



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103796751 A

(43) 申请公布日 2014. 05. 14

(21) 申请号 201280040307. 3

代理人 丁香兰 庞东成

(22) 申请日 2012. 08. 17

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

61/575, 264 2011. 08. 19 US

B01J 23/40 (2006. 01)

C01B 31/00 (2006. 01)

(66) 本国优先权数据

201110268283. 4 2011. 09. 28 CN

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 02. 18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/051472 2012. 08. 17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/028568 EN 2013. 02. 28

(71) 申请人 海加能源有限公司

地址 美国马萨诸塞州

(72) 发明人 夏亚沈 陈烽

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

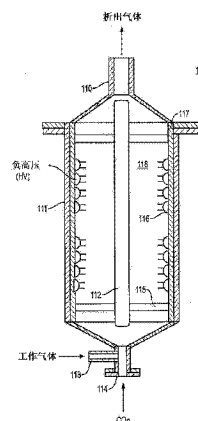
权利要求书2页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

电负性离子辅助合成乙醇及有机化合物的方法与设备

(57) 摘要

本发明公开了采用电负性离子辅助实现二氧化碳气体还原为有用产物的方法和设备。在一个实施方式中,采用不同的放电方法,从电负性气体中产生非平衡电负性离子,使二氧化碳发生还原反应生成有机化合物。当二氧化碳进入包含至少一种电负性气体的容器中时,比如水、氨气、溴气和碘气,发生反应形成有机物,例如在水的情况下形成乙醇、甲醇和草酸,在氨气的情况下形成尿素,在碘气的情况下形成四碘甲烷。



1. 一种将二氧化碳转化为有机化合物的方法,所述方法包括以下步骤:
在具有至少一个电极的容器中混合至少一种电负性气体与二氧化碳;
对所述至少一个电极施加负电压,从而以在所述电极的尖端产生负电晕放电,从而生成电负性离子,所述电负性离子的能量足以将所述二氧化碳转化为有机化合物。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述电负性气体选自由水蒸气、氨气、碘气、溴气、氯气及其组合构成的组。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述电负性气体为水蒸气,且所述有机化合物为乙醇。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述电负性气体为氨气,且所述有机化合物为尿素。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述电负性气体为碘气,所述有机化合物为四碘甲烷。
6. 一种将二氧化碳转化为有机化合物的设备,所述设备包含:
内壳,所述内壳在外壳中限定为反应容器;
至少一个电极,所述电极固定连接在所述外壳上,且所述电极的尖端伸入所述反应容器中;
至少一个供气管,所述供气管将原料气提供至所述反应容器中;以及
输出管,所述输出管将反应产物移出所述反应容器。
7. 根据权利要求6所述的设备,所述设备还包括多个电极,所述电极固定连接在所述外壳上,并伸入所述反应容器中。
8. 根据权利要求7所述的设备,其中,所述电极为针或线的形状。
9. 根据权利要求8所述的设备,其中,所述电极由金属构成,所述金属选自由镍、铜、银、铁、钢、钨或铂组成的组。
10. 根据权利要求8所述的设备,其中,所述电极由碳构成。
11. 根据权利要求9所述的设备,其中,所述电极被覆有反应特异性催化材料。
12. 根据权利要求11所述的设备,其中,所述电极被覆有催化剂,所述催化剂选自由镍、铈、钴、磷、铯和铂构成的组。
13. 根据权利要求9所述的设备,所述设备还包含在所述反应容器内诱发磁场的单元。
14. 根据权利要求9所述的设备,所述设备还包含固定于所述反应容器内的金属柱,其中,所述金属筒包含多个磁棒或磁珠。
15. 根据权利要求14所述的设备,其中,所述金属筒是金属网。
16. 根据权利要求15所述的设备,所述金属网选自由镍网、被覆有催化剂的铜网、海绵镍包裹的镍网和石墨包裹的镍网构成的组。
17. 一种将二氧化碳转化为有机化合物的方法,所述方法包括以下步骤:
在具有至少一个电子源的容器中混合至少一种电负性气体与二氧化碳,所述电子源用于形成负离子;以及
在所述容器中由所述电子源产生电子放电,从而生成电负性离子,所述电负性离子的能量足以将所述二氧化碳转化为有机化合物。
18. 根据权利要求17所述的方法,其中,所述电子源选自由射频等离子体(RF)、微波等

