

杨海翔 专利编号第一

(19) 国家知识产权局

袁海洋



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118538302 A

(43) 申请公布日 2024.08.23

(21) 申请号 202410686128.1

(22) 申请日 2024.05.30

(71) 申请人 华东理工大学

地址 200237 上海市徐汇区梅陇路130号

(72) 发明人 王海丰 袁海洋 杨海翔 杨化桂

李文婧 朱辰 陈建富

(74) 专利代理机构 上海科盛知识产权代理有限公司

公司 31225

专利代理师 陈天宝

(51) Int. Cl.

G16C 10/00 (2019.01)

G16C 20/10 (2019.01)

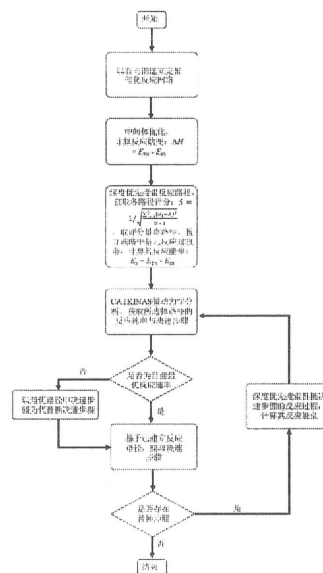
权利要求书2页 说明书8页 附图3页

(54) 发明名称

一种基于焓变打分算法和微观动力学引导的催化反应机制提取方法

(57) 摘要

本发明涉及一种基于焓变打分算法和微观动力学引导的催化反应机制提取方法,具体包括:运用图论的方法构建了催化反应路径的定向图谱(即,反应网络),再联用深度优先搜索方法获取反应网络中所有反应路径,利用焓变方差对每条反应路进行打分预评估,优先选取分值较高的反应路径进行微观动力学模拟,获得该条反应路径的反应速率和决速步骤;根据路径分值,在剩下反应网络中优先寻找可以替换决速步骤的高分值路径,再次进行微观动力学模拟,循环找出最优反应路径。与现有技术相比,本发明能够在减少计算基元反应的条件找出全局最优反应路径、提高反应机制筛选的速度;自动化程度高,过程不需要人机互动,流程简单且易上手。



CN 118538302 A

1.一种基于焓变打分算法和微观动力学引导的催化反应机制提取方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1:采用有向图,将所有基元反应中的中间物种处理为节点,物种间转化的基元反应过程处理边,建立完整的催化反应网络;

S2:对所述催化反应网络中所有中间体结构进行优化,获取对应的能量,并计算所有基元反应的焓变;

S3:基于所述催化反应网络,获得所有的反应路径,并利用S2中获得的各个反应路径对应的焓变,计算每个反应路径焓变偏差并进行打分;

S4:基于S3中每个反应路径的分值,提取分值最高的路径,利用VASP软件搜索该路径中各个基元反应的过渡态,获取基元反应能垒;

S5:将S4中提取的分值最高路径及对应的能量信息输入到CATKINAS软件,计算获得该路径对应的反应速率与决速步骤;

S6:针对S5中获得的决速步骤,从催化反应网络中搜寻替换路径对决速步骤进行替换,并计算替换过程的能垒,将对应能量信息输入到CATKINAS软件,再次计算获得该路径对应的反应速率与决速步骤;

S7:重复S5和S6,直至催化反应网络中没有可以替换决速步骤的路径可以选择,获取最大反应速率对应催化反应路径,即为最佳催化反应机制。

2.根据权利要求1所述的一种基于焓变打分算法和微观动力学引导的催化反应机制提取方法,其特征在于,S1中,催化反应网络构建采用图论理论以形成对催化反应路径的系统性描述,具体包括:

将催化反应中间体作为节点,对应基元反应为边,以此构筑起代表反应路径的定向图谱,即有向反应网络,反应网络构建时,以主反应物作为节点构建有向图,边为对应基元反应式。

3.根据权利要求1所述的一种基于焓变打分算法和微观动力学引导的催化反应机制提取方法,其特征在于,S2中,所述中间体结构的优化通过VASP软件进行;

S2中,所述焓变的计算公式为: $\Delta H = E_{FS} - E_{IS}$, 其中 E_{FS} 和 E_{IS} 分别表示基元反应末态和初态能量。

4.根据权利要求1所述的一种基于焓变打分算法和微观动力学引导的催化反应机制提取方法,其特征在于,S3中,反应路径的获取采用深度优先搜索方法;

S3中,反应路径打分采用:计算反应路径中各个基元反应焓变方差的方式进行打分,分数S的计算公式如下:

$$S = 1 / \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}};$$

其中, \bar{x} 为总反应的焓变值除以该路径中包含的基元反应个数 n , x_i 表示路径中每个基元反应的焓变值。

5.根据权利要求4所述的一种基于焓变打分算法和微观动力学引导的催化反应机制提取方法,其特征在于,S3中,所述深度优先搜索算法采用按S1中所建图中节点来递归搜索,具体包括:

根据提供的主要反应物和产物,从反应物节点出发,将可到达的新节点作为新的起始点继续递归寻找下一节点直至到达产物节点,且递归过程中不回程,最终获得该反应所有可能涉及到的反应路径;

最后,计算所有反应路径能量方差,对各个反应路径进行打分。

6.根据权利要求1所述的一种基于焓变打分算法和微观动力学引导的催化反应机制提取方法,其特征在于,S4中,所述过渡态的搜索在VASP软件中进行,且采用限制优化的过渡态搜寻方法;

S4中,所述基元反应能垒的计算采用如下公式:

$$E_a = E_{TS} - E_{IS},$$

其中 E_{TS} 和 E_{IS} 分别表示基元反应过渡态能量和初态能量。

7.根据权利要求1所述的一种基于焓变打分算法和微观动力学引导的催化反应机制提取方法,其特征在于,S5中,具体包括:

将S4中通过DFT计算所筛选出的反应路径的焓变与能垒信息作为CATKINAS软件的输入,计算所选取路径的反应速率,并提取出对应路径中的决速步骤;

S5中,所述决速步骤通过CATKINAS软件对每个基元反应进行敏感度分析获得。

8.根据权利要求1所述的一种基于焓变打分算法和微观动力学引导的催化反应机制提取方法,其特征在于,S6中,所述对决速步骤进行替换的具体过程包括:

以决速步骤的反应物为起始节点,产物为终节点,利用打分机制,在反应网络中筛选能够连接起始节点和终节点的反应过程,优先选取分值高的过程对决速步骤进行替换。

9.根据权利要求8所述的一种基于焓变打分算法和微观动力学引导的催化反应机制提取方法,其特征在于,S6中,所述对决速步骤进行替换的具体过程还包括:替换筛选时,先剔除反应网络中待替换决速步骤,避免路径重复选择,在剩余反应网络中筛选替换决速步骤的反应路径片段,获取新的反应路径,并输入到CATKINAS软件输入文件。

10.根据权利要求8所述的一种基于焓变打分算法和微观动力学引导的催化反应机制提取方法,其特征在于,S7中,当CATKINAS软件无法求解动力学方程组时,选择另一个替换路径。

一种基于焓变打分算法和微观动力学引导的催化反应机制提取方法

技术领域

[0001] 本发明涉及多相催化理论模拟研究领域,尤其是涉及一种基于焓变打分算法和微观动力学引导的催化反应机制提取方法。

背景技术

[0002] 多相催化反应机制的解析一直是催化领域重要的问题。第一性原理计算方法可以加速催化反应网络解析,在反应机制确定方面已被证实具有重要的作用。但是,催化反应网络往往比较复杂,其可能包括成千上万条“反应物→产物”反应路径,传统第一性原理计算方法实际应用于催化反应机制解析方面仍面临一些困难。例如,催化反应网络中基元反应能量信息(焓变和能垒)的获取都依靠第一性原理计算方法,特别是能垒的获取需搜寻过渡态,其需要消耗大量的计算时间和计算资源。同时,仅仅通过比较复杂催化反应网络中各个反应路径能量信息获取最佳反应机制的方法存在一定的误差,所获取的最佳反应机制只是能量上最佳路径而不是动力学上的最佳路径。

