

# 还原型谷胱甘肽对煤中活性结构的抑制机理研究

高飞<sup>1,2</sup>, 贾喆<sup>1</sup>, 常江楠<sup>1</sup>, 刘婧<sup>1</sup>, 张勋<sup>1</sup>

(1. 辽宁工程技术大学 安全科学与工程学院, 辽宁 葫芦岛 125105; 2. 辽宁工程技术大学 矿山热动力灾害与防治教育部重点实验室, 辽宁 葫芦岛 125105)

**摘要:** 抗氧化剂还原型谷胱甘肽(GSH)对煤氧化自燃进程具有明显的惰化作用. 为明晰 GSH 对煤中不同活性结构的抑制效果的差异, 本文制备了相应的活性结构模型化合物, 通过程序升温试验和 X 射线光电子能谱技术探究 GSH 对各活性基团氧化的抑制效果, 并采用量子化学方法分析 GSH 与活性结构间的相互作用和反应活性. 结果表明: 虽然不同模型化合物的初始产气温度不同, 但加入 GSH 后, 各模型化合物的初始产气温度均有不同程度的增加, 且整个过程中释放的 CO 含量也基本低于处理前样品. 经 GSH 处理的模型化合物氧化过程中高价态含氧官能团的变化均低于处理前, 说明 GSH 能有效抑制这些活性结构的氧化进程, 这与宏观试验中指标气的释放减少是一致的. 各模型化合物中的反应位点集中在亚甲基、羟基、羧基、甲氧基和巯基等附近; GSH 中的活性位点则集中在 S—H 键附近. 反应过程中, 除 GSH 与噻吩间的相互作用一直维持范德华力外, GSH 与其余模型化合物间的相互作用均可从范德华力转换成共价键作用并发生自发进行的放热反应, 说明 GSH 是与煤中关键活性结构发生反应从而阻断煤自燃过程的. 对比 GSH 与各活性结构的反应活性, GSH 对烃类官能团和硫醇类含硫结构的惰化效果明显优于含氧官能团和芳烃官能团. 研究结果为实现还原型谷胱甘肽的工业应用提供理论支持.

**关键词:** 模型化合物; 还原型谷胱甘肽; 活性基团; 量子化学计算

**中图分类号:** TD 313 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1964(2025)03-0667-13

## Inhibition mechanism of glutathione on the active structure in coal

GAO Fei<sup>1,2</sup>, JIA Zhe<sup>1</sup>, CHANG Jiangnan<sup>1</sup>, LIU Jing<sup>1</sup>, ZHANG Xun<sup>1</sup>

(1. School of Safety Science and Engineering, Liaoning Technical University, Huludao, Liaoning 125105, China;  
2. Key Laboratory of Mine Thermodynamic Disasters and Control of Ministry of Education,  
Liaoning Technical University, Huludao, Liaoning 125105, China)

**Abstract:** The antioxidant glutathione (GSH) has obvious inhibitory effect on the process of coal oxidation spontaneous combustion. To clarify the difference in the inhibitory effect of GSH on active structures in coal, the active structure model compounds were prepared in this paper. The inhibitory effect of GSH on the oxidation of each active group was investigated by temperature-programmed experiment and X-ray photoelectron spectroscopy. The interaction and reactivity between GSH and active structure were analyzed by quantum chemical method.

收稿日期: 2024-10-27 修回日期: 2025-03-06 DOI: 10.13247/j.cnki.jcmt.2024.0503

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52074147, 51874161); 2024年辽宁省教育厅基本科研项目(创新发展项目)(LJ242410147082)

通信作者: 高飞(1984—), 女, 辽宁省葫芦岛市人, 副教授, 硕士生导师, 工学博士, 从事矿井火灾防治、煤炭清洁利用及碳封存方面的研究.

E-mail: gfgf2001@163.com Tel: 18741846692

引用格式: 高飞, 贾喆, 常江楠, 等. 还原型谷胱甘肽对煤中活性结构的抑制机理研究[J]. 中国矿业大学学报, 2025, 54(3): 667-679.

GAO Fei, JIA Zhe, CHANG Jiangnan, et al. Inhibition mechanism of glutathione on the active structure in coal[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2025, 54(3): 667-679.

The results show that the initial gas production temperatures of different model compounds are different, the initial gas production temperature of each model compound increases to varying degrees after adding GSH. The CO content is basically lower than that of the untreated samples in the whole process. During oxidation, the variation of high valence oxygen-containing functional groups in model compounds treated with GSH are lower than those before treatment, indicating that GSH can effectively inhibit the oxidation process of these active structures. This is consistent with the decrease of indicator gas release in macroscopic experiments. The reaction sites in each model compound are concentrated near the methylene, hydroxyl, carboxyl, methoxy and sulfhydryl groups. The active site of GSH is concentrated near the S—H bond. During the reaction, except that the interaction between GSH and thiophene always maintains Van der Waals' force, the interaction between GSH and other model compounds can be converted from Van der Waals' force to covalent bond and spontaneous exothermic reaction occurred, indicating that GSH reacted with key active structures in coal to inhibit the process of coal spontaneous combustion. Comparing the reactivity of GSH with various active structures, the inhibiting effect of GSH on hydrocarbon functional groups and thiol sulfur-containing structures is significantly better than that of oxygen-containing functional groups and aromatic functional groups.

**Key words:** model compound; glutathione; active groups; quantum chemical computation

不论未来能源产业如何发展,煤炭在我国能源产业版图中仍占据主要角色<sup>[1]</sup>.煤在开采、运输及储存过程中均会发生自燃现象.煤自燃不仅严重影响煤矿的安全运转和可持续发展,还会引发一系列连锁危害<sup>[2]</sup>,因此如何抑制煤自燃一直是研究的热点话题.井下阻燃的措施较为常用的仍是注惰气、凝胶、三相泡沫和物理阻化剂等<sup>[3-6]</sup>.但此类抑制措施的阻化机理主要是影响煤氧接触环境从而防治自燃,无法从根本上阻断煤自燃.在不断深入探究煤自燃机理的过程中,学者们依据自由基基元反应理论开发出抗氧化剂类化学阻化剂.

目前已被开发出的抗氧化剂包括儿茶素、原花青素、维生素 C 和特丁基对苯二酚(TBHQ)等<sup>[7-9]</sup>.文献[10]对比了不同浓度的白藜芦醇对煤自燃的抑制作用,发现白藜芦醇可有效清除活性自由基从而切断自由基在煤氧化自燃过程中的链式反应.文献[11]通过电子自旋共振能谱(ESR)探究了硫辛酸对煤自燃反应中自由基活性的抑制作用.文献[12]对比了茶多酚和 $\beta$ -胡萝卜素对褐煤氧化过程抑制效果的差异,发现茶多酚对煤中官能团均有良好的抑制作用,而 $\beta$ -胡萝卜素对脂肪烃和含氧官能团的抑制效果更明显.文献[13]通过 ESR 探究了还原型谷胱甘肽对煤自燃反应中自由基活性的强效抑制作用.与其他抗氧化剂相比,抗氧化剂还原型谷胱甘肽(GSH)更绿色且抗氧化效果更佳.

学者们常依据煤中微观结构的变化以评判阻化剂效果并推断其机理.伴随计算化学的兴起,量子化学被广泛用于研究煤氧化反应及阻化剂反应活性的微观机理,文献[14]构建了煤中具有代表性的自由基,揭示了煤自氧化的自由基循环反应过程.文献[15]用量子化学方法分析煤自燃过程中含硫基团与氧反应的热力学性质,以此提出此类基团与氧的详细反应顺序,并建立了反应模型.文献[16]采用量子化学与试验相结合的方法研究了铁基抑制剂的抑制机制.结果发现铁基抑制剂可以与煤中含有 N,P 和 S 的活性基团形成更稳定的配合物.文献[17]通过量子化学计算考察了姜黄素抑制煤氧化的机理并验证了其惰化效果.文献[18]运用量子化学方法分析超氧化物歧化酶的活性中心,从计算化学角度揭示了超氧化物歧化酶抑制煤自燃的本质.以上研究表明量子化学方法来分析阻化剂如何影响煤中活性结构与氧反应是合理的.

在以往研究中,课题组明确了 GSH 对煤自燃存在明显的抑制效果,但 GSH 对煤中各类官能团的具体惰化作用仍不清晰.基于此,为明晰 GSH 对煤中活性结构的精确惰化机制,本文制备了负载活性结构的模型化合物,通过程序升温试验从宏观角度分析 GSH 对各活性基团氧化的抑制效果;通过 XPS 分析不同氧化温度下样品的元素形态分布;构建并优化几类煤活性分子结构模型,利

用静电势和相互作用区指示函数等具体分析了 GSH 与活性结构的反应性并计算反应的热力学参数. 研究结果可为 GSH 在煤炭防灭火领域的有效应用提供理论依据.