离子体、电感耦合等离子体 (ICP)、电介质障碍放电 (DBD) 和电子束 (EB) 构成的组。

电负性离子辅助合成乙醇及有机化合物的方法与设备

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请要求 2011 年 08 月 19 日提交的第 61/575,264 号美国临时申请和 2011 年 9 月 28 日提交的中国专利申请第 201110268283.4 号的优先权,并将其全文纳入本文作为参考。

技术领域

[0003] 本发明公开一种乙醇和有机化合物合成方法与设备,即在负电晕等电子放电条件下,使电负性气体,如水蒸气和二氧化碳等,形成乙醇和其它有机化合物。在具体实例中,电子负电晕放电形成带负电的气体离子,如水蒸气阴离子、二氧化碳等阴离子或活性基团,该物质来自各种初始气体,如在高能条件下的 OH。电负性气体离子与电中性气体分子发生反应,生成乙醇或其他有机化合物。本发明装置包括一个反应容器,至少具有一个电极和一个高压电源,用以在电极的顶端产生负电晕。在容器内的负电晕区域生成的电负性气体离子,与非极性分子(如,电中性分子)或无附加电子的气体分子发生反应,形成乙醇和其它有机化合物。

背景技术

[0004] 二氧化碳(CO₂)的高效收集和利用问题是能源产生和储能领域的最大挑战之一。为了有效利用或减少 CO₂ 排放,从生产源(如废气中)寻找可行的 CO₂ 利用技术至关重要,也因此开展了许多研究工作。废气通常是气压约为大气气压的中等温度气体。因此,为了大规模减少 CO₂ 排放,有效地利用并减少废气中和一些大型生产源中的 CO₂ 就显得尤为重要。温室气体中主要成分二氧化碳主要是化石燃料和有机化合物燃烧后形成的产物,约占温室气体的三分之二。[1-3]

[0005] 目前,国际上倾向于将二氧化碳看作廉价的资源材料,采用化学方法将其转化为大宗化工原料,从而实现变废为宝的目标。但是,二氧化碳是一种极其稳定的气体,在常温常压条件下处理非常困难。而先前的用于转化二氧化碳的方法一般须在较高的温度和压力下才能实现,这就增加了处理成本,同时还存在安全隐患。目前,为了合成有用的化合物,主要用于二氧化碳等离子体分解和重组的研究正在开发过程中。[4-6]

[0006] 目前,电负性气体已受到广泛关注,关注的焦点主要集中在表面处理、大气科学、废气净化环境研究及其他相关应用中。因此,在当代等离子体物理学中,负离子在很多情况下都起着非常重要的作用,因而也对负离子的基本性质做了大量研究。[7-9]

[0007] 本发明利用等离子体源获得电子,制造出电负性气体离子,用以将二氧化碳转化为有用的化学物质,例如乙醇。具体实例中,在电极周围形成负电晕,产生所需的电子。高负电位的电极通过负电晕反应过程,在一种或多种电负性气体(如水蒸汽)中产生电流,然后通过附着气体,在电极周围形成电负性气体。电极形状呈针形或线形,顶端带尖点。当电势梯度在电极顶端发展到足够大,以便向气体发射电子时,该处的气体就会被额外电子附着,或是负电离化,形成电负性离子。如果带电体带有尖点,那么该尖点周围气体的梯度会比其

