

Influencia de la temperatura de reducción sobre el comportamiento redox del óxido de cerio

S. BERNAL, G. BLANCO, J.M. GATICA, J.A. PÉREZ-OMIL Y J.M. PINTADO

Dpto. de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Cádiz
Apartado 40. 11510 Puerto Real. Cádiz

El dióxido de cerio presenta estructura de tipo fluorita que por eliminación de iones O^{2-} genera fases no-estequiométricas CeO_{2-x} ($0 < x < 0.5$), en las que esencialmente se conserva la red catiónica. En presencia de O_2 , estas fases se reoxidan con facilidad hasta CeO_2 . Los tratamientos de reducción a muy alta temperatura, sin embargo, conducen a la formación de un sesquióxido hexagonal, Ce_2O_3 -A. Esta peculiaridad estructural podría estar en el origen del cambio de comportamiento redox observado en el óxido de cerio reducido a altas temperaturas. Con ayuda de las técnicas de Oxidación en Pulsos de $O_2(5\%)/He$ a 298 K, OTP-CT, DRX e IRTF, en el presente trabajo se ha investigado el comportamiento redox del óxido de cerio fuertemente reducido. Además de los experimentos de reoxidación con O_2 , se ha estudiado la reactividad del Ce_2O_3 frente a la atmósfera ambiente (O_2 y H_2O), y frente a vapor de agua exento de O_2 . A partir de los resultados obtenidos se propone un modelo que justifica el conjunto de nuestras observaciones. Según dicho modelo, en contacto con oxígeno, el Ce_2O_3 -A genera una fase oxidada superficial, amorfa, la cual actuaría como barrera para el transporte de oxígeno o vapor de agua, protegiéndolo de su completa oxidación o hidratación. En ausencia de O_2 , por el contrario, la reacción del Ce_2O_3 -A con vapor de H_2O da lugar a su transformación en $Ce(OH)_3$, fase que posteriormente, en virtud de una reacción de dismutación en estado sólido, evoluciona hasta CeO_2 .

Palabras clave: Dióxido de cerio, sesquióxido de cerio, hidróxido de cerio, hidratación, reoxidación.

Influence of the Reduction Temperature on the Redox Behaviour of Ceria

Cerium dioxide has a fluorite-type structure with cerium ions occupying 8-fold coordination sites with cubic symmetry. The removal of some oxygen anions from such a structure leads to the formation of nonstoichiometric phases, CeO_{2-x} ($0 \leq x \leq 0.5$), the cationic lattice being essentially preserved. In presence of oxygen, these phases readily reoxidize to revert to CeO_2 . Upon, high temperature reduction the formation of hexagonal A-type cerium sesquioxide occurs. Such a structural change strongly modifies the redox behaviour of ceria, thus disturbing a key property for its catalytic applications. This work is focused on the reoxidation behaviour of strongly reduced ceria. Oxygen Pulses/TPO-TC, XRD and FTIR techniques have been used. We have also investigated the behaviour in air of the reduced oxide, as well as its interaction with H_2O vapour in absence of O_2 . The results obtained are interpreted assuming that in contact with O_2 , Ce_2O_3 -A leads to the formation of an amorphous surface phase protecting the reduced oxide from its full reoxidation or hydration. In the absence of O_2 , Ce_2O_3 reacts with H_2O leading to $Ce(OH)_3$ first, and finally to CeO_2 through a disproportionation process.

Key words: Cerium dioxide, cerium sesquioxide, cerium hydroxide, cerium oxide hydration, cerium oxide reoxidation.

1. INTRODUCCION

Entre las aplicaciones industriales del dióxido de cerio, su utilización en catálisis heterogénea es sin duda una de las más importantes (1). En concreto, el CeO_2 es un componente fundamental de los catalizadores denominados de Tres Vías ("Three Way Catalysts": TWC), de uso generalizado en los dispositivos anti-contaminación que montan los automóviles (2). En esta aplicación, las propiedades redox del dióxido de cerio, en concreto su capacidad para actuar como regulador de la presión parcial de oxígeno en el medio de reacción, se consideran clave (3), de tal modo que cualquier perturbación de las mismas pueden conducir a efectos indeseables de desactivación de los catalizadores TWC.