## 1 试验

### 1.1 模型化合物的制备

为排除煤中活性结构的相互干扰, 选择无烟煤炭化后的煤质活性炭作为模型化合物的煤基, 乙基苯、苯甲醇、苯甲醚、菲、苯甲醛、苯甲酸、苯硫醇和噻吩作为活性结构模拟煤中的碳、氧、硫官能

团<sup>[19-20]</sup>, 无水乙醇作为溶剂以制备模型化合物. 以上所用试剂均来自阿拉丁(上海)有限公司, 纯度为 AR 级. 煤质活性炭成分见表 1. 活性化合物的基础属性如表 2 所示. 具体制备过程如下: 将活性炭置于真空干燥箱内 60 °C 干燥 12 h; 取一定量的模型化合物和无水乙醇均匀混合后, 倒入含有 100 g 活性炭的结晶皿中, 磁力搅拌 60 min 成糊状后, 将结晶皿超声波震荡 60 min 以确保均匀混合, 在通风橱内室温风干 24 h 使乙醇充分挥发. 将制备好的模型化合物放在真空干燥箱中真空密封保存.

表 1 煤基活性炭的特性

Table 1 Characteristics of coal-based activated carbon

样品	工业分析				元素分析					
	$M_{ad}$	$A_d$	$V_{daf}$	$FC_{daf}$	$S_{t,d}$	$\tau_w(C_{daf})$	$\tau_w(H_{daf})$	$\tau_w(N_{daf})$	$\tau_w(S_{o,daf})$	$\tau_w(O_{daf}^*)$
活性炭	9.68	11.60	0.89	74.33	2.43	90.04	5.02	0.12	0.79	4.03

注:  $M_{ad}$  为空气干燥基水分;  $A_d$  为干燥基灰分;  $V_{daf}$  为干燥无灰基挥发分;  $FC_{daf}$  为干燥无灰基固定碳;  $S_{t,d}$  为全硫;  $S_{o,daf}$  为干燥无灰基有机硫;  $O_{daf}^*$  为干燥无灰基氧元素.

表 2 活性化合物的基础属性

Table 2 Basic properties of active compounds

化合物种类	结构式	简称	反应代号	化合物种类	结构式	简称	反应代号
乙基苯		YJB	R1	苯甲酸		BJS	R2
苯甲醇		BJC	R3	苯甲醚		BJM	R4
苯甲醛		BJQ	R5	菲		FEI	R6
苯硫醇		BLC	R7	噻吩		SF	R8

样品中活性结构的理想担载量按式(1)计算. 模型化合物的配制比例见表 3.

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B + n_C} = \frac{n_B}{\frac{m_A}{M_A} + n_B + n_C}, \quad (1)$$

式中:  $x_B$  为模型化合物中活性结构的摩尔分数;  $n_B$  为化合物的物质的量, mol;  $n_A$  为活性炭的物质的量, mol;  $m_A$  为活性炭的质量, g;  $M_A$  为活性炭的摩尔质量, g/mol, 约为 1 182 g/mol;  $n_C$  为无水乙醇的物质的量, mol.

表 3 模型化合物的配制比例

Table 3 The configuration ratio of the model compound

化合物	$n_B/\text{mol}$	$m_A/\text{g}$	$n_A/\text{mol}$	$n_C/\text{mol}$	$x_B$
B	0.1	236.4	0.2	0.2	0.2

分别取 50 g 模型化合物与质量分数为 2 % 的 GSH 水溶液按照固液比 5 : 1 的比例混合, 置于通

风橱中 24 h 充分抑制. 然后将处理过的样品在 30 °C 下真空干燥以蒸发样品中的水分, 试验样品分别标记为 B-R 和 B-G, 其中 B 为乙基苯、苯甲醇、苯甲醚、菲、苯甲醛、苯甲酸、苯硫醇及噻吩的简称; R 为阻化前的样品, G 为阻化后的样品.

### 1.2 不同类型模型化合物的氧化特性测试

程序升温试验系统可以表征模型化合物低温氧化过程中氧化产物的释放规律. 该系统主要由干空气瓶、ZRD-II 型程序升温炉、气体检测系统组成. 气体检测由 GC-2000 型气相色谱仪完成. 程序升温炉的入口连接干空气瓶, 出口与气相色谱仪直接相连, 气相色谱仪可实时检测气体产物的成分和组成. 试验参数如下: 分别取 50 g 原样品和阻化剂处理过的样品置于升温炉的圆柱罐中, 以 1 °C/min 的升温速率进行程序升温, 空气流量设定为 100 mL/min, 从 30 °C 开始每隔 10 °C 对升温炉

出口气体成分进行分析,待煤温升至试验结束温度后关闭升温炉。

### 1.3 X-射线光电子能谱(XPS)测试

分别将 30 °C 和 150 °C 下的经 GSH 处理前后的模型化合物进行 XPS 测试. 采用岛津公司 AXIS SUPRA X-射线光电子能谱仪,将分析室抽至真空  $10^{-8}$  Pa 及以下,X 射线激发源为 150 W,单色 Al K $\alpha$ (1 486. 6 eV),分析尺寸在 300  $\mu\text{m} \times 700 \mu\text{m}$ ,全谱能量分析器固定透能为 160 eV. 窄全谱能量分析器固定透能为 40 eV. 标准 C 1s 的结合能为 284. 6 eV 进行校正. 试验结束后,采用 Casa XPS 软件对结果进行数据处理。

### 1.4 量子化学计算

采用 ChemDraw 19. 0 构建文中所需的分子结构,所有分子结构的优化和频率计算均采用 Gaussian 16 软件计算,采用密度泛函理论(DFT),在 B3 LYP/6-311 g(d, p)水平上进行. 所有基态分子都被证实为无虚频率的稳定构型. 所有反应物的能量都是单独计算的. 采用波函数分析软件 Multiwfn<sup>[21]</sup>和可视化软件 VMD<sup>[22]</sup>分析静电势(ESP)以及吸附过程中反应物的弱相互作用。

## 2 结果与讨论

### 2.1 煤中活性结构氧化产物释放规律

自由基反应机理认为 CO 是煤中活性自由基与氧反应的产物,因此 CO 体积分数(浓度)的变化可直观地反映阻化剂对煤氧复合反应的抑制程度. 低温氧化过程中 GSH 处理前后各模型化合物释放的 CO 气体浓度如图 1 所示. 由图可知,氧化初期,各模型化合物释放的 CO 浓度接近,且随着氧化温度的升高,其呈指数形式增长. 前期试验结果表明升温过程中各模型化合物 CO 变化趋势与无负载活性炭大致相似,但释放温度和浓度略有差异. 这是由于模型化合物中含有决定其反应性质的活性官能团导致的. 而大多数 GSH 处理后的模型化合物释放的 CO 浓度均低于原模型化合物,这也说明 GSH 对各活性基团的确存在惰化作用。

乙基苯模型化合物的氧化产物浓度见图 1a. 阻化前乙基苯在 60 °C 左右开始产生 CO 气体,由于乙基苯中含有甲基和亚甲基等氧化活性较高的基团,因此在低温时即可被氧化;当温度达到 150 °C 时,气体浓度曲线出现明显的拐点,此时发生剧烈氧化. 而阻化后乙基苯样品的 CO 初始释放温度与阻化前接近,但释放量明显低于阻化前样品,表明 GSH 的加入可以抑制甲基和亚甲基的氧化. 图

1b 和 1c 分别是苯甲酸和苯甲醇的 CO 释放曲线. 由于羟基结构反应性较强,苯甲酸和苯甲醇样品在常温下即可被氧化,因此阻化前苯甲酸和苯甲醇样品均在 40 °C 左右便开始产生 CO 气体,160 °C 时开始突增;而阻化后苯甲酸和苯甲醇样品均在 70 °C 开始产生 CO 气体,且分别在 100 °C 和 170 °C 发生突增,GSH 使苯甲酸和苯甲醇的初期氧化进程明显延缓. 总体上看,原苯甲酸样品与阻化后苯甲酸样品的 CO 浓度差别不大,但整体上还是略低于阻化后样品. 这说明 GSH 对苯甲酸仍存在较弱的抑制作用. 而阻化前后苯甲醇样品的 CO 浓度差异说明在 120 °C 以前 GSH 也表现出对苯甲醇的惰化作用,这是因为低温氧化早期,苯甲醇中的羟基活性较强,极易与 GSH 中的氢自由基结合生成水;随着温度增加,羟基含量不断增加,氧气诱发其余基团继续氧化. 120 °C 后阻化后的苯甲醇样品开始迅速氧化同时产生更多的 CO,可能是早期 GSH 与羟基的反应中大量消耗导致其无法继续阻碍后续的氧化进程,因此出现了其释放的 CO 浓度忽高忽低的走向. 尽管 GSH 处理前后苯甲醇样品的 CO 浓度变化差异存在波动,但在初期氧化阶段,其对苯甲醇的抑制效果仍略强于苯甲酸。

