

文章编号: 1001-3555(2022)03-0199-08

## 氧化铜表面臭氧分解路径及表面氧物种生成机理研究

龚朋<sup>1</sup>, 刘璐<sup>1</sup>, 邵广才<sup>1</sup>, 王广钊<sup>2</sup>, 王军锋<sup>1\*</sup>

(1. 江苏大学能源与动力工程学院, 江苏镇江 212013;

2. 长江师范学院电子信息工程学院超常配位键工程与新材料技术重庆市重点实验室, 重庆 408100)

**摘要:** 基于密度泛函理论(DFT)计算研究了O<sub>3</sub>在完整和具有氧空位的CuO(111)表面吸附的吸附位、吸附结构、吸附能和电子转移情况, 比较了O<sub>3</sub>在完整表面和具有氧空位的表面分解的路径和能垒, 分析了氧空位和表面吸附氧的生成机理. 结果表明, 在完整CuO表面, O<sub>3</sub>分子通过化学吸附或物理吸附表面结合, 吸附能最高为-1.22 eV(构型bri(2)). O<sub>3</sub>在具有氧空位的CuO表面均为化学吸附, 吸附能最高为-2.95 eV(构型ovbri(3)), 显著高于完整表面的吸附能. O<sub>3</sub>吸附后, Cu吸附位的电荷密度减小, O<sub>3</sub>中的O原子附近的电荷密度显著增强, 电荷从CuO表面转移到O<sub>3</sub>, 并形成Cu—O离子键. O<sub>3</sub>分解后形成了超氧物种, 提高了表面的氧化活性. 在完整表面, 以构型bri(2)为起始构型的路径反应能垒最低, 为0.52 eV; O<sub>2</sub><sup>\*</sup>在完整表面的脱附所需要的最低能量为0.42 eV, 形成氧空位的O<sub>2</sub><sup>\*</sup>脱附能为2.06 eV. 在具有氧空位的表面, O<sub>3</sub>分解的反应能垒为0.30 eV(构型ovbri(1)) 和0.12 eV(构型ovbri(3)), 均低于完整表面的反应能垒; 分解形成的O<sub>2</sub><sup>\*</sup>的最低脱附能也低于完整表面, 为0.27 eV. 可见, 氧空位的形成提高了吸附能, 降低了反应能垒, 使O<sub>3</sub>分子更容易吸附在CuO表面, 并加快了O<sub>3</sub>的催化分解.

**关键词:** 密度泛函理论; CuO; O<sub>3</sub>; 反应机理

**中图分类号:** O643.31; X511

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.16084/j.issn1001-3555.2022.03.001

臭氧(O<sub>3</sub>)的催化分解是环境污染控制领域的重要反应. 一方面O<sub>3</sub>本身是一种污染物, 会导致光化学烟雾, 影响人体肺功能, 引起中枢神经障碍<sup>[1-2]</sup>, 而催化分解是去除O<sub>3</sub>的有效方法<sup>[3-7]</sup>之一. 另一方面, 在催化O<sub>3</sub>深度氧化和等离子体-催化技术降解有机物过程中, 高压放电产生的O<sub>3</sub>在催化剂表面解离成氧化能力更强的活性O原子和OH自由基, 从而对反应物和放电过程中未被完全降解的产物进行深度氧化, 达到去除有机物的目的<sup>[8-9]</sup>. 近年来, 人们对催化分解O<sub>3</sub>反应进行了广泛研究, 过渡金属氧化物由于成本低、毒性小等优点, 是进行O<sub>3</sub>分解的重要催化剂之一, 逐渐成为研究热点<sup>[10-11]</sup>. 氧化铜(CuO)广泛应用于催化O<sub>3</sub>分解过程, 例如SiO<sub>2</sub>负载金属氧化物分解O<sub>3</sub>的效率依次为: Cu/SiO<sub>2</sub>> Co/SiO<sub>2</sub>> Ni/SiO<sub>2</sub>> Fe/SiO<sub>2</sub>> Mn/SiO<sub>2</sub><sup>[12]</sup>. CuO、CuO/沸石等催化剂能够有效催化O<sub>3</sub>氧化空气中的甲醛<sup>[13-14]</sup>. Cu<sub>2</sub>O-CuO-Cu(OH)<sub>2</sub>分级纳米结构在室温下表现出100%的O<sub>3</sub>分解效率, 并具有高稳定性和抗水性, 纳米结构的表面形态和化学成分在催化O<sub>3</sub>分解中起

着重要作用, 纳米结构中的离域空穴能促进中间产物氧阴离子和催化剂表面之间的电子转移<sup>[15]</sup>.

O<sub>3</sub>在过渡金属氧化物表面吸附时, 表面可以作为一个能隙较小的电子供体, 电子从金属离子转移到O<sub>3</sub>, 并分解为一个O<sub>2</sub>分子和一个O原子, O原子可与另一个O<sub>3</sub>分子反应形成自由氧分子和超氧自由基O<sub>2</sub><sup>-</sup><sup>[16]</sup>. Wu等<sup>[17]</sup>利用原位红外检测到O<sub>3</sub>在CaO、ZnO、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuO和 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面吸附和分解后的物种有O<sub>3</sub><sup>-</sup>、O和O<sup>2-</sup>. 在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110)和Cu<sub>2</sub>O(111)表面, O<sub>3</sub>可自发地在Al和Cu离子上解离成氧分子和O原子, 在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110)表面的解离能为-1.02 eV<sup>[18-19]</sup>. 在MnO<sub>2</sub>表面, O<sub>3</sub>末端的O原子通过氢键吸附在表面酸位点上, 另一末端O原子插入氧空位位点, 通过电子转移形成氧分子, 留下O<sup>2-</sup>物种, 同时酸位点再生; O<sub>3</sub>末端的O原子形成的O<sup>2-</sup>发生作用, 形成O<sub>2</sub><sup>2-</sup>同时释放氧气, 最后O<sub>2</sub><sup>2-</sup>脱附形成氧气, 氧空位点再生<sup>[20]</sup>. Oison等<sup>[21]</sup>对比了通过GGA+U和LDA+U计算得到的O<sub>3</sub>在CuO(111)表面的吸附能, LDA+U得到的吸附能的值偏大, GGA+U计算得到

