

**ẢNH HƯỞNG CỦA SỰ PHA TẠP CaO VÀ CuO ĐẾN ĐẶC TRƯNG
VÀ HOẠT TÍNH XÚC TÁC CỦA OXIT HỖN HỢP CaO-CuO-CeO₂
ĐƯỢC TỔNG HỢP BẰNG PHƯƠNG PHÁP SOL-GEL**

Đến tòa soạn 30 - 12 - 2015

Hoàng Thị Hương Huế

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên

Nguyễn Văn Quang

Viện Công nghệ Môi trường - Viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

SUMMARY

**INFLUENCE OF CaO AND CuO DOPPING ON THE CHARACTERISTICS
AND THE CATALYTIC ACTIVITY OF CaO-CuO-CeO₂ MIXED OXIDE
PREPARED BY SOL-GEL METHOD**

CuO, CeO₂ oxide and CaO-CuO-CeO₂ mixed oxide were prepared by sol-gel method. The characteristics were examined by means of X-ray diffraction (XRD), H₂-temperature- programmed reduction (H₂-TPR) and Raman spectroscopy. H₂-TPR results indicated that there are three CuO species in the CaO-CuO-CeO₂ mixed oxide: the finely dispersed CuO, the bulk CuO and the Cu²⁺ in the CeO₂ lattice and the Cu²⁺ is mostly exist in the Ce_{1-x-y}Cu_xCa_yO_{2-δ} solid solution. Raman spectroscopy showed that CaO, CuO doping promoted the formation of oxygen vacancies of the CaO-CuO-CeO₂ mixed oxide.

The catalytic activity of CuO, CeO₂ and mixed oxides for the phenol oxidation at low temperature (70-75°C) and atmospheric pressure have been investigated. The results showed that the CaO and CuO doping greatly enhanced catalytic activity.

1. MỞ ĐẦU

Gần đây, một số nghiên cứu đã xử lý phenol bằng quá trình oxi hoá có sử dụng xúc tác ở điều kiện mềm (nhiệt độ

thấp, áp suất thường). Quá trình oxi hóa có xúc tác thường sử dụng các hệ xúc tác trên cơ sở các kim loại quý hay các oxit kim loại chuyển tiếp. Các hệ xúc

tác trên cơ sở các kim loại quý có hoạt tính cao và ổn định trong khoảng nhiệt độ 150-250°C nhưng giá thành của các hệ xúc tác này tương đối cao và kém bền khi có mặt của các hợp chất chứa clo. Các hệ xúc tác trên cơ sở các oxit kim loại chuyển tiếp là các hệ xúc tác đầy hứa hẹn cho các phản ứng oxi hóa. Hoạt tính xúc tác của chúng có thể so sánh với các hệ xúc tác trên cơ sở các kim loại quý nhưng độ chọn lọc cao hơn hẳn do chúng có khả năng thay đổi dễ dàng số oxi hóa nhờ các điện tử phân lớp d chưa được lấp đầy [1,2].

Nhiều nghiên cứu cho thấy khi đưa các oxit kim loại chuyển tiếp như: Fe, Cr, Cu, Mn, Co... lên các chất mang khác nhau như: SiO₂, Al₂O₃, zeolit, than hoạt tính, CeO₂... thì CeO₂ là chất mang rất phù hợp để tổng hợp các hệ xúc tác cho phản ứng oxi hóa. Khi CeO₂ được pha tạp bằng oxit các kim loại chuyển tiếp và các kim loại quý, các lỗ trống oxi được tạo thành làm tăng khả năng oxi hóa của hệ xúc tác. Trong đó, oxit hỗn hợp CuO-CeO₂ được coi là chất xúc tác rất hiệu quả cho các phản ứng oxi hóa, hoạt tính của nó có thể so sánh với các chất xúc tác trên cơ sở các kim loại quý. Nó có khả năng xúc tác cho một số phản ứng oxi hóa ở ngay nhiệt độ thấp và hoạt tính xúc tác của oxit hỗn hợp này cao hơn nhiều so với CuO hoặc CeO₂ riêng rẽ. Trong oxit hỗn hợp này, các tiểu phân CuO phân tán đều trên bề mặt CeO₂ hoặc Cu²⁺ thay thế Ce⁴⁺ trong cấu trúc tinh thể của CeO₂ tạo thành dung dịch rắn Cu_xCe_{1-x}O_{2-δ} đóng vai trò là chất xúc tác chính, còn CeO₂ vừa là

chất mang vừa là chất điều tiết oxi [3,4].