苯甲醛样品的 CO 释放量如图 1d. GSH 阻化前后苯甲醛样品产生 CO 气体的温度分别在 90 °C 和 70 °C,阻化后开始产生 CO 的温度反而低于阻化前,但阻化前后二者的 CO 浓度差异不大;120 °C 以后,阻化前样品的 CO 释放量才超过阻化后样品. 这说明 GSH 对苯甲醛的阻化效果在氧化反应初期较差. 由图 1e~1h 可得,阻化前苯甲醚、菲、苯硫醇及噻吩模型化合物均在 80 °C 左右析出 CO 气体,氧化过程中 CO 气体浓度的增长趋势与其他模型化合物基本相似. 除非外,相同温度下,GSH 处理后各模型化合物产生 CO 浓度均低于未处理的模型化合物. 这表明 GSH 对这些基团的抑制作用持续在整个氧化过程中;但 GSH 处理后苯甲醚样品的 CO 释放量略少于苯硫醇及噻吩样品,说明 GSH 对苯甲醚的惰化效果较弱. 对于菲样品来说,180 °C 前阻化前的 CO 浓度明显低于阻化后,这是由于菲是稳定的芳环结构,在温度较低时基本不发生氧化反应;温度升高后,菲逐渐开始氧化并产生大量自由基导致 CO 浓度增加. 此时 GSH 开始结合环境中的自由基并发挥阻化作用。

低温氧化初期,乙基苯、苯甲醇和苯甲酸在温度较低时即可释放出 CO 气体,表明其具有较高的

氧化活性；而苯甲醛、苯甲醚、菲、苯硫醇及噻吩等则需要更高温度时才可被氧化，产生 CO 气体。加入 GSH 后，各模型化合物的低温氧化进程均得到了不同程度的抑制。但由各模型化合物阻化前后 CO 气体释放的差异来看，甲基、羟基和硫醇类

活性基团阻化前后 CO 释放量的差异较大，说明 GSH 对这类结构有较明显的惰化作用，反之，对醛基、醚键、芳基、噻吩和羧基等结构的阻化效果相对较弱。

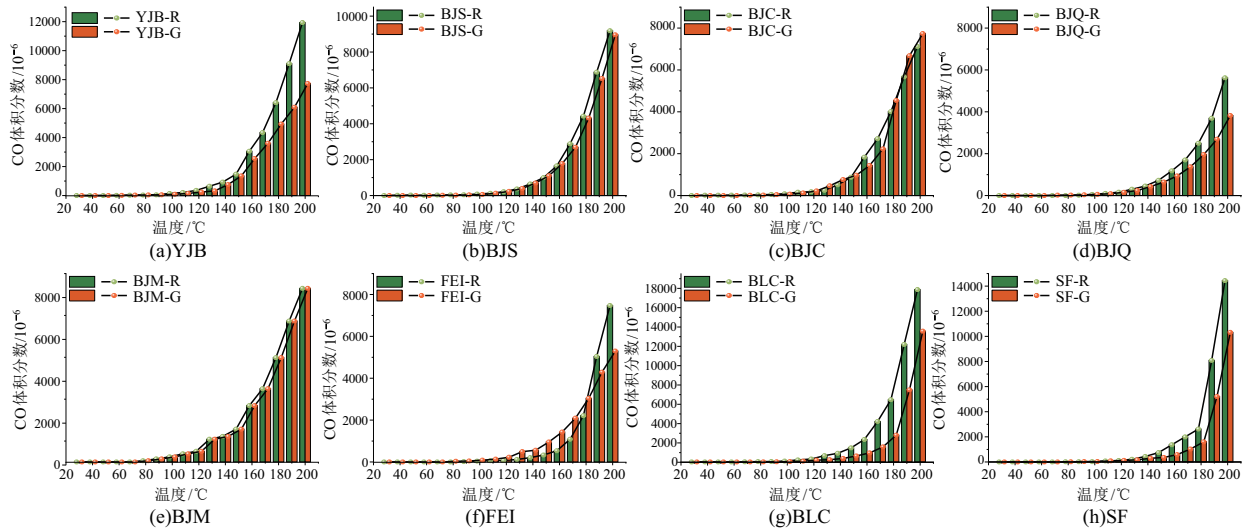


图 1 氧化过程中 GSH 处理前后各模型化合物的 CO 释放规律

Fig. 1 CO release of model compounds before and after GSH treatment during oxidation

2.2 GSH 对模型化合物元素变迁的影响

阻化前后模型化合物的元素形态分布更能明确 GSH 对煤中各类活性基团的阻化作用。结合文献[20]，对含碳类和含硫类基团进行卷积积分拟合。以 30 °C 的乙基苯原样品 (YJB-R) 和 150 °C 的苯硫醇原样品 (BLC-R) 为例，拟合结果见图 2。由图 2 可得，含碳官能团及对应电子结合能位置分别

为：C—C/C—H [284.6 ± 0.2) eV]、C—O [(286.1 ± 0.2) eV]、C=O [(287.3 ± 0.2) eV]、COO—[(288.8 ± 0.2) eV]；含硫官能团及对应电子结合能位置分别为：硫醇硫醚类硫 162.1 ~ 163.6 eV、噻吩类硫 164.0 ~ 164.4 eV、亚砷类硫 165.0 ~ 166.0 eV、硫酸盐类硫大于 169.1 eV。

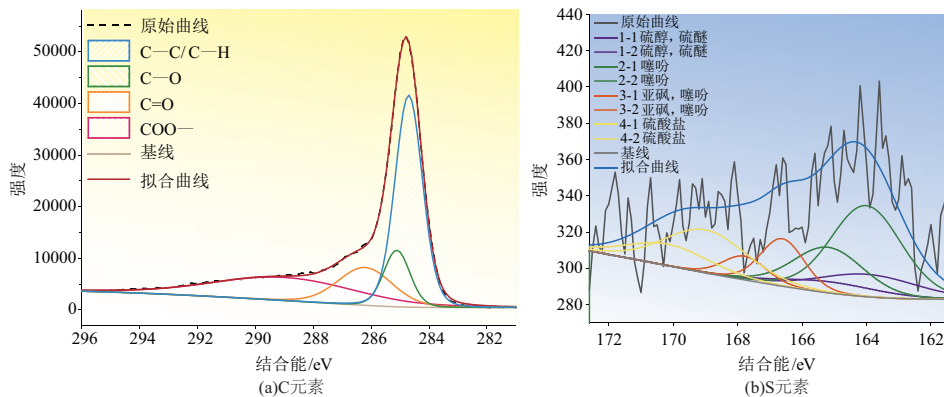


图 2 模型化合物中 C 元素和 S 元素的 XPS 拟合谱图示意

Fig. 2 Schematic of XPS fitting spectra of C and S elements in model compounds

阻化前后各模型化合物在 30 °C 和 150 °C 时的元素形态分布如图 3 所示。从图 3a 可得，加入 GSH 前，乙基苯中 C—C/C—H 占比始终最高，氧化过程中 C—C/C—H 减少 26.01%，C—O、C=O 和 COO—含量分别增加 4.80%、10.93% 和 10.29%，这说明乙基苯中甲基首先被氧化成

C—O，而后继续被氧化成 C=O 和 COO—；加入 GSH 后，氧化过程中 C—C/C—H 含量降低 23.45%，C—O、C=O 和 COO—含量分别增加 11.82%、6.58% 和 5.04%。对比阻化前后各基团氧化过程中的变化量，发现阻化后的 C—C/C—H、C=O 和 COO—变化量低于阻化前样品，

而阻化后 C—O 变化量则高于阻化前样品,这说明 GSH 可直接阻断(亚)甲基转换成 C—O 的氧化链式反应的诱发.阻化前后苯甲酸官能团变化见图 3b.其中,阻化前 COO— 在含氧官能团中占比较高,升温过程中降低 2.10%,C—O 和 C=O 含量

分别增加 9.42%和 12.08%;GSH 处理后 COO— 含量降低 1.41%,C—O 和 C=O 含量分别增加 7.57%和 12.60%.这可能是氧化过程中 COO— 可断键生成 CO 和 CO<sub>2</sub> 导致其含量降低,而 GSH 可以降低羧基的反应活性从而抑制其裂解.

