

CeO₂ 基固溶体对 Mg₂Ni 合金储氢动力学性能的影响研究

张国芳^{1,2}, 张羊换², 刘卓承², 许剑轶¹, 张胤¹

(内蒙古科技大学 1. 材料与冶金学院; 2. 内蒙古自治区白云鄂博矿多金属资源综合利用重点实验室 包头 014010)

摘 要: 采用水热法合成纳米 Ce_{1-x}(Eu_{0.5}La_{0.5})_xO₂ 及 Ce_{1-x}(Fe_{0.5}La_{0.5})_xO₂ 固溶体, 通过结构及光谱性能分析表征了掺杂效应。与纯 CeO₂ 相比, CeO₂ 基固溶体的晶胞参数变大, 紫外漫反射的吸收边发生移动, 拉曼光谱的 F_{2g} 特征振动峰向低波数方向移动。将掺杂固溶体作为添加剂与 Mg₂Ni 合金混合进行球磨处理, 对得到的复合材料进行结构及储氢动力学表征。XRD 结果表明, 复合材料的纳米晶比例升高。储氢动力学测试结果表明, 固溶体添加剂使材料表面反应的可逆程度得到优化, Mg₂Ni 合金体内的氢原子扩散速率及氢扩散系数也得到了提高。

关 键 词: 掺杂 CeO₂ 基固溶体; Mg₂Ni; 球磨; 储氢性能

中图分类号: TG139

文献标识码: A

Effect of CeO₂-based Solid Solutions on Hydrogen Storage Kinetic Properties of Mg₂Ni Alloy

ZHANG Guo-Fang^{1,2}, ZHANG Yang-Huan², LIU Zhuo-Cheng², XU Jian-Yi¹, ZHANG Yin¹

(1. School of Material and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China; 2. Key Laboratory of Intergrate Exploitation of Bayan Obo Multi-metal Resources, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: Nanosized Ce_{1-x}(Eu_{0.5}La_{0.5})_xO₂ and Ce_{1-x}(Fe_{0.5}La_{0.5})_xO₂ solid solutions were synthesized *via* hydrothermal method, and the doping effect was characterized by analyzing the structure and spectrum features of the solid solutions. The results showed that the cell parameters of the solid solutions increased, the absorption edge of the UV diffuse reflectance spectroscopy was drifted, and the characteristic Raman F_{2g} vibration peak shifted to lower wave numbers. Then the mixtures of Mg₂Ni alloy powders and the solid solution additives were ball-milled to obtain composites. XRD results showed that the fraction of amorphous and nanocrystalline in the as-prepared composites was increased. The hydrogen storage kinetic measurements demonstrated that surface activity and degree of reversibility of the composites was optimized, and the diffusion rate and diffusion coefficient of hydrogen atoms in the bulk of Mg₂Ni were increased.

Key words: doped CeO₂-based solid solutions; Mg₂Ni; ball-milled; hydrogen storage properties

Mg₂Ni 合金具有储氢容量大、价格低廉及资源丰富等优点, 被认为是最具前途的储氢材料之一, 但存在反应动力学性能差、放氢温度高及易腐蚀等

问题。为使 Mg₂Ni 的性能得到改善, 人们采取了元素掺杂^[1]、表面处理^[2]及加入添加剂^[3]等多种改良方法。其中通过向合金中加入合适的添加剂可有效提

收稿日期: 2014-03-10; 收到修改稿日期: 2014-05-10

基金项目: 国家自然科学基金(51161015, 51371094); 内蒙古自然科学基金(2013MS0806, 2011ZD10); 内蒙古科技大学创新基金(2012NCL043)

National Natural Science Foundation of China (51161015, 51371094); Natural Science Foundation of Inner Mongolia (2013MS0806, 2011ZD10); Innovation Funds of Inner Mongolia University of Science and Technology (2012NCL043)