Diversos estudios previos se han ocupado de investigar las

propiedades redox del dióxido de cerio, tanto en ausencia (4-7), como en presencia de una fase metálica dispersa (8-14). No obstante, estos estudios se han centrado en el rango de temperaturas de reducción con H_2 ó CO moderadas, típicamente inferiores a 973 K. En una publicación reciente (15), sin embargo, Perrichon et al han sugerido que el dióxido de cerio reducido a alta temperatura, del orden o superiores a 1173 K, experimenta modificaciones significativas en su comportamiento redox, haciéndose mucho más lenta su velocidad de reoxidación. Dado que el funcionamiento de los catalizadores TWC implica picos de operación que superan en ocasiones los 1173 K, bajo una atmósfera química de naturaleza redox oscilante (16), se consideró de interés realizar un estudio detallado del comportamiento frente a la reoxidación de una muestra de óxido de cerio fuertemente reducida. En el presente trabajo se

da cuenta de los resultados de esta investigación. Nuestros datos, que confirman la desactivación del óxido de cerio fuertemente reducido, permiten asimismo proponer un modelo que justifica el citado efecto, así como el comportamiento, igualmente inusual, que este óxido de cerio presenta cuando se expone a la atmósfera ambiente, a 298 K.

2. EXPERIMENTAL

Se ha utilizado óxido de cerio de $4.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Los tratamientos de reducción se realizaron en flujo de H_2 ($60 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$), con una velocidad de calentamiento de $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Se han aplicado un total de 5 tratamientos de reducción diferentes. En los tres primeros, efectuados a 773 K, 973 K y 1173 K, respectivamente, la duración fue de 1 hora, mientras que en los dos restantes, llevados a cabo a 1223 K, la duración fue de 2 horas y 5 horas respectivamente.

Una vez reducidas, las muestras se evacuaron en flujo de gas inerte a la temperatura de reducción, durante 1 hora, enfriándose a continuación, asimismo en flujo de gas inerte (He N55 , contenido máximo en oxígeno: 0.5ppm) hasta 298 K. La caracterización estructural se llevó a cabo con ayuda de un difractor de Rayos X, Phillips, modelo PW1820, utilizándose radiación $\text{CuK}\alpha$ y filtro de Ni. Los estudios de reoxidación se efectuaron mediante la combinación de la técnica de pulsos de $\text{O}_2(5\%)/\text{He}$ a 298 K y Oxidación Térmica Programada (OTP). En ambos casos se utilizó un detector tipo catarmétrico (DCT). Una descripción detallada del sistema experimental puede encontrarse en (17). Los espectros IRTF mostrados en este trabajo se registraron en un instrumento MATTSON, modelo Galaxy 5020. Las muestras se prepararon en matriz de KBr.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Según se ha demostrado en diversos estudios previos llevados a cabo en nuestro Laboratorio (6,18), la combinación de las técnicas de oxidación en pulsos, a 298 K, y OTP, resulta muy adecuada para determinar el estado redox del óxido de cerio sometido a distintos tratamientos de reducción con hidrógeno. En efecto, mediante la integración de las señales registradas en dichos experimentos, es posible valorar la concentración de vacantes de oxígeno presentes en la muestra, y, por consiguiente, su grado de reducción. La combinación de ambas técnicas permite, por otra parte, una evaluación del peso relativo que tienen los consumos de oxígeno a temperatura ambiente (Pulsos) y el asociado al experimento de OTP. Este dato, junto con la propia morfología de los diagramas de OTP, proporciona información acerca de la cinética del proceso de reoxidación.

La Figura 1 resume los datos correspondientes a los estudios de reoxidación llevados a cabo sobre el óxido de cerio sometido a diversos tratamientos con H_2 entre 773 K y 1223 K. Puede deducirse de ella que en el rango de temperaturas de reducción comprendido entre 773 K y 1173 K (Grados de reducción entre 5% y 63%, expresados como % de Ce^{3+} presente en la muestra), el consumo de O_2 asociado a los experimentos de pulsos (298 K) crece con el grado de reducción de forma mucho más acusada que el correspondiente a los de OTP. De acuerdo con la figura 1, sin embargo, para las muestras reducidas a 1223 K, es decir, para porcentajes de reducción por encima del 80%, la