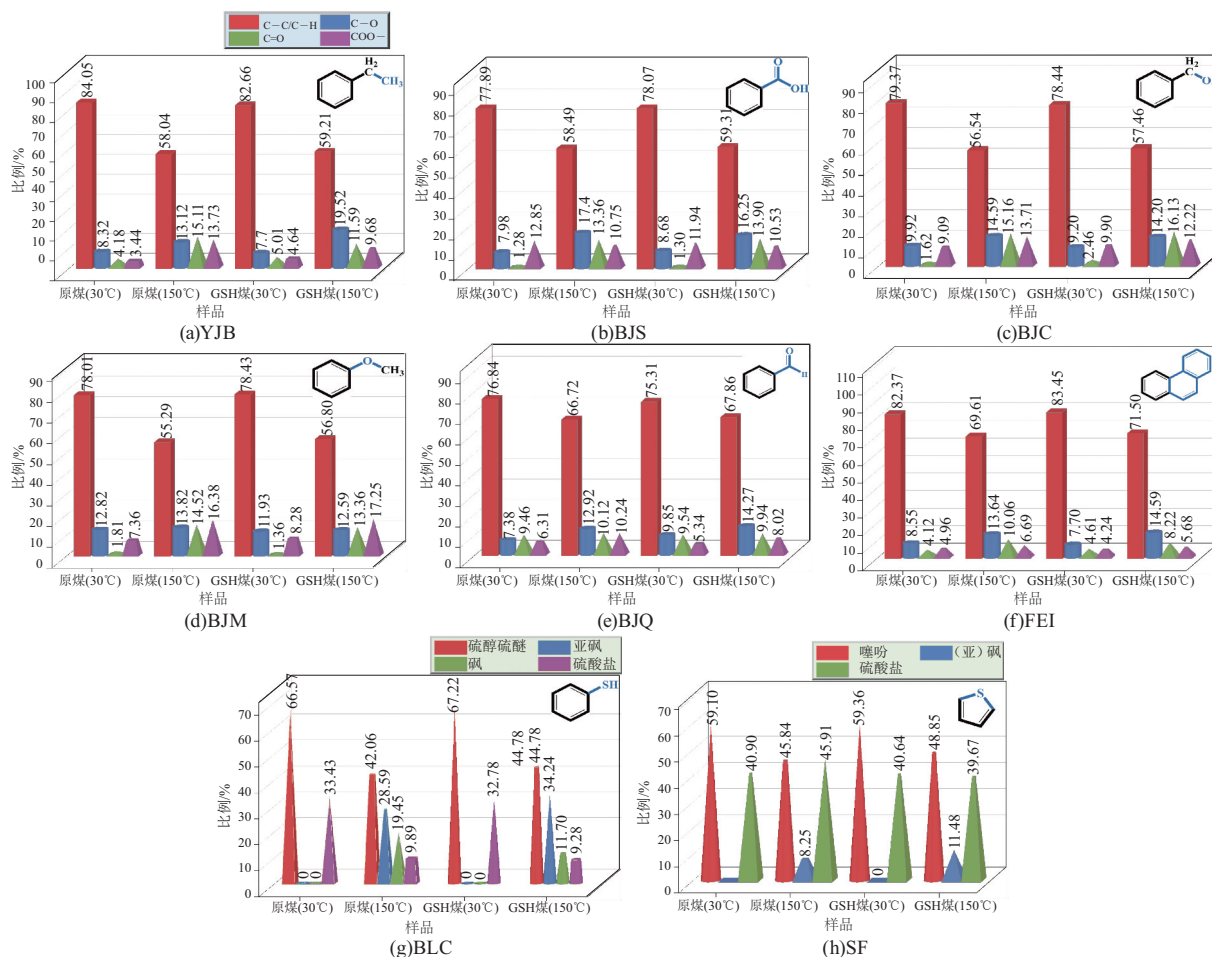


图 3 30 °C 和 150 °C 样品中官能团的变化  
Fig. 3 The change of functional groups in samples with 30 °C and 150 °C

由图 3c 可知,由于羟基含量较丰富,苯甲醇样品的含氧官能团中 C—O 占比较高,阻化前氧化过程中 C—O 含量增加 4.67%,C=O 增加 13.54%;GSH 处理后苯甲醇样品氧化过程中 C—O 含量增加 5.00%,C=O 增加 13.67%.与苯甲醇原样品对比,各基团的变化量十分接近.推断可能是 GSH 更容易结合羟基自由基,导致苯甲醇脱羟后侧链的亚甲基暴露出来不断被氧化,因此阻化前后无明显差异.苯甲醛样品的官能团变化见图 3e.氧化过程阻化前样品中 C—O 含量增加 1.00%,C=O 和 COO— 含量分别增加 12.71%和 9.02%;而 GSH 处理样品中 C—O 含量增加 0.66%,C=O 和 COO— 含量分别增加 12.00%和 8.97%.阻化前后官能团含量变化差异不大,这说明 GSH 对醚键的惰化作用相对较差,但仍可延缓 C—O 的继续

氧化.苯甲醛样品的官能团变化如图 3e 所示.苯甲醛原样品中 C=O 含量占比较大,氧化过程中增加 0.66%,COO— 含量增加 3.93%,而 GSH 处理后 C=O 含量增加 0.40%,COO— 含量增加 2.68%.这说明羰基较稳定,其氧化进程较缓慢,因此阻化前后苯甲醛样品中 C=O 和 COO— 含量变化均较小,GSH 可以阻碍羰基氧化进程的推进但效果不明显.由图 3f 可知,菲样品中主要以苯环的 C—C/C—H 为主,含量约为 82.37%,氧化后其含量降至 69.61%,C—O,C=O 和 COO— 含量分别增加 5.09%,5.94%和 1.73%;GSH 处理样品后 C—C/C—H 由 83.45%降至 71.50%,C—O,C=O 和 COO— 含量分别增加 6.89%,3.61%和 1.44%.这说明芳香环结构在低温氧化过程中较难被氧化,但温度升高后边缘的苯环仍可以被氧化形成

碳氧官能团, GSH 对芳香结构氧化反应进程也存在较弱的抑制作用。

苯硫醇、噻吩模型化合物的各官能团含量变化如图 3g 和 3h。在 30 °C 时, BLC 模型化合物中仅有硫醇和硫酸盐类硫, SF 模型化合物中仅有噻吩硫和硫酸盐硫, 其中硫酸盐硫来自煤基活性炭中的微量杂质。由图 3g 可得, 阻化前氧化温度升高至 150 °C 时, 苯硫醇样品中硫醇含量减少 24.51%, 亚砷含量增加 28.59%, 砷含量增加 19.45%, 这说明硫醇与氧气反应过程中逐渐被氧化成亚砷和砷等; 经 GSH 处理后的苯硫醇样品中硫醇含量减少 22.44%, 亚砷含量增加 34.24%, 砷含量增加 11.7%。在 GSH 作用下, 硫醇向(亚)砷的氧化进程明显延后, 这可能是由于硫醇和 GSH 可形成二硫键从而阻断了硫醇的继续氧化。从图 3h 中可知, 阻化前噻吩样品氧化过程中噻吩含量变化较小, 仅减小 13.26%, (亚)砷含量增加 8.52%; 而 GSH 处理后氧化过程中噻吩含量降低 10.25%, (亚)砷含量增加 11.48%, 这表明低温氧化过程中噻吩硫大部分不发生反应, 但仍可生成(亚)砷; GSH 对噻吩的氧化反应活性也具有一定的惰化作用。

整体来看, 各模型化合物氧化过程中含氧官能团等高价态结构整体呈增加趋势; 加入 GSH 后, 样品中含氧官能团含量的增加得到了抑制, 这与宏观试验中指标气的释放减少是一致的。对比不同模型化合物的元素形态分布, GSH 对亚甲基、羟基、巯基、羧基和羰基氧化反应活性的惰化效果相对较明显, 而对醚键、菲和噻吩的效果较差。综上所述, GSH 对不同价态的活性结构均存在抑制作用, 但对各结构氧化进程的作用效果存在差异。

### 2.3 GSH 抑制煤中活性结构的机理分析

#### 2.3.1 静电势(ESP)和平均局部电离能(ALIE)分析

结合前文中宏观试验发现, GSH 对煤中各类活性结构的惰化效果存在差异。为揭示差异的原因及抑制机理, 对 GSH 及煤中活性结构的 ESP 和 ALIE 进行讨论。化学反应过程中, 分子间相互吸引是静电作用导致的<sup>[22]</sup>。ESP 是将单位正电荷从无穷远处移到分子周围某点处所做的功, 可用来推断分子中的活性位点。一般来说, 静电势电位越正(负), 相应的原子越容易发生亲核(电)反应。ALIE 也是考察亲电反应的重要参数<sup>[23]</sup>, 它是从系统空间中某一点移除电子所需的能量, 揭示了最易从结构中脱除电子的位置, 可用来预测和解

释亲电反应的区域选择性和快慢。在分子表面, ALIE 越小, 电子约束越弱, 电活性越强, 发生亲电反应或自由基反应的可能性就越大。构建还原型谷胱甘肽的结构模型并对其分子表面进行定量分析, 得到表面的 ESP 和 ALIE 的分布, 具体见图 4。

