柴油机排放颗粒物中石墨烯结构分析

张　健，王　忠，何丽娜，王燕鹏
（江苏大学汽车与交通工程学院，镇江 212013）

摘　要：为了了解不同粒径的柴油机排放颗粒物中石墨烯结构，利用激光拉曼光谱仪和软 X 射线谱学显微光束线站分析了不同粒径的柴油机排放颗粒物中石墨烯结构和碳原子价态信息。结果表明，排放颗粒的 D1 峰（由无序石墨烯边缘和基底碳原子的 A1g 对称振动而产生的）与 D2 峰（无序石墨烯表面碳原子的 E2g 对称振动）的相对强度在 3.34～4.01 之间，石墨烯缺陷类型主要为边缘缺陷。随着排放颗粒粒径的增加，D1 峰的半高宽分别增加了 2.8 和 6.7 cm^{-1}，化学异相性增加；D1 峰与 G 峰（是理想石墨烯晶格 E2g 对称振动引起的）的相对强度分别降低了 14.67%和 27.17%，石墨化程度提高；D3 峰（代表排放颗粒中的无定形碳，主要包括有机成分、碎片和官能团）的相对强度 R3 分别降低了 13.73%和 39.22%，无定形碳含量降低。石墨烯晶格内部 C-C 键长与粒径关系不大，晶格内部 C-C 键长约为 0.142 nm；随着排放颗粒粒径的增加，石墨烯微晶尺寸分别增加了约 0.412 和 0.821 nm，相邻石墨烯间距降低，排放颗粒活性增加；脂肪族 C=C 化学键、脂肪族 C-H 和羧基 C=O 化学键含量降低，“石墨烯性”C=C、酚类 C-OH 和酮类 C=O 化学键含量增加。该研究可为不同粒径柴油机排放颗粒形成机理的完善和排放颗粒净化装置的优化提供参考。

关键词：柴油机；排气；颗粒；石墨烯结构
doi：10.11975/j.issn.1002-6819.2015.18.012
中图分类号：TK421^{+}.5　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1002-6819(2015)-18-0079-06

张　健，王　忠，何丽娜，王燕鹏. 柴油机排放颗粒物中石墨烯结构分析[J]. 农业工程学报，2015，31(18)：79－84.
doi：10.11975/j.issn.1002-6819.2015.16.012　　http://www.tcsae.org
Zhang Jian, Wang Zhong, He Li’na, Wang Yanpeng. Analysis of graphene structure in particulate matter emitted from diesel engine[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2015, 31(18): 79－84. (in Chinese with English abstract)　　doi：10.11975/j.issn.1002-6819.2015.16.012　　http://www.tcsae.org

0　引　言

柴油机工作过程中，缸内环境复杂，单个颗粒形成的环境不同，排出的颗粒粒径大小不一[1-4]，小粒径排放颗粒的危害较大[5]。排放颗粒主要由 C、O、K、Zn、Ca、Ba 和 S 等元素组成，其中 C 是最主要的元素[6-7]。排放颗粒中的碳处于规则的石墨烯和不规则的无定形碳之间，石墨烯结构与排放颗粒的净化具有很大的关系[8]。

Agedulo 等[9]研究了天然植物油制生物柴油与柴油颗粒中石墨化程度，结果表明，生物柴油颗粒中石墨化程度较高。马志豪等[10]研究了后处理装置前后颗粒中石墨化程度和无定形碳含量的变化，研究表明，采用后处理装置后颗粒中石墨化程度增加，无定形碳含量增加。石墨烯是元素碳的同素异形体，颗粒中石墨烯结构的有序程度与颗粒中碳原子的化学键和价态紧密相关。Jager 等[11]研究表明颗粒中含有较高的“石墨烯性”C=C 化学键和较低的脂肪族 C=C 化学键，颗粒中石墨烯结构的有序程度较高。

国内外学者关于柴油机排放颗粒中石墨烯结构的研究主要是关于石墨化程度和无定形碳含量等方面，针对石墨烯缺陷、微晶尺寸及碳原子周围价态信息等参数的研究较少。为了了解不同粒径柴油机排放颗粒中石墨烯结构，论文围绕排放颗粒中石墨化程度、石墨烯微晶尺寸碳原子周围价态等参数开展研究。本文采用颗粒分阶采集装置收集了粒径分别为 0.18～0.32、>0.32～0.56 和 >0.56～1 μm 的柴油机排放颗粒，利用激光拉曼光谱仪和上海光源的软 *X* 射线谱学显微光束线站分析了不同粒径的柴油机排放颗粒中石墨烯缺陷类型、石墨烯微晶尺寸、碳原子周围的分子结构和价态等参数，以期为不同粒径的柴油机排放颗粒的形成机理及去除提供参考。

1　材料与方法

1.1　排放颗粒采集

试验发动机为一台缸径为 86 mm，压缩比为 19，标定转速为 3 000 r/min，标定功率为 5.7 kW 的单缸试验柴油机，采用美国 MSP 公司的颗粒分阶采样装置 Model 100 对柴油机的排气颗粒进行采集，柴油机排放颗粒采集装置系统示意图如图 1 所示。颗粒分阶采样装置的惯性冲击器具有 8 个阶层，对应 8 个粒径区间，分别为 0.18～0.32、>0.32～0.56、>0.56～1、>1～1.8、>1.8～3.2、>3.2～5.6、>5.6～10 和>10～18 μm。颗粒分阶采样装置不仅可测量柴油机排放颗粒的粒径分布，还可将不同粒径的排放颗粒收集起来，使用该装置前需对采样系统进行定标。

