TỔNG HỢP XÚC TÁC CeO₂ CHO PHẢN ỨNG OXI HÓA HOÀN TOÀN TOLUENE VÀ ISOPROPANOL SYNTHESIS OF CeO₂ CATALYST FOR COMPLETE OXIDATION OF

TOLUENE AND ISOPROPANOL

Nguyễn Thị Hồng Trâm^{1,2}, Nguyễn Đình Minh Tuấn^{1*}

¹Trường Đại học Bách khoa – Đại học Đà Nẵng ²Phân viện Khoa học, An toàn vệ sinh lao động & Bảo vệ môi trường miền Trung

* Tác giả liên hệ: ndmtuan@dut.udn.vn

(Nhận bài: 07/8/2020; Chấp nhận đăng: 01/3/2021)

Tóm tắt - Trong nghiên cứu này, oxit cerium được tổng hợp qua hai giai đoạn thủy nhiệt và nung ở 300-500°C để làm xúc tác cho phản ứng oxi hóa hoàn toàn toluene và isopropanol. Xúc tác CeO₂ cấu trúc xốp được hình thành nhờ quá trình nung phân hủy hydroxyl carbonate cerium (CeCO₃OH) tạo ra trong giai đoạn thủy nhiệt. Xúc tác được đặc trưng bằng các phương pháp như nhiễu xạ tia X (XRD), phổ hồng ngoại (FTIR), kính hiên vi điện tử quét SEM và hấp phụ đẳng nhiệt nitơ ở 77 K. Kết quả cho thấy, xúc tác CeO₂ có bề mặt riêng khoảng 103-114 m²/g và có hoạt tính cho phản ứng oxi hóa toàn toàn isopropanol và toluene trong khoảng từ 300-380°C. Ở 300°C, toàn bộ isopropanol đã bị oxi hóa nhưng một phần đã chuyển thành sản phẩm phụ acetone trước khi bị oxi hóa hoàn toàn thành CO₂ ở 320°C. Trong khi đó, chỉ 90% toluene bị chuyển hóa thành CO₂ khi phản ứng ở 400°C.

Từ khóa - Xúc tác; oxit cerium; VOCs; isopropanol; toluene

1. Tổng quan

Cerium là nguyên tố đất hiểm khá phổ biến trên trái đất với độ phong phú tương đối khoảng 66,5 ppm thậm chí nhiều hơn đồng (Cu, 60 ppm). Với cấu hình electron lớp ngoài cùng là [Xe] 4f¹ 5d¹ 6s², cerium có những tính chất vật lý hóa học khá đặc biệt có thể ứng dụng trong các lĩnh vực như xúc tác, vật liệu từ tính, hợp kim [1]. CeO₂ được nghiên cứu, sử dụng từ lâu và ngày càng nhiều trong cả hai lĩnh vực hàn lâm lẫn công nghiệp. Cấu trúc CeO₂ tổng hợp thường bị sai lệch so với cấu trúc lập phương chuẩn và thường tồn tại hai dạng ions Ce³⁺ và Ce⁴⁺. Cả hai đều khá ổn định nhờ cấu hình electron đặc biệt của cerium. Trong cấu trúc đơn vị của CeO₂, cation Ce⁴⁺ dễ dàng bị thay thế bởi Ce³⁺. Để bù điện tích, một phần các nguyên tố oxi bị mất đi và tạo ra các tâm khuyết oxi. Khi đó CeO₂ bị chuyển về dạng khuyết tật CeO_{2-n}. Các tâm khuyết oxi này chính là nguyên nhân dẫn đến hiệu quả của chúng trong các phản ứng xúc tác [1-3].