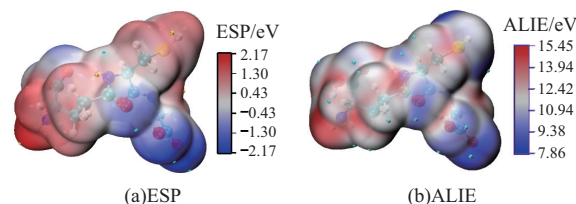


图 4 GSH 的 ESP 和 ALIE 分布  
Fig. 4 ESP and ALIE distribution of GSH

ESP 分布图表明巯基中 S 原子附近的静电势相对较小, 这是由于 S 原子电负性较强可吸引周围原子的电子; H 原子附近存在较大的静电势, 具有明显的亲电性, 因此易被负静电势的原子吸引从而发生反应。除此之外, 与其他原子相连的 H 原子静电势也较高, 表现出亲电性。由 ALIE 分布图可以看出, GSH 分子表面存在多个极小值点, ALIE 极小值点反映了结构中电子结合较弱的位置, 其中 S 原子附近有一个极小值点; 其余极小值点在碳、氮原子周围。但与碳、氮等相连 H 原子的 ALIE 值低于 S—H 键中的 H 原子, 说明 S—H 键中电子分布主要集中在 S 原子上, 也就是说 S—H 键的反应活性强于 C—H 键和 N—H 键。结合 ESP 和 ALIE 可得, S—H 键是 GSH 结构中最易反应的位点, 这与以往研究中的推断是相一致的<sup>[13]</sup>。

煤氧化自燃是由结构中的活性官能团引起的, 因此 GSH 对煤中活性基团的惰化作用是其抑制煤自燃进程的根本原因。对选择出的 8 种模型化合物进行分子建构和优化, 并分析各分子表面的 ESP 和 ALIE 分布, 如图 5 所示。

乙基苯分子中甲基、亚甲基位于静电势较高的红色区域, 且亚甲基处的 H 原子附近有一个极大值点, 说明此处的 H 原子较易被自由基取代形成碳自由基。表面 ALIE 值的极小值点集中在苯环上与侧链相连的 C 原子上, 这是因为苯环上方的离域  $\pi$  电子导致的, 但由于苯环结构形成的闭合共轭体系能量较低, 因此与苯环上侧链相连的 C 原子相比, 亚甲基侧链更易发生反应。苯甲醇中的羟基处于红蓝颜色都明显的区域内, 羟基中的 O 原子位于静电势较低的蓝色区域, H 原子位于静电势较高的红色区域, 这是由于 O 原子的电负性较强可将 C 原子和 H 原子的电子吸引过去导致

的. 苯甲醇分子表面 ALIE 极大值点在羟基中的 H 原子处, 极小值点在苯环上的邻位 C 原子处. 作为典型稠环芳烃, 菲分子表面的静电势分布相对均匀, 极小值点在苯环上的碳原子周围, 极大值点集中在与碳原子相连的 H 原子. 由于菲结构很对称, 菲分子的 ALIE 值的极大值点分布在 H 原子附近, 极小值点分布在 C 原子附近, 且各处的 ALIE 值相差不大. 由苯甲酸、苯甲醚和苯甲醛的 ESP 分布图可得, 羧基、甲氧基和羰基都处于静电势分布较低的区域, 而各官能团中与苯环 C 原子上相连的氧原子均位于极大值点, 这说明 O 原子吸引了更多的来自碳原子的电子, 因此表现出极强的亲电性. 与上述几种模型化合物相似, ALIE 值极小值均分布在苯环结构中的 C 原子附近, 但由于苯环共轭体系的稳定性, 其能量较弱, 因而苯环上的 C 原子一般不会参与发生反应. 由苯硫醇的 ESP

分布可知, S—H 键处于红蓝区域之间, S 原子在静电势极小值点处, H 原子在静电势极大值点处. ALIE 值极小值点在 S 原子附近, 展现出较强的亲电性, 极易发生亲电反应. 噻吩分子结构相对稳定, C 原子和 S 原子所在区域的静电势区别不明显, 但极小值点仍位于 S 原子附近, 且 ALIE 极小值也集中在 S 原子处, 说明此处是噻吩分子中的活性反应位点.

综上所述, 各模型化合物中较强的亲电反应区域主要集中在亚甲基、羟基、羧基、甲氧基和巯基等附近, 而 GSH 中的活性位点则集中在 S—H 键附近, 这为分析 GSH 惰化活性基团模型化合物的反应机理提供了基础. 也就是说 GSH 中巯基常与这些反应活性位点产生静电吸附作用进而发生化学反应并产生更稳定的产物.

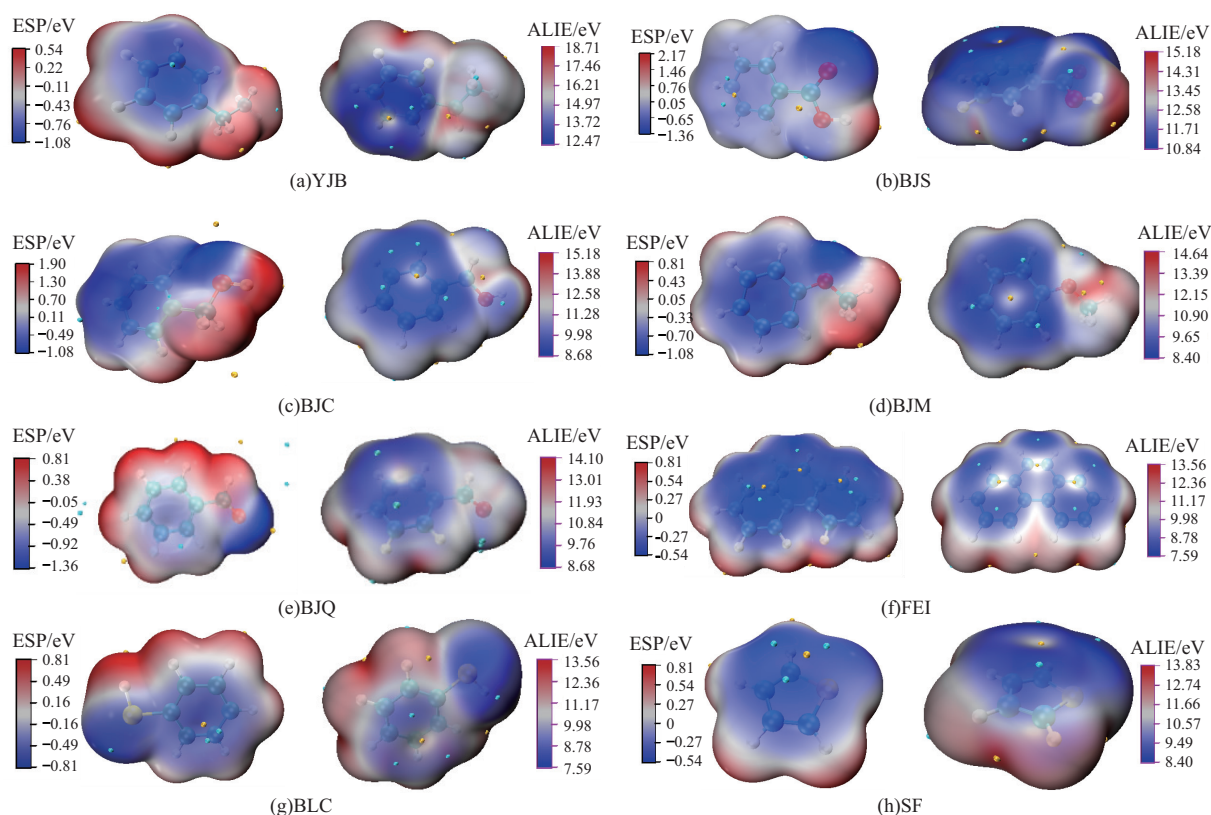


图 5 ESP 和 ALIE 在各活性结构分子表面的分布

Fig. 5 The distribution of ESP and ALIE on the surface of each active structure molecule

### 2.3.2 各反应中相互作用及热力学分析

为了清晰直观地表征阻化前后 GSH 与煤中活性基团相互作用类型的变化, 引入 IRI 函数<sup>[24]</sup>对其进行分析. IRI 函数中,  $\lambda_2$  为电子密度 Hessian 矩阵第二大本征值,  $sign(\lambda)$  代表对  $\lambda_2$  取正负符号,  $\rho$  表示电子密度,  $sign(\lambda_2)\rho$  函数则反映了相互作用的类型. 如图 6 所示, 通过不同的颜色将

IRI 等值面划分, 可显示体系中各种相互作用的区域, 一般包括共价键、弱相互作用(氢键、离子键等)、范德华作用以及排斥作用(分子间的空间位阻)等. 基于 GSH 和活性结构分子表面的 ESP 和 ALIE 分布, 对 GSH 和各活性结构的反应体系及其产物进行优化, 得到了反应前后各分子的最低能量构型及焓值  $H$  和吉布斯自由能值  $G$ .