他地方高得多。最后,所产生的电负性离子将电荷传递到低电势的邻近区域,或重组形成气体分子。

[0008] 对于电晕放电装置中最有可能使用的金属来说,从电晕电极表面去除电子所需能量大约为 $4\text{eV} \sim 5\text{eV}$ 。电极可能由镍、铜、银、铁、钢、钨、碳或者铂组成。本发明对电极材料的类型不作特定限制,任何材料能够形成负电晕,以产生能量约在 $4\text{eV} \sim 5\text{eV}$ 的电子均可以使用。故能量为 $4\text{eV} \sim 5\text{eV}$ 的放电电子可附着于动能较低(25°C 时约为 $3/2kT$ 或 0.038eV)的低速电负性气体分子,转移能量,从而形成具有较高动能的高速负离子。此外,由于电负性气体离子上存在额外电荷,所以负离子的势能有可能会更高。负离子的总内能可能会高于原来分子的总内能,从而导致 H_2O 负离子和 CO_2 发生强烈碰撞,产生足够能量用于 H_2O^- 和 CO_2 之间的反应,从而形有机分子,如乙醇。

[0009] 本发明对装置的类型不做特定限制。尽管如此,我们认为,气相反应系统使用负电性气体,通过电子附着负电晕来产生电负性气体离子。当额外电子附着在气体分子上形成带负电荷的基团时,由于产生电晕放电,因而在附着的电子上就形成了能量在 $4\text{eV} \sim 5\text{eV}$ 的带电阴离子和带电基团。这些能量较高的电负性气体离子与能量较低的电中性气体分子(如 CO_2) 发生反应,形成有机化合物(如乙醇),从而使其能量达到最小。

[0010] 如果通过使用气体未能形成电负性离子,速度较快的电子只能与质量较大的分子发生碰撞,从而将电子的能量(如 $4\text{eV} \sim 5\text{eV}$) 转移至气体分子。对于形成正离子和电子而言,这些能量可能要比这种非极性分子的电离能(如 12.6eV (CH_4))少得多,故缺乏足够的能量来激活大气环境(大气温度和压力)下所需的重整反应(与 CO_2 发生反应)。因此,由于非极性分子未带电负性气体离子,所以无法形成负离子,能量也无法有效地传递到所有分子,从而降低了激活反应物的可能性,导致在大气环境(大气温度和压力)下无法完成目标反应。

[0011] 因此,采用电负性气体离子的方法具有以下优点:电负性气体离子吸收的能量来自负电晕电子,而整个过程处于较低的温度、压力环境,这样一来,就可以避免采用高温高压条件下的方法,节省了由此产生的费用,同时也降低了难度。此外,就以下相关技术领域的描述来看,本发明采用的电负性气体离子方法以及设备具有的其他优点也是显而易见的。

发明内容

[0012] 本发明一方面提供用于合成乙醇或从 CO_2 提取其他有机化合物的方法;将一种或多种电负性气体(如水蒸气、氨、溴、碘及二氧化碳)暴露于电子源中,以形成电负性气体离子。电子源可以是一种典型的等离子源,可产生正离子和负离子。在一项具体实例中,负电晕用于产生电负性气态离子源。这种情况下,一种或多种电负性气体暴露在负电晕放电环境下,电子附着在气体分子上,以形成电负性气体离子。附着在电子上的电负性气体离子吸收了来自电子的能量,因此具有更高的能量。一般地,电负性气体离子从电子上吸收的能量在 $4\text{eV} \sim 5\text{eV}$ 之间。能量较高的电负性气体离子和 CO_2 发生反应,生成有机化合物,如乙醇、甲醇、尿素、草酸以及四碘甲烷。合成的有机化合物可用作燃料或制备其他化学品的工业原料。

[0013] 另一方面,采用反应容器实施本文所述的方法。反应容器包括外壳,外壳上含有附着在容器两侧的多个电极。高压电源为电极提供一个负电荷。每个电极生成一个负电晕,

提供可附着在电负性气体上的额外电子。采用多个进气口将 CO₂ 和电负性气体充入容器，采用排气口将析出气体移出反应容器。根据需要，容器可包含一个或多个磁铁，以吸引电负性气体离子并产生电负性气体离子高度集中的区域。

[0014] 本方法和设备利用电负性气体离子和 CO₂ 诱发反应，使 CO₂ 还原，最终合成有机化合物。常压下，无须使用任何催化剂，使水蒸气、碘气、溴气或氨气等电负性气体离子与 CO₂ 发生反应，即可合成乙醇、甲醇、草酸、四碘甲烷、尿素或其他化合物。