试验过程中，稳定柴油机的转速为 3 000 r/min，转矩为 18 N·m，采用颗粒分阶采样装置采集不同粒径的柴油机排放颗粒，采样流量为 30 L/min，采样时间为 20 min，采样使用标准的铝箔滤纸（Φ= 47 nm×8，美国 MSP 公司）。由于粒径大于 1 μm 的柴油机排放颗粒所占比例较少，仅对粒径小于 1 μm 的排放颗粒进行分阶收集。

收稿日期：2015-07-06　　修订日期：2015-07-24
基金项目：国家自然基金（51376083）；江苏省高校自然科学基金重点项目（13KJA470001）；2011 年江苏高校优势学科建设工程资助项目 PAPD。
作者简介：张　健，男，研究方向为柴油机颗粒净化及替代燃料。镇江　江苏大学汽车与交通工程学院，212013。Email：zhangjian1025ujs@163.com

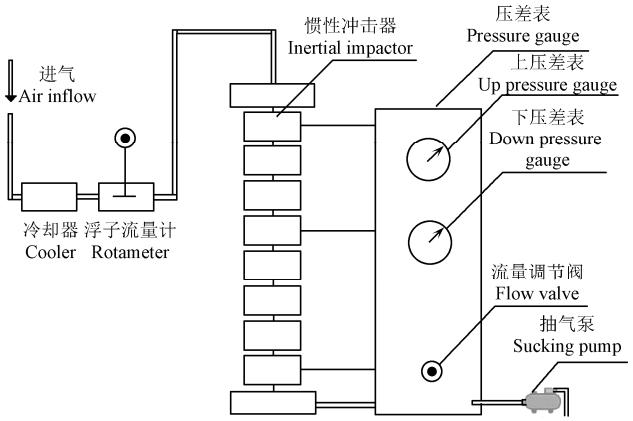


图 1 柴油机排放颗粒采样装置系统

Fig.1 System of sampling particulate matter emitted from diesel engine

1.2 拉曼光谱

采用美国 DXR 激光拉曼光谱仪对 3 种不同粒径的排放颗粒进行测量，选用固体二极管作为激光波源，激光波长为 532 nm，光源功率为 10 mW，曝光时间为 20 s，扫描累计次数为 10 次，避免光源对排放颗粒微观结构的破坏，光谱获取范围为 50～3 400 cm^{-1}。为了降低测量过程中的信噪比和人为误差，采用配套的显微镜对每一个排放颗粒样品的多个区域进行测量，取平均值。

1.3 近边 *X* 射线吸收光谱

X 射线吸收谱的测量原理是根据同步辐射光经过物体后，组成物质基本结构的物质原子内某一壳层的电子会被激发到高能级的现象。原子周围电子云密度和是否具有共轭效应，影响原子周围电子激发所需的能量。因此，可对原子的化学键做出进一步的判断，如酚羟基周围电子具有共轨效应，激发所需要的能量较低，醇羟基周围电子激发所需要的能量较高。

采用上海光源的软 *X* 射线谱学显微光束线站对不同粒径排放颗粒中碳原子的化学键和价态信息进行测量，软 X 射线谱学显微光束站的存储环电子能量为 2.5 GeV，流强为 150～300 mA，光子能量范围为 250～2 000 eV，能量分辨率≥1 000。试验前，需对排放颗粒进行处理，取少量排放颗粒置于装有丙酮溶液的离心管中，对其进行震荡离心，将离心后的液体溶液倒去，加入少量乙醇溶液于试管中，并进行超声震荡。试验过程中，以 0.2 eV 的步长扫描记录了碳的 K 边射线吸收谱。记录得到的是样品的入射光强 I_0 和透射光强 I_1，利用式（1）便可得到光吸收系数 $\mu(E)$ 随 X 射线能量的变化。

$$\mu(E) = -\ln\left(\frac{I_1}{I_0}\right) \tag{1}$$

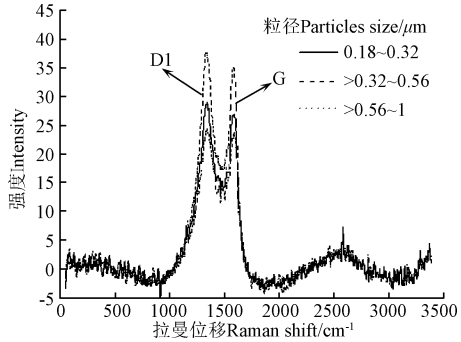
式中：$\mu(E)$为光吸收系数；I_1 为入射光强，$cd\cdot m^{-2}$；I_0 为入射光强，$cd\cdot m^{-2}$。

2 结果与分析

2.1 排放颗粒中石墨烯结构

2.1.1 拉曼光谱

图 2 为不同粒径的柴油机排放颗粒的拉曼光谱。由图 2 可知，不同粒径的排放颗粒在 1 350 和 1 580 cm^{-1} 附近出现 2 个明显的峰值，称为 D1 峰和 G 峰，D1 峰与 G 峰具有一定的重合。D1 峰又称缺陷峰，是由无序石墨烯边缘和基底碳原子的 A_{1g} 对称振动而产生的，它的拉曼位移与石墨烯晶格从 π 轨道到 π*轨道的跃迁有关。G 峰是理想石墨烯晶格 E_{2g} 对称振动引起的，单独的 G 峰只在高度规则的石墨烯材料中才可观察到。



注：D1 峰是由无序石墨烯边缘和基底碳原子的 A1g 对称振动而产生的；G 峰是理想石墨烯晶格 E2g 对称振动引起的。

Note: D1 peak is made up of disordered graphene edge and basal A1g symmetry vibration of carbon atoms. G peak is an ideal graphene lattice vibration caused by E2g symmetry.