Trong phản ứng oxi hóa hoàn toàn để xử lý hợp chất hữu cơ bay hơi VOCs (*Volatile Organic Compounds*), các tâm khuyết này được điền đầy trong quá trình xúc tác nhờ các nguyên tử oxy trong môi trường ở nhiệt độ phản ứng. Ngoài ra, nhiều phần tử oxy như O²⁻, O⁻ bị hấp phụ trên bề mặt của CeO_{2-n} để bù điện tích làm cho chúng giàu oxy trên bề mặt. Nhờ đó, các phân tử hydrocarbon của hợp chất hữu cơ dễ bay hơi VOCs dễ bị oxi hóa thành CO₂. Nhiều nghiên cứu đã cho thấy, hiệu quả của xúc tác trên cơ sở CeO₂ cho **Abstract** - Cerium oxide is synthesized by hydrothermal method followed by an annealing at 300-500°C for catalyzing the complete oxidation reaction of toluene and isopropanol. The porous CeO₂ catalyst is formed due to the decomposition of hydroxyl carbonate cerium (CeCO₃OH) generated during the hydrothermal. The catalyst is characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscope (SEM) and nitrogen adsorption isotherm at 77 K. The results show that the CeO₂ catalyst with a specific surface of 103-114 m²/g is active for the complete oxidation reaction of toluene and isopropanol in range of 300-380°C. At 300°C, isopropanol is partially oxidized into acetone before being completely oxidized to CO₂ at 320°C while only 90% of toluene is converted into CO₂ at 400°C.

Key words - Catalyst; cerium oxide; Volatile Organic Compounds (VOCs); isopropanol; toluene

phản ứng oxi hóa hoàn toàn VOCs nhờ chúng có tính khử tốt và chứa nhiều phân tử oxi trên bề mặt xúc tác [4, 5].

Các phương pháp đã được áp dụng để tổng hợp oxit cerium như phân hủy nhiệt nitrate, thủy nhiệt, phân hủy nhiệt carbonate, đồng kết tủa, tạo mầm để tổng hợp cấu trúc lõi – vỏ, tạo khuôn cứng, tạo khuôn mềm. Trong đó, cấu trúc và hình thái của CeO₂ có thể dễ dàng khống chế và điều chỉnh bằng phương pháp thủy nhiệt [1, 6].

Ở Việt Nam, một vài nghiên cứu về tổng hợp oxit cerium và ứng dụng cho phản ứng oxi hóa hoàn toàn các hợp chất như CO và toluene, xylene [7]. Tuy nhiên, số lượng nghiên cứu vẫn còn hạn chế.

Trong nghiên cứu này, CeO_2 được tổng hợp qua hai giai đoạn thủy nhiệt và phân hủy. Hỗn hợp CeO_2 và CeCO_3OH được tạo ra ở giai đoạn đầu và sau đó nung để phân hủy hoàn toàn hydroxyl carbonate về CeO_2 . Sau đó, CeO_2 được thử nghiệm xúc tác cho phản ứng oxi hóa hoàn toàn toluene và isopropanol (IPA). Đây là hai loại chất ô nhiễm mô hình đại diện cho hợp chất hữu cơ bay hơi VOCs loại aromatics và rượu nhẹ.

2. Thực nghiệm

2.1. Tổng hợp xúc tác CeO₂

Xúc tác CeO₂ được tổng hợp qua 2 giai đoạn gồm thủy nhiệt và nung. Giai đoạn 1 bằng cách cho 8,68g Ce(NO₃)₃.6H₂O (*Sigma Aldrich*) và 1,2g urea (*Xilong*, tỉ lệ

¹ The University of Danang - University of Science and Technology (Nguyen Thi Hong Tram, Minh Tuan Nguyen Dinh)

² Branch of National Institute of Occupational Safety and Health in the Central Vietnam (Nguyen Thi Hong Tram)

mol 1:1) vào bình phản ứng, thêm 50 mL nước cất, khuẩy đều đến khi hỗn hợp hòa tan hoàn toàn. Phản ứng thủy nhiệt xảy ra ở nhiệt độ 150°C trong 10 giờ, sau đó lọc, rửa bằng nước nóng thu được kết tủa. Sấy khô kết tủa ở nhiệt độ 100°C trong 8 giờ. Giai đoạn 2 được thực hiện bằng cách đem nung ở nhiệt độ từ 300-500°C trong 4 giờ (tốc độ gia nhiệt 1°C/phút). Mẫu được ký hiệu là Ce-300, Ce-400, và Ce-500.