[0003] 基于第一性原理计算数据,微观动力学方法可以将催化基元反应过程的能量信息映射到宏观催化反应性质(反应速率、覆盖度、决速步骤等),通过比较反应网络中各个基元反应速率,可以从动力学上定量化地筛选出最佳催化反应机制。目前,CATKINAS、CatMAP等成熟的微观动力学模拟程序可以提供强大的求解稳态微观动力学方程组的方法,可以快速获取催化基元反应网络反应速率,提取最佳催化反应机制。但是,通过微观动力学模拟获取最佳反应机制方法仍需要以完整催化反应网络的能量数据(焓变和能垒)为基础,其需要大量的第一性原理计算,消耗大量计算时间和计算资源,无法实现最佳反应机制的快速提取。

[0004] 因此,在高性能计算机和先进算法高速发展的背景下,亟需发展一种在微观动力学模拟中实现催化反应机制的定向寻优的方法,减少前期催化反应网络能量数据(焓变和能垒)的第一性原理计算量,提高从复杂催化反应网络中提取最佳反应机制的计算效率。

发明内容

[0005] 为了克服现有从复杂反应网络中获取最佳催化反应机制方法的不足,本发明的目的是提供一种基于自由能打分算法和微观动力学引导的催化反应机制提取的方法,用于催化剂表面复杂反应网络的建立、最佳反应的提取,减少不必要的第一性原理计算。

[0006] 本发明的目的可以通过以下技术方案来实现:

[0007] 本发明提供一种基于焓变打分算法和微观动力学引导的催化反应机制提取方法,包括以下步骤:

[0008] S1:采用有向图,将所有基元反应中的中间物种处理为节点,物种间转化的基元反应过程处理边,建立完整的催化反应网络;

[0009] S2:对所述催化反应网络中所有中间体结构进行优化,获取对应的能量,并计算所有基元反应的焓变;

[0010] S3:基于所述催化反应网络,获得所有的反应路径,并利用S2中获得的各个反应路径对应的焓变,计算每个反应路径焓变偏差并进行打分;

[0011] S4:基于S3中每个反应路径的分值,提取分值最高的路径,利用VASP软件搜索该路径中各个基元反应的过渡态,获取基元反应能垒;

[0012] S5:将S4中提取的分值最高路径及对应的能量信息输入到CATKINAS软件,计算获得该路径对应的反应速率与决速步骤;

[0013] S6:针对S5中获得的决速步骤,从催化反应网络中搜寻替换路径对决速步骤进行替换,并计算替换过程的能垒,将对应能量信息输入到CATKINAS软件,再次计算获得该路径对应的反应速率与决速步骤;

[0014] S7:重复S5和S6,直至催化反应网络中没有可以替换决速步骤的路径可以选择,获取最大反应速率对应催化反应路径,即为最佳催化反应机制。

[0015] 进一步地,S1中,催化反应网络构建采用图论理论以形成对催化反应路径的系统性描述,具体包括:

[0016] 将催化反应中间体作为节点,对应基元反应为边,以此构筑起代表反应路径的定向图谱,即有向反应网络,反应网络构建时,以主反应物作为节点构建有向图,边为对应基元反应式。

[0017] 进一步地,S2中,所述中间体结构的优化通过VASP软件进行;

[0018] S2中,所述焓变的计算公式为: $\Delta H = E_{FS} - E_{IS}$,其中 E_{FS} 和 E_{IS} 分别表示基元反应末态和初态能量。

[0019] 进一步地,S3中,反应路径的获取采用深度优先搜索方法;

[0020] S3中,反应路径打分采用:计算反应路径中各个基元反应焓变方差的方式进行打分,分数S的计算公式如下:

$$[0021] \quad S = 1 / \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}};$$

[0022] 其中, \bar{x} 为总反应的焓变值除以该路径中包含的基元反应个数 n , x_i 表示路径中每个基元反应的焓变值。

[0023] 进一步地,S3中,所述深度优先搜索算法采用按S1中所建图中节点来递归搜索,具体包括:

[0024] 根据提供的主要反应物和产物,从反应物节点出发,将可到达的新节点作为新的起始点继续递归寻找下一节点直至到达产物节点,且递归过程中不回程,最终获得该反应所有可能涉及到的反应路径;

[0025] 最后,计算所有反应路径能量方差,对各个反应路径进行打分。

[0026] 进一步地,S4中,所述过渡态的搜索在VASP软件中进行,且采用限制优化的过渡态搜寻方法;

[0027] S4中,所述基元反应能垒的计算采用如下公式:

$$[0028] \quad E_a = E_{TS} - E_{IS},$$

[0029] 其中 E_{TS} 和 E_{IS} 分别表示基元反应过渡态能量和初态能量。

[0030] 进一步地,S5中,具体包括:

[0031] 将S4中通过DFT计算所筛选出的反应路径的焓变与能垒信息作为CATKINAS软件的

输入,计算所选取路径的反应速率,并提取出对应路径中的决速步骤;

[0032] S5中,所述决速步骤通过CATKINAS软件对每个基元反应进行敏感度分析获得。

[0033] 进一步地,S6中,所述对决速步骤进行替换的具体过程包括:

[0034] 以决速步骤的反应物为起始节点,产物为终节点,利用打分机制,在反应网络中筛选能够连接起始节点和终节点的反应过程,优先选取分值高的过程对决速步骤进行替换。

[0035] 进一步地,S6中,所述对决速步骤进行替换的具体过程还包括:替换筛选时,先剔除反应网络中待替换决速步骤,避免路径重复选择,在剩余反应网络中筛选替换决速步骤的反应路径片段,获取新的反应路径,并输入到CATKINAS软件输入文件。

[0036] 进一步地,S7中,当CATKINAS软件无法求解动力学方程组时,选择另一个替换路径。

[0037] 与现有技术相比,本发明具有以下技术优势:

[0038] 1) 本发明展示了一种催化反应机制快速提取方法,推动了催化反应路径的解析过程。这一方法的核心在于最大化地减少了对传统人工操作的依赖性,减少了不必要基元反应计算,缩短了最佳催化反应机制提取的时间,节约了计算资源和计算时间,将研究人员从繁重计算操作中解放出来。

[0039] 2) 本发明可以为理论催化工作者构建复杂催化反应网络、探索催化反应机理等研究提供了一个有力的工具。

附图说明

[0040] 图1是本发明的基于焓变打分算法和微观动力学引导的催化反应机制提取的方法的流程示意图。

[0041] 图2是实施例1中 ZnCr_2O_4 催化一氧化碳加氢生成 CH_4 、 CH_3OH 、 CH_2CO 和 HCHO 的反应催化网络,红色箭头表示为最佳反应路径。

[0042] 图3是实施例2中 Fe_2O_3 催化 NH_3 选择性还原 NO 生成 N_2 和 H_2O 催化网络,红色箭头表示为最佳反应路径。

具体实施方式

[0043] 在整体构思上,本发明采用有向图进行催化反应网络构建,利用深度搜索算法获取反应路径并通过求解焓变方差的方式对各反应路径进行打分,优先选取分值较高的催化路径进行能垒计算(第一性原理计算软件VASP)及动力学分析(CATKINAS微观动力学软件),获取该路径的反应速率及决速步骤,并在剩下的路径中选取分值较高的路径对决速步骤进行循环替换,直到获取具有最大反应速率的反应路径为止。该过程的实施,可以有效减少复杂催化反应网络中基元反应第一性原理计算的数量,达到高效筛选催化反应机制的目的。