Hơn nữa, hoạt tính xúc tác của oxit hỗn hợp CuO-CeO₂ được cải thiện đáng kể khi được pha tạp thêm oxit các ion kim loại khác như Ca, K, Zr.... Khi pha tạp CeO₂ bằng những kim loại có số oxi hóa nhỏ hơn +4, các ion kim loại này sẽ thay thế Ce⁴⁺ trong cấu trúc tinh thể của CeO₂ tạo thành sự khuyết tật tinh thể CeO₂ và các lỗ trống oxi [5,6].

Oxit hỗn hợp trên cơ sở CeO₂ được tổng hợp bằng rất nhiều phương pháp như : sol-gel, đồng kết tủa, cháy ure , tẩm, vi nhũ tương... Trong đó, phương pháp sol- gel xitrat được nhiều tác giả quan tâm, phương pháp này sử dụng axit xitric vừa là phối tử tạo phức với các ion kim loại vừa là tác nhân điều chỉnh pH cho quá trình hình thành sol-gel. Tiền chất của sản phẩm là phức chất của các ion kim loại với axit xitric. Phức chất được phân hủy ở nhiệt độ thích hợp sẽ thu được oxit hỗn hợp.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp vật liệu

a. Tổng hợp các oxit hỗn hợp

Oxit hỗn hợp CaO-CeO₂; CuO-CeO₂ và CaO-CuO-CeO₂ được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel xitrat từ dung dịch Ce(NO₃)₃ 1M, dung dịch Ca(NO₃)₂ 1M, dung dịch Cu(NO₃)₂ 1M và axit xitric 2M, sao cho tỉ lệ mol tương ứng của xitric/(Ca+Ce)=2/1 và Ca/(Ca+Ce)=0,075 (đối với oxit hỗn hợp CaO-CeO₂); xitric/(Cu+Ce)=2/1 và Cu/(Cu+Ce)=0,15 (đối với oxit hỗn hợp CuO-CeO₂) và xitric/(Ca+Cu+Ce)=2/1 và Ca/(Ca+Cu+Ce)=0,075 và

$Cu/(Ca+Cu+Ce)=0,15$ (đối với oxit hỗn hợp CaO-CuO-CeO₂).

Dung dịch hỗn hợp được làm bay hơi nước trong điều kiện khuấy liên tục ở nhiệt độ 70-75°C. Khi khoảng 2/3 lượng nước trong dung dịch bay hơi, dung dịch trong suốt màu xanh da trời chuyển thành gel nhớt màu xanh lá cây đậm. Gel được làm khô ở 110°C qua đêm chuyển thành dạng vật liệu xốp như bột biển. Sau đó gel khô được nung ở 600°C trong 30 phút với tốc độ nâng nhiệt 10°/phút.

b. Tổng hợp oxit CuO và CeO₂

Quy trình tổng hợp các oxit CuO và CeO₂ riêng lẻ giống như quy trình tổng hợp các oxit hỗn hợp với tỷ lệ mol tương ứng $x_{itric}/Ca=2/1$ và $x_{itric}/Cu=2/1$.

2.2. Khảo sát khả năng xử lý phenol bằng H₂O₂ dưới tác dụng xúc tác của oxit và các oxit hỗn hợp tổng hợp được

Cho vào bình cầu đáy tròn các dung dịch sau: 150 ml dung dịch phenol có nồng độ 536 mg/l (tương ứng với chỉ số COD = 1420 mg O₂/l), 3,5 ml H₂O₂ 30% và 25 mg xúc tác. Hỗn hợp được đun hồi lưu ở 70-80°C trong khoảng thời gian 45 phút. Lọc hỗn hợp để loại bỏ xúc tác. Nước lọc thu được đem xác định COD.

2.3. Các phương pháp nghiên cứu

- Thành phần pha được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) ghi trên máy D8 Advance, Bruker (German) sử dụng tia CuK α , bước sóng $\lambda=0,15406$ nm, 40kV, 40mA, góc đo 2 θ 25-70°.