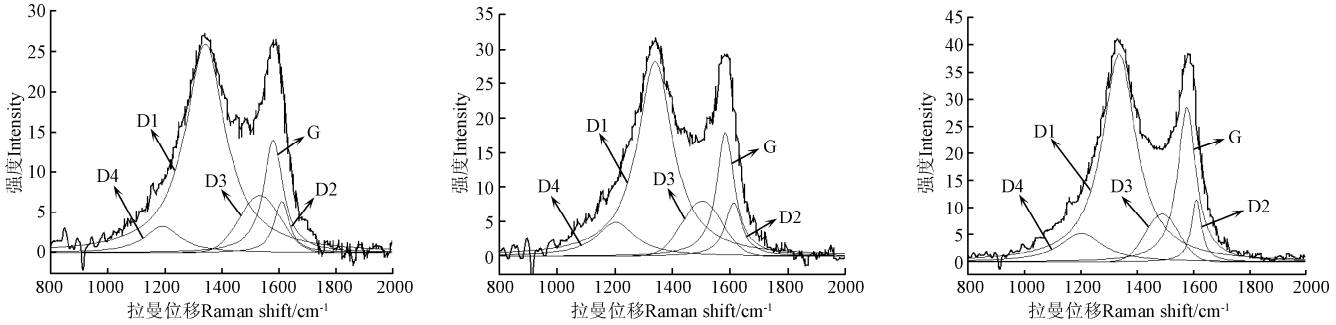
图 2 不同粒径的柴油机排放颗粒的拉曼光谱

Fig.2 Raman spectrum of particulate matter with different size emitted from diesel engine

2.1.2 拉曼光谱拟合及拉曼参数分析

为了得到排放颗粒中更多关于石墨烯结构的信息，需对排放颗粒的拉曼光谱进行分峰拟合分析。排放颗粒的一阶拉曼光谱为 1 000～1 800 cm^{-1}，二阶拉曼光谱为 2 700～3 500 cm^{-1}[12]，由于二阶拉曼光谱是一阶拉曼光谱的倍频，仅需对排放颗粒的一阶拉曼光谱进行分峰拟合，Vehring R 等[13]主要对 D1 峰和 G 峰进行拟合，经常会忽略一些肩峰的存在，Sadezy 等[14]采用 9 种不同的拟合方法对多种含碳颗粒的拉曼光谱进行拟合，结果表明五带拟合法的拟合效果最佳。参照 Sadezy 等提出的五带拟合法，对粒径为 0.18～0.32、>0.32～0.56 和>0.56～1 μm 的柴油机排放颗粒的一阶拉曼光谱进行拟合，拟合系数分别为 0.9524、0.9612 和 0.9667，拟合系数均高于 0.95，整体拟合效果较为理想，拟合后的结果如图 3 所示。D4 峰是由类多烯结构的 sp^2-sp^3 或 C-C 和 C=C 的伸缩振动引起的。D3 峰代表排放颗粒中的无定形碳，主要包括有机成分、碎片和官能团，是 D1 峰与 G 峰重合的原因。D2 峰归因于无序石墨烯表面碳原子的 E_{2g} 对称振动。

D1 峰与 D2 峰分别产生于光谱谷间和谷内散射过程，D1 峰与 D2 峰的强度之比（I_{D1}/I_{D2}，I 为谱线强度）与排放颗粒中石墨烯缺陷的类型密切相关。研究表明[15]，对于 sp3 杂化产生的缺陷，I_{D1}/I_{D2} 最大，约为 13，对于空位缺陷这一比值约为 7，对于石墨烯边缘缺陷，这一比值最小，约为 3.5。表 1 为不同粒径柴油机排放颗粒的拉曼参数，可以看出，粒径为 0.18～0.32、>0.32～0.56 和 >0.56～1 μm 的排放颗粒的 I_{D1}/I_{D2} 分别为 3.34、3.65 和 4.01，说明柴油机排放颗粒中石墨烯缺陷类型主要为石墨烯边缘缺陷，排放颗粒粒径越小，石墨烯边缘缺陷所占比例越高。



a. 0.18～0.32 μm　　b. >0.32～0.56 μm　　c. >0.56～1 μm

注：D4 峰是由类多烯结构的 sp2-sp3 或 C-C 和 C=C 的伸缩振动引起的；D3 峰代表排放颗粒中的无定形碳，主要包括有机成分、碎片和官能团；D2 峰归因于无序石墨烯表面碳原子的 E2g 对称振动。

Note: D4 peak is caused by sp2-sp3 or C-C and C=C stretching of polyene structure vibration. D3 peak represents amorphous carbon, including organic composition, debris and functional groups. D2 peak is due to disordered carbon atoms in surface of graphene E2g symmetry vibration.