[0044] 为了实现上述目的,本发明采用的技术方案具体步骤如下:

[0045] 步骤1:采用有向图,将所有基元反应中的中间物种处理为节点,物种间转化的基元反应过程处理边,建立完整的催化反应网络;

[0046] 步骤2:对催化反应网络中所有中间体进行优化,获取对应的能量,并计算所有基元反应的焓变;

[0047] 步骤3:基于步骤1中完整的催化反应网络,获得所有的反应路径,并利用步骤2中

各个反应路径对应的焓变,计算每个反应路径焓变偏差并进行打分;

[0048] 步骤4:基于步骤3中每个反应路径的分值,提取分值最高的路径,利用VASP软件搜索该路径中各个基元反应的过渡态,获取基元反应能垒;

[0049] 步骤5:将步骤4中提取的分值最高路径及对应的能量信息(焓变、能垒)输入到CATKINAS,计算获得该路径对应的反应速率与决速步骤;

[0050] 步骤6:针对步骤5中获得的决速步骤,从催化反应网络中搜寻替换路径(优先选取分值高的过程)对决速步骤进行替换,并计算替换过程的能垒,将相关能量信息(焓变、能垒)输入到CATKINAS,再次计算获得该路径对应的反应速率与决速步骤;

[0051] 步骤7:重复以上步骤5和步骤6,直至反应网络中没有可以替换决速步骤的路径可以选择,获取最大反应速率对应催化反应路径,即为最佳催化反应机制;

[0052] 步骤8:结束。

[0053] 具体实施时,步骤1中催化反应网络构建运用了图论理论以形成对催化反应路径的系统性描述,将催化反应中间体作为节点,对应基元反应为边,以此构筑起代表反应路径的定向图谱,即有向反应网络。反应网络构建时,以主反应物作为节点构建有向图,边为对应基元反应式。

[0054] 具体实施时,步骤2中,中间体结构优化由VASP软件完成。

[0055] 具体实施时,步骤2中焓变的计算利用公式: $\Delta H = E_{FS} - E_{IS}$, 其中 E_{FS} 和 E_{IS} 分别表示基元反应末态和初态能量。

[0056] 具体实施时,步骤3中反应路径的获取采用深度优先搜索方法,其可以快速抽提反应网络利用中的反应路径。

[0057] 具体实施时,步骤3中反应路径打分,采用了计算反应路径中各个基元反应焓变方差的方式进行打分(S),公式如下: $S = 1 / \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$ 。其中, \bar{x} 为总反应的焓变值除以该

路径中包含的基元反应个数 n , x_i 表示路径中每个基元反应的焓变值。

[0058] 具体实施时,步骤3中,深度优先搜索算法仅用于按步骤1中所建图中节点来递归搜索,根据提供的主要反应物和产物,从反应物节点出发,将可到达的新节点作为新的起始点继续递归寻找下一节点直至到达产物节点,且递归过程中不允许“回程”,最终获得该反应所有可能涉及到的反应路径。最后,计算所有反应路径能量方差,对各个反应路径进行打分。

[0059] 具体实施时,步骤4中过渡态的搜索在VASP软件中进行,采用限制优化的过渡态搜寻方法。进一步能垒的计算采用如下公式: $E_a = E_{TS} - E_{IS}$, 其中 E_{TS} 和 E_{IS} 分别表示基元反应过渡态能量和初态能量。

[0060] 具体实施时,步骤5中将DFT计算所筛选出的反应路径的焓变与能垒信息作为CATKINAS软件的输入,计算所选取路径的反应速率,并提取出对应路径中的决速步骤。

[0061] 具体实施时,步骤5中决速步骤通过CATKINAS对每个基元反应进行敏感度分析获得。

[0062] 具体实施时,步骤6中决速步骤的替换,以决速步骤的反应物为起始节点,产物为终节点,利用打分机制,在反应网络中筛选能够连接起始节点和终节点的反应过程,优先选取分值高的过程对决速步骤进行替换。

[0063] 具体实施时,步骤6中决速步骤替换筛选时,先剔除反应网络中待替换决速步骤,避免路径重复选择,在剩余反应网络中筛选替换决速步骤的反应路径片段,获取新的反应路径,并输入到CATKINAS软件输入文件。

[0064] 具体实施时,步骤7中循环自动化过程中,如果遇到CATKINAS无法求解动力学方程组的问题,程序会自动选择另一个替换路径,进行上述循环操作。

[0065] 具体实施时,步骤3以及步骤6中,基于步骤1中建立的反应网络(不包括副产物所对应的基元反应),筛选出对应主产物反应路径;将所有副产物所对应的基元反应与主产物反应路径组合,以基元反应式为行,每个不同中间体为列,基元反应式中反应物为正,产物为负,建立矩阵。矩阵中,起始反应物与最终产物在矩阵中对应为值0,其余中间体对应值为每个基元反应式对应反应系数。获取矩阵后,求解矩阵零空间,筛选出零空间中主产物反应路径对应列不为0的向量解,此时向量解中对应的基元反应可以构成完整反应路径。

[0066] 具体实施时,步骤7中循环自动化过程中,如果遇到CATKINAS无法求解动力学方程组的问题,程序会自动选择另一个替换路径,进行上述循环操作。

[0067] 下面结合附图和具体实施例对本发明进行详细说明。本技术方案中如未明确说明的部件型号、材料名称、连接结构、控制方法、算法等特征,均视为现有技术中公开的常见技术特征。

[0068] 实施例1

[0069] ZnCr_2O_4 催化一氧化碳加氢生成 CH_4 、 CH_3OH 、 CH_2CO 和 HCHO 反应最佳催化反应机制提取。图1是本发明的基于焓变打分算法和微观动力学引导的催化反应机制提取的方法的流程示意图。

[0070] 反应条件: CO 和 H_2 的分压分别为7.143和17.857atm,反应温度为673K,反应路径、反应能垒和反应焓变如表1所示。

[0071] 人工考察基元反应总数:49,本发明考察基元反应总数:28。本发明筛选的最佳反应路径与人工考察提取的最佳反应路径一致(加粗字体为当前方式最佳路径,表1);本发明可以减少考察21个基元反应,极大减少第一性原理计算。#1,#2为氧空位位点和Cr位点,0#1表示晶格氧位点。具体如下表所示:

[0072] 表1

手动筛选基元反应式	$[E_a \Delta H]$	TOF	本发明所用基元反应式	$[E_a \Delta H]$	TOF
$\text{CO}+\#1 \rightleftharpoons \text{CO}\#1$	[0.626 0.730]	1.753×10^{03}	$\text{CO}+\#1 \rightleftharpoons \text{CO}\#1$	[0.626 0.730]	3.291×10^{04}
$\text{H}_2+\#1 \rightleftharpoons \text{H}_2\#1$	[0.549 0.950]	3.825×10^{03}	$\text{CO}\#1+\text{H}\#1 \rightleftharpoons \text{CHO}\#1+\#1$	[0.620 0.590]	3.291×10^{04}
$\text{H}_2\#1+\#2 \rightleftharpoons \text{H}\#1+\text{H}\#2$	[0.430 -0.710]	3.825×10^{03}	$\text{CHO}\#1+\text{H}\#1 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O}\#1+\#1$	[0.290 -0.320]	7.261×10^{06}
$\text{H}\#2+\#1 \rightleftharpoons \text{H}\#1+\#2$	[0.000 -0.640]	3.825×10^{03}	$\text{CH}_2\text{O}\#1+\text{H}\#1 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O}\#1+\#1$	[0.850 -0.010]	5.071×10^{08}
$\text{CO}\#1+\text{H}\#1 \rightleftharpoons \text{CHO}\#1+\#1$	[0.620 0.590]	1.753×10^{03}	$\text{CH}_3\text{O}\#1+\#1 \rightleftharpoons \text{CH}_3\#1+\text{O}\#1$	[1.830 -0.540]	1.473×10^{09}
$\text{CO}\#1+\text{H}\#1 \rightleftharpoons \text{COH}\#1+\#1$	[2.220 1.940]	2.613×10^{14}	$\text{CH}_3\#1+\text{H}\#1 \rightleftharpoons \text{CH}_4+\#1+\#1$	[1.680 -1.060]	1.226×10^{12}
$\text{CHO}\#1+\text{H}\#1 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O}\#1+\#1$	[0.290 -0.320]	1.221×10^{04}	$\text{H}_2+\#1 \rightleftharpoons \text{H}_2\#1$	[0.549 0.950]	9.807×10^{04}
$\text{CHOH}\#1+\text{H}\#1 \rightleftharpoons \text{CHOH}\#1+\#1$	[1.420 0.420]	2.230×10^{10}	$\text{H}_2\#1+\#2 \rightleftharpoons \text{H}\#1+\text{H}\#2$	[0.430 -0.710]	9.807×10^{04}
$\text{CH}_2\text{O}\#1+\text{H}\#1 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O}\#1+\#1$	[0.850 -0.010]	9.941×10^{05}	$\text{H}\#2+\#1 \rightleftharpoons \text{H}\#1+\#2$	[0.000 -0.640]	9.807×10^{04}
$\text{CH}_2\text{O}\#1+\text{H}\#1 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{OH}\#1+\#1$	[2.710 1.580]	1.606×10^{15}	$\text{OH}\#1+\#1 \rightleftharpoons \text{H}\#1+\text{O}\#1$	[0.000 -0.230]	-1.299×10^{03}
$\text{COH}\#1+\text{H}\#1 \rightleftharpoons \text{COH}\#1+\#1$	[0.550 -0.940]	2.613×10^{14}	$\text{H}\#1+\text{OH}\#1 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}\#1+\#1$	[1.890 1.890]	3.257×10^{04}
$\text{CHOH}\#1+\text{H}\#1 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{OH}\#1+\#1$	[1.660 0.840]	8.535×10^{18}	$\text{H}_2\text{O}\#1 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}+\#1$	[-0.227 -0.840]	3.257×10^{04}
$\text{CH}_2\text{OH}\#1+\text{H}\#1 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{OH}\#1+\#1$	[1.040 0.310]	-3.206×10^{16}	$\text{CH}_2\text{O}\#1+\#1 \rightleftharpoons \text{CH}_2\#1+\text{O}\#1$	[1.080 -1.070]	3.861×10^{06}
$\text{CH}_2\text{O}\#1+\text{H}\#1 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O}\#1+\#1$	[1.910 1.910]	2.471×10^{07}	$\text{CH}_2\#1+\text{O}\#1 \rightleftharpoons \text{CH}_2\#1+\text{O}\#1$	[0.870 0.280]	3.257×10^{04}
$\text{CH}_2\text{O}\#1 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O}+\#1$	[0.848 0.220]	3.287×10^{06}	$\text{CHO}\#1+\#1 \rightleftharpoons \text{CH}\#1+\text{O}\#1$	[0.220 -0.930]	3.218×10^{04}
$\text{CH}_2\text{OH}\#1 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{OH}+\#1$	[-0.790 -1.420]	2.471×10^{07}	$\text{CH}\#1+\text{H}\#1 \rightleftharpoons \text{CH}_2\#1+\#1$	[0.940 -0.460]	4.762×10^{09}
$\text{CHOH}\#1+\#1 \rightleftharpoons \text{CH}\#1+\text{O}\#1$	[0.220 -0.930]	1.631×10^{09}	$\text{CH}_2\#1+\text{O}\#1 \rightleftharpoons \text{CH}_4+\#1+\text{O}\#1$	[0.790 -1.290]	3.257×10^{04}
$\text{CH}_2\text{O}\#1+\#1 \rightleftharpoons \text{CH}_2\#1+\text{O}\#1$	[1.080 -1.070]	1.949×10^{05}	$\text{CHO}\#1+\text{H}\#1 \rightleftharpoons \text{CHOH}\#1+\#1$	[1.420 0.420]	4.411×10^{11}
$\text{CH}_2\text{O}\#1+\#2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\#2+\text{O}\#1$	[2.680 0.290]	9.664×10^{14}	$\text{CHOH}\#1+\#1 \rightleftharpoons \text{CH}\#1+\text{OH}\#1$	[0.360 -1.120]	4.411×10^{11}
$\text{CHOH}\#1+\#1 \rightleftharpoons \text{CH}\#1+\text{OH}\#1$	[0.360 -1.120]	2.230×10^{10}	$\text{CH}_2\text{O}\#1+\text{H}\#1 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{OH}\#1+\#1$	[2.710 1.580]	3.173×10^{16}
$\text{CH}_2\text{OH}\#1+\#1 \rightleftharpoons \text{CH}_2\#1+\text{OH}\#1$	[1.220 -2.420]	-3.997×10^{21}	$\text{CHOH}\#1+\text{H}\#1 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{OH}\#1+\#1$	[1.660 0.840]	-3.169×10^{16}
$\text{CH}_2\text{OH}\#1+\#2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\#2+\text{OH}\#1$	[0.300 -1.060]	1.935×10^{15}	$\text{CO}\#1+\text{H}\#1 \rightleftharpoons \text{COH}\#1+\#1$	[2.220 1.940]	5.152×10^{15}
$\text{CH}_2\text{O}\#1+\#1 \rightleftharpoons \text{CH}_2\#1+\text{O}\#1$	[1.830 -0.540]	7.417×10^{09}	$\text{COH}\#1+\text{H}\#1 \rightleftharpoons \text{CHOH}\#1+\#1$	[0.550 -0.940]	5.152×10^{15}
$\text{CH}_2\text{O}\#1+\#2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\#2+\text{O}\#1$	[1.770 -0.530]	9.915×10^{05}	$\text{CH}_2\text{OH}\#1+\#1 \rightleftharpoons \text{CH}_2\#1+\text{OH}\#1$	[1.220 -2.420]	3.220×10^{19}
$\text{CH}_2\text{OH}\#1+\#1 \rightleftharpoons \text{CH}_2\#1+\text{OH}\#1$	[0.530 -2.220]	1.008×10^{14}	$\text{CH}\#1+\text{OH}\#1 \rightleftharpoons \text{CH}_2\#1+\text{O}\#1$	[0.530 -0.690]	3.218×10^{04}
$\text{CH}_2\text{OH}\#1+\#2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\#2+\text{OH}\#1$	[0.740 -2.210]	1.282×10^{12}	$\text{CH}_2\text{O}\#1+\text{H}\#1 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{OH}\#1+\#1$	[1.910 1.910]	4.924×10^{08}

[0074]