[0015] 本发明的其他目标和优点将在后文的具体实施方案中作详细描述。

附图说明

[0016] 图 1 为用于生成电负性气体离子和从 CO₂ 合成有机化合物的反应容器的实施方案的示意图。

[0017] 图 2 显示了从 CO₂ 和 H₂O 制造乙醇的设施的实施方案的流程图。

具体实施方案

[0018] 本文描述和权利要求中所采用的术语“电负性气体”指通过额外电子的附着，其原子和分子可形成负离子的气体。本文其他技术和科学术语的含义均与操作类似技术、具有一般工艺水平人员通常的理解相同。

[0019] 本发明方法的实施方案中，所采用的反应容器包括至少一个可形成等离子体或负电晕的电极。等离子体或负电晕必须具有足够高的能量来提供电子，从而将 CO₂ 转化为所需的有机产物。下文描述了本发明采用电极提供负电晕的一个实施方案。需要注意的是，本发明并不局限于此，如果电极能够在足够高的能量状态下发生常规的等离子体放电，并生成电子，那么该电极也可用于本发明。

[0020] 通过一条或多条进气管道，将电负性气体和 CO₂ 充入反应容器。在合成如乙醇等有机化合物时，可采用水蒸气作为电负性气体。向反应容器内充入碘气、溴气、氨气和 CO₂ 可合成其他有机化合物。可采用批量或连续操作模式，尽管连续操作模式更适合较大数量的产物合成过程。

[0021] 向反应容器中放入多个电极以产生电极四周的负电晕电场。在某些实施方案中，电极为线形或针形元件，在电极尖端有一个尖点。尖端可为紧邻尖端的高负电荷区提供轨迹。可使用由镍、铜、银、铁、钢、钨、碳或铂构成的电极或镀镍电极。本发明不限于特定类型的电极材料，任何可形成负电晕从而生成能量约 4eV ~ 5eV 的电子的材料均可使用。

[0022] 采用高压电源对容器中的电极通电，则电极的尖端处可形成负电晕。电极尖端的电晕中可生成能量为 4eV ~ 5eV 的电子。电极附近的负电性气体分子(如水蒸气)上附着的电子可生成高能气体离子。高能气体离子与其他气体分子在容器中相互碰撞并发生作用，从而合成下列所述的各种产物。

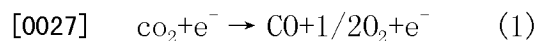
[0023] 通常在常压或略高于常压的气压下对反应容器进行操作。反应容器内应保持适合电负性气体和产物还原所需的温度。一般而言，容器的温度应处于常温与 100°C 之间。例如，当采用水蒸气作为电负性气体时，为避免容器中的水蒸气在反应容器的内壁或其他地方发生凝结，反应容器内的温度应高达 100°C。可采用以下任意一种方式：将容器内的温度保持在 100°C 以下，通过加热容器壁来防止水蒸气的凝结；或向容器内注入过量的水蒸气，以保

持充足的气态水蒸气。当生成的产物为乙醇时,容器的温度需保持在75℃左右,对于接近沸点的乙醇,温度应保持在78℃左右。

[0024] 反应容器应包括安装在容器内的磁铁,以吸引电负性气体离子并形成气体离子更为密集的区域。这样可增加气体离子与其他气体分子相互碰撞的机率,从而引发反应。当生成具有较高能量和较强还原能力的电负性气体离子时,这些气体离子可与二氧化碳发生还原反应,生成如乙醇等所需的有机产物。

[0025] 尽管本发明不局限于特定的反应机理,发明者们仍认为,电子与气体离子在电晕中相互附着,产生能量,使电负性气体离子与二氧化碳发生反应。只要从负电晕电子附着获得的气体离子总能量大于给定气体反应的吉布斯自由能差,就能够进一步推动还原过程,获得所需的有机产物。例如,在通过下列反应(4)生成乙醇的过程中,需要三摩尔的水蒸气离子。每个水蒸气离子从附着的电子上获得大约5eV或482.5千焦/摩尔的能量,进而推动反应过程。在形成乙醇的反应过程中,三摩尔的水蒸气离子可提供1447.35千焦/摩尔的能量,这高于反应所需的吉布斯自由能可提供的1306.1千焦的能量。