图 3　柴油排放颗粒的一阶拉曼光谱拟合曲线

Fig.3　First-order Raman spectrum fitting curves of particulate matter emitted from diesel engine

$$R3= I_{D3}/(I_{D3}+I_G+I_{D2}) \quad (2)$$

式中：$R3$ 为 D3 峰的相对强度；I 为谱线强度，cd·m^2；I_{Di} 为 Di 峰的强度，cd·m^2；I_G 为 G 峰的强度，cd·m^2。

表 1　不同粒径柴油机排放颗粒的拉曼参数

Table 1　Raman parameters of particulate matter emitted with different size emitted from diesel engine

粒径区间 Particle size/ μm	D1 峰值比 D2 峰值 Ratio of D1 peak and D2 peak	D1 峰半高宽 Full width at half maximum of D2	D1 峰值比 G 峰值 Ratio of D1 peak and G peak	D3 峰的相对强度 Relative intensity of D3 peak
0.18～0.32	3.34	145.7	1.84	0.51
>0.32～0.56	3.65	148.5	1.57	0.44
>0.56～1	4.01	152.4	1.34	0.31

注：D1 是由无序石墨烯边缘和基底碳原子的 A1g 对称振动而产生的；D2 峰归因于无序石墨烯表面碳原子的 E2g 对称振动；D3 峰代表排放颗粒中的无定形碳，主要包括有机成分、碎片和官能团；G 峰是理想石墨烯晶格 E2g 对称振动引起的。

Note: D1 peak is made up of disordered graphene edge and basal A1g symmetry vibration of carbon atoms. D2 peak is due to disordered carbon atoms in surface of graphene E2g symmetry vibration. D3 peak represents amorphous carbon, including organic composition, debris and functional groups. G peak is an ideal graphene lattice vibration caused by E2g symmetry.

D1 峰的半高宽（full width at half maximum，FWHM）与排放颗粒化学异相性相关，FWHM 越宽，排放颗粒含有成分越复杂[16-17]。粒径为 0.18～0.32、>0.32～0.56 和 >0.56～1 μm 的排放颗粒的 D1 峰的 FWHM 分别为 145.7、148.5 和 152.4 cm^{-1}，说明随着排放颗粒粒径的增加，排放颗粒 D1 峰的 FWHM 逐渐增加，化学异相性逐渐增强。柴油机排出的粒径较大的颗粒均是由成核粒子吸附大量的碳氢物质，并经过多次碰撞、凝结而形成的。与粒径较小的排放颗粒相比，粒径较大的排放颗粒吸附的碳氢物质含量凝结的成核粒子数目较多，排放颗粒化学异相性较强，含有的物质种类较多。

D1 峰与 G 峰的相对强度（I_{D1}/I_G，I 为谱线强度）常被用来表示排放颗粒中石墨化程度[18-19]。粒径为 0.18～0.32 μm 的排放颗粒的 I_{D1}/I_G 为 1.84，随着排放颗粒粒径的增加，排放颗粒的 I_{D1}/I_G 逐渐降低，分别降低了约 14.67% 和 27.17%。说明排放颗粒粒径的增加，排放颗粒中规则的石墨烯相对含量较高，石墨化程度增加。粒径小于 50 nm 的颗粒是由来自于未燃尽的燃油、润滑油和燃烧中间产物的过饱和的碳氢物质和含硫蒸汽缩合形成，此时颗粒中石墨烯缺陷密度较高，石墨化程度较低，随着颗粒与周围颗粒的凝并、生长，颗粒粒径增加，石墨烯缺陷密度降低，石墨化程度增加。

D3 峰的相对强度 R3 越高，排放颗粒中无定形碳含量越高[20-21]。粒径为 0.18～0.32 μm 的排放颗粒 R_3 为 0.51，随着排放颗粒粒径的增加，R_3 呈下降趋势，分别下降了约 13.73%和 39.22%。说明排放颗粒中的无定形碳含量随着粒径的增加而降低。当柴油机颗粒粒径小于 50 nm 时，颗粒主要由有机成分组成，无定形碳含量最高，随着颗粒在缸内经过高温高压的影响，颗粒中无定形碳部分被氧化，无定形碳含量降低。赵翔等[22]研究表明粒径为 0.18～0.32、>0.32～0.56 和>0.56～1 μm 的柴油机排放颗粒的挥发性有机物含量分别为 32.4%、29.94%和 25.83%，与本文的研究结果趋势一致。

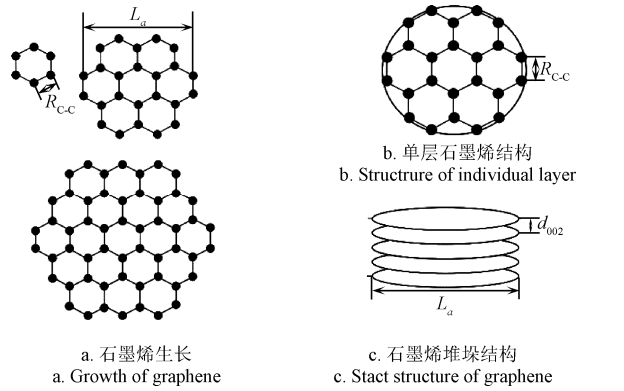
2.1.3　石墨烯微晶尺寸和相邻石墨烯间距

图 4 为柴油机排放颗粒中石墨烯的微观结构[23]，由图 4 可知，石墨烯是在苯环的基础上形成的，一个单独终端碳原子与其他 2 个碳原子组成了 2 个共价键，中间碳原子与其他 3 个碳原子组成 3 个共价键，离初始苯环中心最远的碳原子总能构成正六边形，石墨烯中碳原子总数 N 满足 $N=6P^2$（P=1，2，3，…）。随着石墨烯的生长，石墨烯中碳原子数目增加，石墨烯微晶尺寸 L_a 逐渐增加；在范德华力的作用下，一层层单独的石墨烯有序的堆垛成多层的石墨烯结构。