CH ₃ #1+H#1<->CH ₃ #1+#1	[0.940 -0.460]	5.554×10 ⁻⁰⁸	CH ₂ O#1<->CH ₂ O+#1	[0.848 0.220]	3.349×10 ⁻⁰⁶
CH ₃ #1+OH#1<->CH ₃ #1+O#1	[0.530 -0.690]	1.631×10 ⁻⁰³	CH ₃ OH#1<->CH ₃ OH+#1	[-0.790 -1.420]	4.924×10 ⁻⁰⁸
CH ₃ #1+H#1<->CH ₃ #1+#1	[1.570 0.510]	3.785×10 ⁻¹⁰			
CH ₃ #2+H#1<->CH ₃ #2+#1	[0.550 -0.840]	5.679×10 ⁻¹⁰			
CH ₃ #2+OH#1<->CH ₃ #2+O#1	[0.740 -1.070]	5.359×10 ⁻¹⁰			
CH ₃ #1+OH#1<->CH ₃ #1+O#1	[0.870 0.280]	1.650×10 ⁻⁰³			
CH ₃ #2+H#2<->CH ₃ #2+#2	[1.150 -1.710]	3.071×10 ⁻¹⁰			
CH ₃ #2+OH#1<->CH ₃ #2+O#1	[0.750 -1.300]	9.915×10 ⁻⁰⁵			
CH ₃ #2+H#1<->CH ₃ #1+#2	[1.270 -1.070]	5.065×10 ⁻¹⁰			
CH ₃ #1+H#2<->CH ₃ #1+#2	[1.110 -1.700]	2.032×10 ⁻⁰⁸			
CH ₃ #1+H#1<->CH ₃ #1+#1	[1.680 -1.060]	1.430×10 ⁻¹¹			
CH ₃ #1+OH#1<->CH ₃ #1+O#1	[0.790 -1.290]	1.651×10 ⁻⁰³			
CH ₃ CO#1+#1<->CH ₃ CO#1+H#1	[0.210 -0.730]	7.226×10 ⁻¹²			
CH ₃ CO#1+O#1<->CH ₃ CO#1+OH#1	[0.000 -0.400]	-1.654×10 ⁻⁰⁷			
CH ₃ CO#2+#1<->CH ₃ CO#2+H#1	[1.890 0.320]	-8.917×10 ⁻¹⁷			
CH ₃ CO#2+O#1<->CH ₃ CO#2+OH#1	[2.310 0.540]	-7.082×10 ⁻¹⁷			
OH#1+#1<->H#1+O#1	[0.000 -0.230]	-6.458×10 ⁻⁰³			
CH ₃ CO#1<->CH ₃ CO+#1	[-0.093 -0.730]	4.504×10 ⁻⁰⁹			
CH ₃ CO#2<->CH ₃ CO+#2	[-0.575 -1.180]	-1.103×10 ⁻⁰⁹			
H#1+OH#1<->H ₂ O#1+#1	[1.890 1.890]	-7.839×10 ⁻⁰⁴			
OH#1+OH#1<->H ₂ O#1+O#1	[1.600 1.640]	1.104×10 ⁻⁰¹			
H#2+OH#1<->H ₂ O#1+#2	[1.960 1.230]	6.823×10 ⁻⁰⁹			
H ₂ O#1<->H ₂ O+#1	[-0.227 -0.840]	3.210×10 ⁻⁰⁴			

[0075] 表1是实施例1中ZnCr₂O₄催化一氧化碳加氢生成CH₄、CH₃OH、CH₃CO和HCHO的反应中人工考察的所用基元反应与本发明所用基元反应。表中加粗字体为当前最佳路径。

[0076] 具体步骤如下：

[0077] 步骤1：对反应网络中的所有基元反应进行分类，将所有基元反应根据其自身性质分成可逆反应与不可逆反应，主产物基元反应（包含C的基元反应）与副产物基元反应。将基元反应中包含C的中间体作为节点，对应基元反应为边，以此构筑起代表反应途径的定向图谱，如图2所示；

[0078] 步骤2：利用VASP软件对输入文件中所有中间体进行结构分析，按照焓变计算公式 $\Delta H = E_{FS} - E_{IS}$ 获取反应网络中每个基元反应的焓变；

[0079] 步骤3：基于步骤1所建反应网络，利用深度搜索算法获取所有可能的反应路径，采用计算各反应路径中各个基元反应焓变方差的方式对各反应路径进行打分；

[0080] 步骤4：针对步骤3获取的分数最高路径，利用VASP软件对该路径中基元反应进行过渡态搜索，根据能垒计算公式： $E_a = E_{TS} - E_{IS}$ ，获取对应基元反应能垒，并其和焓变都输入至CATKINAS输入文件；

[0081] 步骤5：基于步骤4中获得的CATKINAS输入文件，利用CATKINAS对所选取的反应路径进行微观动力学模拟，计算获得该路径对应的反应速率与决速步骤；

[0082] 步骤6：基于步骤5获得的决速步骤，以决速步骤的反应物中间体为起始节点，产物中间体为终节点，在基于步骤1中构建的反应网络中删除该决速步骤对应的反应网络中，并搜寻对应替换反应路径，选取分值高的路径片段进行替换，计算替换路径的能垒，将相关能垒以及焓变补充到CATKINAS输入文件，再次计算获得对应的反应速率与决速步骤。对于新获取的反应速率与路径，如果新反应速率低于旧最佳反应速率，则重新选择可以替换决速步骤的路径；如果新反应速率高于旧反应速率，备份本次反应速率，并提取新的决速步骤；

[0083] 步骤7：循环进行以上步骤5以及步骤6，直至反应网络中没有可以替代的决速步骤，获取最快反应速率，其所对应的反应路径即为最佳反应路径；

[0084] 步骤8：结束。

[0085] 实施例2

[0086] Fe₂O₃催化NH₃选择性还原NO反应生成N₂和H₂O反应网络。图1是本发明的基于焓变打分算法和微观动力学引导的催化反应机制提取的方法的流程示意图。

[0087] 反应条件：NH₃、NO、O₂、H₂O和N₂的分压分别为0.0005atm、0.0005atm、0.03atm、

0.05atm以及0.8atm,反应温度为500K,反应机理、反应能垒和反应焐变如表2所示:

[0088] 人工考察基元反应总数:50,本发明考察基元反应总数:33。本发明筛选的最佳反应路径与人工考察提取的最佳反应路径一致(加粗字体为当前方式最佳路径,表1);本发明可以减少考察17个基元反应,极大减少第一性原理计算。#1表示[Fe-O]位点。具体如下表所示:

[0089] 表2

手动筛选基元反应式:	[E _a ΔH]	TOF	本发明所用基元反应式:	[E _a ΔH]	TOF
NH ₃ #1<->NH ₃ #1	[0.630 -0.081]	1.443×10 ⁻⁰⁴	NH ₃ #1<->NH ₃ #1	[0.630 -0.081]	1.514×10 ⁻⁰⁴
NO#1<->NO#1	[0.650 0.461]	0.000×10 ⁻⁰⁰	NH ₃ #1<->NH ₃ #1	[0.860 0.420]	1.514×10 ⁻⁰⁴
NH ₃ #1+NO<->NO ₂ #1	[0.791 0.791]	1.625×10 ⁻⁰⁷	NH ₃ #1+NO<->NH ₃ NO ₂ #1	[0.650 -0.009]	1.514×10 ⁻⁰⁴
NH ₃ #1+H#1<->NH ₃ #1+H#1	[0.740 0.630]	9.164×10 ⁻¹³	NH ₃ NO ₂ #1+H#1<->NHNO ₂ #1	[0.110 -0.320]	1.514×10 ⁻⁰⁴
NH ₃ #1+H#1<->NH ₃ #1+H#1	[0.560 0.560]	9.164×10 ⁻¹³	NHNO ₂ #1+H#1<->NHNOH ₂ #1	[0.670 0.610]	1.300×10 ⁻⁰⁸
NH ₃ #1<->NH ₃ #1	[0.860 0.420]	1.441×10 ⁻⁰⁴	NHNOH ₂ #1+H#1<->N ₂ +HO ₂ #1	[0.430 -3.712]	1.300×10 ⁻⁰⁸
NO ₂ #1+H#1<->NH ₃ NO ₂ #1	[0.470 -0.360]	1.625×10 ⁻⁰⁷	H ₂ #1<->H#1+H#1	[0.000 -0.370]	-3.785×10 ⁻⁰⁵
NH ₃ NO ₂ #1+H#1<->NH ₃ NO ₂ #1+H#1	[0.000 -0.420]	1.625×10 ⁻⁰⁷	HO ₂ #1<->H#1+HO ₂ #1	[0.780 0.780]	-3.785×10 ⁻⁰⁵
NH ₃ +H#1<->NH ₃ #1	[0.630 0.529]	6.928×10 ⁻⁰⁶	HO ₂ #1+H#1<->H#1+HO ₂ #1	[0.00 -0.370]	-1.694×10 ⁻⁰⁴
NO+H#1<->NO ₂ #1	[0.650 -0.059]	9.596×10 ⁻¹⁰	HO ₂ #1+H#1<->H ₂ O#1	[0.210 0.070]	1.877×10 ⁻⁰⁴
NH ₃ +NO ₂ #1<->NH ₃ NO ₂ #1	[0.949 0.949]	9.596×10 ⁻¹⁰	HO ₂ #1+H#1<->H ₂ O#1	[0.680 0.220]	-1.679×10 ⁻⁰⁴
NH ₃ #1+H#1<->NH ₃ #1+H#1	[0.390 0.080]	6.928×10 ⁻⁰⁶	H ₂ O#1<->H ₂ O#1	[0.72 -0.086]	1.979×10 ⁻⁰⁵
NH ₃ #1+H#1<->NH ₃ #1+H#1	[0.000 -0.270]	6.928×10 ⁻⁰⁶	H ₂ #1<->H ₂ #1	[0.300 0.300]	3.785×10 ⁻⁰⁵
NH ₃ NO ₂ #1+H#1<->NH ₃ NO ₂ #1+H#1	[0.660 0.050]	9.596×10 ⁻¹⁰	H ₂ #1+H#1<->H ₂ O+Ov#1	[1.310 0.664]	3.785×10 ⁻⁰⁵
NH ₃ NO ₂ #1+H#1<->NH ₃ NO ₂ #1+H#1	[0.000 -0.610]	9.596×10 ⁻¹⁰	O ₂ +Ov#1<->O ₂ #1	[0.650 -1.001]	3.785×10 ⁻⁰⁵
NH ₃ #1+NO<->NH ₃ NO ₂ #1	[0.650 -1.179]	9.164×10 ⁻¹³	O ₂ #1<->O#1	[0.700 -0.170]	6.037×10 ⁻⁰⁷
NH ₃ #1+NO<->NH ₃ NO ₂ #1	[0.650 -0.009]	1.511×10 ⁻⁰⁴	O#1+H#1<->O ₂ #1	[0.00 -0.630]	6.037×10 ⁻⁰⁷
NH ₃ NO ₂ #1<->NHNO ₂ #1	[0.350 -0.080]	6.341×10 ⁻⁰⁵	O ₂ #1+H#1<->O ₂ #1+H#1	[0.070 -0.660]	6.037×10 ⁻⁰⁷
NH ₃ NO ₂ #1+H#1<->NHNO ₂ #1	[0.100 -0.250]	6.357×10 ⁻⁰⁵	NHNO ₂ #1+H#1<->NHNO ₂ #1+H#1	[0.000 -0.160]	1.513×10 ⁻⁰⁴
NHNO ₂ #1+H#1<->NHNO ₂ #1+H#1	[0.700 0.700]	0.000×10 ⁻⁰⁰	NH ₃ NO ₂ #1<->NHNO ₂ #1	[0.350 -0.080]	-6.358×10 ⁻⁰⁵
NH ₃ NO ₂ #1+H#1<->NHNO ₂ #1	[0.110 -0.320]	1.511×10 ⁻⁰⁴	NH ₃ NO ₂ #1+H#1<->NHNO ₂ #1	[0.100 -0.250]	6.358×10 ⁻⁰⁵
NHNO ₂ #1+H#1<->NHNO ₂ #1+H#1	[0.000 -0.160]	1.510×10 ⁻⁰⁴	NHNO ₂ #1+H#1<->NHNO ₂ #1+H#1	[0.410 0.390]	6.358×10 ⁻⁰⁵
NHNO ₂ #1+H#1<->N ₂ O+H ₂ #1	[1.530 -1.084]	3.063×10 ⁻¹¹	NHNOH ₂ #1+H#1<->N ₂ +HO ₂ #1	[0.410 -3.382]	1.498×10 ⁻⁰⁴
NHNO ₂ #1+H#1<->NHNO ₂ #1+H#1	[0.410 0.390]	6.357×10 ⁻⁰⁵	O ₂ #1+H#1<->O ₂ #1+H#1	[0.000 -0.090]	3.724×10 ⁻⁰⁵
NHNO ₂ #1+H#1<->NHNO ₂ #1+H#1	[0.670 0.610]	1.299×10 ⁻⁰⁸	O ₂ #1+H#1<->HO ₂ #1	[0.420 0.250]	3.724×10 ⁻⁰⁵
NHNO ₂ #1<->NHNOH ₂ #1	[0.430 0.220]	8.767×10 ⁻⁰⁵	HO ₂ #1<->HO ₂ #1	[0.470 -1.620]	3.724×10 ⁻⁰⁵
H ₂ #1+H#1<->H#1+H#1	[0.000 -0.370]	3.781×10 ⁻⁰⁵	NH ₃ #1+H#1<->NH ₃ #1	[0.740 0.630]	9.187×10 ⁻¹³
NHNOH ₂ #1+H#1<->N ₂ +HO ₂ #1	[0.410 -3.382]	1.497×10 ⁻⁰⁴	NH ₃ #1+H#1<->NH ₃ #1+H#1	[0.560 0.560]	9.187×10 ⁻¹³
			NH ₃ #1+NO<->NH ₃ NO ₂ #1	[0.650 -1.179]	9.187×10 ⁻¹³
NHNOH ₂ #1<->N ₂ +HO ₂ #1	[0.760 -3.532]	1.523×10 ⁻⁰⁶			
NHNOH ₂ #1+H#1<->N ₂ +HO ₂ #1	[0.430 -3.712]	1.299×10 ⁻⁰⁸	NHNO ₂ #1<->NHNOH ₂ #1	[0.430 0.220]	8.780×10 ⁻⁰⁵
HO ₂ #1+H#1<->H#1+HO ₂ #1	[0.780 0.780]	1.890×10 ⁻⁰⁵	NHNOH ₂ #1<->N ₂ +HO ₂ #1	[0.760 -3.532]	1.522×10 ⁻⁰⁶
HO ₂ #1+H#1<->H#1+HO ₂ #1	[0.000 -0.370]	1.692×10 ⁻⁰⁴	HO ₂ #1+H#1<->H ₂ O+H#1	[0.460 0.400]	1.694×10 ⁻⁰⁴
HO ₂ #1+H#1<->H ₂ O+H#1	[0.210 0.070]	1.875×10 ⁻⁰⁴	H ₂ O#1<->H ₂ O+H#1	[0.000 -0.636]	1.694×10 ⁻⁰⁴
HO ₂ #1+H#1<->H ₂ O+H#1	[0.460 0.400]	1.692×10 ⁻⁰⁴			
HO ₂ #1+H#1<->H ₂ O#1	[0.680 0.220]	1.677×10 ⁻⁰⁴			
H ₂ O#1<->H ₂ O+H#1	[0.720 -0.086]	1.980×10 ⁻⁰⁵			
H ₂ O#1+H#1<->H ₂ O+H#1	[0.000 -0.636]	1.692×10 ⁻⁰⁴			
H ₂ #1+H#1<->H ₂ #1+H#1	[0.300 0.300]	3.781×10 ⁻⁰⁵			
H ₂ #1+H#1<->H ₂ O+Ov#1	[1.310 0.664]	3.781×10 ⁻⁰⁵			
O ₂ +Ov#1<->O ₂ #1	[0.650 -1.001]	3.781×10 ⁻⁰⁵			
O ₂ #1<->O#1	[0.700 -0.170]	6.028×10 ⁻⁰⁷			
O#1+H#1<->O ₂ #1	[0.000 -0.630]	6.028×10 ⁻⁰⁷			
O ₂ #1+H#1<->O ₂ #1+H#1	[0.070 -0.660]	6.028×10 ⁻⁰⁷			
HO#1+H#1<->HO ₂ #1	[0.000 -0.780]	1.890×10 ⁻⁰⁵			
O ₂ #1+H#1<->O ₂ #1	[0.000 -0.090]	3.721×10 ⁻⁰⁵			
O ₂ #1+H#1<->HO ₂ #1	[0.420 0.250]	3.721×10 ⁻⁰⁵			
HO ₂ #1+H#1<->HO ₂ #1	[0.190 0.190]	8.167×10 ⁻¹³			
HO ₂ #1+H#1<->H ₂ O+H#1	[1.110 -2.596]	8.167×10 ⁻¹³			
HO ₂ #1+H#1<->HO#1	[0.470 -1.620]	3.721×10 ⁻⁰⁵			
NHNO ₂ #1+H#1<->N ₂ O+H ₂ #1	[1.470 0.00]	0.000×10 ⁻⁰⁰			