收稿日期: 2022-01-07; 修回日期: 2022-03-15.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No.51906090)(The National Natural Science Foundation of China(No. 51906090)).

作者简介: 龚朋(1995-), 男, 硕士研究生, 研究方向为低温等离子体催化降解挥发性有机废气, E-mail: 1315920662@qq.com (Gong Peng (1995-), male, master candidate, studying on plasma-catalytic decomposition of volatile organic gas).

\* 通信联系人, E-mail: wangjunfeng@ujs.edu.cn.

O<sub>3</sub>和表面之间离子型相互作用更多,共价型相互作用更少.

目前,尽管近年来人们对催化分解O<sub>3</sub>反应进行了一定的实验研究和理论计算,但是O<sub>3</sub>分子在催化剂表面的分解路径尚不清晰,对于氧化还原反应过程中催化剂氧空位和表面吸附氧的生成机理的研究还不够充分.因此,我们基于GGA+U计算,研究O<sub>3</sub>在完整和具有氧空位的CuO(111)表面吸附的吸附位、吸附能、吸附结构和电子结构特征,比较了O<sub>3</sub>在完整表面和具有氧空位的表面分解的路径和能垒,分析该过程中氧空位和表面吸附氧的产生,以及对O<sub>3</sub>吸附和分解的影响,以便深入理解催化分解O<sub>3</sub>的机理和O<sub>3</sub>分解对于催化剂氧化还原性能的影响.

## 1 计算方法及模型

计算采用VASP软件包<sup>[22-23]</sup>,基于广义梯度近似(GGA-PBE)<sup>[24]</sup>和投影增强波(PAW)<sup>[25]</sup>方法,截断动能为520 eV.优化后的CuO的晶格参数为 $a=0.47$  nm、 $b=0.34$  nm、 $c=0.51$  nm和 $\beta=99.54^\circ$ ,与之前的计算结果基本一致<sup>[26]</sup>.根据以往的研究,CuO(111)表面具有较低的表面能,是最稳定的表面<sup>[27]</sup>.采用 $p(4 \times 2)$ 超胞建模,三层O-Cu-O结构, $z$ 方向上增加1.5 nm的真空层<sup>[28-29]</sup>.

在GGA+U计算中,设置Cu的Hubbard参数 $U=7.5$  eV,可以很好地处理Cu 3d轨道的强电子相关

性<sup>[30]</sup>.表面结构弛豫收敛的判定标准为Hellmann-Feynman力小于0.2 eV/nm<sup>[27,31]</sup>.分别使用 $2 \times 2 \times 1$ 和 $7 \times 7 \times 1$ 的Monkhorst-Pack网格进行弛豫和态密度计算.采用CI-NEB方法搜索过渡态<sup>[32]</sup>.

吸附能( $E_{\text{ads}}$ , kJ/mol)和差分电荷密度(CDD,  $\Delta \rho$ ,  $1000 \text{ e}/(\text{nm})^3$ )的计算方法如下:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{O}_3 + \text{CuO}} - E_{\text{CuO}} - E_{\text{O}_3} \quad (1)$$

其中, $E_{\text{O}_3 + \text{CuO}}$ 是吸附O<sub>3</sub>后系统的总能量, $E_{\text{CuO}}$ 和 $E_{\text{O}_3}$ 分别为CuO和气相O<sub>3</sub>分子的总能量.

$$\Delta \rho = \rho_{\text{O}_3 + \text{CuO}} - \rho_{\text{CuO}} - \rho_{\text{O}_3} \quad (2)$$

其中, $\rho_{\text{O}_3 + \text{CuO}}$ 是吸附O<sub>3</sub>后系统的电荷密度; $\rho_{\text{CuO}}$ 和 $\rho_{\text{O}_3}$ 分别为CuO和O<sub>3</sub>分子的电荷密度.

## 2 结果和讨论

### 2.1 O<sub>3</sub>在洁净表面的吸附

O<sub>3</sub>在CuO(111)的表面吸附形成4种比较稳定的O<sub>3</sub>构型,如图1(a)所示.表1给出了O<sub>3</sub>在CuO(111)表面的吸附能.当O<sub>3</sub>的两端的O原子分别与CuO表面的两个Cu原子成键形成桥式结构时,吸附能较大,构型bri(1)和bri(2)的吸附能分别为-0.77和-1.22 eV.当O<sub>3</sub>一端的O原子为自由端时,吸附能较小,构型top(1)和top(2)的吸附能分别为-0.75和-0.28 eV. bri(1)中O<sub>3</sub>的O-O键分别为0.13和0.14 nm, top(1)中的O-O键分别为0.13和0.14 nm,此时O<sub>3</sub>趋于分解成O<sup>\*</sup>和O<sub>2</sub><sup>\*</sup>;而bri(2)中O<sub>3</sub>的O-O键由0.13对称地拉长至0.14 nm,说明O<sub>3</sub>的O和表面的Cu具有较