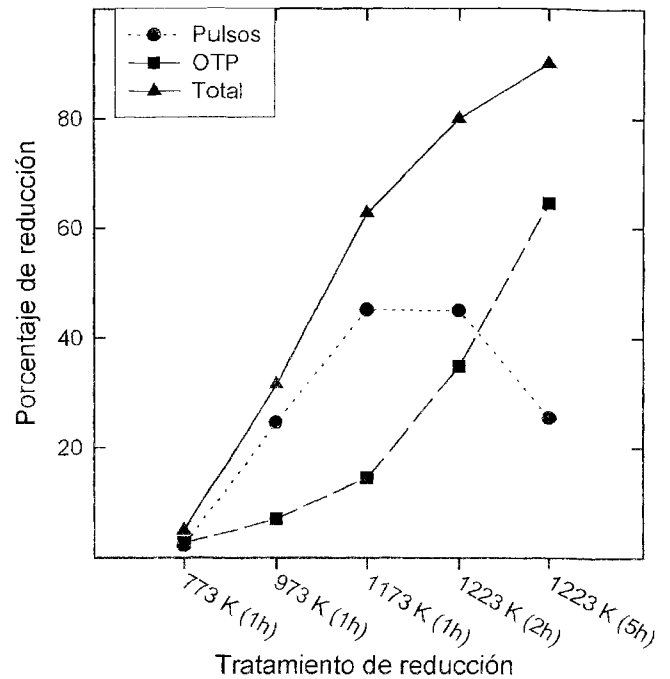


Fig. 1. Estudio de la reoxidación del Oxido de Cerio, sometido a distintos tratamientos de reducción. Los datos de consumo de oxígeno, determinados a partir de los experimentos de Oxidación en Pulsos y OTP, se expresan como porcentaje de CeO_2 convertido en Ce_2O_3 .

secuencia presenta una clara discontinuidad, disminuyendo el peso relativo del consumo de O_2 a 298 K (Pulsos).

Este cambio de comportamiento es también detectable en la morfología de los diagramas de OTP, Figura 2. En efecto, puede comprobarse en la citada figura que para muestras reducidas hasta 1173 K, los diagramas presentan un único pico de consumo de oxígeno centrado en torno a 373 K. Por el contrario para el óxido reducido a 1223 K (2h) aparece un segundo pico a 400 K, el cuál acaba siendo el efecto mayoritario en la muestra reducida a 1223 K (5h).

Se ha llevado a cabo un estudio paralelo mediante difracción de rayos X, Figura 3. En relación con el mismo, debe indicarse que, por razones de carácter experimental, la transferencia de las muestras al difractor y el posterior registro de los diagramas debieron realizarse a la atmósfera ambiente. Por este motivo, y con el fin de minimizar los efectos estructurales que pudiera inducir sobre las muestras reducidas su contacto con el aire a 298 K, se ha seguido el siguiente protocolo experimental: las muestras reducidas y posteriormente evacuadas, en flujo de He, a la temperatura de reducción, se enfriaron, asimismo en flujo de gas inerte hasta 191 K. A continuación, se hizo circular sobre ellas, a 191 K, durante 0.5 h, una corriente de $\text{O}_2(5\%)/\text{He}$, se dejó luego que la muestra alcanzara la temperatura ambiente, en un flujo de la mezcla citada, exponiéndose por último al aire en el momento de su transferencia al difractor. A pesar de esta limitación, nuestro estudio de DRX demuestra que hasta temperaturas de reducción de 1173 K, las líneas observadas son todas asignables a una fase cúbica con estructura de tipo fluorita, pero que el difractor correspondiente a la muestra reducida a 1223 K (5h), Fig. 3c, solo presenta líneas debidas a la fase hexagonal del sesquióxido de cerio, $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-A}$. Esta observación es especialmente reseñable, si se tiene en cuenta que, de acuerdo con la Fig. 1, la muestra reducida a 1223 K (5h) presenta, a temperatura ambiente, un consumo apreciable de oxígeno.