- Các dạng tồn tại của CuO trong oxit hỗn hợp được xác định bằng phương pháp khử theo chương trình nhiệt độ trong dòng khí hidro (H₂-TPR) trên máy AutoChem II 2920 V4.01, mẫu được nâng từ nhiệt độ phòng đến 700°C với tốc độ nâng nhiệt 10°/phút trong dòng khí chứa 10% H₂/Ar với tốc độ dòng 50ml/phút.

- Sự khuyết tật tinh thể của CeO₂ được xác định bằng phổ tán xạ Raman, được đo trên máy Labram HR 800 ở nhiệt độ phòng và sử dụng kỹ thuật micro Raman với bước sóng laser kích thích là 632,8nm.

- Hàm lượng phenol trong dung dịch được xác định bằng phương pháp đo chỉ số COD. Chỉ số COD của mẫu được xác định theo phương pháp tiêu chuẩn Cr₂O₇²⁻/Cr³⁺ trên máy đo quang Spectroquant NOVA 30, MERCK (German) tại bước sóng 605nm [7].

Hiệu suất xử lý phenol (mức độ oxi hóa hoàn toàn phenol thành CO₂, H₂O) được tính theo công thức:

$$\text{Hiệu suất (\%)} = \frac{[COD]_{tr} - [COD]_s}{[COD]_{tr}} \cdot 100\%$$

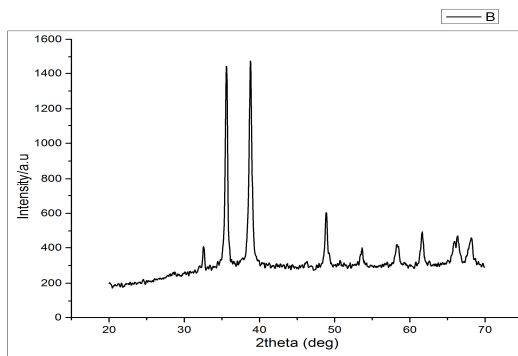
ở đó [COD]_{tr} và [COD]_s là chỉ số COD (mgO₂/l) của dung dịch phenol trước và sau khi xử lý bằng H₂O₂ với các xúc tác khác nhau.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

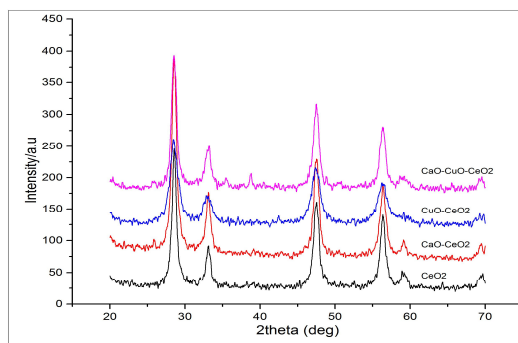
3.1. Các đặc trưng của vật liệu

3.1.1. Thành phần pha của oxit hỗn hợp

Thành phần pha của oxit CuO, CeO₂ và các oxit hỗn hợp được chỉ ra trên các hình 1 và 2.



Hình 1: Giản đồ XRD của CuO

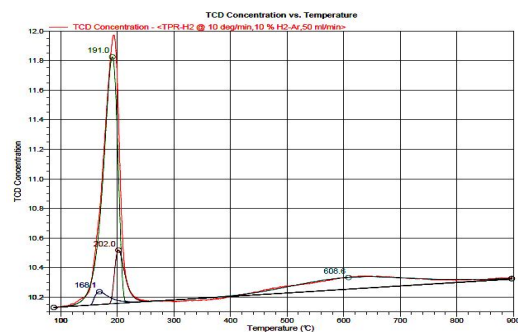


Hình 2: Giản đồ XRD của CeO₂ và các oxit hỗn hợp

Từ giản đồ nhiễu xạ tia X của oxit CuO (hình 1) cho thấy xuất hiện các pic đặc trưng của CuO với cấu trúc đơn tà ở góc $2\theta = 35,7^\circ$ và $38,8^\circ$ có cường độ tương đối mạnh, chứng tỏ mức độ tạo thành tinh thể của CuO là khá tốt.