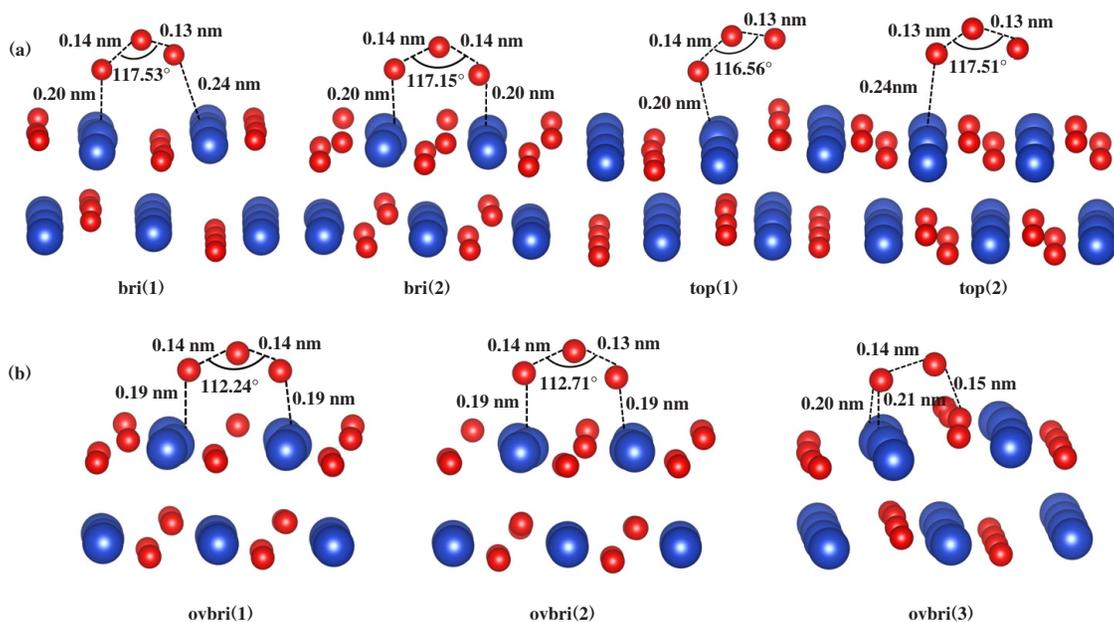


图1 O<sub>3</sub>吸附在CuO(111)表面的结构侧视图

Fig.1 Side view of the configurations of O<sub>3</sub> adsorbed on CuO(111) surface

表 1 O<sub>3</sub> 在 CuO(111) 表面的吸附能

Table 1 Adsorption energy of O <sub>3</sub> on CuO(111) surface			
Structures	E <sub>ads</sub> /eV	Structures	E <sub>ads</sub> /eV
bri(1)	-0.77	ovbri(1)	-1.66
bri(2)	-1.22	ovbri(2)	-1.58
top(1)	-0.75	ovbri(3)	-2.95
top(2)	-0.28		

强的相互作用, 形成的 Cu—O 键长较短(均为 0.20 nm), 因此该构型的吸附能最大.

为进一步分析成键情况, 计算了构型 bri(2) 的差分电荷密度(CDD)图. 如图 2(a) 所示, Cu 吸附位的电荷密度明显减小, O<sub>3</sub> 末端两个 O<sub>-Cu</sub> 原子下方的电荷密度显著增强, 说明形成了 Cu—O 离子键. O<sub>3</sub> 中间的 O<sub>-0</sub> 附近电荷密度也有所增强, 说明电荷从 CuO 表面转移到 O<sub>3</sub>. O<sub>3</sub> 的 3 个 O 原子之间的区域