[0092] 表2是实施例2中Fe₂O₃催化NH₃选择性还原NO生成N₂和H₂O反应中人工考察的所用基元反应与本发明所用基元反应。表中加粗字体为当前最佳路径。

[0093] 具体步骤如下:

[0094] 步骤1:对反应网络中的所有基元反应进行分类,将所有基元反应根据其自身性质分成可逆反应与不可逆反应,主产物基元反应(包含N的基元反应)与副产物基元反应。将基元反应中包含N的中间体作为节点,对应基元反应为边,以此构筑起代表反应途径的定向图谱,如图3所示;

[0095] 步骤2:利用VASP软件对输入文件中所有中间体进行结构分析,按照焐变计算公式ΔH=E_{FS}-E_{IS}获取反应网络中每个基元反应的焐变;

[0096] 步骤3:基于步骤1所建反应网络,利用深度搜索算法获取所有可能的反应路径,采

用计算各反应路径中各个基元反应焓变方差的方式对各反应路径进行打分；

[0097] 步骤4: 针对步骤3获取的分数最高路径, 利用VASP软件对该路径中基元反应进行过渡态搜索, 根据能垒计算公式: $E_a = E_{TS} - E_{IS}$, 获取对应基元反应能垒, 并将其和焓变都输入至CATKINAS输入文件;

[0098] 步骤5: 基于步骤4中获得的CATKINAS输入文件, 利用CATKINAS对所选取的反应路径进行微观动力学模拟, 计算获得该路径对应的反应速率与决速步骤;

[0099] 步骤6: 基于步骤5获得的决速步骤, 以决速步骤的反应物中间体为起始节点, 产物中间体为终节点, 在基于步骤1中构建的反应网络中删除该决速步骤对应的反应网络中, 并搜寻对应替换反应路径, 选取分值高的路径片段进行替换, 计算替换路径的能垒, 将相关能垒以及焓变补充到CATKINAS输入文件, 再次计算获得对应的反应速率与决速步骤。对于新获取的反应速率与路径, 如果新反应速率低于旧最佳反应速率, 则重新选择可以替换决速步骤的路径; 如果新反应速率高于旧反应速率, 备份本次反应速率, 并提取新的决速步骤;

[0100] 步骤7: 循环进行以上步骤5以及步骤6, 直至反应网络中没有可以替代的决速步骤, 获取最快反应速率, 其所对应的反应路径即为最佳反应路径;

[0101] 步骤8: 结束。

[0102] 上述的对实施例的描述是为便于该技术领域的普通技术人员能理解和使用发明。熟悉本领域技术的人员显然可以容易地对这些实施例做出各种修改, 并把在此说明的一般原理应用到其他实施例中而不必经过创造性的劳动。因此, 本发明不限于上述实施例, 本领域技术人员根据本发明的揭示, 不脱离本发明范畴所做出的改进和修改都应该在本发明的保护范围之内。

