 205–216
5 Radovic L R, Menon V C, Leóny León C A, et al. On the porous structure of coals: Evidence for an interconnected but constricted micropore system and implications for coalbed methane recovery. Adsorption, 1997, 3: 221–232
6 Radlinski A P, Mastalerz M, Hinde A L, et al. Application of SAXS and SANS in evaluation of porosity, pore size distribution and surface area of coal. Int J Coal Geol, 2004, 59: 245–271
7 Zhang S, Tang S, Tang D, et al. The characteristics of coal reservoir pores and coal facies in Liulin district, Hedong coal field of China. Int J Coal Geol, 2010, 81: 117–127
8 Xodot B B, 著; 宋世钊, 王佑安, 译. 煤与瓦斯突出. 北京: 中国工业出版社, 1966. 27–30
9 Gan H, Walker P L, Nandi S P. Nature of porosity in American coals. Fuel, 1972, 51: 272–277
10 张慧. 煤孔隙的成因类型及其研究. 煤炭学报, 2001, 26: 40–44
11 Veeco Instruments Inc. Nanocope Software 6.13 User Guide, 2002
12 朱传凤, 王琛. 扫描探针显微术应用进展. 北京: 化学工业出版社, 2007. 2–6
13 Benitez J J, Matas A J, Heredia A. Molecular characterization of the plant biopolyester cutin by AFM and spectroscopic techniques. J Struct Biol, 2004, 147: 179–184
14 Ganning A P, Giardin T P, Faulds C B, et al. Surfactant-mediated solubilisation of amylose and visualization by atomic force microscopy. Carbohyd Polym, 2003, 51: 177–182
15 Baker A A, Helbert W, Sugiyama J, et al. New insight into Cellulose structure by atomic force microscopy shows the I_α crystal phase at near-atomic resolution. Biophys J, 2000, 79: 1139–1145
16 Can M F, Çınar M, Benli B, et al. Determining the fiber size of nano structured sepiolite using atomic force microscopy (AFM). Appl Clay Sci, 2010, 47: 217–222
17 Wang Z, Jiao N. Tung Steve, et al. Research on the atomic force microscopy-based fabrication of nanochannels on silicon oxide surfaces. Chinese Sci Bull, 2010, 55: 3466–3471
18 Yumura M, Ohshima S, Kuriki S, et al. Atomic force microscopy observations of coals. In: Proceedings of International Conference on Coal Science 1. Tsukuba: NIMC, 1993. 394–397
19 Lawrie G A, Gentle I R, Fong C, et al. Atomic force microscopy studies of Bowen basin coal macerals. Fuel, 1997, 76: 1519–1526
20 Cohen A D, Bailey A M, Myrick M L, et al. Applications of atomic force microscopy to study of artificially coalified peats. Soc Org Petrol, 1998, 15: 23–27
21 Bruening F A, Cohen A D. Measuring surface properties and oxidation of coal macerals using atomic force microscope. Int J Coal Geol, 2005, 63: 195–204
22 Golubev Y A, Kovaleva O V, Yushkin N P. Observations and morphological analysis of supermolecular structure of natural bitumens by atomic force microscopy. Fuel, 2008, 87: 32–38
23 杨起, 潘治贵, 汤达祯, 等. 煤结构的 STM 和 AFM 研究. 科学通报, 1994, 39: 633–635
24 常迎梅, 杨红果, 马腾武, 等. 基于 AFM 的煤体结构研究. 现代科学仪器, 2006, 6: 71–72
25 Liu J, Jiang X, Huang X, et al. Morphological characterization of super fine pulverized coal particle. Part2. AFM investigation of single coal particle. Fuel, 2010, 89: 3884–3891
26 Junno T, Deppert K, Montelius L, et al. Controlled manipulation of nanoparticles with an atomic force microscope. Appl Phys Lett, 1995, 66: 3627–3629
27 郝琦. 煤的显微孔隙形态特征及其成因探讨. 煤炭学报, 1987, 4: 51–57

28 Loucks R G, Reed R M, Ruppel S C, et al. Morphology, genesis, and distribution of nanometre-scale pores in siliceous mudstones of the Mississippian Barnett Shale. J Sediment Res, 2009, 79: 848–861
29 张新民, 张遂安, 钟铃文. 中国的煤层甲烷. 西安: 陕西科学技术出版社, 1991. 82–84
30 苏现波, 张丽萍, 林晓英. 煤阶对煤的吸附能力的影响. 天然气工业, 2005, 25: 19–21
31 赵兴龙, 汤达祯, 许浩, 等. 煤变质作用对煤储层孔隙系统发育的影响. 煤炭学报, 2010, 35: 1506–1511
32 吴俊, 金奎励, 童有德, 等. 煤孔隙理论及在煤瓦斯突出和抽放中的应用. 煤炭学报, 1991, 16: 86–95
33 秦勇. 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, 1995. 48–134
34 Chalmers G R L, Bustin R M. The organic matter distribution and methane capacity of the lower Cretaceous strata of northeastern British Columbia, Canada. Int J Coal Geol, 2007, 70: 223–239
35 Jarvie D M, Hill R J, Ruble T E, et al. Unconventional shale-gas systems: The Mississippian Barnett Shale of north central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment. AAPG Bull, 2007, 91: 475–499
36 Hover V C, Peacor D R, Walter L M. Relationship between organic matter and authigenic illite/smectite in Devonian Black Shales, Michigan and Illinois Basins, USA. In: Crossey L J, Loucks R G, Totten M W, eds. Siliciclastic Diagenesis and Fluid Flow: Concepts and Applications. Tusal: SEPM, 1996. 73–83
37 Hirono T, Lin W, Nakashima S. Pore space visualization of rocks using an atomic force microscope. Int J Rock M Sci, 2006, 43: 317–320
38 Stoeckli F, Hugi-Cleary D, Centenob T A. The characterization of solids by adsorption and immersion techniques and by AFM/STM. J Eur Ceram Soc, 1998, 18: 1177–1185