作者简介: 张国芳(1981-), 女, 博士, 讲师. E-mail: afang1001@126.com

高镁基合金性能^[4-6], 目前主要采用机械球磨法使添加剂与储氢合金进行复合。

CeO₂ 是一种广泛应用于多个领域的具有优良性能的催化剂。为进一步提高 CeO₂ 的性能及拓展其在催化领域的应用范围, 通常对 CeO₂ 进行掺杂而使晶格结构得到优化及调整, 掺杂效应包括引起 CeO₂ 晶格的收缩或膨胀, 晶格内形成缺陷和晶格应力, 提高固溶体的电荷传输能力及化学活性等。目前, 人们不但合成出多种单离子掺杂 CeO₂ 基固溶体, 还逐渐开展了多离子共掺杂固溶体的研究^[7-9]。已有的研究表明, CeO₂ 可对 AB₅ 型储氢合金起到显著优化作用, 包括抑制储氢合金电极表面的腐蚀, 提高合金的循环稳定性等, 其原因可能与 CeO₂ 具有强碱中心有关^[10]。CeO₂ 对 Mg 基合金的储氢性能也具有良好的催化作用^[11-13], 其催化作用可能与 CeO₂ 结构中的空位浓度相关。这些研究说明 CeO₂ 的催化作用与其晶格结构密切相关, 由于掺杂可以在不改变晶相的情况下调节 CeO₂ 晶格结构及氧空位浓度, 因此固溶体可能将起到更好的催化作用。本课题组的前期研究初步证明, 掺杂 CeO₂ 固溶体比纯 CeO₂ 在提高 Mg 基合金的性能方面具有更优良的催化作用^[9], 但催化剂自身的结构特征与催化效果之间的联系尚需深入研究。为此, 本研究分别采用水热法制备出 Eu³⁺ 和 La³⁺ 共掺杂 CeO₂ 固溶体 Ce_{1-x}(Eu_{0.5}La_{0.5})_xO₂ 以及 Fe³⁺ 和 La³⁺ 离子共掺杂 CeO₂ 基固溶体 Ce_{1-x}(Fe_{0.5}La_{0.5})_xO₂, 将其作为添加剂与 Mg₂Ni 储氢合金进行复合, 系统研究掺杂固溶体催化剂的结构及光谱特征, 考察两种固溶体对球磨样品的储氢动力学性能的影响, 探索其催化机理。

1 实验方法

1.1 样品制备

采用水热法制备 Ce_{1-x}(Eu_{0.5}La_{0.5})_xO₂ 及 Ce_{1-x}(Fe_{0.5}La_{0.5})_xO₂ 固溶体, 具体流程如文献所述^[9, 11]。Mg₂Ni 复合材料制备流程为, 首先按照质量比为 Mg₂Ni 合金粉末: Ni 粉: 固溶体 = 1: 1: 0.03 的比例充分混合, 将混合物放入高能球磨机充分研磨进行复合包覆。球磨实验在行星式球磨机(南京大学仪器厂, QM-3SP2)上进行, 将混合物与球磨钢球按球料比 40:1 的配比放入不锈钢球磨罐中, 在 Ar 气氛中球磨 60 h, 每球磨 3 h 停止冷却 1 h。

1.2 分析与测试

采用德国 Bruker D8 ADVANCE 粉末衍射仪进

行 XRD 表征(Cu K α 辐射, 扫描速度 4°/min)。通过 SPECORD50 紫外/可见/近红外分光光度计(美国 PerkinElmer 公司) 测试紫外光谱。Raman 图谱采用 U1000 Raman 光谱仪(法国 JOBIN YVON 公司) 测试, 扫描范围 200~800 cm⁻¹, 激发波长 514 nm。动力学性能在美国 AMETEK 公司生产的 PARSTAT2273 电化学工作站上测定。线性极化测试电压范围 -5~+ 5 mV, 扫描速度 0.1 mV/s; 动电位极化扫描速度 5 mV/s; 恒电位阶跃测试阶跃电位 +500 mV, 时间为 3600 s。

2 结果与讨论

2.1 固溶体 XRD 分析

图 1 为纳米固溶体 Ce_{0.96}(Fe_{0.5}La_{0.5})_{0.04}O_{2- δ} 和 Ce_{0.96}(La_{0.5}Eu_{0.5})_{0.04}O_{2- δ} 的 XRD 图谱(其中下标 δ 表示 CeO₂ 掺杂后产生氧空穴, O 与 Ce 的原子比例不再为 2:1)。掺杂固溶体均为 CeO₂ 萤石立方结构, 无杂相峰出现, 说明掺杂离子固溶在 CeO₂ 晶格内。与未掺杂 CeO₂ 相比, 掺杂固溶体的主峰位变宽, 通过谢乐公式计算得到颗粒尺寸分别为: 纯 CeO₂ 为 17 nm, Ce_{0.96}(Fe_{0.5}La_{0.5})_{0.04}O_{2- δ} 为 13 nm, Ce_{0.96}(Eu_{0.5}La_{0.5})_{0.04}O_{2- δ} 为 11 nm, 掺杂使固溶体的颗粒尺寸变小。内图为样品的晶胞尺寸变化趋势, 表明固溶体的晶胞发生膨胀, 这是由于掺杂离子的尺寸所决定的($r_{\text{Ce}^{4+}} = 0.087$ nm, $r_{\text{La}^{3+}} = 0.1032$ nm, $r_{\text{Fe}^{3+}} = 0.065$ nm, $r_{\text{Eu}^{3+}} = 0.0947$ nm)。不同半径的掺杂离子进入 CeO₂ 晶格时, 大半径离子倾向于占据晶格位置而引起晶格膨胀; 小半径离子容易夹杂在晶格间隙位置^[14], 而晶格间隙空间低于小离子尺寸, 因此两种离子的掺杂都会引起固溶体晶胞参数的增大。

