

煤焦催化 CO 还原 N_2O 的反应机理

管诗骅, 陈有福, 张恩先, 徐颂梅

(江苏方天电力技术有限公司, 江苏 南京 211102)

摘要: 为了研究燃烧过程中氮氧化物的转化特性, 采用 M06-2X/6-311G(d) 密度泛函理论研究了 CO 还原 N_2O 的均相和异相反应过程, 并通过计算热力学与动力学参数分析其反应机理。结果表明: CO 均相还原 N_2O 的活化能为 216.93 kJ/mol, 煤焦异相催化 CO 还原 N_2O 反应的活化能为 133.06 kJ/mol; CO 还原 N_2O 的均相和异相反应过程差异较大, CO 与 N_2O 的均相还原反应速率决定反应步是 $R \rightarrow TS1$, 而异相还原反应速率决定反应步是 $IM \rightarrow TS$, 在 298.15 ~ 1 800 K 内, 异相还原的反应速率始终大于均相反应速率; 煤焦表面可以为 N_2O 的还原提供反应位点, 对气体之间的反应具有催化作用。

关键词: CO; 煤焦; N_2O ; 还原反应; 密度泛函理论

中图分类号: TQ530.2 文献标识码: A DOI: 10.16146/j.cnki.rndlge.2020.03.015

[引用本文格式] 管诗骅, 陈有福, 张恩先, 等. 煤焦催化 CO 还原 N_2O 的反应机理[J]. 热能动力工程, 2020, 35(3): 105-110.
GUAN Shi-pian, CHEN You-fu, ZHANG En-xian, et al. Reaction mechanism of N_2O reduction with CO catalyzed by char[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2020, 35(3): 105-110.

Reaction Mechanism of N_2O Reduction with CO Catalyzed by Char

GUAN Shi-pian, CHEN You-fu, ZHANG En-xian, XU Song-mei

(Jiangsu Frontier Electric Technology Co. Ltd., Nanjing, China, Post Code: 211102)

Abstract: In order to explore the transformation characteristics of nitrogen oxides during coal combustion, the reaction mechanism of homogeneous and char-catalyzed heterogeneous N_2O reduction with CO were investigated through density functional theory at the M06-2X/6-311G(d) level. Thermodynamic and kinetic parameters were analyzed to study the reaction mechanism. Results show that the activation energy of homogeneous N_2O reduction is 216.93 kJ/mol, which is much larger than that of char-catalyzed heterogeneous N_2O reduction (133.06 kJ/mol). Homogeneous N_2O reduction process has three transition states, while only one is found in heterogeneous N_2O reduction. $R \rightarrow TS1$ and $IM \rightarrow TS$ are the reaction rate determining step in homogeneous and heterogeneous N_2O reduction process, respectively. The reaction rate of heterogeneous N_2O reduction is higher than that of homogeneous N_2O reduction at 298 ~ 1800 K. Char surface can provide reaction sites, and it can effectively promote the N_2O reduction.

Key words: CO, char, N_2O , reduction mechanism, density functional theory

引言

燃烧煤及生物质等燃料时会释放 N_2O , 该气体兼有温室效应和对臭氧层破坏作用, 是主要的污染物排放之一^[1]。流化床燃烧过程中, 由于炉膛处于

较低温度范围内(800 ~ 900℃), N_2O 的生成远超过其分解速度, 使得 N_2O 的释放浓度较高^[2]。随着人们对生态环境的关注及日益严格的污染物排放标准, N_2O 的排放问题引起了广泛的重视。

燃烧过程中, 影响 N_2O 生成的因素很多, 如燃烧温度、煤种、燃烧气氛中的气体及焦炭等^[3-7]。在

众多运行参数中,温度对 N_2O 释放影响最为显著,通过实验发现,随着燃烧温度升高, N_2O 释放的浓度逐渐降低^[8]。Wang 等人^[9]通过实验研究了焦炭与 Fe_2O_3 对 N_2O 的还原作用,表明气氛中存在 CO 时,焦炭对 N_2O 的催化作用甚至强于 Fe_2O_3 。Liu 等人^[10]研究了煤焦特性对 N_2O 的形成与还原特性,得到孔隙率较大的焦炭对 N_2O 有较强的还原性。Li 等人^[11]通过实验表明提高燃烧氧浓度有助于降低 N_2O 的排放,但是也有研究表明在氧量不足的情况下, N_2O 前驱物的生成量减少,而当燃烧过程中氧气充足时,使得 N_2O 的释放量增大^[12]。目前对于 N_2O 的生成与还原主要以实验为主,其反应机理研究不足。