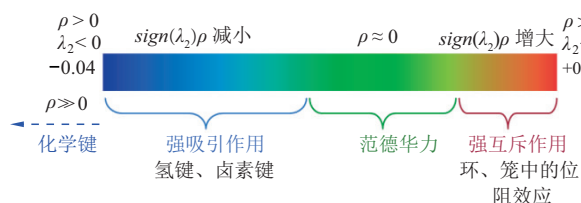
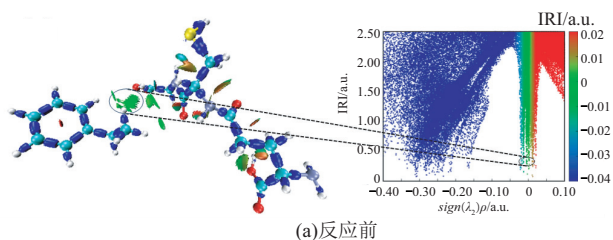
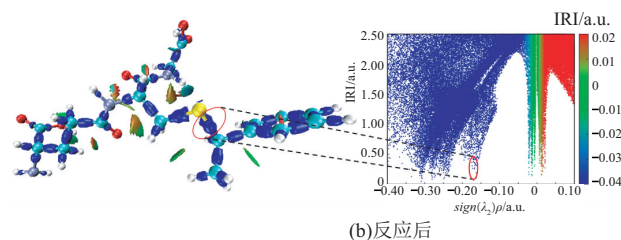


图 6 IRI 等值面的标准着色方法及含义  
Fig. 6 Standard coloring method and chemical explanation on IRI isosurface

GSH 与乙基苯等模型化合物反应前后的相



(a)反应前

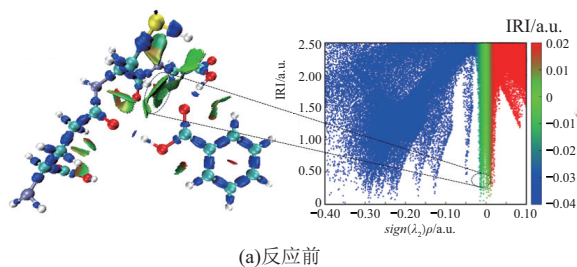


(b)反应后

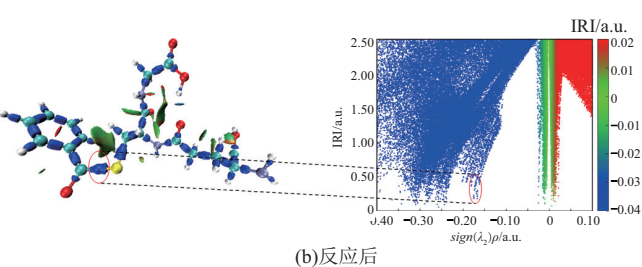
图 7 GSH 和 YJB 的相互作用  
Fig. 7 Interaction between GSH and YJB

GSH 与乙基苯的亚甲基间存在较明显的范德华力,对应图中绿色区域(图 7a 虚线区域),吸附完成后巯基与亚甲基间可形成新化学键,此共价键的位置见等值图中  $-0.175 \sim -0.15$  a. u. 的新增蓝色部分(图 7b 虚线区域). 反应体系中的整体能量降低,过程中释放出  $576.639$  kJ/mol 的能量.

如图 8a 中反应物等值面分布可知,反应前苯



(a)反应前



(b)反应后

图 8 GSH 和 BJS 的相互作用  
Fig. 8 Interaction between GSH and BJS

对比图 9 中苯甲醇与 GSH 反应前后等值面与散点图的差异发现,反应前苯甲醇中羟基与 GSH 中的巯基间存在较强的物理吸附作用,呈现为范德华力和弱氢键,范围在  $-0.05 \sim 0$  a. u. 之间;反应后  $-0.05 \sim 0$  a. u. 范围内的等值面变稀疏,说明分子间的相互作用减弱,而  $-0.20 \sim -0.15$  a. u. 范围内出现明显的蓝色尖刺,表明有新的化学键产生. 这是由于苯甲醇羟基中的氧具有较强的电负性,可将 GSH 巯基中的 H 原子吸引后结合生成  $H_2O$ ,然后产生新的 C—S 共价键. 反应释放出  $445.604$  kJ/mol 的热量,且可自发进行.

反应前苯甲醚中 O 原子与 GSH 氨基中的 H

相互作用等值面及对应的填色散点图见图 7~图 14. 反应前 GSH 与各分子间的相互作用整体以范德华作用力为主,表明 GSH 对各分子存在较强的吸附作用,但由于活性结构反应性差异,GSH 与部分活性结构还存在其他类型的分子间作用力. 如苯甲酸羧基中的羟基氧可与 GSH 巯基中的 H 形成弱氢键. 各反应过程中的热力学参数见表 4,反应前后的焓变与自由能变表明除噻吩外,其余反应均为放热反应且可自发进行.

甲酸羧基中的羟基氧与 GSH 巯基中的 H 间可形成弱氢键并与其他基团存在较明显的范德华作用力;反应后图 8b 散点图中  $-0.20 \sim -0.15$  a. u. 范围内蓝色区域尖刺(spike)略有增强,这表明 GSH 与 BJS 反应后形成了新化学键. 二者的反应过程不仅可自发进行还可释放  $217.637$  kJ/mol 的热量.

原子间存在强氢键,与其他原子间存在明显的范德华作用,但与 GSH 巯基间的作用力相对较弱,在图 10a 反应物散点图中呈现在  $-0.05 \sim 0$  a. u. 范围内的淡蓝色和绿色区域. 而苯甲醚与 GSH 反应后,生成物分子内的范德华力增强,见  $0$  a. u. 左右的绿色尖刺区域,并在图 8b 中  $-0.175$  a. u. 附近出现明显的蓝色尖刺,二者间的相互作用由范德华力转换成共价键作用,这表明相互作用增强并形成新的硫氧键. 结合 GSH 的静电势分布可知,尽管反应前苯甲醚中氧原子与巯基间的作用力相对较弱,但 GSH 极易脱氢,与周围的高活性物质发生反应,因此散点图中出现明显的新共价

键区域. BJM 与 GSH 反应可自发进行并释放出 385.795 kJ/mol 的能量.

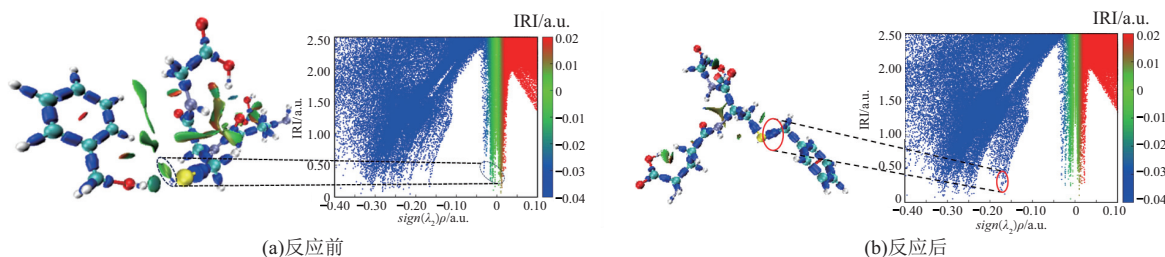


图 9 GSH 和 BJC 的相互作用  
Fig. 9 Interaction between GSH and BJC

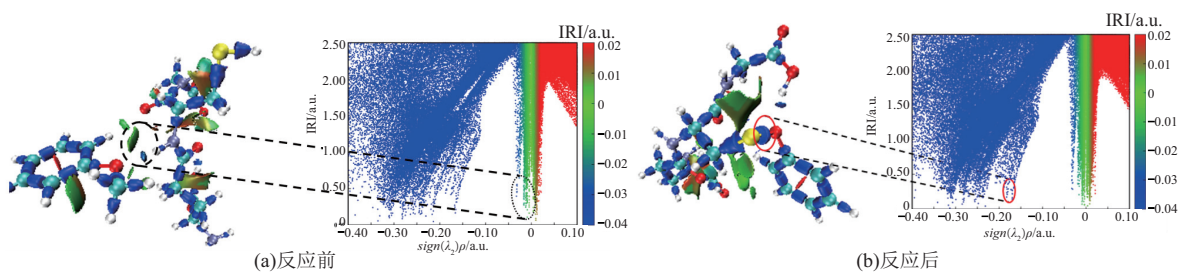


图 10 GSH 和 BJM 的相互作用  
Fig. 10 Interaction between GSH and BJM

由图 11a 可知, GSH 巯基与苯甲醛中羰基间存在较强的范德华力, 对应于散点图中  $-0.05 \sim 0$  a. u. 区域; 与反应前相比, 图 11b 中  $-0.175 \sim -0.15$  a. u. 范围内出现明显的蓝色尖刺峰, 表明新的碳硫键已经产生. 这是由于羰基氧吸引 C 原子的电荷, GSH 脱氢后即与 C 原子反应形成新的碳硫共价键. 该反应可自发进行同时释放出 131.532 kJ/mol 的能量. 菲是由 3 个苯环构成的

稠环, 因此是闭合共轭体系. 结合静电势分析, 分子中 9, 10 位的 C 原子较活泼. 由图 12a 等值面图可知, 10 位 C 原子与 GSH 中巯基间呈现明显的绿色区域, 对应散点图中 0 a. u. 区域附近. 而图 12b 散点图中  $-0.20 \sim -0.15$  a. u. 范围内尖峰变宽, 说明 10 位 C 原子与 S 原子间形成了新共价键. 整个反应过程中释放 222.965 kJ/mol 的能量, 反应可自发进行但程度较差.