2.2. Các phương pháp hóa lý đặc trưng

Nhiễu xạ tia X (XRD) được dùng để xác định thành phần pha và cấu trúc của xúc tác. Mẫu được phân tích trên thiết bị Smartlab (hãng Rigaku, Nhật) với ống phóng sử dụng bức xạ CuK α ($\lambda = 1.54178$ Å) với góc quét từ 10 – 80°, tốc độ quét 5 °C/min và bước quét 0,02°. Thành phần pha của các mẫu được xác định dựa vào cơ sở dữ liệu ICDD-2015. Liên kết trong cấu trúc của CeO₂ và các nhóm chức trong xúc tác được phân tích bằng phổ hồng ngoại biến đổi chuỗi Fourier (FTIR) trên thiết bị IS10 (hãng Thermo, Mỹ). Quá trình hấp phụ và giải hấp nitơ để xác định bề mặt riêng và phân bố mao quản được đo ở điều kiện đẳng nhiệt 77 K trong thiết bị Micromeritics Asap2020. Hình thái của mẫu xúc tác được đo trên kính hiển vi điện tử quét SEM (Jeol 6020-LV).

2.3. Kiểm tra hiệu quả xúc tác

Hiệu quả xúc tác được xác định trên hệ thống thiết bị phản ứng microreactor dạng ống với đường kính trong 6mm. 0,1g xúc tác được cổ định chính giữa ống bằng bông thủy tinh. Hơi IPA hoặc toluene được tạo ra bằng cách sục một dòng khí N₂ vào bình chứa chất lỏng nguyên chất IPA (hoặc toluene) (> 99%, Merck). Nhiệt độ chất lỏng được cố định ở 5°C. Nồng độ IPA (1400 ppm) hoặc toluene (1100 ppm) được cổ định bằng cách pha loãng dòng khí đi ra khỏi bình sục bằng dòng không khí. Lưu lượng tổng là 110 mL/phút. Tốc độ truyền nguyên liệu GHSV là 66000 mL/(g.h). Trước khi tiến hành phản ứng, xúc tác được xử lý nhiệt trong dòng không khí sạch ở 250°C trong vòng 1 giờ để loại bỏ toàn bộ hơi nước và CO₂ hấp phụ trên bề mặt xúc tác. Sau đó, lò phản ứng được làm nguội đến nhiệt độ phòng. Phản ứng được tiến hành trong khoảng nhiệt độ từ 30°C đến 350°C hoặc 400°C. Sản phẩm được phân tích bằng đầu dò ion hóa ngọn lửa (FID) và đầu dò dẫn nhiệt (TCD) của thiết bị sắc kí khí Agilent có trang bị các cột nhồi và cột mao quản.

Độ chuyển hóa (η) của IPA và hiệu suất thu acetone, CO₂ được xác định bằng công thức (1-4) như sau:

$$\eta = \frac{\left[IPA\right]_{in} - \left[IPA\right]_{out}}{\left[IPA\right]_{in}} \times 100 \tag{1}$$

$$Y_{CO_2} = \frac{\left[CO_2\right]}{3 \times \left[IPA\right]_{in}} \times 100 \tag{2}$$

$$Y_{Acetone} = \frac{\left[Acetone\right]}{\left[IPA\right]_{in}} \times 100 \tag{3}$$

$$Y_{CO_2} = \frac{\left[CO_2\right]}{7 \times \left[toluene\right]_{in}} \times 100 \tag{4}$$

Trong đó, [IPA]_{in}, [IPA]_{out} là nồng độ isopropanol đầu vào và đầu ra của thiết bị phản ứng (tính bằng ppm); [toluene]_{in}: Nồng độ toluene đầu vào; Y_{CO2} , $Y_{Acetone}$ lần lượt là độ chuyển hóa IPA thành CO₂ và acetone; [CO₂], [Acetone] là nồng độ khí CO₂ và acetone (tính bằng ppm) tạo thành tại nhiệt độ khảo sát.

3. Kết quả và thảo luận

 CeO_2 được tạo ra bằng phương pháp thủy nhiệt sử dụng urea làm chất kết tủa để tạo ra $Ce(OH)CO_3$. Sau đó, $Ce(OH)CO_3$ sẽ chuyển hóa toàn bộ thành CeO_2 trong quá trình nung ở 300-500°C trong 4 h.