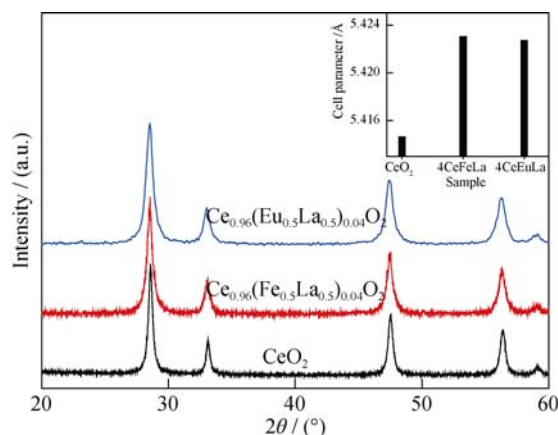


图1 纳米CeO₂基掺杂固溶体的XRD图谱, 内图为样品的晶胞参数

Fig. 1 XRD patterns of nanosized CeO₂-based doped solid solutions. Inset shows the cell parameter of the samples

2.2 固溶体 Raman 光谱分析

通过对纳米固溶体进行 Raman 光谱分析, 可以探明因掺杂而引起的晶格及结构上的微观变化。图 2 为固溶体的 Raman 光谱, 图中的主峰对应于 CeO_2 的 F_{2g} 特征振动峰。与未掺杂的纯 CeO_2 相比, 掺杂固溶体的 Raman 峰位向低波数方向移动。由于掺杂引起 F_{2g} 特征振动峰红移的原因包括晶格膨胀以及晶粒变小两种因素^[15], 因此该结果与 XRD 结构表征结果相吻合。其中 $\text{Ce}_{0.96}(\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5})_{0.04}\text{O}_{2-\delta}$ 固溶体的红移程度最大, 说明 La^{3+} 及 Eu^{3+} 离子的掺杂会引起晶格更加明显的变化, 这可能是由于 $\text{Ce}_{0.96}(\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5})_{0.04}\text{O}_{2-\delta}$ 固溶体的粒度最小, 从而使 Raman 峰的红移效应最为明显。掺杂引起 Raman 峰发生移动的原因包括: 其一是掺杂离子半径与 Ce^{4+} 不同, 导致晶格发生畸变; 其二是掺杂离子的价态与 Ce^{4+} 离子的不同, 导致晶格内部氧空位的浓度增大; 第三是由于纳米粒子的尺寸效应引起的变化。

2.3 固溶体 UV 漫反射光谱分析

通过紫外漫反射光谱可以分析掺杂离子对固溶体结构及电子跃迁性能的影响。图 3 为纳米固溶体的紫外漫反射光谱图, CeO_2 是一种宽带半导体^[16], 带间跃迁模式为直接跃迁, 吸收边对应于 CeO_2 中 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ 的特征电荷跃迁^[17]。与纯 CeO_2 相比, 掺杂固溶体的吸收边发生明显移动, 而两种固溶体的变化趋势是截然不同的。 $\text{Ce}_{0.96}(\text{Fe}_{0.5}\text{La}_{0.5})_{0.04}\text{O}_{2-\delta}$ 固溶体的吸收边红移, $\text{Ce}_{0.96}(\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5})_{0.04}\text{O}_{2-\delta}$ 固溶体则发生蓝移。

影响能隙发生移动的原因主要包括量子尺寸效应及杂质能级效应。其中 $\text{Ce}_{0.96}(\text{Fe}_{0.5}\text{La}_{0.5})_{0.04}\text{O}_{2-\delta}$ 固溶体发生红移的原因应是掺杂使晶格内的缺陷浓度增多, 引起缺陷能级及杂质能级效应, 掺杂离子在