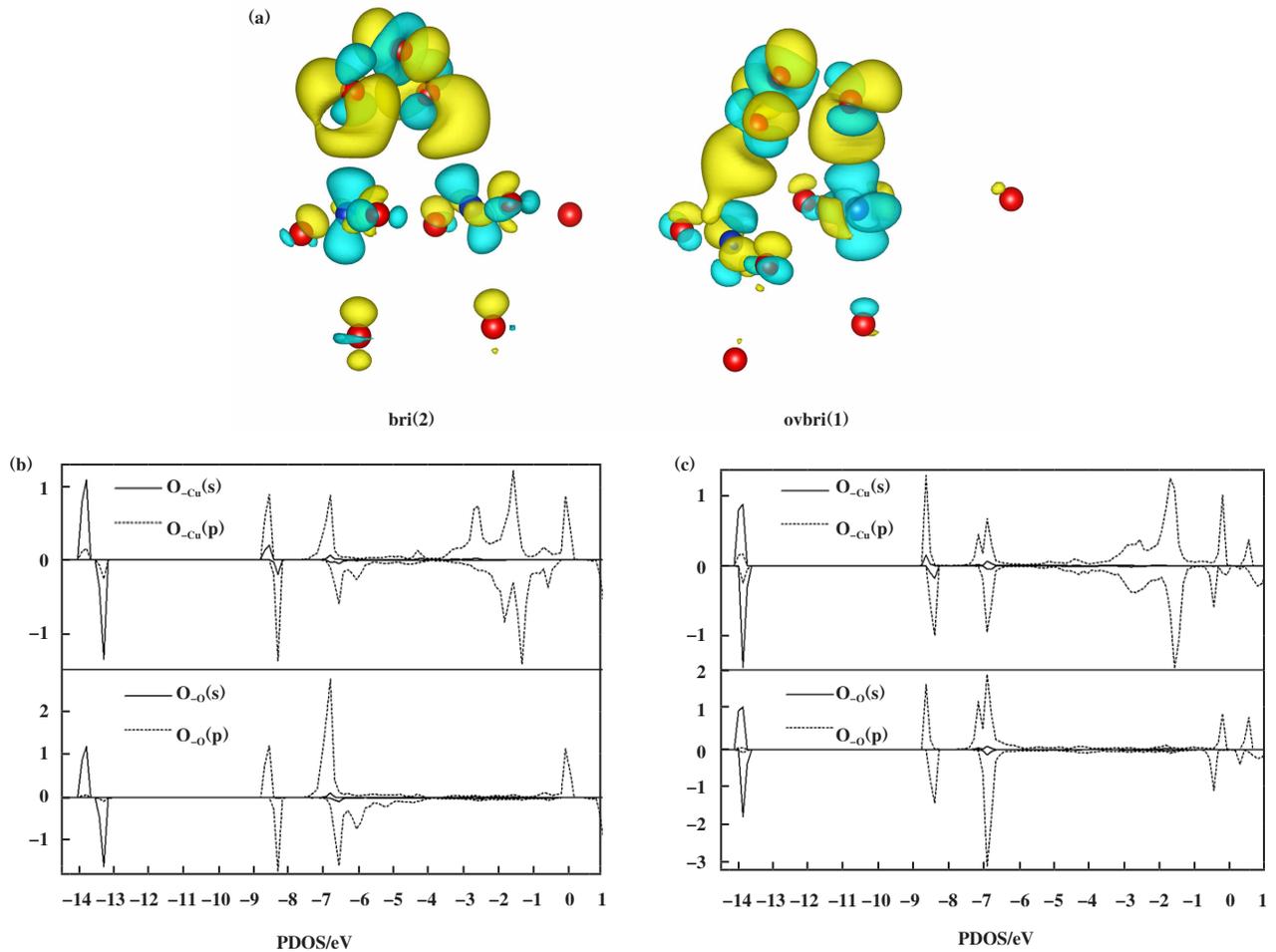


图 2 (a) 构型 bri(2) 和 ovbri(1) 的 CDD 图; (b) 构型 bri(2) 和 (c) ovbri(1) 的投影态密度 (黄色和蓝色部分分别表示电荷密度增加和减少了 50 e/(nm)<sup>3</sup>; E=0 eV 为费米能级; O<sub>-Cu</sub> 表示 O<sub>3</sub> 中与 Cu 成键的 O, O<sub>-0</sub> 表示 O<sub>3</sub> 中间的 O)

Fig.2 (a) CDD plot of bri(2) and ovbri(1) with an isosurface level of 50 e/(nm)<sup>3</sup>; charge accumulation is in yellow and charge depletion is in blue. PDOS of O<sub>-Cu</sub> and O<sub>-0</sub> in (b) bri(2) and (c) ovbri(1), where O<sub>-Cu</sub> represents the O at one edge of O<sub>3</sub> that bound with Cu and O<sub>-0</sub> represents the O in the middle of O<sub>3</sub>. The energy at E=0 eV represents the Fermi energy.

电荷密度减小, 表示 O<sub>3</sub> 中的 O—O 键减弱, 与 O—O 键长增长相符. 图 2(b) 所示为构型 bri(2) 中 O<sub>3</sub> 末端和 O<sub>3</sub> 中间 O 原子的投影态密度(PDOS)图, s 轨道和 p 轨道分别用实线和虚线表示. O<sub>-Cu</sub> 和 O<sub>-0</sub> 的 s 轨

道均在 -14 eV 处有强峰, 在 -7 eV 处有弱峰; p 轨道在 -8.56、-8.31、-6.82、-6.57、-0.58 和 -0.09 eV 处交叠, 说明 O<sub>-Cu</sub> 和 O<sub>-0</sub> 之间仍有很强的共价键. 由于 Cu—O 键的形成, 在 -2.70、-1.83、-1.59 和 -1.34 eV

处有强峰,而 $O_{-0}$ 在该处无峰,说明 $O_{-Cu}$ 和Cu形成了很强的离子键.

## 2.2 $O_3$ 在具有氧空位的CuO(111)表面的吸附

氧空位是金属氧化物表面普遍存在的一种表面缺陷,在氧化还原反应中起重要作用,因此,研究了 $O_3$ 在具有氧空位的CuO表面的吸附.图1(b)是 $O_3$ 在含有氧空位的CuO(111)表面Cu位上的3种吸附构型ovbri(1)、ovbri(2)和ovbri(3),均为桥式构型,不再形成 $O_3$ 一端的O原子为自由端的构型. $O_3$ 在含有氧空位的CuO(111)表面的吸附能远高于在完整CuO(111)表面的吸附能,Cu—O键长变短,说明Cu和 $O_{-Cu}$ 的相互作用变强.其中ovbri(3)吸附结构的吸附能最大,为-2.95 eV, $O_3$ 一端的O原子填补了氧空位,另一端的O原子与表面两个Cu形成桥键,O—O键分别拉长至0.14和0.15 nm.