现有的研究结论一致地认为煤燃烧过程中煤焦在还原 NO_x 过程中起重要作用^[13-16]。钟俊等人^[17]研究了不同煤焦模型异相还原 N_2O 的反应机理,计算得到了煤焦异相还原 N_2O 的动力学及热力学参数。张秀霞等人^[18]通过密度泛函理论对煤焦燃烧过程中 N_2O 的异相生成和分解机理进行了研究,并计算得到了各化学反应速率。以上的研究得到了焦炭异相还原 N_2O 的机理,也说明了煤焦表面为 N_2O 的还原提供了反应场所,促进 N_2O 的还原效率。

现有的低氮燃烧技术中,燃烧分级以其成本低、效率高等优点成为主流的燃烧技术^[19]。但该技术控制 NO_x 排放的同时,也会产生其他污染物,如 CO、 N_2O 等^[20]。CO 可均相还原 N_2O ,也可通过煤焦表面与 N_2O 发生异相还原反应。目前还没有相关文献报道关于 CO 还原 N_2O 的反应机理,该反应的相关热力学和动力学参数未知。由于煤焦与 N_2O 异相还原的复杂性及化学反应过程极快,利用实验很难精确地确定其反应机理。因此,本文采用量子化学的方法研究 CO 和 N_2O 之间的反应机理,为深入了解煤焦还原 N_2O 提供理论基础。

1 理论计算

1.1 理论方法

目前,量子化学计算是得到分子构型和能量最精确的理论方法,不同的理论计算方法和基组的选择对计算结果的准确性有重要影响。量子化学中密

度泛函理论充分考虑电子相关作用且计算速度快,因此,在研究电子结构理论中得到了广泛应用^[14,18,21-22]。计算采用密度泛函中的 M06-2X 方法和 6-311G(d) 基组组合优化得到各反应通道上各驻点的几何构型。并通过频率分析来证实结构的真实性,反应物、中间体及生成物的频率全为正值,而过渡态的频率有且只有一个负值,最后通过内禀反应坐标的方法确定反应物、中间体、过渡态及产物之间的相关性。采用 Gaussian09 软件完成计算。

经典过渡态的反应速率常数计算式^[15]:

$$k = k_T \cdot \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{Q_{TS}}{Q_A Q_B} \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

式中: k_T —量子隧道修正系数; k_B —Boltzmann 常数, J/K; h —普朗克常数, J/s; Q_{TS} 、 Q_A 、 Q_B —过渡态 TS、反应物 A 和反应物 B 的配分函数; E_a —反应活化能, kJ/mol; R —气体摩尔常数, J/(mol · K); T —热力学温度, K。其中量子隧道修正系数计算式为:

$$k_T = 1 + \frac{1}{24} \left(\frac{h v_m c}{k_B T} \right)^2 \quad (2)$$

式中: v_m —反应路径振动频率, cm^{-1} ; c —光速, m/s。

1.2 模型选择

煤焦模型一般由多个苯环结构组成,其中 Zigzag 苯环簇模型的结构与实验结果相符,是量化计算中理想的碳基模型^[23-25]。高正阳等人^[26]利用五环锯齿型苯环簇 C19H8 结构模拟煤焦模型,研究了氮氧化物前驱物在焦炭表面还原氮氧化物的反应机理。Liu 等人^[27]研究了不同含氧官能团的五环锯齿苯环簇对汞吸附的影响。因此,选择 Zigzag 苯环簇模型作为煤焦表面,研究煤焦催化 CO 还原 N_2O 的机理。具体模型结构如图 1 所示。