G 峰是由石墨烯中 sp^2 杂化的 C-C 键振动产生，Fitzer 等[24]假设碳原子振动为线性谐振动，得到石墨烯晶格内部 C-C 键长 α_t 与 G 峰拉曼位移 σ_t 的关系：

$$\frac{\alpha_t}{\alpha_g}=\left(\frac{\sigma_g}{\sigma_t}\right)^2 \quad (3)$$

式中：α_t 为排放颗粒中石墨烯晶格内部 C-C 键长；α_g 为理想石墨烯晶体 sp^2 杂化的 C-C 键长，α_g=0.142 nm；σ_t 为排放颗粒中石墨烯 G 峰的拉曼位移；σ_g 为理想石墨烯 G 峰的拉曼位移，σ_t=1 575 cm^{-1}。



注：L_a 为微晶尺寸，nm；R_{C-C} 为石墨晶格内部 C-C 键长，nm；d_{002} 为相邻石墨烯间距，nm。
Note: L_a means crystallite size, nm. R_{C-C} means length of C-C bond in graphene lattice, nm. d_{002} means Neighboring graphite spacing, nm.

图 4 柴油机排放颗粒中石墨烯的微观结构
Fig.4 Microstructure of graphene in particulate matter emitted from diesel engine

采用式(3)对柴油机排放颗粒中石墨烯晶格内部 C-C 键长进行计算，表 2 为不同粒径柴油机排放颗粒中石墨烯晶格内部 C-C 键长、石墨烯的微晶尺寸和相邻石墨烯间距，可以看出，粒径为 0.18～0.32、>0.32～0.56 和 >0.56～1 μm 的排放颗粒中石墨烯晶格内部 C-C 键长分别约为 0.142024、0.141861 和 0.142176 nm，说明排放颗粒中石墨烯晶格内部 C-C 键长与排放颗粒粒径之间关系不大，石墨烯晶格内部 C-C 键长约为 0.142 nm。

表 2 不同粒径柴油机排放颗粒中石墨烯晶格内部 C-C 键长、石墨烯的微晶尺寸和石墨层间距
Table 2 Length of C-C bond in graphene lattice, crystallite size of graphene and neighboring graphene spacing of particulate matter with different size emitted from diesel engine

粒径区间 Particles size/μm	石墨烯晶格内部 C-C 键长 Length of C-C bond in graphene lattice/nm	石墨烯微晶尺寸 Crystallite size/nm	相邻石墨烯间距 Neighboring graphite spacing/nm
0.18～0.32	0.142024	2.391	0.34067～0.34110
>0.32～0.56	0.141861	2.803	0.34007～0.34067
>0.56～1	0.142176	3.212	0.34007

由于柴油机排放颗粒粒径较小，所以排放颗粒中石墨烯的微晶尺寸 L_a 与 I_{D1}/I_G 成反比关系[25]：

$$L_a = C \cdot \frac{I_{D1}}{I_G} \tag{4}$$

式中：L_a 为排放颗粒中石墨烯的微晶尺寸，nm；C 为前系数，约为 4.4 nm；I_{D1} 为 D1 峰的谱线强度，cd·m^2；I_G 为 G 峰的谱线强度，cd·m^2。

采用式（4）对各排放颗粒中石墨烯的微晶尺寸进行计算，可知，粒径为 0.18～0.32、>0.32～0.56 和>0.56～1 μm 的排放颗粒中石墨烯的微晶尺寸分别为 2.391、2.803 和 3.212 nm。过饱和有机碳氢物质形成粒径较小的颗粒时，颗粒中石墨烯的微晶尺寸较小，随着颗粒与其他颗粒之间发生碰撞、凝并和表面生长时，颗粒中石墨烯的微晶尺寸逐渐增加。研究表明，石墨烯上的碳原子活性不是一样的，石墨烯边缘的碳原子的活性约为石墨烯底部碳原子活性的 100～1 000 倍。石墨烯边缘碳原子由于具有未配对的 sp^2 电子，在反应时更容易与化学吸附氧形成共价键，而石墨烯底部的碳原子只具有共享的 π 电子，较难与氧结合，因此反应活性取决于石墨烯边缘碳原子与石墨烯底部碳原子的比值。粒径较小的排放颗粒中石墨烯微晶尺寸较小，石墨烯边缘碳原子与石墨烯底部碳原子比值必然较高，排放颗粒活性增加。

根据文献[23]可估计相邻石墨烯间距的大小，粒径为 0.18～0.32、>0.32～0.56 和>0.56～1 μm 的排放颗粒中相邻石墨烯间距分别约为 0.34067～0.34110、0.34007～0.34067 和 0.34007 nm，Walker 等 [26]发现相邻石墨烯间距代表石墨烯之间的结合能量，相邻石墨烯间距越大，石墨烯之间的结合能量越低，颗粒的稳定性越低，打破石墨烯之间所需的能量越少。说明粒径较小的排放颗粒稳定性较低，氧化排放颗粒时所需能量降低。

2.2 排放颗粒化学结构

近边 X 射线吸收谱的吸收峰的位置取决于碳原子所形成的化学键和所处的价态环境[27]。图 5 为不同粒径柴油机排放颗粒中碳的近边 X 射线吸收谱。可以看出，不同粒径的柴油机排放颗粒在 285.5、292.0 和 292.9 eV 具有明显的吸收峰。285.5 eV 的吸收峰是石墨烯中 C=C 的 π*共振峰，是由第一布里渊区位于 K-M 对称线上的 π*能级引起的；292 eV 的吸收峰是激发态峰而不是石墨烯结构引起的，激发态峰的出现表明排放颗粒中的存在皱褶和错位的现象，但仍代表有序的碳链结构。292.9 eV 的吸收峰是脂肪族 C=C 的 σ*共振峰，是由第一布里渊区 σ*能级引起的，通常采用位于 285.5 与 292.9 eV 的相对强度来表示含碳材料中石墨化程度，粒径为 0.18～0.32、>0.32～0.56 和>0.56～1 μm 排放颗粒的这一比值分别为 1.37、1.52 和 1.67，随着排放颗粒粒径增加，排放颗粒中长的碳链有序结构增加，π 电子相对 σ 电子增加，排放颗粒中石墨化增加，这与 2.1.1 节的研究结果一致。