3.1. Nhiễu xạ tia X (XRD)

Hình 1 là giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của mẫu sau tổng hợp thủy nhiệt. Hai pha chủ yếu được hình thành trong mẫu là cerium dioxide (CeO₂) và hydroxylbastnasite (CeCO₃OH). CeO₂ được định danh qua các pic chính tại vị trí 20 28,4; 32,9; 47,4; 56,3; 59,0; 69,3° (jcdps 34–0394) [8]. Trong khi đó các pic còn lại tương ứng với pha CeCO₃OH (jcpds 0.3-0189). Trong quá trình thủy nhiệt, urea ở nhiệt độ cao bị thủy phân thành các ion NH₄⁺ và CO₃²⁻ theo phản ứng (1). Sau đó, OH⁻ tạo ra từ phản ứng (2) kết hợp với các ion CO₃²⁻, Ce³⁺ tạo ra CeCO₃OH. Các phản ứng thủy nhiệt có thể diễn ra như sau:

$$(NH_2)_2CO + 2H_2O \rightarrow 2NH_4^+ + CO_3^{2-}$$
 (1)

$$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{OH}^- + \text{CO}_2$$
 (2)

$$Ce^{3+} + OH^{-} + CO_{3}^{2-} \rightarrow CeCO_{3}(OH)$$
(3)

$$4Ce(OH)CO_3 + O_2 \rightarrow 4CeO_2 + 4CO_2 + 2H_2O \qquad (4)$$



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu A) trước nung; B) sau nung. a) Ce-300, b) Ce-400, và c) Ce-500

Sau khi nung ở các nhiệt độ $300-500^{\circ}$ C, toàn bộ CeCO₃OH đều chuyển thành pha CeO₂ như giản đồ XRD trong Hình 1B. Từ thẻ jcdps 34–0394 của cơ sở dữ liệu, ta có thể xác định rằng, tất cả các pic đều thuộc pha CeO₂, với các mặt tinh thể (111), (200), (220), (311), (222) và (400) của cấu trúc dạng fluorite. Đây là loại cấu trúc lập phương tâm mặt thuộc nhóm đối xứng không gian Fm3m và thông số mạng a = 0,5411 nm với các nguyên tử cerium nằm ở các đỉnh và tâm các mặt. Một nguyên tử cerium nối với 8 nguyên tử oxy tạo thành 1 khối lập phương nhỏ, trong khi đó 1 nguyên tử oxi liên kết với 4 nguyên tử cerium tạo thành 1 tứ diện. Tuy nhiên, khi tăng nhiệt độ nung, kích thước tinh thể D_c không thay đổi đáng kể (khoảng từ 10,5 đến 12 nm). Giá trị D_c được tính từ công thức Scherrer sử dụng giá trị độ rộng nửa chiều cao của pic tại vạch 20 ở 28,5°. Như vậy, nhiệt độ nung không có ảnh hưởng đáng kể đến kích thước tinh thể của xúc tác.



Hình 2. Cấu trúc của CeO₂ 3.2. Quang phổ hồng ngoại biến đổi chuỗi Fourier (FTIR)

Phương pháp hồng ngoại biến đổi chuỗi Fourier (FTIR) cho phép xác định liên kết hóa học cũng như các nhóm chức trên bề mặt của CeO₂ trước và sau nung (Hình 3). Pic rộng ở 3450 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động co dãn của các nhóm chức OH⁻ trên bề mặt của CeO₂. Pic tại 1635 cm⁻¹ tương ứng với dao động của δ (OH⁻). Các pic tại 1557, 1305, 1075 và 836 cm⁻¹ thuộc các dao động của carbonate trên bề mặt của CeO₂ [9]. Chúng đến từ CO₂ hấp phụ trong không khí hoặc còn lại từ quá trình phân hủy tiền chất carbonate CeCO₃OH. Đặc biệt, dao động tại 548 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động co dãn của O-Ce-O trong cấu trúc fluorite.[10], [11] Pic ở 1386 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của nitrate và biến mất dần khi nung ở nhiệt độ cao và mất hoàn toàn khi nung ở 500°C.



Hình 3. Giản đồ phổ hồng ngoại FTIR của mẫu CeO2 a) Ce-300, b) Ce-400, và c) Ce-500

3.3. Hình thái học của mẫu xúc tác

Sau khi thủy nhiệt, hình thái mẫu có dạng khối không đồng nhất. Tuy nhiên, sau khi nung các khối này vỡ vụn ra và không có hình dạng nhất định (Hình 4).