由图2(a)构型ovbri(1)的差分电荷密度图可以看出,与完整CuO表面的 $O_3$ 吸附相比, $O_3$ 在具有氧空位的CuO表面吸附时,电荷转移明显增强,Cu附近的电荷密度减弱程度和 $O_3$ 的O原子附近电荷密度增强程度均大于完整表面,说明 $O_3$ 分子和CuO表面存在强烈的相互作用.从图2(c)构型ovbri(1)的PDOS图可以看到, $O_{-Cu}$ 和 $O_{-0}$ 在费米能级附近的态密度减弱并向低能量偏移, $O_{-Cu}$ 和 $O_{-0}$ 的p轨道在-8.63、-6.90、-0.52和-0.22 eV处交叠,能量低于完整表面,说明 $O_3$ 在具有氧空位的表面吸附的结构更稳定.

## 2.3 $O_3$ 在CuO表面的分解路径和表面氧物种的生成

反应路径终态吸附的 $O_2^*$ 和 $O^*$ 是能够引发氧化反应的表面活性氧,表2列出了这些表面活性氧的价态和键长.吸附的 $O^*$ 价态为-0.55和-1.61;完整表面吸附的 $O_2^*$ 价态分别为-0.04、-0.21、-0.18和-0.15,O—O键长分别为0.12、0.13、0.13和0.13 nm,略高于自由氧分子的O—O键长(0.12 nm),氧空位处吸附的 $O_2^*$ 价态为-0.10和-1.03,O—O键长为0.12和0.15 nm,可见 $O_3$ 分解后形成的表面吸附 $O_2^*$ 和 $O^*$ 外层电子配位均不饱和,形成了超氧物种<sup>[33]</sup>,相对于自由 $O_2$ 更容易参与氧化反应.

根据 $O_3$ 在CuO催化剂上吸附的初始结构,提出构型bri(1)、bri(2)、ovbri(2)和ovbri(3)分解并形成表面活性氧的合理途径. $O_3$ 在CuO(111)表面分解的活化能垒图,过渡态和终态的几何结构如图3所示.对于 $O_3$ 在完整CuO(111)表面的分解,反应从构型bri(1)和bri(2)开始, $O_3$ 两端的O原子与CuO表面的两个

表2 反应路径终态表面活性氧的价态和键长

Table 2 Valence states and bondlengths of surface active oxygen in the final state of reaction path

Structures	$O^*$ Valence	$O_2^*$ Valence	$d_{O-O}$ /nm
CuOb1+ $O^*$ + $O_2^*$	-0.55	-0.04	0.12
CuOb2+ $O^*$ + $O_2^*$	-0.61	-0.21	0.13
CuOv+2 $O_2^*$	-	-0.10/-1.03	0.12/0.15
CuO-1+ $O_2^*$	-	-0.18	0.13
CuO-3+ $O_2^*$	-	-0.15	0.13

Cu原子形成桥式结构,随着 $O_3$ 的O原子与CuO表面的Cu原子相互作用,电子从Cu原子转移到O原子上, $O_3$ 与CuO结合形成中间体,即过渡态TS1和TS2,最终 $O_3$ 解离成 $O^*$ 和 $O_2^*$ ,反应的最高能垒分别为0.58(路径bir(1))和0.52 eV(路径bir(2)). $O_2^*$ 是弱吸附分子,从表面脱附分别需要0.42(路径bir(1))和0.52 eV(路径bir(2))的能量,脱附后形成自由氧分子. $O^*$ 和CuO表面的晶格氧结合,形成另一个 $O_2^*$ ,此 $O_2^*$ 脱附需要较高的能量2.06 eV,脱附后形成含有氧空位的表面.该过程中,氧空位形成的能垒最高;若不考虑氧空位的形成,以bir(2)为初始结构的反应路径能垒较低,为0.52 eV,是反应可能发生的路径.

$O_3$ 在具有氧空位表面的分解从构型ovbri(1)和ovbir(3)开始,在ovbir(1)中, $O_3$ 中的两个O与表面的两个Cu分别成键,形成较为对称的桥式结构,吸附能为-1.66 eV.在ovbir(3)中, $O_3$ 一端的O原子与CuO表面的两个Cu原子形成桥式结构,另一端的O原子填补了氧空位,吸附能为2.95 eV.吸附后的 $O_3$ 经TS1和TS2两个过渡态形成 $O_2^*$ ,另一个O变成CuO表面的晶格氧,反应能垒分别为0.30(路径ovbir(1))和0.12 eV(路径ovbir(3)), $O_2^*$ 从反应表面脱附后,留下完整的CuO表面,脱附所需能量分别为0.27(路径ovbir(1))和0.52 eV(路径ovbir(3)).由此可见,以ovbir(3)为初始结构的反应路径能垒较低,是反应可能发生的路径,但是该路径最终 $O_2^*$ 脱附的能垒比ovbir(3)路径高.同时,在具有氧空位表面, $O_3$ 分解的反应能垒低于完整表面.氧空位的形成提高了吸附能,使 $O_3$ 分子更容易吸附在CuO表面,从而促使催化反应发生;同时,氧空位的形成降低了反应能垒,利于反应进行,因此在具有氧空位的表面 $O_3$ 更易发生分解.