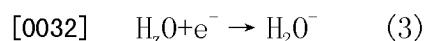
[0026] 下列描述对电晕放电条件下由电子形成的各种离子,以及反应容器中气体离子与中性气体分子的相互作用进行了阐述。在电晕放电条件下,二氧化碳与电子可能发生两种类型的相互作用。



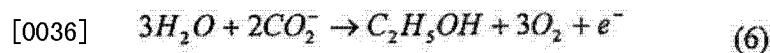
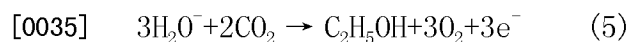
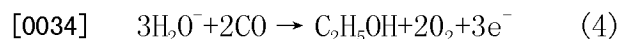
[0029] CO_2^- 负离子可与下列所述的中性气体分子发生反应,从而形成有机化合物。

[0030] 尽管水蒸气分子由于其电子层封闭而不具有电子亲和力,但在电晕放电条件下,水蒸气对额外电子有着强大的吸引力极化作用,可结合额外电子,并释放能量。可以预计,在负电晕放电条件下,水蒸气可获得额外电子,形成 H_2O^- 。

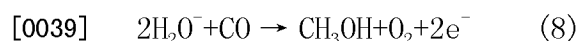
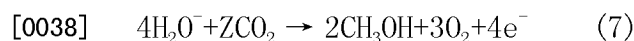
[0031] 按照本发明过程,在常压,50℃~150℃时,使用水蒸汽和 CO_2 气体以生成乙醇。所形成的乙醇中含有少量的甲醇,也许还有微量草酸作为副产物。可能形成如上所述的二氧化碳离子。电晕放电条件下水蒸气离子的形成过程如下:



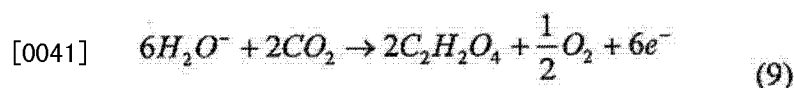
[0033] 水蒸汽离子和二氧化碳离子可在反应器中与中性气体分子发生反应,形成乙醇。据信 CO_2 转化为乙醇的反应机理如下:



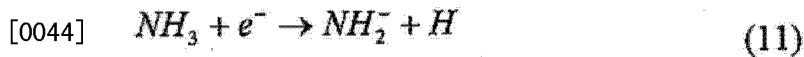
[0037] 甲醇在反应器中的形成过程如下:



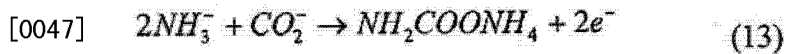
[0040] 草酸在反应器中的形成过程如下:



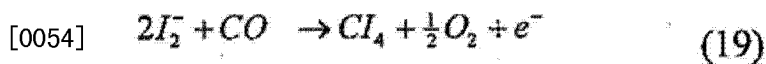
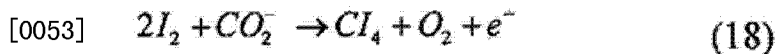
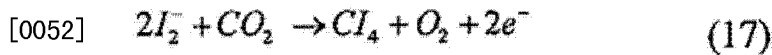
[0042] 氨是一种电负性气体,可在电晕放电条件下,通过以下反应吸收附着电子:



[0045] 氨离子可在反应器中与二氧化碳或一氧化碳发生如下反应,形成尿素:



[0051] 碘也是一种电负性气体,可在电晕放电条件下形成负离子,温度为 70℃时,可在二氧化碳中成功合成四碘甲烷,转化率高达 88%,步骤如下:



[0055] 根据所需的反应产物的不同,在进行本发明所提供的方法时,也可以采用其他电负性气体,例如氯或溴。

[0056] 具有足够能量将 CO₂ 转化为有机产品的其他电子来源,也可用于本发明方法。电负性气体离子也可由其他非热或热等离子体技术或负离子的离子源产生,包括高频率方法,例如射频等离子体(RF)、微波等离子体、电感耦合等离子体(ICP),以及高电压方法,例如电介质阻挡放电(DBD)和电子束(EB)。任何可产生具有足够能量与 CO₂ 发生反应的电负性气体离子的方法,均可用于本发明方法。