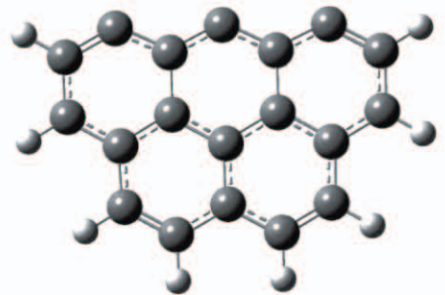


图1 煤焦表面模型示意图

Fig. 1 Model of char surface

2 结果与讨论

2.1 均相反应

CO 与 N₂O 的均相反应中优化得到反应物、中间体、过渡态及产物的结构如图 2 所示。该反应过程中各驻点的能量如图 3 所示。CO 与 N₂O 的均相反应过程中存在 3 个过渡态,最后得到的产物是 CO₂和 N₂。

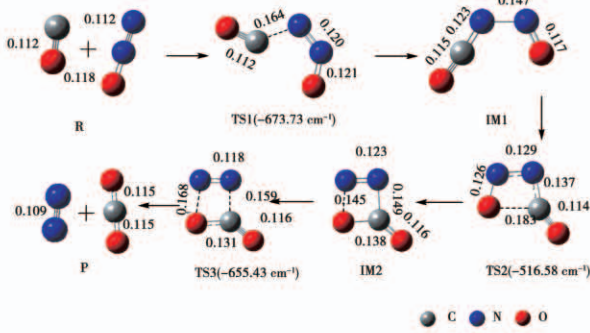


图 2 CO 还原 N₂O 反应过程示意图 (nm)

Fig. 2 Diagram of N₂O reduction with CO (nm)

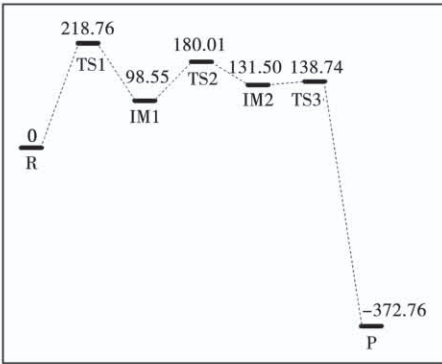


图 3 反应过程能量的变化 (kJ/mol)

Fig. 3 Relative energy of each stationary point (kJ/mol)

首先,CO 与 N₂O 逐渐靠近,翻越了 218.76 kJ/mol 的能垒,CO 中的碳原子和 N₂O 中的氮原子相互靠近形成中间体 IM1,过程中 N—N 键长逐渐变大 (0.111 nm→0.120 nm→0.147 nm),C—N 键长逐渐减小 (∞→0.164 nm→0.123 nm);随后,从 IM1 跨到 IM2 时,需要吸收 81.46 kJ/mol 的能量,该过程中与氮原子相邻的氧原子逐渐靠近碳原子 (∞→0.183 nm→0.138 nm);最后,IM2 吸收 7.24 kJ/mol 的能量使得两个分别与碳原子和氧原子成键的氮原子逐渐远离,最后得到产物 CO₂和 N₂。由能量变化

可以发现,CO 与 N₂O 的均相反应速率决定反应步是 R→TS1。

2.2 异相反应

煤焦表面催化 CO 还原 N₂O 的反应路径及反应过程中各驻点的优化结构如图 4 所示,该反应中各驻点的能量变化如图 5 所示。

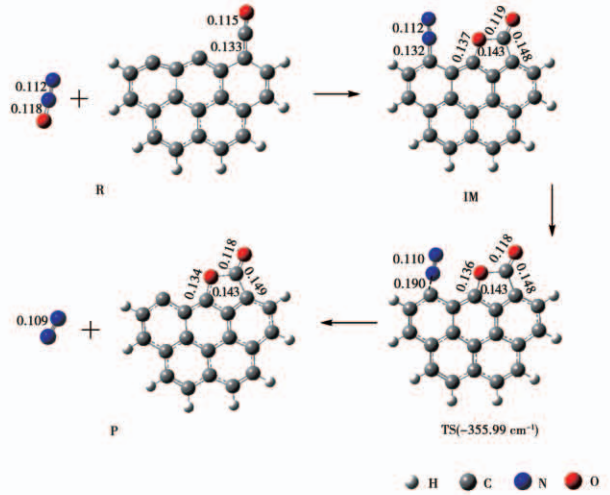


图 4 CO 还原 N₂O 异相反应过程示意图 (nm)