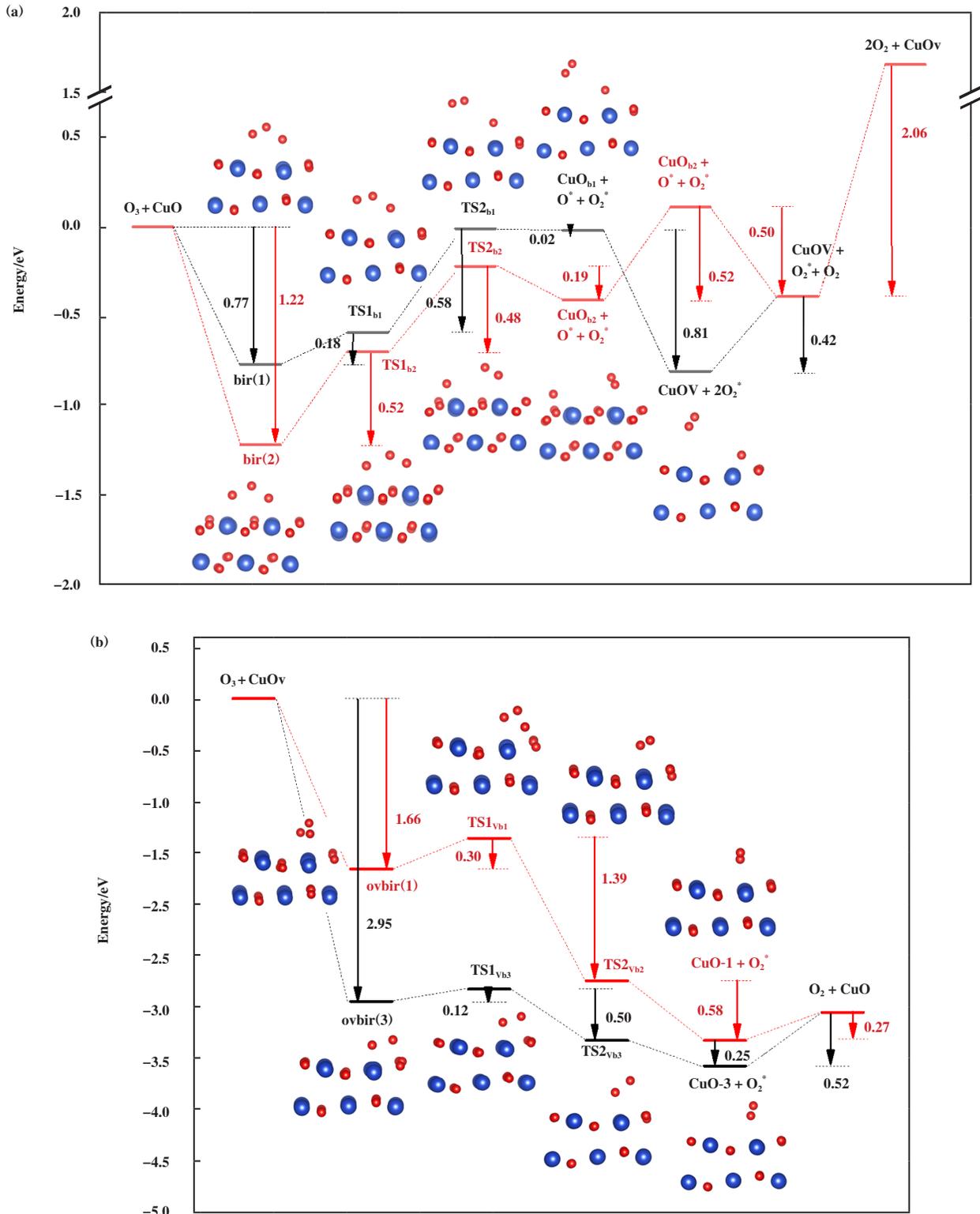


图3 O<sub>3</sub>在CuO表面的分解路径和活化能垒图

Fig.3 O<sub>3</sub> decomposition path and activation energy barrier on CuO surface

### 3 结论

采用GGA+U计算详细探讨了O<sub>3</sub>在CuO(111)表

面的吸附和解离过程. O<sub>3</sub>分子在完整CuO表面吸附形成4种稳定构型, 3种构型为化学吸附, 吸附能最高为-1.22 eV, 1种构型为物理吸附, 吸附能为-0.22

eV. O<sub>3</sub>在具有氧空位的CuO表面吸附形成3种稳定构型,均为化学吸附,吸附能最高为-2.95 eV,显著高于完整表面的吸附能. O<sub>3</sub>吸附后, Cu吸附位的电荷密度减小, O<sub>3</sub>中的O原子附近的电荷密度显著增强,电荷从CuO表面转移到O<sub>3</sub>,并形成Cu—O离子键. O<sub>3</sub>在完整CuO(111)表面的分解从桥式构型bri(1)和bri(2)开始,通过反应能垒分别为0.58和0.52 eV的过渡态,解离成O\*和O<sub>2</sub>\*, O<sub>2</sub>\*的脱附能分别为0.42和0.52 eV. O\*和CuO表面的晶格氧结合形成的O<sub>2</sub>\*脱附后形成氧空位,脱附能为2.06 eV. O<sub>3</sub>在具有氧空位表面的反应从构型ovbri(1)和ovbir(3)开始,经反应能垒分别为0.30和0.12 eV的过渡态解离形成O\*和O<sub>2</sub>\*, O\*变成CuO表面的晶格氧, O<sub>2</sub>\*从CuO表面脱附后形成完整CuO表面,脱附能分别为0.27和0.52 eV. 氧空位的形成增大了吸附能,降低了反应能垒,使O<sub>3</sub>分子更容易吸附在CuO表面,加快了O<sub>3</sub>的催化分解. O<sub>3</sub>分解后形成了超氧物种,提高了表面的氧化活性.