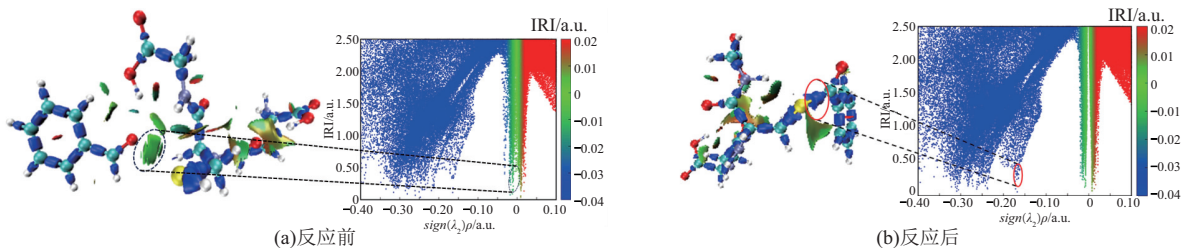


图 11 GSH 和 BJQ 的相互作用  
Fig. 11 Interaction between GSH and BJQ

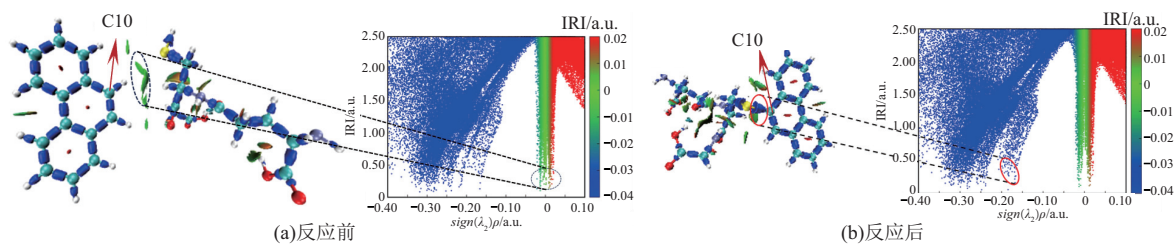


图 12 GSH 和 FEI 的相互作用  
Fig. 12 Interaction between GSH and FEI

图 13a 表明反应初期 GSH 可与苯硫醇间呈现出明显的范德华作用力, 而反应后  $-0.175 \sim$

$-0.15$  a. u. 范围内出现明显的蓝色尖刺, 与图 13b 等值面中二硫键的位置相吻合. 这表明 GSH

中巯基与苯硫醇中巯基在吸附过程中逐渐脱氢形成巯基自由基后结合形成二硫键, 反应可自发进行并释放出 217.445 kJ/mol 的能量. 噻吩分子中 S 原子受杂环分子内空间位阻影响, 其化学性质相对稳定, 很难与 GSH 反应. 从图 14 可以发现, 反

应前二者间呈现出较强的范德华力, 吸附完成后位于 0 a. u. 附近的绿色尖刺更突出, 散点图蓝色区域未出现尖刺, 表明此时并没有发生反应. 结合 GSH 与噻吩的热力学参数可知, 该反应并不能自发进行且需要外界提供能量才可以发生.

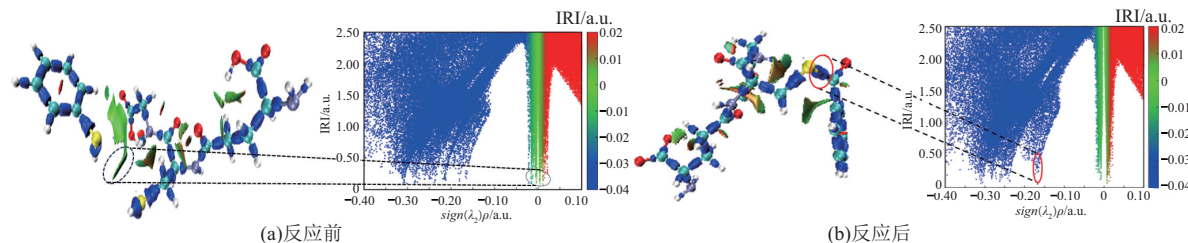


图 13 GSH 和 BLC 的相互作用  
Fig. 13 Interaction between GSH and BLC

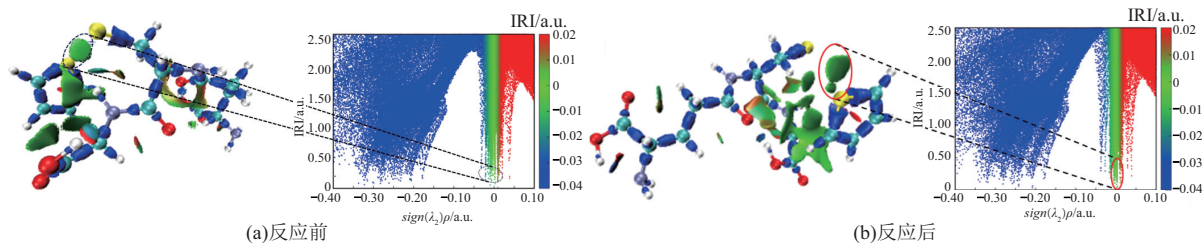


图 14 GSH 和 SF 的相互作用  
Fig. 14 Interaction between GSH and SF

表 4 R1~R8 反应物和产物的热力学参数

Table 4 Thermal kinetic parameters for different states in R1~R8 reaction

反应代号	类型	$H/(kJ \cdot mol^{-1})$	$G/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta H/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta G/(kJ \cdot mol^{-1})$
R1	反应物	-4 493 146.960	-4 493 264.093	-576.884	-655.326
	产物	-4 493 723.844	-4 493 919.419		
R2	反应物	-4 792 284.134	-4 792 584.491	-217.670	-203.197
	产物	-4 792 501.804	-4 792 787.689		
R3	反应物	-4 597 761.207	-4 597 842.930	-445.568	-397.518
	产物	-4 598 206.775	-4 598 240.448		
R4	反应物	-4 597 749.726	-4 598 047.478	-387.001	-370.888
	产物	-4 598 136.727	-4 598 418.367		
R5	反应物	-4 594 736.982	-4 594 958.318	-131.799	-156.692
	产物	-4 594 868.780	-4 595 115.010		
R6	反应物	-5 104 094.998	-5 104 119.408	-222.591	-179.558
	产物	-5 104 317.588	-5 104 298.967		
R7	反应物	-5 342 383.713	-5 342 678.860	-217.381	-260.124
	产物	-5 342 601.093	-5 342 938.984		
R8	反应物	-5 139 588.259	-5 139 806.122	136.333	100.827
	产物	-5 139 451.926	-5 139 705.295		

注:  $\Delta H$  表示焓变,  $\Delta G$  表示吉布斯自由能变.

由上述分析可知, GSH 与煤中多数活性结构均可自发进行反应. 对比 GSH 与各类官能团反应的热力学参数和分子间作用力类型可发现, 反应活性排序基本为乙基苯 > 苯甲醇 > 苯甲醚 > 苯甲

酸 > 苯硫醇 > 苯甲醛 > 菲 > 噻吩. GSH 与亚甲基等脂肪烃类、羟基和巯基类的活性结构存在较强的相互作用, 吸附完成后可生成稳定产物, 且反应趋势明显; 对羰基类和羧基类活性结构也存在吸

附作用,但其反应自发性相对较差,这主要因为联接二者的碳氧键将电子吸引到氧原子处,而由于芳烃类和噻吩类等环类结构较稳定,GSH 较难与其发生反应.但与指标气试验结果对比发现,上述规律与基于氧化产物释放进行的 GSH 对各模型化合物氧化抑制效果的排序略有差异.由氧化产物释放规律可知,除乙基苯和苯甲醇外,GSH 对苯硫醇样品氧化反应的抑制效果要优于苯甲醚和苯甲酸等.这可能是由于氧气活化的反应环境会致使反应过程中巯基间更易发生反应.综合来看,GSH 对烃类官能团的惰化效果更优于含氧官能团和芳烃官能团等.

### 3 讨论

结合静电势与相互作用分析可得,GSH 中巯基先与各模型化合物中亲电反应位点发生静电吸附作用,吸附过程中 GSH 与化合物间的相互作用逐渐由范德华力向共价键转变,最终发生了化学反应,且各反应基本都是自发进行的放热反应.这也是 GSH 抑制煤氧化的本质.然而,GSH 针对不同活性结构的抑制效果存在明显差异.