Fig. 4 Heterogeneous reaction process of N₂O reduction by CO (nm)

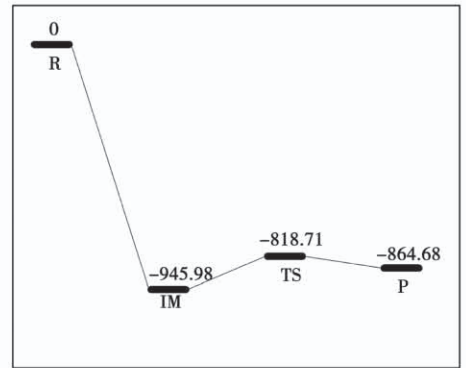


图 5 异相反应过程能量的变化 (kJ/mol)

Fig. 5 Relative energy of each stationary point (kJ/mol)

首先,N₂O 中边缘的氮原子和氧原子吸附在煤焦表面,N₂O 分子中的氧原子逐渐远离 N₂O 分子中间的氮原子,并向煤焦表面的 CO 的碳原子靠近,形成稳定中间体 IM,同时释放出 945.98 kJ/mol 的热量。随后,N₂脱离煤焦表面需克服 127.27 kJ/mol 的热量。由能量变化可以发现,CO 与 N₂O 的异相反应速率决定反应步是 IM→TS。

2.3 热力学分析

通过计算热力学参数,有助于深入分析化学反应过程。循环流化床煤燃烧的温度为 800 ~ 1 000 °C,煤粉炉的燃烧温度为 1100 ~ 1 500 °C。因此,选择 298.15 ~ 1 800 K 范围内计算煤焦催化 CO 异相还原 N₂O 反应的热力学参数,如表 1 所示。

表 1 不同温度下的热力学参数

Tab.1 Thermodynamic parameters at different temperatures

温度/K	焓差/ kJ · mol ⁻¹	熵差/ J · mol ⁻¹ · K ⁻¹	自由能差/ kJ · mol ⁻¹
298.15	-869.77	-245.36	-796.64
600	-867.63	-241.02	-723.08
900	-862.36	-233.98	-651.87
1200	-855.64	-227.56	-582.69
1500	-848.21	-222.04	-515.29
1800	-840.39	-217.29	-449.44

从表 1 可知,在 298.15 ~ 1 800 K 范围内,该反应的生成物与反应物的焓差和自由能差均小于零,表明生成物的焓值及自由能大于反应物。生成物的焓值小于反应物,说明该反应属于放热反应;生成物的自由能小于反应物,表明该过程不需要吸收外来能量就能自发进行。当温度逐渐升高时,焓差和自由能差的绝对值变小,即该反应的放热量及自发性有所下降。

平衡常数为反应物与生成物浓度系数幂的比值,该数值大小可以判断某化学反应进行的最大程度,计算式为^[28]:

$$\Delta G = \Delta G_B - \Delta G_A = -RT \ln k \quad (3)$$

式中: ΔG_A 、 ΔG_B —反应物和产物的吉布斯自由能 kJ/mol; k —平衡常数,计算结果如图 6 所示。

由图 6 可知,不同温度下的平衡常数差异显著,其随温度的升高明显下降,但该参数的数值始终大于 10¹⁰,可以认为该反应能够正向反应完全。

2.4 反应速率计算

根据经典过渡态理论,计算了均相和煤焦催化的异相还原 N₂O 反应在(298 ~ 1 800 K)的反应速率及指前因子,计算结果如图 7 所示。

从图 7 可以看出,lnk 与 1 000/T 表现出良好的

线性关系。通过线性拟合反应速率常数得到其动力学参数,具体结果如表 2 所示。

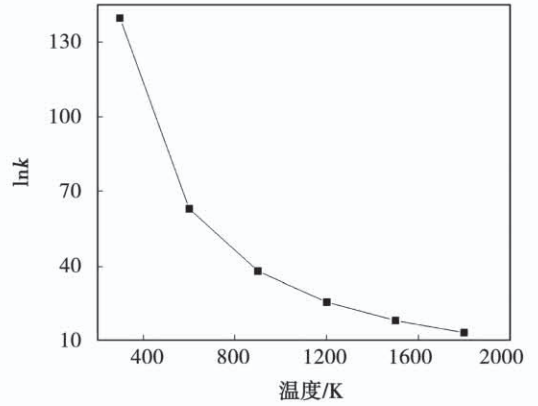


图 6 不同温度下的平衡常数

Fig.6 Equilibrium constants at different temperatures

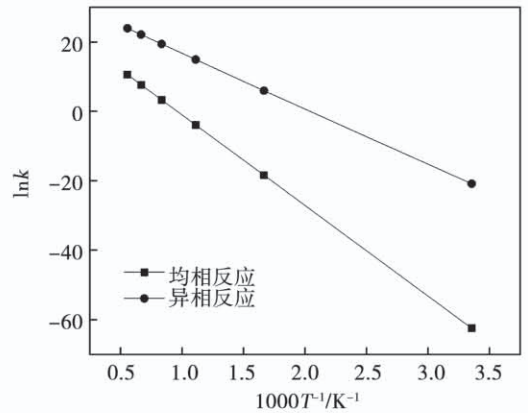


图 7 不同温度下的反应速率常数

Fig.7 Reaction rate constants at different temperatures

表 2 反应的动力学参数

Tab.2 Reaction kinetic parameters

反应	指前因子 A/s ⁻¹	活化能 E _a /kJ · mol ⁻¹	阿累尼乌斯公式
均相反应	7.73 × 10 ¹⁰	216.93	k = 7.73 × 10 ¹⁰ exp(-216.93/RT)
异相反应	1.67 × 10 ¹⁴	133.06	k = 1.67 × 10 ¹⁴ exp(-133.06/RT)

由表 2 可以看出,煤焦异相催化 CO 还原 N₂O 反应的活化能低于其均相反应的活化能,异相反应的指前因子高于均相反应,说明异相反应较均相反应更容易发生。钟俊等人^[17]研究的 Zigzag 煤焦表

面异相还原 N₂O 反应速率常数为 1.07×10^{14} , 与本文的计算结果 (1.67×10^{14}) 相近, 说明本研究的计算结果具有一定的准确性。

从图 7 可以发现, 在整个温度范围内, 煤焦催化 CO 还原 N₂O 的反应速率始终大于其均相反应速率。综上, CO 与 N₂O 的均相反应速率较低, 而煤焦参与的异相反应速率较快, 这与高正阳等人^[27] 的计算结论相同。计算结果说明煤焦不但可以为 N₂O 的还原提供反应位点, 而且能催化气体之间的反应。

3 结 论

通过 M06 - 2X/6 - 311G (d) 理论方法研究了 CO 还原 N₂O 的均相和异相反应机理, 计算得到了各反应路径及能量。研究结果表明: CO 还原 N₂O 的均相和异相反应过程差异较大, 均相还原反应过程中存在 3 个过渡态, 而异相还原反应只有 1 个过渡态, 最终反应得到生成物。根据决速步理论, CO 均相还原 N₂O 的反应速率决定步是 R → TS₁; 而异相还原反应速率决定步是 IM → TS。煤焦异相催化 CO 还原 N₂O 反应的活化能 (133.06 kJ/mol) 低于其均相反应的活化能 (216.93 kJ/mol), 异相反应的指前因子高于均相反应, 说明煤焦不但能为反应物提供活性位点, 而且能催化气体之间的反应。

参考文献:

[1] 董长青, 胡笑颖, 杨勇平, 等. 生物质气再燃减少流化床 N₂O 排放的实验研究[J]. 燃料化学学报, 2010, 38(2): 236 - 241.
DONG Chang-qing, HU Xiao-ying, YANG Yong-ping, et al. Experimental research on biomass derived gas reburning for N₂O reduction in a fluidized bed combustor[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2010, 38(2): 236 - 241.

[2] 袁建伟, 冯 波, 蔡学军, 等. 流化床煤燃烧过程中 N₂O 的生成与分解机理的研究[J]. 中国电机工程学报, 1994, 14(4): 1 - 7.
YUAN Jian-wei, FENG Bo, CAI Xue-jun, et al. Study on the mechanism of N₂O formation and decomposition of coal combustion in fluidized bed[J]. Proceedings of the CSEE, 1994, 14(4): 1 - 7.