Ở hình 2 (giản đồ nhiễu xạ tia X của oxit CeO₂ và các oxit hỗn hợp trên cơ sở CeO₂), đều xuất hiện các pic đặc trưng ở góc $2\theta = 28,5^\circ$, 33° và $47,5^\circ$ của CeO₂ với cấu trúc lập phương tâm mặt. Trên giản đồ XRD của oxit hỗn hợp CaO-CuO-CeO₂ còn xuất hiện thêm các pic đặc trưng của CuO với cấu trúc đơn tà ở góc $2\theta = 35,7^\circ$ và $38,8^\circ$ nhưng có cường độ rất yếu. Chứng tỏ hàm lượng tinh thể CuO trong oxit hỗn hợp này nhỏ. Trên giản đồ XRD của oxit hỗn hợp CuO-CeO₂ không

xuất hiện các pic đặc trưng của CuO. Nếu toàn bộ lượng CuO trong oxit hỗn hợp này tồn tại dưới dạng tinh thể thì trên giản đồ XRD sẽ quan sát thấy các pic đặc trưng của CuO vì hàm lượng của CuO đủ lớn (chiếm khoảng 7,6% khối lượng của oxit hỗn hợp). Trên thực tế, không có pic nhiễu xạ của CuO, chứng tỏ trong oxit hỗn hợp CuO có thể tồn tại ở nhiều trạng thái khác nhau như: CuO vô định hình, dung dịch rắn $Ce_{1-x}Cu_xO_{2-\delta}$ và CuO tinh thể [8,9].



Hình 3: Giản đồ XRD của oxit hỗn hợp CaO-CuO-CeO₂

Để xác định các dạng tồn tại của CuO trong oxit hỗn hợp CaO-CuO-CeO₂, chúng tôi đã sử dụng phương pháp khử theo chương trình nhiệt độ trong dòng khí H₂ (hình 3). Từ giản đồ khử theo chương trình nhiệt độ cho thấy, có 3 pic khử của CuO ở các nhiệt độ 168,1°C; 191°C và 202°C, chứng tỏ có ba trạng thái tồn tại của CuO trong oxit hỗn hợp. Theo các tác giả [4], CuO nguyên chất có một pic khử duy nhất ở nhiệt độ 310,8°C, các pic khử ở nhiệt độ thấp hơn 200°C được gán cho các dạng của Cu²⁺ có tương tác với chất mang. Do có tương tác này làm cho khả năng phản ứng của CuO tăng lên đáng kể.

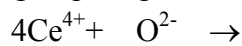
Vì vậy từ số liệu thực nghiệm, pic khử ở nhiệt độ thấp nhất (168,1°C) được gán cho dạng khử của CuO ở trạng thái vô định hình và phân tán trên bề mặt của chất mang CeO₂, đây chính là dạng CuO có khả năng phản ứng cao nhất. Pic khử có diện tích lớn nhất ở nhiệt độ 191°C được gán cho các ion Cu²⁺ đi vào trong cấu trúc của CeO₂. Theo nhiều tài liệu đã công bố các ion Cu²⁺ đã thay thế một phần Ce⁴⁺ trong cấu trúc lập phương tâm mặt của CeO₂ để tạo thành dung dịch rắn [3, 4, 8]. Pic khử thứ ba ở 202°C được gán cho nhiệt độ khử của các tập hợp CuO ở trạng thái tinh thể, đây là dạng CuO có khả năng phản ứng kém nhất.

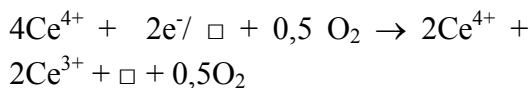
Như vậy, tất cả các dạng của CuO trong oxit hỗn hợp CaO-CuO-CeO₂ đều có nhiệt độ khử thấp hơn của CuO nguyên chất, chứng tỏ sự tương tác giữa CuO với chất mang CeO₂ đã làm tăng khả năng phản ứng của CuO, điều này cũng phù hợp với kết quả của nhiều công trình nghiên cứu [3,4,8].