#### 参考文献:

- [ 1 ] Tao L, Zhang Z, Chen P, *et al.* Thin-felt Al-fiber-structured Pd-Co-MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with high moisture resistance for high-throughput O<sub>3</sub> decomposition [ J ]. *Appl Surf Sci*, 2019, **481**: 802–810.
- [ 2 ] Zhang Yi(张溢), Shi Jin(石璉), Zhang Zhi-xiang(张志翔), *et al.* Study on simultaneous removal of formaldehyde and ozone by manganese oxygen octahedral molecular sieve at room temperature(锰氧八面体分子筛室温同时去除甲醛和臭氧的性能研究) [ J ]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2019, **33**(3): 201–208.
- [ 3 ] Tao L, Zhao G, Chen P, *et al.* High-performance Co-MnO<sub>x</sub> composite oxide catalyst structured onto Alfiber felt for high-throughput O<sub>3</sub> decomposition [ J ]. *Chem-CatChem*, 2019, **11**(3): 1131–1142.
- [ 4 ] Lin F, Wang Z, Zhang Z, *et al.* Flue gas treatment with ozone oxidation: An overview on NO<sub>x</sub>, organic pollutants, and mercury [ J ]. *Chem Eng J*, 2020, **382**: 123030.
- [ 5 ] Ding Jing-ya(丁静亚), Xi Yang-chun(席阳春), Zhou Yi(周毅), *et al.* Efficient decomposition of ozone over Co-modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> catalysts(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>负载Co及其分解臭氧性能研究) [ J ]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2020, **34**(1): 19–27.
- [ 6 ] Kamal M S, Razzak S A, Hossain M M. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs)-A review [ J ]. *Atmos Environ*, 2016, **140**: 117–134.
- [ 7 ] Chen J, Chen X, Xu W, *et al.* Homogeneous introduction of CeO<sub>y</sub> into MnO<sub>x</sub>-based catalyst for oxidation of aromatic VOCs [ J ]. *Appl Catal B-Environ*, 2018, **224**: 825–835.
- [ 8 ] a. Whitehead J C. Plasma-catalysis: The known knowns, the known unknowns and the unknown unknowns [ J ]. *J Phys D Appl Phys*, 2016, **49**(24): 243001.  
b. Ji Zeng-bao(季增宝), Yang Bao-jun(杨宝军), Sun Jian-yu(孙剑宇), *et al.* Treatment UDMH waste water by O<sub>3</sub>/UV heterogeneous catalytic method(O<sub>3</sub>/UV多相催化氧化法处理UDMH废水的研究) [ J ]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, **36**(2): 99–108.
- [ 9 ] Xu X, Wang P, Xu W, *et al.* Plasma-catalysis of metal loaded SBA-15 for toluene removal: Comparison of continuously introduced and adsorption-discharge plasma system [ J ]. *Chem Eng J*, 2016, **283**: 276–284.
- [ 10 ] Zhang Zhen-zhen(张珍珍), Li Xin-he(李鑫恒). Recent advances on catalytic oxidation of formaldehyde(基于催化氧化技术去除甲醛的研究进展) [ J ]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2019, **33**(4): 382–390.
- [ 11 ] Dong Y, Zhao J, Zhang J Y, *et al.* Synergy of Mn and Ni enhanced catalytic performance for toluene combustion over Ni-doped  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> catalysts [ J ]. *Chem Eng J*, 2020, **388**: 124244.
- [ 12 ] Einaga H, Maeda N, Nagai Y. Comparison of catalytic properties of supported metal oxides for benzene oxidation using ozone [ J ]. *Catal Sci Technol*, 2015, **5**(6): 3147–3158.
- [ 13 ] Rashidi R, Yousefinejad S, Mokarami H. Catalytic ozonation process using CuO/clinoptilolite zeolite for the removal of formaldehyde from the air stream [ J ]. *Int J Environ Sci Technol*, 2019, **16**(11): 6629–6636.
- [ 14 ] Turkey O, Inan H, Dimoglo A. Experimental and theoretical investigations of CuO-catalyzed ozonation of humic acid [ J ]. *Sep Purif Technol*, 2014, **134**: 110–116.
- [ 15 ] Gong S, Wu X, Zhang J, *et al.* Facile solution synthesis of Cu<sub>2</sub>O-CuO-Cu(OH)<sub>2</sub> hierarchical nanostructures for effective catalytic ozone decomposition [ J ]. *Cryst-EngComm*, 2018, **20**(22): 3096–3104.
- [ 16 ] Zhang X, Li X, Qin W. Investigation of the catalytic activity for ozonation on the surface of NiO nanoparticles [ J ]. *Chem Phys Lett*, 2009, **479**(4/6): 310–315.
- [ 17 ] Wu J, Su T, Jiang Y, *et al.* In situ DRIFTS study of O<sub>3</sub> adsorption on CaO,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnO at room temperature for the catalytic ozonation of cinnamaldehyde [ J ]. *Appl Surf Sci*, 2017, **412**: 290–305.