[3] ARMESTO L, BOERRIGTER H, BAHILLO A, et al. N₂O emissions from fluidised bed combustion. The effect of fuel characteristics and operating conditions[J]. FUEL, 2003, 82(15/17): 1845 - 1850.

[4] 张中林, 梁 财. 大型循环流化床锅炉掺烧石油焦 N₂O 排放特

性研究[J]. 锅炉技术, 2013, 44(2): 20 - 24.

ZHANG Zhong-lin, LIANG Cai. A research on N₂O emission characteristics of big circulating Fluidized bed boiler burning co-firing of coal and petroleum coke[J]. Boiler Technology, 2013, 44(2): 20 - 24.

- [5] 周俊虎, 杨卫娟, 周志军, 等. 选择非催化还原过程中的 N₂O 生成与排放[J]. 中国电机工程学报, 2005, 25(13): 91 - 95.
ZHOU Jun-hu, YANG Wei-juan, ZHOU Zhi-jun, et al. Nitrous oxide formation and emission in selective non-catalytic reduction process[J]. Proceedings of the CSEE, 2005, 25(13): 91 - 95.
- [6] 张俊春, 程乐鸣, 黄 晨, 等. 煤灰对流化床氮氧化物排放影响的试验研究[J]. 动力工程学报, 2012, 32(6): 469 - 475.
ZHANG Jun-chun, CHENG Le-ming, HUANG Chen, et al. Effect of coal ash on NO_x emission of CFB boilers[J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering, 2012, 32(6): 469 - 475.
- [7] 赵 科, 谭 力, 段翠九, 等. 流化床 O₂/CO₂ 燃烧 (IV) - 氧浓度对 NO_x 和 N₂O 的影响[J]. 热能动力工程, 2012, 27(6): 702 - 708.
ZHAO Ke, TAN Li, DUAN Cui-jiu, et al. O₂/CO₂ combustion in a fluidized bed (IV) - influence of the oxygen concentration on NO_x and N₂O[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2012, 27(6): 702 - 708.
- [8] 侯海盟, 李诗媛, 吕清刚, 等. 城市干化污泥循环流化床燃烧过程中 NO 和 N₂O 的排放特性[J]. 工程热物理学报, 2012, 33(12): 2197 - 2201.
HOU Hai-meng, LI Shi-yuan, LYU Qing-gang, et al. Emission characteristics of NO and N₂O during dried sewage sludge combustion in circulating fluidized bed[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2012, 33(12): 2197 - 2201.
- [9] WANG Chang-an, DU Yong-bo, CHE De-fu. Study on N₂O reduction with synthetic coal char and high concentration CO during oxy-fuel combustion [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2015, 35(2): 2323 - 2330.
- [10] LIU H, TOSHINORI K, BO Feng, et al. Effect of char properties on N₂O formation and reduction during circulating fluidized bed coal combustion[J]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2010, 9(3/4): 343 - 355.
- [11] LI Shi-yuan, XU Ming-xin, JIA Lu-fei, et al. Influence of operating parameters on N₂O emission in O₂/CO₂ combustion with high oxygen concentration in circulating fluidized bed[J]. Applied Energy, 2016, 173: 197 - 209.
- [12] HOU Xiang-song, ZHANG Hai, YANG Shi, et al. N₂O decomposition over the circulating ashes from coal-fired CFB boilers[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 140(1/3): 43 - 51.
- [13] JIAO An-yao, ZHANG Hai, LIU Jia-xun, et al. Quantum chemical and kinetics calculations for the NO reduction with char(N): In-