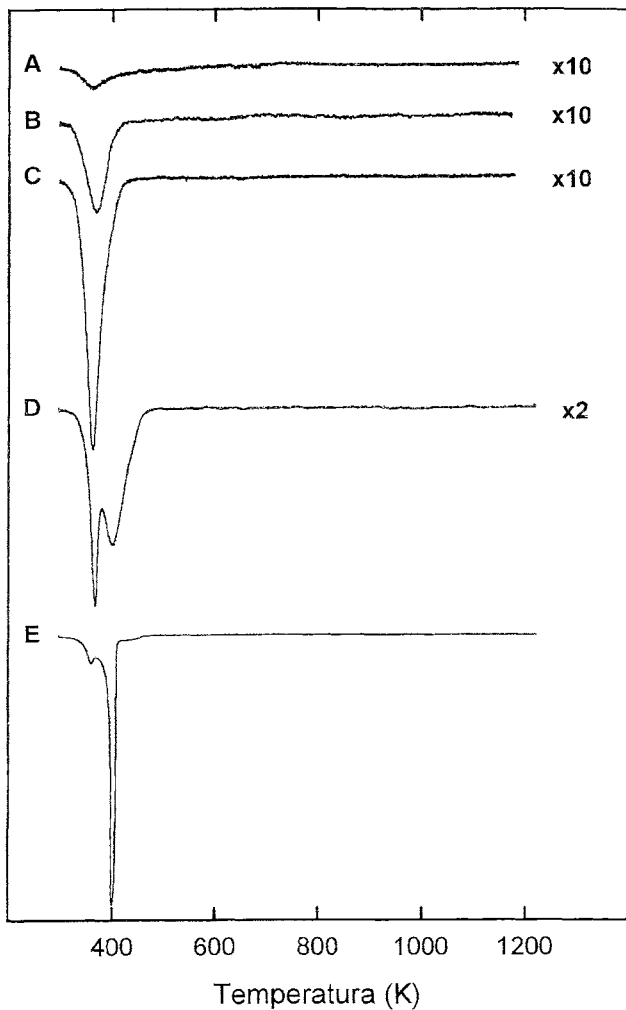


Fig. 2. Diagramas de OTP de CeO_2 reducido a 773 K (A), 973 K (B), 1173 K (C), 1223 K 2 horas (D) y 1223 K 5 horas (E).

Es un hecho bien conocido en la química de los sesquióxidos lantánidos con estructura hexagonal que su simple exposición a la atmósfera ambiente, a 298 K, conduce a su completa transformación en hidróxido, $Ln(OH)_3$, de estructura asimismo hexagonal (19-23). Este tipo de hidróxido presenta un espectro IR característico en el que destacan dos bandas. La primera, centrada en torno a 3600 cm^{-1} (19,23-26), se asigna a modos de tensión de los grupos OH. Esta banda permanece prácticamente invariante a todo lo largo de la serie lantánida (21). La segunda, asociada a modos de deformación Ln-O-H (20,24,27), igualmente muy intensa, sufre un progresivo desplazamiento a lo largo de la serie lantánida, desde 640 cm^{-1} en el caso del $La(OH)_3$, hasta 680 cm^{-1} en el $Sm(OH)_3$ (22). Igualmente, es sabido que las fases hidróxido generadas por envejecimiento al aire de los correspondientes sesquióxidos, Ln_2O_3 -A, son cristalinas, presentando un diagrama de difracción de rayos X característico (20,22). En consecuencia, se consideró de interés el seguimiento de la evolución a la atmósfera ambiente del óxido de cerio reducido a 1223 K (5h). La conclusión obtenida tras uno y siete días de exposición al aire, a 298 K, es que ni la espectroscopía FTIR, ni la técnica de DRX ofrecen ningún indicio de la hidratación a $Ce(OH)_3$ del Ce_2O_3 -A. Por el contrario, el diagrama de difracción de rayos X registrado al cabo de 7 días de exposición, demuestra que la fase cristalina presente en