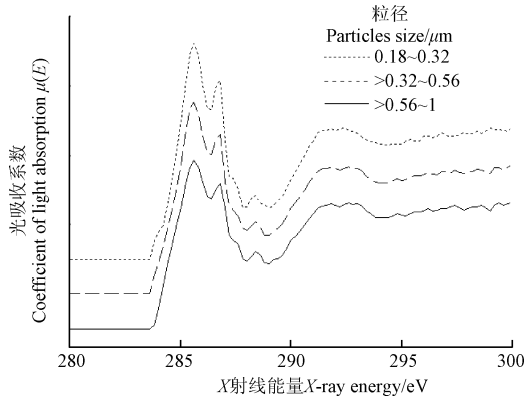


图 5 不同粒径柴油机排放颗粒中碳的近边 X 射线吸收谱
Fig.5 Near edge X ray absorption spectrum of carbon in particulate matter with different size emitted from diesel engine

除了石墨烯中 C=C 的 π*共振峰、激发态峰和脂肪族 C=C 的 σ*共振峰，不同粒径柴油机排放颗粒的近边 X 射线吸收谱在 286.6、286.8、287.2 和 288.4 eV 出现吸收峰，分别对应酚类 C-OH 的 π*共振峰、酮类 C=O 的 π*共振峰、脂肪族类 C-H 的 3p/π*共振峰和羧基 C=O 的 π*共振峰，说明不同粒径的柴油机排放颗粒所含有的碳的结构分子和价态电子中种类基本一致。

当 X 射线能量位于 283～286.9 eV，光吸收系数由高到低分别是粒径为>0.56～1、>0.32～0.56 和 0.18～0.32 μm 的排放颗粒，当 X 射线能量位于 286.9～300 eV 时，光吸收系数由高到低分别是粒径为 0.18～0.32、>0.32～0.56 和>0.56～1 μm 的排放颗粒，说明粒径位于 0.18～0.32 μm 的排放颗粒的脂肪族 C-H、羧基 C=O 和脂肪族 C=C 的含量最高，粒径位于 0.56～1 μm 的排放颗粒的“石墨烯性”C=C、酚类 C-OH 和酮类 C=O 的含量最高。Wang 等[28]研究表明颗粒中 C-H 官能团较 C-O 官能团对颗粒氧化活性的影响大。Liati 等[29]研究表明具有羧基或者羰基官能团的含碳材料需要较低的能量来生成 CO 或者 CO_2，使碳原子从原来的位置脱离。采用氧化催化手段对柴油机排放颗粒进行净化时，粒径较小的排放颗粒较易去除。

3　结论与讨论

1）柴油机排放颗粒中石墨烯缺陷类型主要为边缘缺陷。随着排放颗粒粒径的增加，D1 峰（由无序石墨烯边缘和基底碳原子的 A1g 对称振动而产生的）的半高宽分别增加了 2.8 和 6.7 cm^{-1}，排放颗粒化学异相性增加。

2）随着排放颗粒粒径的增加，D1 峰与 G 峰（是理想石墨烯晶格 E2g 对称振动引起的）的相对强度分别降低了 14.67%和 27.17%，石墨化程度提高；D3 峰（代表排放颗粒中的无定形碳，主要包括有机成分、碎片和官能团）的相对强度 R3 分别降低了 13.73%和 39.22%，无定形碳含量降低。

3）柴油机排放颗粒中石墨烯晶格内部 C-C 键长变化不大，约为 0.142 nm。随着排放颗粒粒径的增加，石墨烯微晶尺寸分别增加了约 0.412 和 0.821 nm，相邻石墨烯间距降低，排放颗粒活性增加。

4）随着排放颗粒粒径增加，脂肪族 C=C、脂肪族 C-H 和羧基 C=O 化学键含量降低，“石墨烯性”C=C、酚类 C-OH 和酮类 C=O 化学键含量增加。

本文仅对柴油机特定工况（非道路常用工况）下不同粒径的柴油机排放颗粒中石墨结构进行了讨论，在接下来的工作将会进一步开展发动机工作条件（负荷、转速、废气循环率）对排放颗粒数特征参数影响的研究。

[参　考　文　献]

[1] 马志豪，张小玉，马凡华，等. 生物柴油混合比对柴油机排放颗粒特性的影响[J]. 农业工程学报，2012，28(18)：64－68.
Ma Zhihao, Zhang Xiaoyu, Ma Fanhua, et al. Effects of proportions of biodiesel/diesel blends on structures of diesel engines[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2012, 28(18): 64－68. (in Chinese with English abstract)

[2] Tan Piqiang, Ruan Shuaishuai, Hu Zhiyu, et al. Particle number emissions from a light-duty diesel engine with biodiesel fuels under transient-state operating conditions[J]. Applied Energy, 2014, 113: 22－31.