- fluence of the carbon monoxide [J]. *Combustion and Flame*, 2018, 196: 377 - 385.
- [14] 陈萍, 顾明言, 陈金超, 等. 中度气化煤焦异相还原 NO 机理 [J]. *燃料化学学报*, 2018, 46(8): 918 - 924.
CHEN Ping, GU Ming-yan, CHEN Jin-chao, et al. The mechanism of heterogeneous reduction reaction of NO by moderate gasification char [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2018, 46(8): 918 - 924.
- [15] 陈萍, 顾明言, 林郁郁, 等. 含酮基团对煤焦异相还原 NO 的影响 [J]. *燃料化学学报*, 2018, 46(5): 521 - 528.
CHEN Ping, GU Ming-yan, LIN Yu-yu, et al. Effect of ketone group on heterogeneous reduction of NO by char [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2018, 46(5): 521 - 528.
- [16] ZHANG Hai, LIU Jia-xun, SHEN Jun, et al. Thermodynamic and kinetic evaluation of the reaction between NO (nitric oxide) and char(N) (char bound nitrogen) in coal combustion [J]. *Energy*, 2015, 82(C): 312 - 321.
- [17] 钟俊, 高正阳, 丁艺, 等. Zigzag 煤焦表面异相还原 N_2O 反应 [J]. *煤炭学报*, 2017, 42(11): 3028 - 3034.
ZHONG Jun, GAO Zheng-yang, DING Yi, et al. Heterogeneous reduction reaction of N_2O by char based on zigzag carbonaceous model [J]. *Journal of China Coal Society*, 2017, 42(11): 3028 - 3034.
- [18] 张秀霞, 周志军, 周俊虎, 等. N_2O 在焦炭表面异相生成和分解机理的密度泛函理论研究 [J]. *燃料化学学报*, 2011, 39(11): 806 - 811.
ZHANG Xiu-xia, ZHOU Zhi-jun, ZHOU Jun-hu, et al. A density functional study of heterogeneous formation and decomposition of N_2O on the surface of char [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2011, 39(11): 806 - 811.
- [19] MA Zi-zhen, DENG Jian-guo, LI Zhen, et al. Characteristics of NO_x emission from Chinese coal-fired power plants equipped with new technologies [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, 131: 164 - 170.
- [20] 董若凌, 周俊虎, 杨卫娟, 等. 煤粉再燃对锅炉 CO 及 N_2O 排放控制的试验研究 [J]. *环境科学学报*, 2005, 25(6): 734 - 737.
DONG Ruo-ling, ZHOU Jun-hu, YANG Wei-juan, et al. An experimental study on controlling CO and N_2O emission of boiler through pulverized coal reburn [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(6): 734 - 737.
- [21] LING Li-xia, CAO Yue-ting, ZHAO Zhong-bei, et al. Density functional theory calculations and analysis for the reduction of NO by H_2 on Pd_6/TiO_2 [J]. *Computational Materials Science*, 2018, 149: 182 - 190.
- [22] 高正阳, 吕少昆, 李晋达, 等. 褐煤表面吸附水分子的微观机理 [J]. *动力工程学报*, 2016, 36(4): 258 - 264.
GAO Zheng-yang, LYU Shao-kun, LI Jin-da, et al. Micro-mechanism of water molecule adsorption on lignite surfaces [J]. *Journal of Chinese Society of Power Engineering*, 2016, 36(4): 258 - 264.
- [23] YANG F H, YANG R T. Ab initio molecular orbital study of adsorption of atomic hydrogen on graphite: Insight into hydrogen storage in carbon nanotubes [J]. *Carbon*, 2002, 40(3): 437 - 444.
- [24] MI Jian-xin, WANG Ning-bo, WANG Ming-feng, et al. Investigation on the catalytic effects of AAEM during steam gasification and the resultant char reactivity in oxygen using Shengli lignite at different forms [J]. *International Journal of Coal Science & Technology*, 2015, 2(3): 223 - 231.
- [25] NING C, YANG T R. Ab initio molecular orbital calculation on graphite: selection of molecular system and model chemistry [J]. *Carbon*, 1998, 36(7): 1061 - 1070.
- [26] 高正阳, 杨维结, 阎维平. 煤焦催化 HCN 还原 NO 的反应机理 [J]. *燃料化学学报*, 2017, 45(9): 1043 - 1048.
GAO Zheng-yang, YANG Wei-jie, YAN Wei-ping. Reaction mechanism of reduction with HCN catalyzed by char [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2017, 45(9): 1043 - 1048.
- [27] LIU J, CHENEY M A, WU Fan, et al. Effects of chemical functional groups on elemental mercury adsorption on carbonaceous surfaces [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(1): 108 - 113.
- [28] AKBAR AM, RAJAKUMAR B. Thermodynamic and kinetic studies of hydroxyl radical reaction with bromine oxide using density functional theory [J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2011, 964(1/3): 283 - 290.

(丛敏编辑)