Hình 4. Ånh SEM của mẫu trước và sau khi nung: a) trước nung và b) sau nung ở 400 °C, 4h (độ phóng đại 5000 lần)



Hình 5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp và đường phân bố mao quản của mẫu CeO₂: a) Ce-300, b) Ce-400, và c) Ce-500

Hình 5 biểu diễn các đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp và đường phân bố mao quản của các mẫu CeO₂ sau nung. Vòng trễ xuất hiện ở áp suất tương đối P/Po từ 0,4 đến 1,0 cho thấy xúc tác CeO₂ thuộc loại vật liệu mao quản trung bình loại IV với đường kính lỗ xốp trong khoảng từ 2÷50 nm theo phân loại của IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*). Kích thước lỗ xốp của CeO₂ phân bố trong hai vùng có: (a) Kích thước hẹp từ 30-44 Å và (b) kích thước lớn từ 100-300 Å. Bề mặt riêng BET của các mẫu CeO₂ từ 103-114 m²/g và thể tích xốp khoảng 0,03 cm³/g. Trong đó, mẫu xúc tác Ce-400 có bề mặt riêng lớn nhất. Việc thay đổi nhiệt độ nung gần như không làm thay đổi đáng kể thể tích xốp và phân bố mao quản, nhưng làm giảm bề mặt riêng xuống 103 m²/g khi tăng nhiệt độ nung lên 500°C (Bảng 1).

0	0
J	2

Bảng 1. Bề mặt riêng của các mẫu CeO2			
300	400	500	
112	114	103	
0.03	0.03	0.03	
	mặt riêng của 300 112 0.03	mặt riêng của các mẫu CeO 300 400 112 114 0.03 0.03	

3.5. Hoạt tính xúc tác

Xúc tác sau khi nung ở 400 °C được kiểm tra hoạt tính cho phản ứng oxi hóa hoàn toàn toluene và isopropanol. Đối với IPA, sản phẩm phụ acetone được định danh bằng đầu dò FID và CO₂ bằng đầu dò TCD. Độ chuyển hóa IPA (*IPA conversion*), hiệu suất thu (*yield*) của acetone và CO₂ theo nhiệt độ được trình bày trên Hình 6. Khi nhiệt độ tăng, độ chuyển hóa IPA tăng dần và đạt 100% ở 300°C. Ở nhiệt độ thấp, IPA chuyển hóa thành acetone. Ở nhiệt độ cao hơn, IPA và acetone đều chuyển hóa hoàn toàn thành CO₂. Ở 320°C, toàn bộ acetone đã bị oxi hóa hết. Như vậy, xúc tác CeO₂ đã cho phép xử lý triệt để IPA và sản phẩm phụ acetone ở nhiệt độ 320°C.



Hình 6. Độ chuyển hóa IPA (IPA conversion), hiệu suất thu (yield) của acetone và CO₂ theo nhiệt độ



Hình 7. Độ chuyển hóa toluene thành CO₂ của các xúc tác CeO₂ a) Ce-300°C, b) Ce-400 và c) Ce-500

Đối với quá trình oxi hóa toluene, hoạt tính xúc tác CeO₂ yếu hơn rất nhiều. Chỉ CO₂ được xác định là sản phẩm chính và không có sản phẩm nào khác trên hai đầu dò TCD và FID. Toluene bắt đầu bị oxi hóa thành CO₂ ở nhiệt độ khoảng 160°C. Độ chuyển toluene thành CO₂ được đánh giá thông qua hiệu suất thu CO₂. Các giá trị này tăng dần theo nhiệt độ (Hình 7). Ở 400°C, chỉ 90% toluene bị chuyển hóa thành CO₂. Toluene khó bị oxi hóa hơn nhiều so với IPA do cấu trúc vòng thơm trong phân tử. Ngoài ra khi nung ở 300 và 500°C, xúc tác CeO₂ có hoạt tính thấp hơn. Hiệu suất thu CO₂ ở 400°C đối với mẫu Ce-300 và Ce-500 lần lượt là 88% và 81%. Điều này phù hợp với tính chất cấu trúc của mẫu. Theo kết quả đo hồng ngoại (Hình 3), bề mặt của Ce-300 còn đáng kể lượng nitrate (NO₃[°]) bám trên bề mặt làm che phủ các tâm hoạt tính. Trong khi nung ở 500°C dù lượng nitrate đã hết nhưng bề mặt riêng của Ce-500 giảm xuống 103 m²/g làm triệt tiêu đáng kể số lượng các tâm hoạt tính cần thiết cho quá trình oxi hóa. Điều này có thể là nguyên nhân làm giảm hoạt tính xúc tác của CeO₂. Mặt khác, tính chất oxi hóa khử của xúc tác (như tỉ lệ Ce³⁺/Ce⁴⁺, tính khử, lượng oxi bề mặt...) có thể bị thay đổi đáng kể khi nung ở nhiệt độ khác nhau. Các yếu tố này ảnh hưởng lớn đến hoạt tính xúc tác.