Để khẳng định thêm sự xâm nhập của ion Cu²⁺ vào cấu trúc tinh thể của CeO₂, chúng tôi đã tính thông số mạng lưới của tinh thể CeO₂ nguyên chất và CeO₂ trong oxit hỗn hợp. Vì bán kính ion của Ca²⁺ (0,100nm) rất gần với bán kính ion của Ce⁴⁺ (0,097nm) nên việc thay thế ion Ce⁴⁺ trong cấu trúc lập phương tâm mặt của CeO₂ bằng ion Ca²⁺ ít ảnh hưởng đến thông số mạng lưới của CeO₂. Nhưng ion Cu²⁺ có bán kính ion (0,072nm) nhỏ hơn bán kính ion của Ce⁴⁺ nên Cu²⁺ thay thế Ce⁴⁺ trong cấu trúc lập phương tâm mặt của CeO₂ sẽ

làm giảm thông số mạng lưới của CeO₂ [9]. Sử dụng giản đồ XRD của oxit CeO₂ và của oxit hỗn hợp CaO-CuO-CeO₂ và phần mềm POWER CELL 2.4, đã tính được thông số mạng lưới của tinh thể CeO₂ nguyên chất là a=b=c= 5,4147(Å) còn của CeO₂ trong oxit hỗn hợp CuO-CeO₂ là a=b=c= 5,4134(Å). Từ việc tính toán này cho thấy, thông số mạng lưới của CeO₂ trong oxit hỗn hợp nhỏ hơn CeO₂ nguyên chất và một lần nữa khẳng định Cu²⁺ đã thay thế Ce⁴⁺ trong cấu trúc lập phương tâm mặt của CeO₂ để tạo thành dung dịch rắn Ce_{1-x-y}Cu_xCa_yO_{2-δ} và đây cũng là dạng tồn tại chính của CuO trong oxit hỗn hợp CaO-CuO-CeO₂ vì pic khử ở nhiệt độ này là pic khử có diện tích lớn nhất. Kết quả này phù hợp với nghiên cứu của các tác giả [8,9] cũng pha tạp Ni và Cu có bán kính ion nhỏ hơn vào cấu trúc của CeO₂. Hơn nữa, các pic khử trên giản đồ H₂-TPR của oxit hỗn hợp rất nhọn và có chênh lệch nên có thể cho thấy các hạt sản phẩm có kích thước tương đối đồng đều.

Ngoài ra, trên giản đồ H₂-TPR của oxit hỗn hợp CaO-CuO-CeO₂ còn xuất hiện một pic khử rất rộng từ khoảng nhiệt độ 450 – 800 °C và có đỉnh pic ở 608,6 °C, pic này được gán cho sự khử của oxi trên bề mặt và trong cấu trúc của CeO₂. Vì trong môi trường khử (đặc biệt là ở nhiệt độ cao), CeO₂ tạo thành cấu trúc khuyết tật thiếu oxi dạng CeO_{2-x} (với 0 < x < 0,5), đồng thời giải phóng ra oxi theo phương trình:



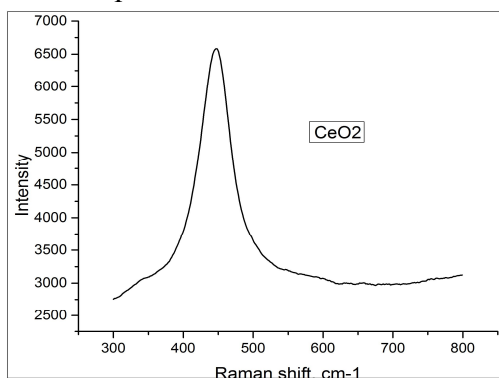


Như vậy từ tất cả các kết quả nghiên cứu trên, chúng tôi thấy rằng CuO trong oxit hỗn hợp CaO-CuO-CeO₂ tồn tại chủ yếu dưới dạng dung dịch rắn Ce_{1-x-y}Cu_xCa_yO_{2-δ}, một phần dưới dạng CuO vô định hình phân tán trên bề mặt của chất mang CeO₂ và CuO tinh thể.