综合指标气试验结果和反应过程的热力学参数可以发现,GSH 对煤中活性基团的惰化效果排序为脂肪烃类官能团>含氧官能团>硫醇类官能团>>芳香烃类官能团>噻吩类官能团.一般认为,煤自燃链式反应的过程是烷基首先向醚氧键/羰基转换,最终向羧基的转换<sup>[25]</sup>,因此可以推测,GSH 对煤氧反应的惰化作用体现在对煤氧反应中的每类物质和每个阶段都有不同程度的抑制.GSH 作为高效抗氧剂,直接影响了反应的继续推进,这与 XPS 试验结果分析是一致的.

### 4 结论

1)不同模型化合物的初始产气温度不同;加入 GSH 后,各模型化合物的初始产气温度均有不同程度的增加,且整个过程中释放的 CO 含量也基本低于处理前样品.从宏观氧化产物的释放规律来看,GSH 对甲基、羟基和硫醇类活性基团有较明显的惰化作用,而对醛基、醚键、芳基、噻吩和羧基等作用相对较弱.

2)氧化后模型化合物样品中含氧官能团的含量整体呈增长趋势;经 GSH 处理后,模型化合物中高价态活性结构的变化量减少,说明 GSH 抑制了烷基-醚氧键/羰基-羧基的不断转换,这与宏观试验中 CO 浓度变化呈现相关性.GSH 对烃类官

能团和硫醇类含硫结构的惰化效果明显优于含氧官能团和芳烃官能团.

3)模型化合物的主要活性位点集中在亚甲基、羟基、羧基、甲氧基和巯基等附近;GSH 中的活性位点则集中在 S—H 键附近.GSH 与除噻吩外其他模型化合物间的相互作用均可从范德华力转换成共价键作用,并发生自发进行的放热反应,也就是说 GSH 可与煤中关键活性结构反应,有效阻断煤的自燃.这在宏观层面上体现为可以减少 CO 气体的产生,在微观层面上体现在煤中高价态活性结构含量的减少.

4)后续研究中考虑先将抗氧剂与凝胶进行复配,进行抗氧凝胶的开发以期满足现场应用需求.

### 参考文献:

- [1] 余明高,王 亮,李海涛,等.我国煤矿防灭火材料的研究现状及发展趋势[J].矿业安全与环保,2022,49(4):22-36.  
YU Minggao, WANG Liang, LI Haitao, et al. Research status and development trend of fire-extinguishing materials in Chinese coal mines[J]. Mining Safety and Environmental Protection, 2022, 49(4): 22-36.
- [2] 李金虎,孙建鸿,杨泽锋,等.预氧化影响煤自燃特性的不同观点与原因探究[J].中国矿业大学学报,2025,54(2):423-436.  
LI Jinhu, SUN Jianhong, YANG Zefeng, et al. Different perspectives and explanations regarding the influence of pre-oxidation on the spontaneous combustion characteristics of coal[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2025, 54(2): 423-436.
- [3] GAO F, BAI Q H, JIA Z, et al. Influence and inerting mechanism of inert gas atmospheres on the characteristics of oxidative spontaneous combustion in coal[J]. Energy, 2024, 293: 130470.
- [4] 胡相明,王 凯,薛 迪,等.防治煤自燃的高堆积固化泡沫的制备及应用[J].煤炭科学技术,2024,52(2):159-170.  
HU Xiangming, WANG Kai, XUE Di, et al. Preparation and application of high accumulation solidified foam for preventing coal spontaneous combustion[J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(2): 159-170.
- [5] 董凯丽,王俊峰,梁择文,等.矿用 CMC/ZrCit/GDL 防火凝胶特性研究[J].中国安全科学学报,2020,30(1):114-120.  
DONG Kaili, WANG Junfeng, LIANG Zewen, et al. Characteristics of CMC/ZrCit/GDL fire extinguishing gel used for mines[J]. China Safety Science Journal, 2020, 30(1): 114-120.

- [6] 孟祥宁,梁运涛,郭宝龙,等. 卤盐阻化剂对煤自燃阻化作用的定量识别及机理[J]. 煤炭科学技术, 2024, 52(6):132-141.  
MENG Xiangning, LIANG Yuntao, GUO Baolong, et al. Quantitative identification and mechanism of spontaneous coal combustion inhibition by halogen inhibitor[J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(6):132-141.
- [7] LI J H, LI Z H, YANG Y L, et al. Inhibitive effects of antioxidants on coal spontaneous combustion[J]. Energy & Fuels, 2017, 31(12):14180-14190.
- [8] DOU G L, WANG D M, ZHONG X X, et al. Effectiveness of catechin and poly (ethylene glycol) at inhibiting the spontaneous combustion of coal[J]. Fuel Processing Technology, 2014, 120:123-127.
- [9] 张红梅. 原花青素/聚丙烯酸钠复合阻化长焰煤自燃特性实验研究[D]. 西安:西安科技大学, 2022.  
ZHANG Hongmei. Experimental study on the procyanidine/sodium polyacrylate composite inhibitor inhibiting long flame coal spontaneous combustion characteristics [D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2022.
- [10] LI H, SHEN X H, LU J X, et al. Experimental and quantum chemical investigation on the inhibitory effects of resveratrol on coal spontaneous combustion[J]. Fuel, 2023, 354:129297.
- [11] 高飞,蒲铎格,贾喆. 抗氧化剂硫辛酸抑制煤自燃效果及机理研究[J]. 中国矿业大学学报, 2024, 53(3):534-545.  
GAO Fei, PU Xingge, JIA Zhe. Effect and mechanism of anti-oxidant lipoic acid on coal spontaneous combustion [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2024, 53(3):534-545.
- [12] WANG C P, YUAN J Y, BAI Z J, et al. Experimental investigation on using antioxidants to control spontaneous combustion of lignite coal [J]. Fuel, 2023, 334:126679.
- [13] GAO F, JIA Z, BAI Q H, et al. Characteristics and mechanism of Glutathione in inhibiting coal spontaneous combustion[J]. Fuel, 2023, 352:129006.
- [14] CHEN L Z, QI X, TANG J, et al. Reaction pathways and cyclic chain model of free radicals during coal spontaneous combustion[J]. Fuel, 2021, 293:120436.
- [15] QI X Y, CHEN L Z, TANG J, et al. Reaction model and thermodynamic properties between sulfur-containing active groups and oxygen during coal self-heating[J]. Canadian Journal of Chemistry, 2021, 99(1):31-42.
- [16] HAO C Y, CHEN Y L, WANG J R, et al. Study on the effect of iron-based deoxidizing inhibitors for coal spontaneous combustion prevention [J]. Energies, 2018, 11(4):789.
- [17] 席珂. 姜黄素抑制煤自燃机理及效果分析[D]. 天津:天津理工大学, 2023.  
XI Ke. Mechanism and effect analysis of curcumin inhibiting coal spontaneous combustion[D]. Tianjin: Tianjin University of Technology, 2023.
- [18] 靳邦鑫. 基于量子化学方法的抗氧化剂抑制煤过氧自由基机理研究[D]. 天津:天津理工大学, 2021.  
JIN Bangxin. Study on reaction mechanism of antioxidant inhibiting coal peroxyradical based on quantum chemical [D]. Tianjin: Tianjin University of Technology, 2021.
- [19] 高飞,白企慧,贾喆,等. 基于量子化学计算的煤低温氧化放热强度 [J]. 煤炭学报, 2023, 48(9):3428-3440.  
GAO Fei, BAI Qihui, JIA Zhe, et al. Exothermicity of coal during low temperature oxidation process based on quantum chemical calculation [J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(9):3428-3440.
- [20] GAO F, JIA Z, SHAN Y F, et al. Influence of organic sulfur on low-temperature oxidation of coal and its transition characteristics [J]. ACS Omega, 2022, 7(44):39830-39839.
- [21] LU T, CHEN F W. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer [J]. Journal of Computational Chemistry, 2012, 33(5):580-592.
- [22] HUMPHREY W, DALKE A, SCHULTEN K. VMD: Visual molecular dynamics [J]. Journal of Molecular Graphics & Modelling, 1996, 14(1):33-38.
- [23] VENKATESH G, KAMAL C, VENNILA P, et al. Molecular dynamic simulations, ALIE surface, Fukui functions geometrical, molecular docking and vibrational spectra studies of tetra chloro *p* and *m*-xylene [J]. Journal of Molecular Structure, 2018, 1171:253-267.
- [24] LU T, CHEN Q X. Interaction region indicator: A simple real space function clearly revealing both chemical bonds and weak interactions [J]. Chemistry-Methods, 2021, 1(5):231-239.
- [25] 张园勃,张玉涛,邓军,等. 贫氧作用下煤氧化放热关键基团演变特征及其热效应研究 [J]. 煤炭学报, 2024, 49(10):4336-4350.  
ZHANG Yuanbo, ZHANG Yutao, DENG Jun, et al. Study on the evolution characteristics of key groups of coal oxidation exotherm and their thermal effects under oxygen-depleted condition [J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(10):4336-4350.