4. Kết luận

Nghiên cứu đã tông hợp thành công xúc tác cerium dioxide (CeO₂) bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp với nung phân hủy. CeO₂ đã cho thấy, có hiệu quả cho phản ứng oxi hóa hoàn toàn isopropanol (IPA) thành CO₂. Mặc dù sản phẩm phụ acetone sinh ra ở nhiệt độ thấp, tuy nhiên xúc tác CeO₂ đã cho phép xử lý hoàn toàn acetone và IPA ở nhiệt độ 320°C. Hiệu quả của xúc tác CeO₂ thấp hơn nhiều đối với phản ứng oxi hóa hoàn toàn toluene. Nghiên cứu đã cho thấy, chỉ 90% toluene đã chuyển hóa hoàn toàn thành CO₂ khi phản ứng ở 400°C.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- T. Montini, M. Melchionna, M. Monai, and P. Fornasiero, "Fundamentals and Catalytic Applications of CeO₂ -Based Materials", *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 10, pp. 5987–6041, May 2016.
- [2] G. Adachi and N. Imanaka, "The Binary Rare Earth Oxides", *Chem. Rev.*, vol. 98, no. 4, pp. 1479–1514, Jun. 1998.
- [3] S. Zhang *et al.*, "Novel Core–Shell (ε-MnO₂ /CeO₂)@CeO₂ Composite Catalyst with a Synergistic Effect for Efficient Formaldehyde Oxidation", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 36, pp. 40285–40295, Sep. 2020.
- [4] S. M. Saqer, D. I. Kondarides, and X. E. Verykios, "Catalytic Activity of Supported Platinum and Metal Oxide Catalysts for Toluene Oxidation", *Top. Catal.*, vol. 52, no. 5, pp. 517–527, May 2009.
- [5] K.-H. Kim and S.-K. Ihm, "Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewaters: A review", *J. Hazard. Mater.*, vol. 186, no. 1, pp. 16–34, Feb. 2011.
- [6] I. Y. Kaplin, E. S. Lokteva, E. V. Golubina, and V. V. Lunin, "Template Synthesis of Porous Ceria-Based Catalysts for Environmental Application", *Molecules*, vol. 25, no. 18, p. 4242, Sep. 2020.
- [7] H. T. H. Huế and N. Đào Ngọc, "Influence of preparation methods on CuO-CeO₂ mixed oxide on the oxidation of CO", *Vietnam J. Chem.*, vol. 1, p. 4, 2014.
- [8] D. Delimaris and T. Ioannides, "VOC oxidation over MnOx–CeO2 catalysts prepared by a combustion method", *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 84, no. 1–2, pp. 303–312, Oct. 2008.
- [9] P. Janoš *et al.*, "Cerium oxide for the destruction of chemical warfare agents: A comparison of synthetic routes", *J. Hazard. Mater.*, vol. 304, pp. 259–268, Mar. 2016.
- [10] C. Li, Y. Sakata, T. Arai, K. Domen, K. Maruya, and T. Onishi, "Adsorption of carbon monoxide and carbon dioxide on cerium oxide studied by Fourier-transform infrared spectroscopy. Part 2.— Formation of formate species on partially reduced CeO₂ at room temperature", J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases, vol. 85, no. 6, p. 1451, 1989.
- [11] M. M. Ali, H. S. Mahdi, A. Parveen, and A. Azam, "Optical properties of cerium oxide (CeO2) nanoparticles synthesized by hydroxide mediated method", *AIP Conference Proceedings 1953*, 030044 (2018); https://doi.org/10.1063/1.5032379.