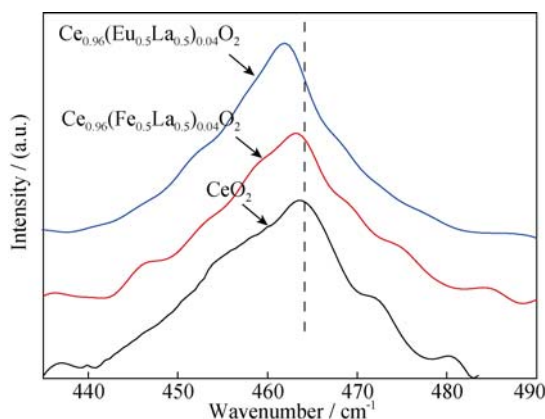


图 2 纳米 CeO_2 基掺杂固溶体的 Raman 光谱图
Fig. 2 Raman spectra of nanosized CeO_2 -based doped solid solutions

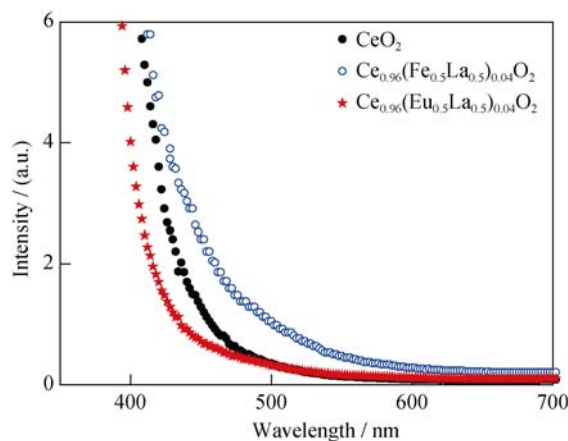


图 3 固溶体的 UV 漫反射光谱图
Fig. 3 UV diffuse reflectance spectra of the solid solutions

导带与价带之间形成了新的杂质能级, 激发态与基态之间的能带变小, 分子内电荷分布发生变化, 此时杂质能级引发红移效应, 从而降低了电子跃迁能隙。 $\text{Ce}_{0.96}(\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5})_{0.04}\text{O}_{2-\delta}$ 固溶体吸收边发生蓝移的原因可能是由于掺杂导致粒度减小、进而引起量子尺寸效应所导致。由于两种固溶体中的掺杂离子均含有 La^{3+} 离子, 区别只在于另外一种离子不同, 通过对比两种固溶体紫外吸收边的变化情况可知, 过渡金属离子 Fe^{3+} 的掺杂对于引入杂质能级有明显效果, 而稀土离子的 Eu^{3+} 与 Ce^{4+} 离子的性质相似, 未见明显杂质能级作用。

2.4 球磨复合材料 XRD 分析

图 4 为球磨复合材料的 XRD 图谱, 单纯球磨 $\text{Mg}_2\text{Ni}+\text{Ni}$ 时, 样品中的 Mg_2Ni 发生非晶化, 但 Ni 粉仍然具有明显尖峰。添加了 3wt% 添加剂后, 样品的 XRD 图谱中观察不到 Ni 尖峰, 只有对应于纳米晶的宽峰。该结果说明, 固溶体添加剂可促进 Mg_2Ni 和 Ni 峰形成更多的纳米晶结构。这是由于 CeO_2 的硬度较大(莫氏硬度为 7), 在球磨时可以起

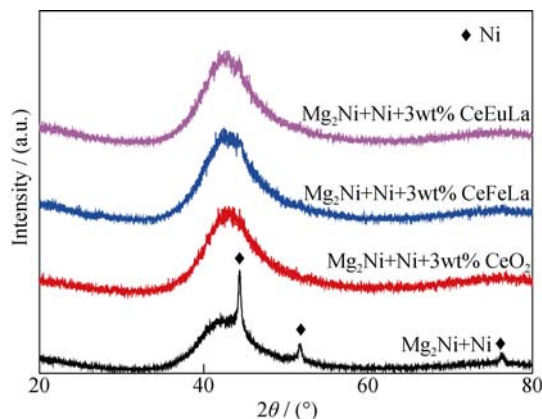


图 4 复合材料的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of ball-milled composites

到研磨剂的作用,促进合金形成纳米晶结构;同时,水热法合成出的添加剂为纳米粉末,在球磨过程中可以充分包覆在合金外层,防止合金粉末的再次焊接,从而提高纳米晶的比例。

2.5 线性极化性能表征

通过测量合金电极的交换电流密度 I_0 可反映合金表面电化学活性的大小,表征合金电极的可逆程度。图 5 为样品的线性极化曲线,与含 CeO_2 的样品相比,固溶体均可有效提高合金交换电流密度,即合金表面活性及表面反应的可逆程度得到优化。其中添加 $\text{Ce}_{0.96}(\text{Fe}_{0.5}\text{La}_{0.5})_{0.04}\text{O}_2$ 合金样品的交换电流密度稍微高于添加剂为 $\text{Ce}_{0.96}(\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5})_{0.04}\text{O}_2$ 的合金样品。