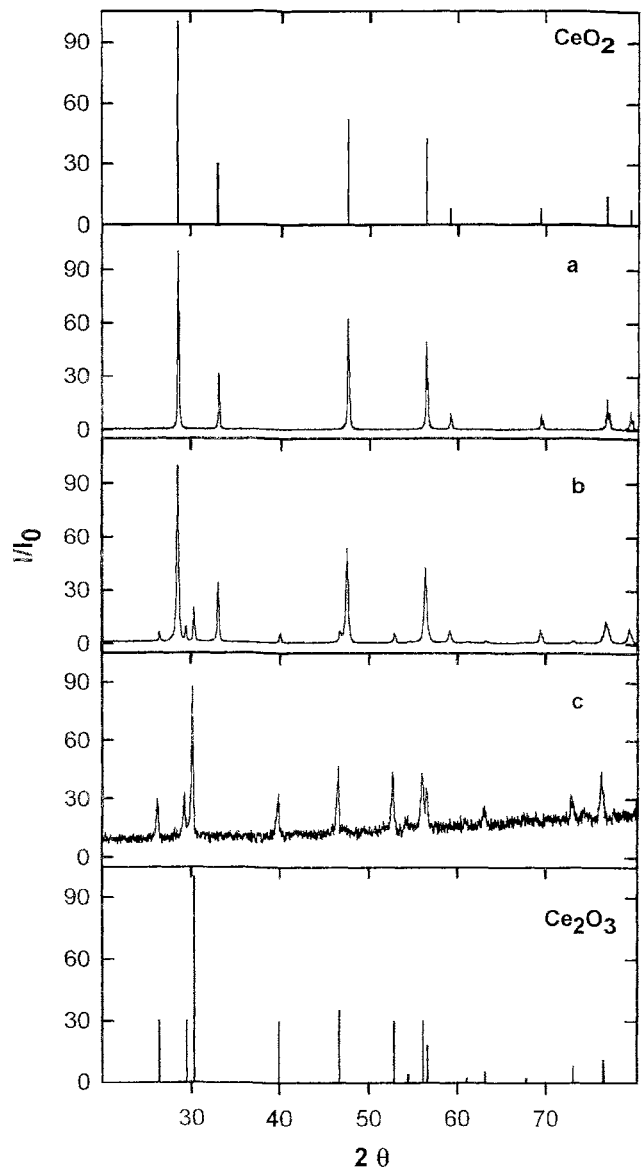


Fig. 3. Diagramas de DRX de Óxido de Cerio cúbico, con estructura tipo fluorita (a), del mismo óxido reducido a 1223 K durante 1 hora (b) y reducido a 1223 K durante 5 horas (c). Se representan también los diagramas elaborados a partir de los datos recogidos en las tablas ASTM para CeO_2 y para la variedad hexagonal del Ce_2O_3 .

la muestra sigue siendo el sesquióxido de estructura hexagonal. Dado que las características cristalográficas del Ce_2O_3 -A lo sitúan entre los sesquióxidos hexagonales de La y Nd, muestras para las que son bien conocidos los fenómenos de envejecimiento al aire con formación del correspondiente hidróxido, nuestras observaciones deben considerarse, en un principio, como sorprendentes.

De acuerdo con los resultados anteriormente comentados, se consideró de interés la investigación del comportamiento del Ce_2O_3 -A frente al vapor de agua, exento de O_2 . Se realizó, por tanto, una nueva preparación del citado sesquióxido mediante reducción del CeO_2 a 1223 K (5h), seguida de evacuación en flujo de gas inerte a la citada temperatura, y enfriamiento hasta 298 K, asimismo en flujo de gas inerte. Alcanzada la temperatura ambiente, se hizo circular a través de la muestra un flujo de gas inerte ($30\text{ cm}^3/\text{min}$) saturado de vapor de H_2O a 298 K.

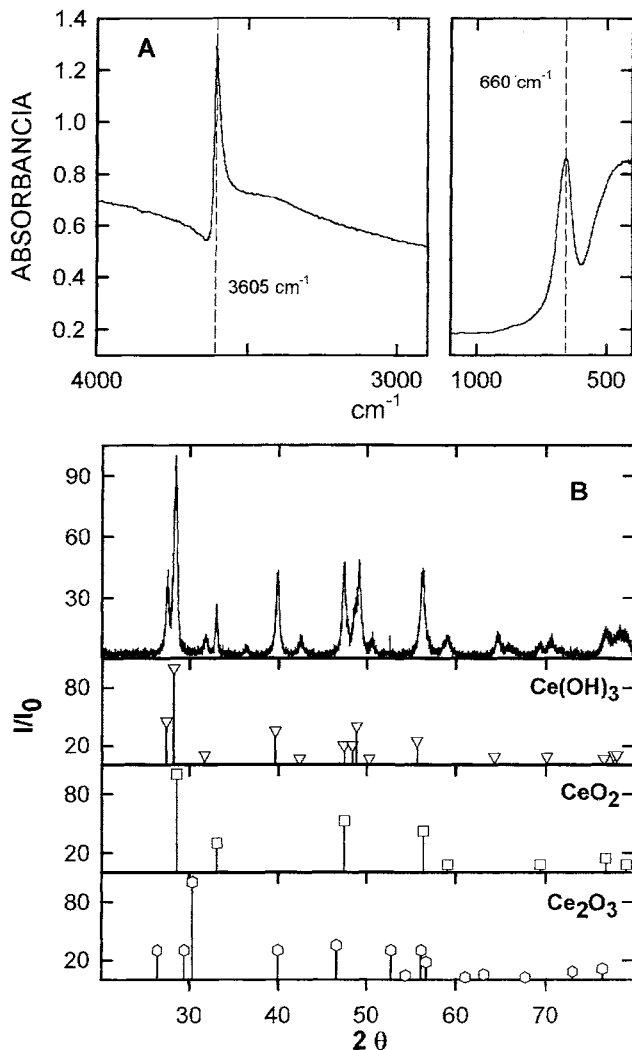


Fig. 4. Espectro IRTF (a) y diagrama de DRX (b) del Óxido de Cerio reducido en H_2 a 1223 K durante 5 horas, evacuado en flujo de gas inerte, 1 hora, a la misma temperatura, y tratado en flujo de He saturado en H_2O a 298 K durante 40 horas.