- [ 18 ] Hu Xiao-hong(呼小红). Theoretical mechanism investigation on catalytic ozonation by metal oxide(金属氧化物催化臭氧生成羟基自由基机理理论研究) [ D ]. Harbin(哈尔滨): Harbin Institute of Technology(哈尔滨工业大学), 2013.
- [ 19 ] Ouali H, Lambert M C, Raymond L, *et al.* Mechanism of O<sub>3</sub> sensing on Cu<sub>2</sub>O (111) surface: First principle calculations[ J ]. *Appl Surf Sci*, 2015, **351**: 840–845.
- [ 20 ] Liu Y, Yang W, Zhang P, *et al.* Nitric acid-treated birnessite-type MnO<sub>2</sub>: An efficient and hydrophobic material for humid ozone decomposition[ J ]. *Appl Surf Sci*, 2018, **442**: 640–649.
- [ 21 ] Oison V, Ouali H, Lambert M C, *et al.* Experimental and ab initio study of the O<sub>3</sub> detection at the CuO (111) surface[ J ]. *Surf Sci*, 2014, **622**: 44–50.
- [ 22 ] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[ J ]. *Phys Rev B*, 1996, **54**(16): 11169.
- [ 23 ] Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[ J ]. *Comp Mater Sci*, 1996, **6**(1): 15–50.
- [ 24 ] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[ J ]. *Phys Rev Lett*, 1996, **77**(18): 3865.
- [ 25 ] Blöchl P E. Projector augmented-wave method[ J ]. *Phys Rev B*, 1994, **50**(24): 17953.
- [ 26 ] Moreno J L V, Padama A A B, Kasai H. A density functional theory-based study on the dissociation of NO on a CuO (110) surface[ J ]. *CrystEngComm*, 2014, **16**(11): 2260–2265.
- [ 27 ] Maimaiti Y, Nolan M, Elliott S D. Reduction mechanisms of the CuO (111) surface through surface oxygen vacancy formation and hydrogen adsorption[ J ]. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, **16**(7): 3036–3046.
- [ 28 ] Zheng C, Zhao H. The microscopic oxidation mechanism of NH<sub>3</sub> on CuO (111): A first-principles study[ J ]. *Fuel Process Technol*, 2021, **213**: 106712.
- [ 29 ] Liu L, Gong P, Shao G, *et al.* Density functional theory plus U study of methanol adsorption and decomposition on CuO surfaces with oxygen vacancy[ J ]. *Aerosol Air Qual Res*, 2022, **22**(1): 210253.
- [ 30 ] Zheng C, Cao J, Zhang Y, *et al.* Insight into the oxidation mechanism of a Cu-based oxygen carrier (Cu → Cu<sub>2</sub>O → CuO) in chemical looping combustion[ J ]. *Energ Fuel*, 2020, **34**(7): 8718–8725.
- [ 31 ] Liu L, Shao G, Gong P, *et al.* Density functional theory studies on ortho-position adsorption of SO<sub>3</sub> at step sites of a CaO surface with SO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> [ J ]. *Fuel*, 2022, **310**: 122174.
- [ 32 ] Henkelman G, Uberuaga B P, Jónsson H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths[ J ]. *J Chem Phys*, 2000, **113**(22): 9901–9904.
- [ 33 ] Cen W, Liu Y, Wu Z, *et al.* A theoretic insight into the catalytic activity promotion of CeO<sub>2</sub> surfaces by Mn doping[ J ]. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, **14**(16): 5769–5777.

## Mechanism of Ozone Decomposition and Oxygen Species Formation on Copper Oxide Surface

GONG Peng<sup>1</sup>, LIU Lu<sup>1</sup>, SHAO Guang-cai<sup>1</sup>, WANG Guang-zhao<sup>2</sup>, WANG Jun-feng<sup>1\*</sup>

( 1. School of Energy and Power Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China;

2. Key Laboratory of Extraordinary Bond Engineering and Advanced Materials Technology of Chongqing, School of Electronic Information Engineering, Yangtze Normal University, Chongqing 408100, China )

**Abstract:** O<sub>3</sub> adsorption and decomposition on CuO(111) surfaces with and without oxygen vacancies were studied by density functional theory (DFT) calculations. The decomposition pathway, reaction barriers and the formation of oxygen vacancies and the surface adsorbed oxygen were analyzed. On the intact CuO surface, O<sub>3</sub> molecules interact with surface by physical or chemical adsorption, and the highest adsorption energy is -1.22 eV (structure bri(2)). On the surface with oxygen vacancy, O<sub>3</sub> is chemically adsorbed and the highest adsorption energy is -2.95 eV (structure ovbri(3)), which is significantly higher than that on the intact surface. After O<sub>3</sub> adsorption, the charge density near Cu adsorption site decreases, the charge density near O atom in O<sub>3</sub> increases significantly, indicating that the charge transfer is from CuO surface to O<sub>3</sub> and Cu-O ionic bond is formed. Superoxygen species are formed after O<sub>3</sub> decomposition and the oxidation activity of the surface is improved. On intact surface, the reaction path starting from bri(2) has the lowest activation energy (0.52 eV). The minimum energy for O<sub>2</sub><sup>\*</sup> desorption from the intact surface is 0.42 eV and the O<sub>2</sub><sup>\*</sup> desorption energy to form oxygen vacancy is 2.06 eV. The activation energies of O<sub>3</sub> decomposition on the surface with oxygen vacancy are 0.30 (ovbri(1)) and 0.12 eV (vbri(3)), which are both lower than that of intact surface. The minimum desorption energy of O<sub>2</sub><sup>\*</sup> from the surface with oxygen vacancy is 0.27 eV, also lower than on intact surface. The results indicate that the formation of oxygen vacancy improves the O<sub>3</sub> adsorption energy and reduces the activation energy and O<sub>2</sub><sup>\*</sup> desorption energy. Therefore, O<sub>3</sub> molecule is easier to adsorb on CuO surface with oxygen vacancy and has higher reaction rate in catalytic decomposition of O<sub>3</sub>.

**Key words:** density functional theory; CuO; O<sub>3</sub>; reaction mechanism