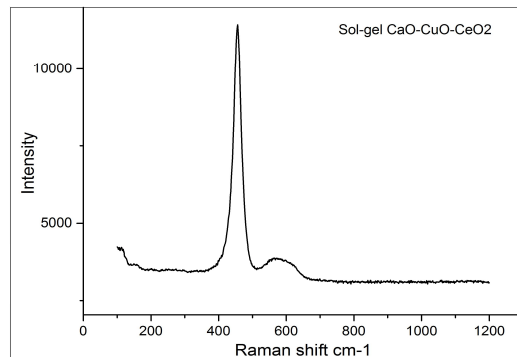
3.1.2. Các đặc trưng về khuyết tật tinh thể của CeO₂

Như đã biết, trong oxit hỗn hợp CaO-CuO-CeO₂, Ca²⁺ có thể thay thế Ce⁴⁺ trong mạng lưới lập phương của CeO₂ tạo thành lỗ trống oxy và CuO tồn tại ở ba dạng: CuO vô định hình, Cu²⁺ thay thế Ce⁴⁺ trong mạng lưới lập phương của CeO₂ tức là tạo thành dung dịch rắn Ce_{1-x-y}Cu_xCa_yO_{2-δ} và CuO tinh thể. Trong đó hai dạng đầu của CuO tương tác mạnh với chất mang CeO₂ tạo thành các lỗ trống oxy trên bề mặt và trong cấu trúc của CeO₂ (tức là dạng CeO₂ khuyết tật).

Để xác định lỗ trống oxy trong cấu trúc tinh thể CeO₂ chúng tôi đã chụp phổ tán xạ Raman của các oxit hỗn hợp CaO-CuO-CeO₂ và so sánh với CeO₂ nguyên chất. Kết quả được chỉ ra trên hình 4 và 5.



Hình 4: Phổ Raman của CeO₂



Hình 5: Phổ Raman của CaO-CuO-CeO₂

Trên phổ Raman của các oxit hỗn CaO-CuO-CeO₂ và CeO₂ nguyên chất đều xuất hiện dải hấp thụ có cường độ mạnh ở khoảng 450-465 cm⁻¹. Dải hấp thụ này tương ứng với sự phối trí của các nguyên tử oxy quanh các nguyên tử xeri. Đây là pic của dạng lập phương tâm mặt của CeO₂.

Ngoài ra, trên phổ Raman của các oxit hỗn hợp CaO-CuO-CeO₂ còn xuất hiện thêm dải hấp thụ rộng nhưng có cường độ yếu ở khoảng 500- 650 cm⁻¹. Dải này được qui gán cho sự khuyết tật của mạng lưới CeO₂. Sự tồn tại của pic này chứng tỏ đã có sự tương tác của CaO và CuO với chất mang CeO₂ dẫn đến việc hình thành khuyết tật trong cấu trúc mạng lưới của CeO₂. Đồng thời, trên phổ Raman của oxit hỗn hợp CaO-CuO-CeO₂ không quan sát thấy các dải hấp thụ đặc trưng cho CuO và CaO là do CuO, CaO trong oxit hỗn hợp có hàm lượng nhỏ và được phân tán tốt trong chất mang CeO₂ [9,10].

Như vậy, từ phổ Raman đã chứng minh được sự có mặt của lỗ trống oxy hay sự

khuyết tật tinh thể CeO_2 khi được pha tạp bằng CaO và CuO .

3.2. So sánh khả năng xúc tác của oxit CuO , CeO_2 và các oxit hỗn hợp cho quá trình oxi hóa phenol

Kết quả xử lý phenol bằng H_2O_2 với xúc tác khác nhau được chỉ ra ở bảng 1. Từ kết quả bảng 1 cho thấy, nếu không dùng xúc tác thì hiệu suất xử lý phenol rất thấp (chỉ đạt 4,23%). Nếu dùng oxit

đơn lẻ CuO hoặc CeO_2 làm xúc tác thì hiệu suất xử lý cũng không cao (đạt 16,76% và 14,37%, tương ứng). Khi dùng xúc tác là oxit hỗn hợp CaO-CeO_2 thì hiệu suất xử lý phenol đã tăng đến 37,18 %. Nếu thay CaO bằng CuO thì hiệu suất tăng đáng kể (đạt 61,55%). Khi dùng oxit hỗn hợp CaO-CuO-CeO_2 có hiệu suất xử lý phenol cao nhất (96,34%).