[3] 孙平，胡鹏，汪家全，等. 添加剂对柴油机燃用乙醇柴油时排放颗粒特性的影响[J]. 环境科学研究，2013，26(12)：1268－1275.
Sun Ping, Hu Peng, Wang Jiaquan, et al. Effects of fuel additives on particle emission characteristics of diesel engine fueled with ethanol-diesel blend[J]. Research of Environmental Sciences, 2013, 26(12): 1268－1275. (in Chinese with English abstract)

[4] 李莉，王建昕，肖建华，等. 车用柴油机燃用棕榈生物柴油的颗粒物排放特性研究[J]. 中国环境科学，2014，34(10)：2458－2465.
Li Li, Wang Jianjin, Xiao Jianhua, et al. Particulate emission characteristics of vehicle diesel engine fuelled with palm-oil derived biodiesel[J]. China Environmental Science, 2014, 34(10): 2458－2465. (in Chinese with English abstract)

[5] 李德立. 压燃式发动机超细颗粒排放特性的试验研究[D]. 上海：上海交通大学，2009.
Li Deli. Experimental Study on Characteristics of Ultrafine Particles Emitted from Compression Ignition Engines[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2009. (in Chinese with English abstract)

[6] 马志豪，李磊，钞莹，等. 柴油机颗粒微观结构和成分对其氧化活性的影响[J]. 内燃机学报，2015，33(2)：123－128.
Ma Zhihao, Li Lei, Chao Ying, et al. Effects of micro-structure and components of diesel particulates on oxidation reactivity[J]. Transactions of CSICE, 2015, 33(2): 123－128. (in Chinese with English abstract)

[7] 胡鹏，孙平，梅德清. 乙醇柴油发动机排放颗粒组织形貌与化学成分分析[J]. 内燃机工程，2014(1)：1－6.
Hu Peng, Sun Ping, Mei Deqing. Morphology and chemical composition of particles of diesel engine fueled with ethanol-diesel[J]. Chinese Internal Combustion Engine Engineering, 2014(1): 1－6. (in Chinese with English abstract)

[8] 张炜. 柴油机缸内微粒的微观结构、表面官能团及氧化特性研究 [D]. 天津：天津大学，2010.
Zhang Wei. Study on the Microstructure, Surface Functional Groups and Oxidation Reactivity of Diesel In-cylinder Particles [D]. Tianjin: Tianjin University, 2009. (in Chinese with English abstract)

[9] Agedulo J R, Alvarez A, Armas O. Impact of crude vegetable oils on the oxidation reactivity and nanostructure of diesel particulate matter [J]. Combustion and Flame, 2014, 161(11): 2904－2915.

[10] 马志豪，钞莹，李磊，等. 柴油机后处理装置的颗粒排放物拉曼光谱研究[J]. 农业机械学报，2013，44(11)：26－30.
Ma Zhihao, Chao Ying, Li Lei, et al. Raman spectroscopy research of particulate emission from diesel engine with after-treatment device[J]. Transactions of CSAM, 2013, 44(11): 26－30. (in Chinese with English abstract)

[11] Jager C, Henning T, Schlogl R, et al. Spectral properties of carbon black[J]. Journal of Non-crystalline solids, 1999, 258: 161－179.

[12] Sze S K, Siddique N, Sloan J J, et al. Raman spectroscopic characterization of carbonaceous aerosols[J]. Atmosphereric Encironment, 2001, 35: 561－568

[13] Vehring R, Schweiger G. Dispersive Raman spectroscopy on soot particles[J]. Journal of Aerosol Science, 1998, 29(2): 251－252.

[14] Sadezky A, Muckenhuber H, Grothe H, et al. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information[J]. Carbon, 2005, 43(8): 1731－1742.

[15] 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(3)：301－318.
Wu Juanxia, Xu Hua, Zhang Jin. Raman spectroscopy of Graphene[J]. Acta Chemica Sinica, 2014(3): 301－318. (in Chinese with English abstract)

[16] 马志豪，钞莹，李磊，等. 柴油机颗粒在氧化过程中拉曼光谱参数的变化[J]. 内燃机学报，2015(1)：44－50.
Ma Zhihao, Chao Yin, Li Lei, et al. Changes in rman spectra of prticulates eitted from desel egine dring oxidation[J]. Transactions of Csice, 2015(1): 44－50. (in Chinese with English abstract)

[17] Knauer M, Carrara M, Rothe D, et al. Changes in structure and reactivity of soot during oxidation and gasification by oxygen, studied by micro-raman spectroscopy and temperature programmed oxidation[J]. Aerosol Science and Technology, 2015, 29: 37－41.

[18] Wo Hengzhou, Song Ruhong, Hu Enzhu, et al. Morphology,

composition, and structure of carbon deposits from diesel and biomass oil/diesel blends on a pintle-type fuel injector nozzle[J]. Tribology International, 2015, 91: 189－196.

[19] 张亚婷，张晓欠，刘国阳，等. 神府煤制备超细石墨粉[J]. 化工学报，2015，66(4)：1514－1520.
Zhang Yating, Zhang Xiaoqian, Liu Guoyang, et al. Graphitization of Shenfu coal[J]. CIESC Journal, 2015, 66(4): 1514－1520. (in Chinese with English abstract)

[20] 韩文赫，蔡忆昔，李小华，等. 柴油机 PM 在 NTP 作用下碳结构演变的拉曼光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析，2012，32(8)：2152－2156.
Han Wenhe, Cai Yixi, Li Xiaohua, et al. Raman sectroscopy analysis of carbon structure evolution of diesel particulate matters with the treatment of non-thermal plasma[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(8): 2152－2156. (in Chinese with English abstract)

[21] 赵洋，王宇成，王忠，等. 柴油/甲醇燃烧颗粒的碳结构参数分析[J]. 环境科学研究，2014，27(12)：1472－1477.
Zhao Yang, Wang Yucheng, Wang Zhong, et al. Carbon structure parameter analysis of particulate matter from diesel/methanol combustion[J]. Research of Environmental Sciences, 2014, 27(12): 1472－1477. (in Chinese with English abstract)

[22] 梅德清，赵翔，王书龙，等. 柴油机排放颗粒物的热重特性分析[J]. 农业工程学报，2013，29(16)：50－56.
Mei Deqing, Zhao Xiang, Wang Shulong, et al. Thermogravimetric characteristics analysis of particulate matter of emission of divided diesel[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2013, 29(16): 50－56. (in Chinese with English abstract)

[23] Belenkov E A. Formation of graphite structure in carbon crystallites[J]. Inorganic Materials, 2001, 37(9): 928－934.