[0057] 合成乙醇或其它有机分子反应器实施例的示意图见图 1,反应器 100 含有一个外壳 111,外壳可为钢、不锈钢或任何其它适用材质。由于反应是在大气压力下或非常接近大气压力下进行的,所以外壳的厚度可低至 1/4 英寸。

[0058] 可在外壳内置入衬里 117,减少反应器外壳发生电击的可能性。衬里 117 可为镍、或其它适用材质。如果需要的话,内外壳之间可添加绝缘材料,或采用适当装置对内壳进行加热,减少水蒸汽或反应产物凝结,加热装置可为蒸汽夹套电热元件。

[0059] 多个电极 116 与反应器的内壁相连。电极可为带有尖端的针状或线状电极;电极材质可为镍、铜、银、铁、钢、钨、碳或铂,或任何可用于电极、在电极附近产生负电晕从而生成具有约 4eV ~ 5eV 能量的电子的其他适用材质;电极可涂覆金属催化剂,可用的贵金属催化剂有:镍、铈、钴、磷、铯和铂。任何能够产生具有约 4eV ~ 5eV 能量的电子的贵金属催化剂,均可使用。

[0060] 负高压电源(图中未显示)与多个电极 116 相连。在实施例中,负高压电源至少提供 1 千伏的电压。电压(强度)的选择应满足以下条件,即,使输送至反应器的电负性气体在

反应室 118 内能被高度离子化。

[0061] 在操作过程中,当电极 116 受负高压电源激励时,电极尖端形成负电晕,继而形成负电晕场。电负性气体,如水蒸汽,通过进气口 113 输送至反应器。水蒸汽进入反应室,暴露于电极尖端所产生的负电晕场。电晕中的带电电子附着于水分子,形成电负性水离子。

[0062] 二氧化碳通过进气口 113 输送至反应器,部分二氧化碳分子可在电晕场吸附带电电子,从而形成带负电的二氧化碳分子。带电的水蒸汽/二氧化碳离子与中性水蒸汽/二氧化碳分子发生反应,形成乙醇。当容器温度保持在 78°C 以上时,乙醇蒸汽,连同反应副产物、部分水蒸汽和 CO₂ 一起,通过排气口 110 排出。如果反应产物为液体形式,可在反应器底部加一个排气管,用于收集反应产物。

[0063] 在实施例中,筒 112 用于含磁棒或磁珠的反应器内。筒 112 可由金属网制成,如镍网、镍海绵、铂网或石墨烯,以便吸附里面的磁棒或磁珠。磁棒或磁珠在筒 112 周围产生磁场,吸引带负电的水蒸汽离子和二氧化碳离子,从而形成一个稠密的离子体,筒 112 可由容器内的支撑管 115 支撑。示例性乙醇生产设施的流程图见图 2,水蒸汽发生器 210 通过第一进气口 214,将水蒸汽输送至反应器 212。二氧化碳源 216 通过第二进气口 218,将二氧化碳输送至反应器 212。当液态或固态二氧化碳气源用作气源时,应采用控制转换装置。

[0064] 水蒸汽在反应器中被离子化,同时与 CO₂ 发生反应,形成如上所述的乙醇。乙醇产物随水蒸汽及甲醇、草酸等副产物,通过排气口 220 排出反应器,然后被输送到冷凝器 222 中,冷凝成液体,再从冷凝器 222 输送到蒸馏装置 224,进行乙醇的分离与纯化。从蒸馏装置出来的反应产物,其乙醇含量可高达 95%。

[0065] 如果需要的话,从蒸馏装置出来的反应产物可输送至超滤装置 226,形成最终的乙醇产物。

[0066] 鉴于本领域的普通技术人员都能理解本文所述方法,故本发明的上述实施例和其它实施例均可变更和修改,但不可超出所附权利要求的限定范围。因此,优选实施例的详细描述应为说明性,而非限制性。