Con el fin de garantizar la ausencia de oxígeno, el citado gas inerte se hizo pasar a través de un dispositivo deoxo. En estas condiciones, pudo observarse que al cabo de las primeras 40 h de tratamiento la muestra evolucionó desde un color verdoso a blanco, produciéndose simultáneamente una fuerte expansión de la red del óxido. Este último fenómeno, como el cambio de coloración observado, son atribuibles a la formación del correspondiente hidróxido, $Ce(OH)_3$ (28), hecho posteriormente confirmado mediante medidas de espectroscopía IRTF (Fig. 4) y DRX, llevadas a cabo en un estudio paralelo.

El tratamiento con vapor de H_2O exento de oxígeno se prolongó hasta un total de 500 h, pudiendo comprobarse que a partir de las primeras 48 h, la muestra continuaba su evolución, produciéndose una progresiva disminución de su volumen, mientras que, simultáneamente, aparecía la coloración amarilla característica del CeO_2 . Asimismo, el diagrama de DRX correspondiente a la fase resultante al final del tratamiento confirma la presencia de CeO_2 como única fase cristalina. El estudio de espectroscopía IRTF descrito en la Figura 5 para una muestra preparada por exposición a flujo de He saturado de agua durante 40 horas y posterior exposición al aire confirma esta

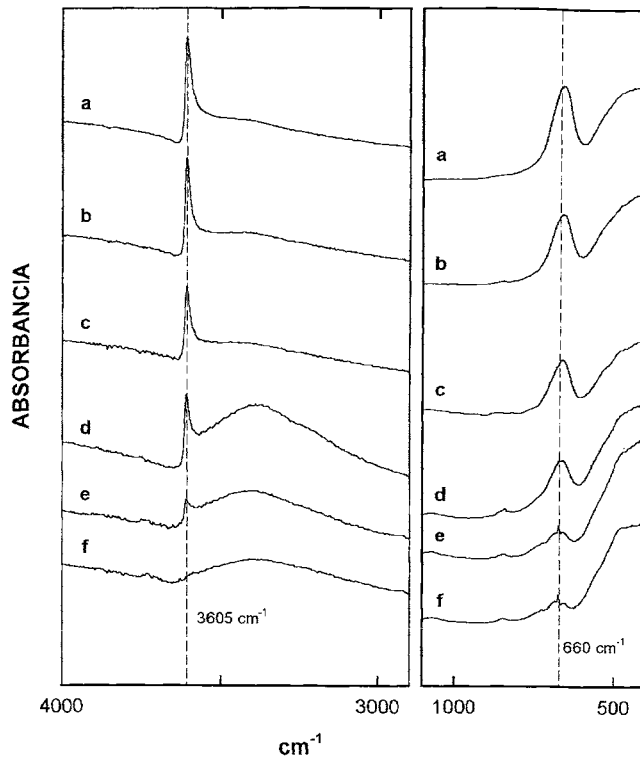
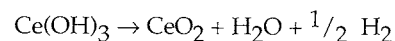


Fig. 5. Espectros IRTF de una muestra de Óxido de Cerio reducido en H_2 a 1223 K durante 5 horas, evacuado en flujo de gas inerte, 1 hora, a la misma temperatura, y tratado en flujo de He saturado en H_2O a 298 K durante 40 horas (a), y posteriormente expuesto al aire durante 3 días (b), 5 días (c), 10 días (d) 27 días (e) y 40 días (f).

evolución, caracterizada por una progresiva desaparición de la fase hidróxido. Dado que la cantidad de oxígeno máxima que podría aportar el gas portador, aun no teniendo en cuenta el efecto del catalizador deoxo intercalado, apenas alcanza una cantidad suficiente para producir la reoxidación del 0.01 % de la muestra por cada hora, a todo lo largo del tratamiento (500 h) sería del orden de la cantidad necesaria para reoxidar, como máximo, el 5% de la muestra. Estos datos sugieren que la aparición del CeO_2 debe ocurrir en virtud de una reacción de dismutación en estado sólido que podría ser formulada de la manera siguiente:



En resumen, de acuerdo con los datos aportados en el presente trabajo, la aparición de la fase hexagonal del sesquióxido de cerio lleva implícito un cambio notable de comportamiento redox. Por una parte, su tratamiento con O_2 a temperatura ambiente no provoca la desaparición de la fase Ce_2O_3 -A, de tal modo que, a pesar de producirse un significativo consumo de oxígeno, la citada fase es la única detectable mediante DRX. Por otra parte, su exposición durante semanas a la atmósfera ambiente, en la que coexisten O_2 y H_2O , tampoco altera significativamente el diagrama de DRX, el cuál sigue presentando las líneas características del Ce_2O_3 -A. Por el contrario, la exposición del óxido citado al vapor de H_2O , en ausencia de oxígeno conduce en el plazo de horas a la transformación del mismo en $Ce(OH)_3$, fase que, como ya se ha indicado, evoluciona posteriormente hasta CeO_2 . Este conjunto de resultados, además de confirmar las observaciones apuntadas por Perrichon

et al (15), permiten proponer un modelo para el comportamiento del óxido de cerio fuertemente reducido, de acuerdo con el cuál podría justificarse las observaciones descritas. En efecto, nuestros datos sugieren que la fase hexagonal del Ce_2O_3 en contacto con O_2 debe conducir a la formación de una capa superficial oxidada, de estructura amorfa. Dado el importante consumo de oxígeno medido a temperatura ambiente y la escasa superficie que debe tener la muestra tras el tratamiento de reducción al que ha sido sometida, el grosor de la capa amorfa podría ser suficiente para que una vez generada hiciera muy lento el transporte de oxígeno o vapor de agua desde la superficie oxidada hasta la interfase CeO_{2-x} (Amorfo)/ Ce_2O_3 -A, dificultando, por consiguiente, tanto la oxidación como la hidratación de la fase reducida citada. Por el contrario, en ausencia de O_2 , la hidratación ocurre según lo esperado para la química de los sesquióxidos lantánidos de estructura hexagonal, conduciendo inicialmente a la aparición del correspondiente hidróxido de Ce(III).

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo ha sido financiado por la CICYT (Proyecto: MAT96-0931), la DGICYT (Proyecto: PB95-1257) y la Junta de Andalucía (Grupo No.: FQM-0110). ♦