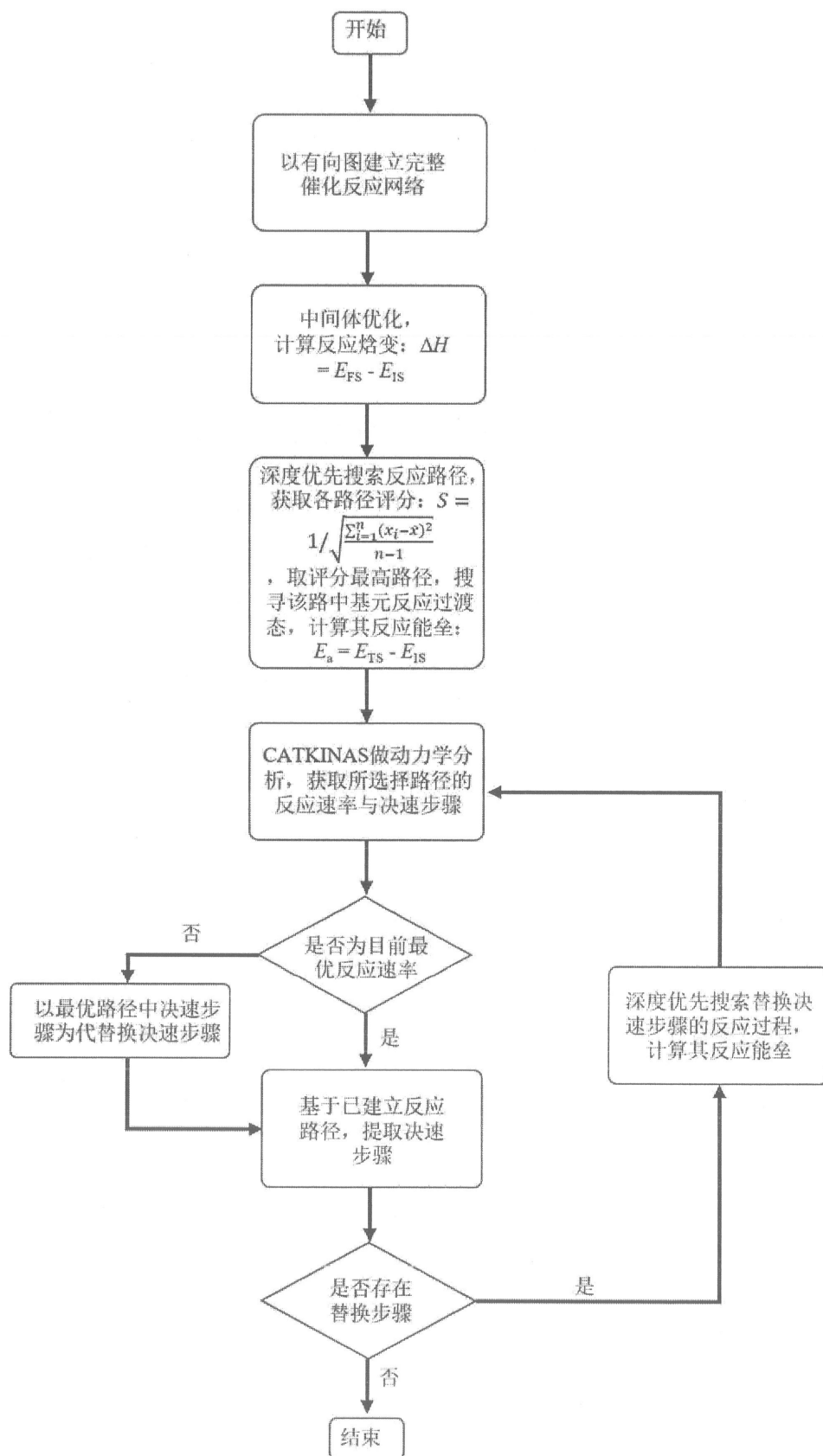


图1

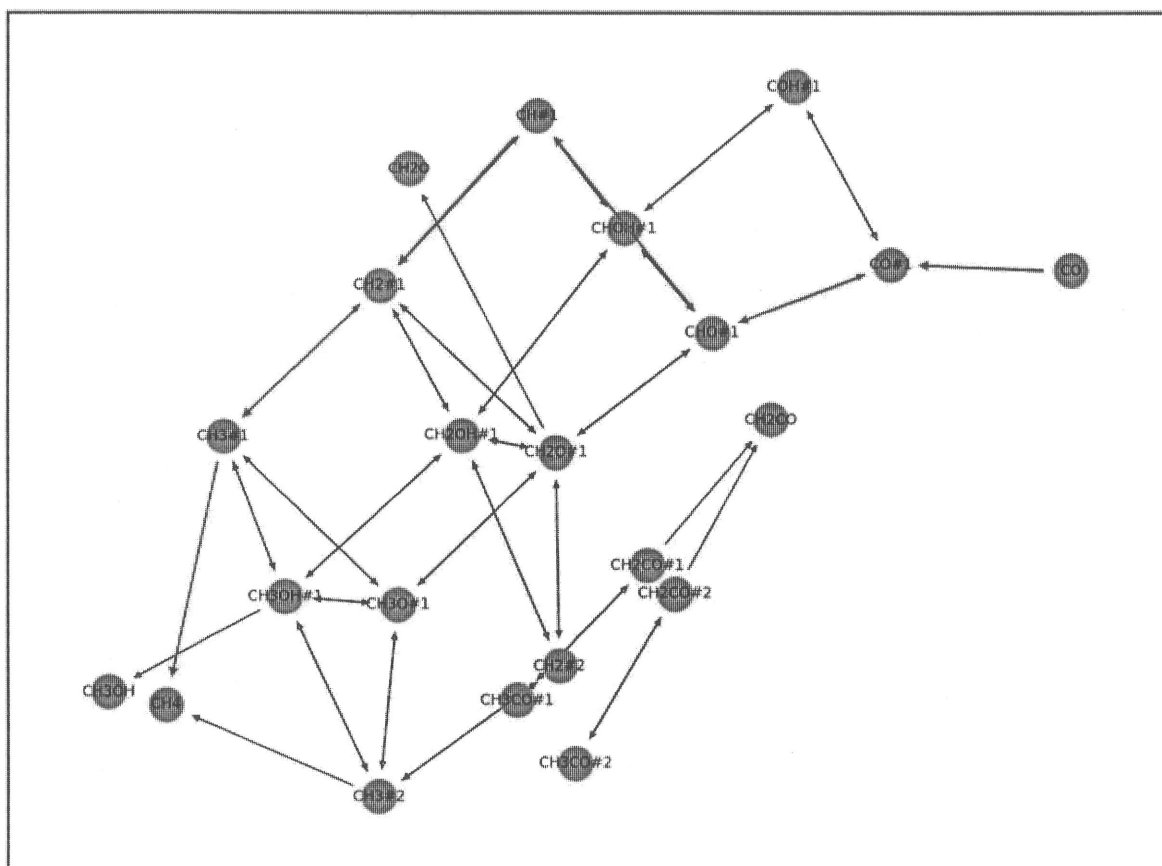


图2

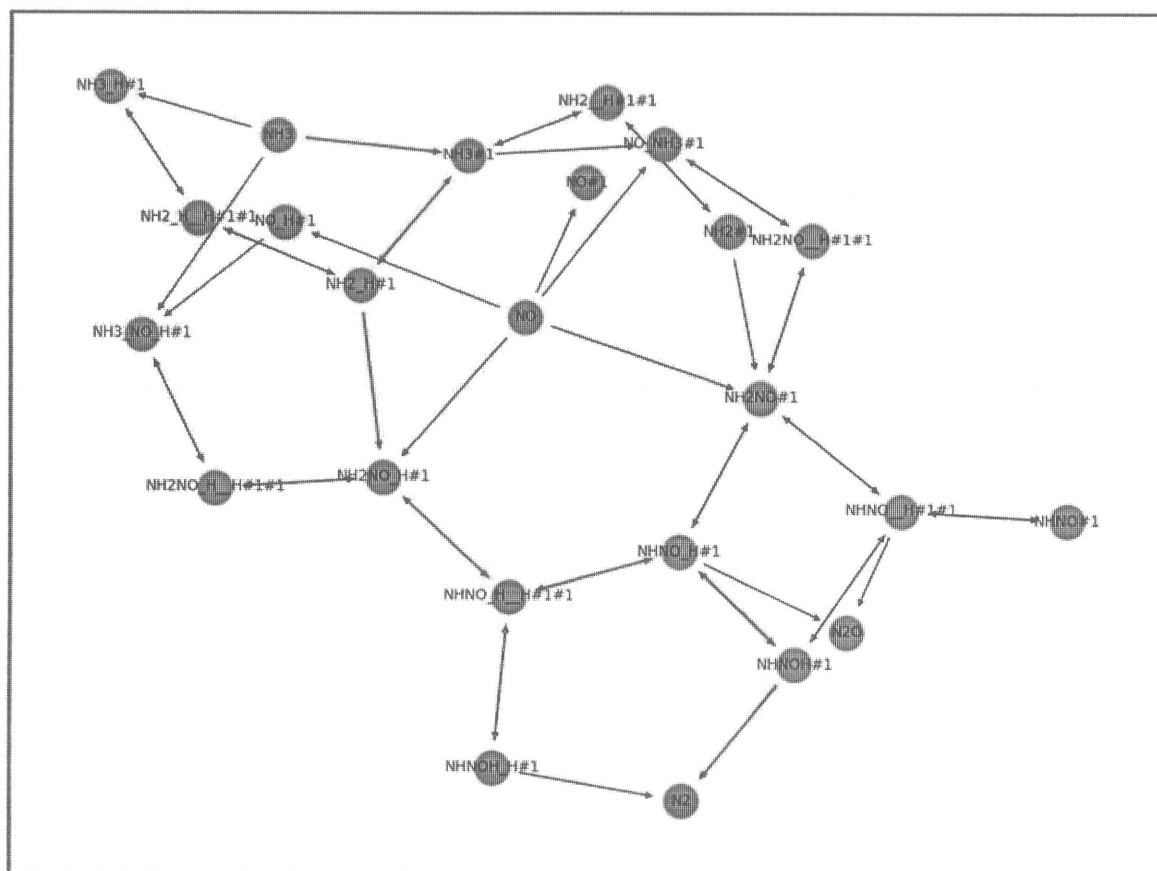


图3