[0067] 参考文献

[0068] 本文提到的所有出版物和专利,包括以下所列项目,均全文纳入本文作为参考,如同每个单独的出版物或专利申请被特别地和单独地在此引入作为参考一样。如有冲突,以本专利申请(包括本文中的所有定义)为准。

[0069] [1] O' Neill BC., Dalton M., Fuchs R., et al. (2010) Proceedings of the National Academy of Sciences [C]. 107(41):17521-17526

[0070] [2] Halmann M.M., Steinberg M. (1999) Greenhouse Gas Carbon Dioxide Mitigation [J]. CRC, Press: Boca Raton.

[0071] [3] Barzagli F., Mani F., Peruzzini M., (2011) From greenhouse gas to feedstock: formation of ammonium carbamate from CO₂ and NH₃ in organic solvents and its catalytic conversion into urea under mild conditions [J]. Green Chem., 13(5):1267-1274.

[0072] [4] Pietruszka B., Heintze M., (2004) Methane conversion at low temperature: the combined application of catalysis and non-equilibrium plasma [J]. Catalysis Today, 90(1-2):151-158.

- [0073] Spencer L.F., Gallimore A.D., (2010) Efficiency of CO₂ Dissociation in a Radio-Frequency Discharge[J]. Plasma Chem. Plasma Process, 31(1):79-89
- [0074] [5] Liu C. J., Mallinson R., Lobban L., (1999) Comparative investigations on plasma-catalytic methane conversion to higher hydrocarbons over zeolites[J]. Applied Catalysis A:General. 178(1):17-27.
- [0075] [6] Christophorou L. G., (1984) Electron-Molecule Interactions and their Applications[J]. New York:Academic
- [0076] [7] Stoffels, E., Stoffels, W. W. and Kroesen, G. M. W., et al. (2001) Plasma chemistry and surface processes of negative ions[J]. Plasma Sources Sci. Technol. 11(4):311-317.
- [0077] [8] Zhukhovitskii D. I., Schmidt W. F., Illenberger E., (2003) Stability of negative ions near the surface of a solid[J]. Journal of Experimental and Theoretical Physics, 97(3):606-614
- [0078] [9] Chen J., Davidson J. H., (2003) Model of the Negative DC Corona Plasma: Comparison to the Positive DC Corona Plasma[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 23(1):83-102.
- [0079] [10] Rienstra-Kiracofe J. C., Tschumper G. S., Schaefer III H. F., et al. (2002) Atomic and molecular electron affinities: photoelectron experiments and theoretical computations[J], Chem. Rev. 102:231-282.
- [0080] [11] Gutsev G. L., Bartlett R. J., Compton R. N. (1998) Electron affinities of CO₂, OCS, and CS₂[J]. Chem. Phys., 108:6756-6763.