[24] Fitzer E, Rozploch L, Tomasek A J. Some remarks on Raman spectroscopy of carbon structure [J]. High Temperature, 1988, 20(4): 449－454.

[25] Tuinstra F, Koeing J L. Raman spectrum of graphite[J]. The Journal of Chemical Physics, 1970, 53(3): 1126－1130.

[26] Walker P L, Mckinstry H A, Wright C C. X-Ray diffraction studies of a graphitized carbon-changes in interlayer spacing and blinding energy with temperature[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1953, 45(8): 1711－1715.

[27] Braun A, Kubatova A, Wirick S, et al. Radiation damage from EELS and NEXAFS in diesel soot and diesel soot extracts[J]. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2009, 170: 42－48.

[28] Wang Lin, Song Chong Lin, Song Jinou, et al. Aliphatic C–H and oxygenated surface functional groups of diesel in-cylinder soot: Characterizations and impact on soot oxidation behavior[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2013, 34(2): 3099－3106.

[29] Liati A, Eggenschwiler P D, Schreiber D, et al. Variations in diesel soot reactivity along the exhaust after-treatment system, based on the morphology and nanostructure of primary soot particles[J]. Combustion and Flame, 2013, 160: 671－681.

Analysis of graphene structure in particulate matter emitted from diesel engine

Zhang Jian, Wang Zhong, He Li'na, Wang Yanpeng

(*School of Automobile and Traffic Engineering*, *Jiangsu University*, *Zhenjiang* 212013, *China*)

Abstract: Particulate matter emitted from diesel engine is a factor that makes PM2.5 (particulate matter with a diameter of lower than 2.5 μm) increase, which is related to several adverse health effects including respiratory tract inflammation and cancer. Particulate matter is classified to 3 size modes, i.e. the nucleation mode (<50 nm), the accumulation mode (100-1 000 nm) and the coarse mode (>1 000 nm). As is known to all, particulate matter with smaller size does more harm to human than particulate matter with larger size. It is very necessary to carry out research on reducing particulate matter emitted from diesel engine, especially particulate matter with smaller size. It has been demonstrated that there is graphene structure in particulate matter emitted from diesel engine and graphene structure is related to particulate matter removal. Micro-orifice uniform deposition impactor which was produced in MSP company in America was used to collect diesel particulate matter with 3 size ranges, which were 0.18-0.32 μm, >0.32-0.56 μm and >0.56-1 μm respectively. Raman spectroscopy, a fast and nondestructive method, was used to test crystal structure of carbon material. Near edge X-ray absorption spectra, a nondestructive method, was adopted to characterize molecular structure and valence state of carbon atom by using synchrotron radiation technique. DXR Raman spectrometer and soft X-ray microscopy beamline station were used to analyze the defect type of graphene structure, degree of graphitization, crystallite size of graphene, neighboring graphene spacing, molecular structure and valence state of carbon atom. The results showed that the ratio of D1 peak to D2 peak ranged from 3.34 to 4.01, which indicated that the defect type of graphene structure in diesel particulate matter mainly was graphene edge defect. With the size of particulate matter decreasing, the proportion of graphene edge defect increased. When the size of particulate matter increased, width at half maximum of D1 peak increased by 2.8 and 6.7 cm^{-1}, indicating that the material type in particulate matter increased and the chemical heterogeneity of particulate matter was higher. The ratio of D1 peak to G peak decreased by 14.67% and 27.17% respectively with particulate matter changing from small size to the other 2 bigger sizes, which indicated that the proportion of order graphene in diesel particulate matter increased and led to higher graphitic-like structure and degree of graphitization. When the size of particulate matter increased, the relative intensity of D3 peak decreased by 13.73% and 39.22%, respectively. That was to say the proportion of amorphous carbon especially organic ingredients reduced. The length of C-C bond in graphene lattice had no relationship with the size of diesel particulate matter. The length of C-C bond in graphene lattice of diesel particulate matter with 3 size ranges was about 0.142 nm. When the size of particulate matter increased, the crystallite size of graphene increased and the neighboring graphene spacing decreased, which indicated the oxidative reactivity of particulate matter reduced and the energy in the process of oxidizing diesel particulate matter increased. The types of surface functional groups in particulate matter had no relationship with the size of diesel particulate matter. There were many types of surface functional groups which were "graphene" C=C, C=C, aliphatic C=C, phenolic C-OH, ketones C=O, aliphatic C-H and carboxy C=O respectively. With the size of particulate matter increasing, aliphatic C=C, aliphatic C-H, carboxy C=O in diesel particulate matter decreased and "graphite" C=C, phenolic C-OH, ketones C=O in diesel particulate matter increased. This study can provide reference for the perfection of the formation mechanism of diesel particulate matter with different size range and for the optimization of particulate matter removal device.

Key words: diesel engines; exhaust gas; particulate matter; graphene structure