Bảng 1: Kết quả xử lý phenol bằng H_2O_2 với các xúc tác khác nhau

Xúc tác	$[\text{COD}]_{\text{tr}}$ (mg O_2/l)	$[\text{COD}]_{\text{s}}$ (mg O_2/l)	Hiệu suất (%)
Không có xúc tác	1420	1360	4,23
CuO	1420	1182	16,76
CeO_2	1420	1216	14,37
$\text{CuO} - \text{CeO}_2$	1420	546	61,55
$\text{CaO} - \text{CeO}_2$	1420	892	37,18
CaO-CuO-CeO_2	1420	52	96,34

Kết quả này đã khẳng định vai trò của lỗ trống oxi trong oxit hỗn hợp đến khả năng xúc tác cho phản ứng oxi hóa phenol và một lần nữa khẳng định sự tương tác giữa các dạng tồn tại của CuO với chất mang CeO_2 đã cải thiện đáng kể hoạt tính xúc tác của oxit hỗn hợp CaO-CuO-CeO_2 [3,8-10].

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được oxit CuO , CeO_2 và oxit hỗn hợp CaO-CuO-CeO_2 dùng làm xúc tác cho quá trình oxi hóa phenol và đã xác định được ba dạng tồn tại của CuO trong oxit hỗn hợp CaO-CuO-CeO_2 là CuO vô định hình phân tán trên bề mặt của chất mang CeO_2 ; CuO tinh thể và dạng tồn tại chủ yếu của CuO trong oxit hỗn hợp là dung dịch rắn $\text{Ce}_{1-x-y}\text{Cu}_x\text{Ca}_y\text{O}_{2-\delta}$. Đồng thời đã chứng

minh sự pha tạp CeO_2 bằng CaO và CuO đã làm tăng đáng kể hoạt tính xúc tác cho phản ứng oxi hóa hoàn toàn phenol bằng H_2O_2 của oxit hỗn hợp CaO-CuO-CeO_2 .

Công trình này được hoàn thành với sự hỗ trợ kinh phí của đề tài QG.14.20.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Chaoquan Hu, Qingshang Zhu, Zheng Jiang, Yayuan Zhang, Yong Wang (2008), "Preparation and formation mechanism of mesoporous CuO-CeO_2 mixed oxides with excellent catalytic performance for removal of VOCs". *Microporous and Mesoporous Materials*, 427-434, Vol 113.
2. Arena F., Italiano C, Raneri A., Saja C (2010). "Mechanistic and kinetic

insights into the wet air oxidation of phenol with oxygen (CWAO) by homogeneous and heterogeneous transition-metal catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, 321–328, 99.

3. Stanko Hocevar, Ursa Opara Krasovec, Boris Orel, Antonino S. Arico, Hasuck Kim (2000). "CWO of phenol on two differently prepared CuO-CeO₂ catalysts". *Applied Catalysis B: Environmental*, 113-125, Vol 28.

4. Meng- Fei Luo, Yu-Peng Song, Ji-Qing Lu, Xiang- Yu Wang and Zhi-Ying Pu (2007). "Identification of CuO species in high surface area CuO-CeO₂ catalysts and their catalytic activities for CO oxidation". *J.Phys. Chem.C*, 12686-12692, Vol 111.

5. José A. Rodriguez, Xianqin Wang, Jonathan C. Hanson, Gang Liu, Ana Iglesias-Juez and Marcos Fernández-García (2003). "The behavior of mixed-metal oxides: Structural and electronic properties of Ce_{1-x}Ca_xO₂ and Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x}", *J. Chem. Phys.*, 5659 -5669, 119.

6. Li J., Zhu P., Zuo S., Huang Q., Zhou

R. (2010), "Influence of Mn doping on the performance of CuO-CeO₂ catalysts for selective oxidation of CO in hydrogen-rich streams", *Applied Catalysis A: General*, pp. 261–266, 381.

7. APHA (1995), *Standard methods for water and wastewater examinations*, Washington D.C.

8. Joan Papavasiliou, George Avgouropoulos, Theophilos Ioannides (2007), "Effect of dopants on the performance of CuO–CeO₂ catalysts in methanol steam reforming", *Applied Catalysis B: Environmental*, 226–234, 69.

9. Dongsheng Qiao, Guanzhong Lu, Dongsen Mao, Xiaohui Liu, Hongfeng Li, Yun Guo, Yanglong Guo (2010). "Effect of Ca doping on the catalytic performance of CuO–CeO₂ catalysts for methane combustion", *Catalysis Communications*, 858–861, 11.

10. Massa P., Ivorra F., Haure P., Fenoglio R. (2011), "Catalytic wet peroxide oxidation of phenol solutions over CuO/CeO₂ systems", *Journal of Hazardous Materials*, 1068–1073, 190.