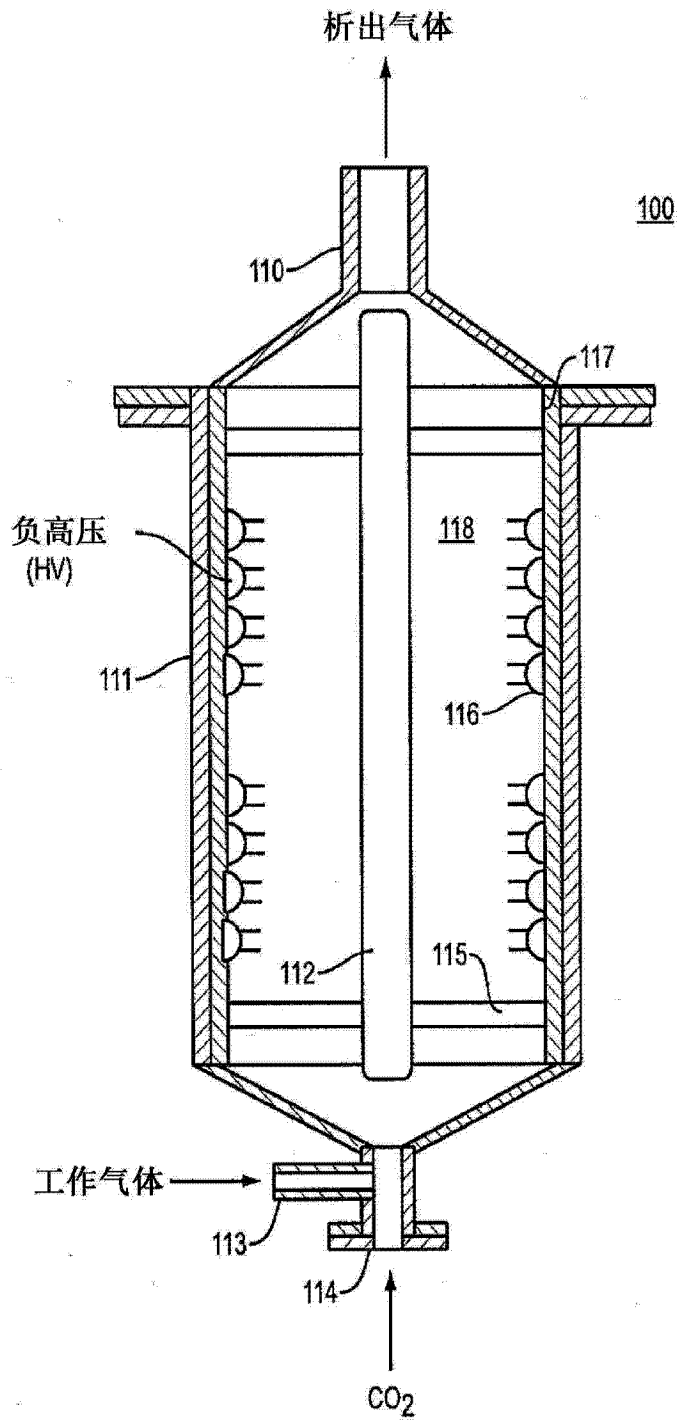


图 1

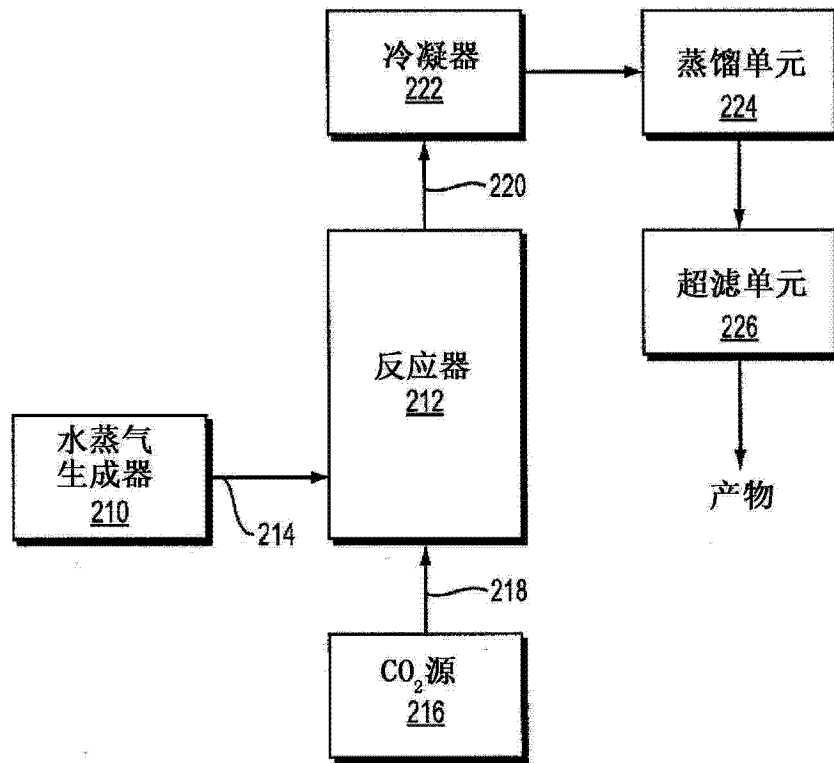


图 2