REFERENCIAS

1. Kilborn en "Cerium: a guide to its role in chemical technology", Mollicorp Inc. White Plains, N.Y. USA (1992)
2. K.C. Taylor, "Nitric oxide catalysis in automotive exhaust system", *Cat. Rev. Sci. Eng.*, **35**(4), 457 (1993)
3. B. Harrison, A.F. Diwel, C. Hallet, "Promoting platinum metals by ceria-metal support interactions in autocatalysts". *Platinum Met. Rev.*, **32**, 73 (1988)
4. A. Laachir, V. Perrichon, A. Badri, J. Lamotte, E. Catherine, J.C. Lavalley, J. El Fallah, L. Hilaire, F. Le Normand, E. Quéméré, G.N. Sauvion, O. Touret, "Reduction of CeO_2 by hydrogen. Magnetic Susceptibility and Fourier-transform Infrared, Ultraviolet and X-Ray Photoelectron Spectroscopy Measurements". *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **87**, 1601 (1991)
5. F.M.Z. Zotin, L. Tournayan, J. Varloud, V. Perrichon, R. Frety, "Temperature-programmed reduction: limitation of the technique for determining the extent of reduction of either pure ceria or ceria modified by additives". *Appl. Catal., A*, **98**, 99, (1993)
6. S. Bernal, J.J. Calvino, G.A. Cifredo, J.M. Gatica, J.A. Pérez Omil, J.M. Pintado, "Hydrogen chemisorption on ceria: influence of the oxide surface area and degree of reduction". *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **89**, 3499 (1993)
7. F.M.Z. Zotin, A.J.G. Cobob, V. Perrichon, R. Frety, "Efeitos de aditivos sobre a redutibilidade do óxido de cério". Actas del XV Simposio Iberoamericano de Catálisis, Córdoba (Argentina), vol. 3, p.1873 (1996)
8. S. Bernal, J.J. Calvino, G.A. Cifredo, J.M. Rodríguez-Izquierdo, V. Perrichon, A. Laachir, "Reversibility of hydrogen chemisorption on a ceria-supported rhodium catalyst". *J. Catal.*, **137**, 1 (1992)
9. S. Bernal, J.J. Calvino, G.A. Cifredo, J.M. Rodríguez-Izquierdo, V. Perrichon, A. Laachir, "The key role of highly dispersed rhodium in the chemistry of hydrogen-ceria system". *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **6**, 460 (1992)
10. S. Bernal, J.J. Calvino, G.A. Cifredo, J.M. Rodríguez-Izquierdo, A. Laachir, V. Perrichon, "Influence of the reduction/evacuation conditions on the rate of hydrogen spillover on Rh/CeO₂ catalysts". *Langmuir*, **10**, 717 (1994)
11. J. El Fallah, S. Boujana, H. Dexpert, A. Kiennemann, J. Majerus, O. Touret, F. Villain, F. Le Normand, "Redox processes on pure ceria and on Rh/CeO₂ catalyst monitored by x-ray absorption (fast acquisition mode)". *J. Phys. Chem.*, **98**, 5522 (1994)
12. S. Bernal, J.J. Calvino, G.A. Cifredo, J.M. Rodríguez-Izquierdo, "Comments on «redox processes on pure ceria and Rh/CeO₂ catalyst monitored by x-ray absorption (fast acquisition mode)». *J. Phys. Chem.*, **99**, 11794 (1995)
13. A. Bensalem, F. Bozon-Verduraz, V. Perrichon, "Palladium-ceria catalysts: reversibility of hydrogen chemisorption and redox phenomena". *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91**(14), 2185 (1995)
14. A. Pfau, J. Sanz, K.D. Schierbaum, W. Göpel, J.P. Belzunegui, J.M. Rojo, "The interaction of rh with intrinsic defects of reduced Rh/CeO₂ catalysts: a comparative XPS/UPS and 1H-NMR study". *Stud. in Surf. Sci. and Catal.*, **101**, 931 (1996)
15. V. Perrichon, A. Laachir, G. Bergeret, R. Fréty, L. Tournayan, O. Touret, "Reduction of cerias with different textures by hydrogen and their reoxidation by oxygen". *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **90**(5), 773 (1994)
16. J. Entrena, "Catalizadores para el control de las emisiones de automóviles. Estudio de la composición y estructura del catalizador y de la naturaleza óxido-reductora de la alimentación sobre la actividad, selectividad y durabilidad de catalizadores de tres-vías". Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, 1993
17. J.M. Pintado, "Propiedades químicas y nanoestructurales de catalizadores Rh/CeO₂. efecto de los tratamientos de reducción y reoxidación a alta temperatura". Tesis Doctoral, Universidad de Cádiz, 1996
18. S. Bernal, G. Blanco, J.J. Calvino, G.A. Cifredo, J.A. Pérez Omil, J.M. Pintado, A. Varo, "Hrtem and tpo study of the behaviour under oxidizing conditions of some Rh/CeO₂ catalysts". *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **82**, 507 (1994)
19. M.P. Rosynek, "Catalytic properties of rare earth oxides". *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **16**, 111 (1977).
20. S. Bernal, J.A. Díaz, R. García y J.M. Rodríguez-Izquierdo, "Study of some aspects of the reactivity of La₂O₃ with CO₂ and H₂O". *J. Mater. Sci.*, **20**, 537 (1985).
21. S. Bernal, F.J. Botana, R. García, J.M. Rodríguez-Izquierdo, "The chemistry in air of the rare-earth-metal sesquioxides". *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1765 (1988).
22. S. Bernal, F.J. Botana, R. García, J.M. Rodríguez-Izquierdo, "Behaviour of rare earth sesquioxides exposed to atmospheric carbon dioxide and water". *Reactivity of Solids*, **4**, 23 (1987).
23. M.P. Rosynek y D.T. Magnuson, "Preparation and characterization of catalytic lanthanum oxide". *J. Catal.*, **46**, 402 (1977).
24. N.V. Zubova, V.M. Makarov, V.D. Nikolskii, P.N. Petrov, E.G. Teterin y N.T. Chebokarev, "Composition and properties of the tri-, di- and mono-hydrates of the oxides of the rare-earth elements (hydroxides and oxide hydroxides)". *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)*, **13**, 7 (1968).
25. J. Sawyer, P. Caro y L. Eyring, "Hydroxy-carbonates of the lanthanide elements". *Rev. Chim. Miner.*, **10**, 93 (1973).
26. H. Dexpert, E. Antic-Fidancev, J.P. Cautures y P. Caro, "An optical and structural investigation of rare-earth hydroxycarbonates". *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.*, **12**, 129 (1982).
27. B. I. Swason, C. Machel, G.W. Beall y W.O. Mulligan, "Vibrational spectra and assignments for the lanthanide trihydroxides". *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 694 (1978).
28. H.T. Fullan y F.P. Roberts, "Reactions of the sesquioxides of Pm, Nd, and Sm with water". BNWL-1421, Battelle-Northwest, Richland, Washington DC, 1970.