2.6 极限电流密度表征

随着合金电极过电位的增大,合金表面电荷的迁移速率加快,电流达到峰值电流密度 I_L 时合金体内的氢原子扩散过程成为整个电极过程的控制步骤,通过这一数值可以表征出合金体相内氢原子的扩散情况。

图 6 为样品的动电位极化曲线,箭头所指为极限电流密度的大小。无添加剂及添加 CeO_2 合金样品的 I_L 明显低于含固溶体的样品。添加 $\text{Ce}_{0.96}(\text{Fe}_{0.5}\text{La}_{0.5})_{0.04}\text{O}_2$ 样品的极限电流密度 I_L 稍微高于含 $\text{Ce}_{0.96}(\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5})_{0.04}\text{O}_2$ 合金样品,该结果与交换电流密度的变化趋势一致。

2.7 恒电位阶跃表征

合金中氢的扩散性能大小可通过氢扩散系数进行衡量。图 7 为球磨样品通过恒电位阶跃测试所得阳极电流与时间响应半对数曲线,通过对比含不同添加剂合金样品的氢扩散系数 D 可知,含添加剂样品的 D 值明显增大。合金与添加剂经过充分球磨可使合金的比表面积增大,合金表面的可逆性和催化

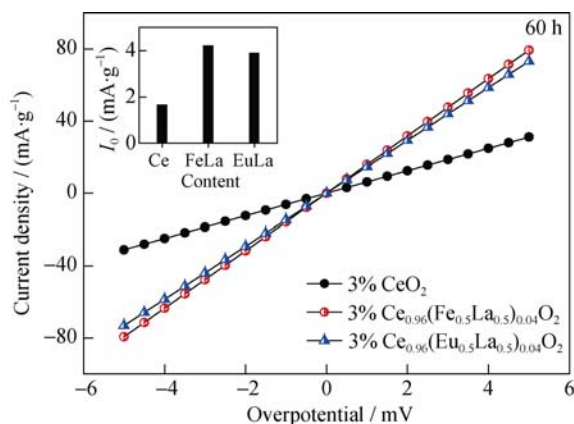


图 5 复合材料的线性极化曲线

Fig. 5 Linear polarization of composites

Inset shows the exchange current density of the samples

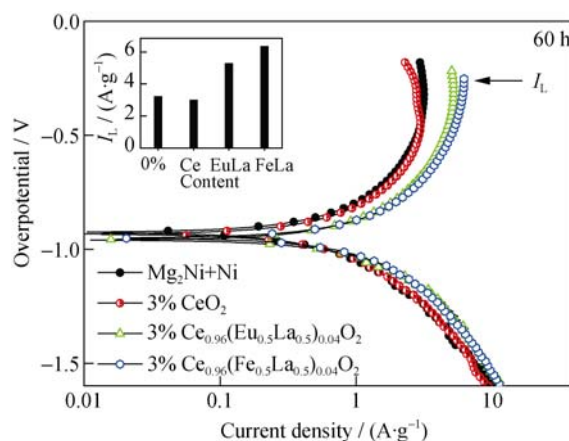


图 6 复合材料的动电位极化曲线

Fig. 6 Potential dynamic polarization curves of composites

Inset shows the limited current density

活性得到活化,提高了合金的放氢反应动力学性能。对比不同添加剂对氢扩散系数的影响可知,添加 $\text{Ce}_{0.96}(\text{Fe}_{0.5}\text{La}_{0.5})_{0.04}\text{O}_2$ 的合金样品具有最高的氢扩散系数,结果与极限电流密度的变化趋势相一致。说明 $\text{Ce}_{0.96}(\text{Fe}_{0.5}\text{La}_{0.5})_{0.04}\text{O}_2$ 对于提高合金体内氢的扩散速度具有更好的促进作用。

2.8 添加剂作用机理分析

添加剂的作用机理可能包括以下两个方面:一是球磨过程中提高合金中纳米晶结构比例,从而提高合金的表面反应活性;二是添加剂镶嵌在合金表面,可能在吸放氢过程中起到传输氢原子的“中介”及“推进剂”的作用,即氢原子可优先进出于添加剂的晶格中,然后再进入合金内部,避免通过致密的合金氢化物层,从而提高合金的动力学性能^[18]。纳米固溶体晶胞参数的膨胀使得氢原子进出于添加剂晶格的过程变得更加容易;而紫外漫反射吸收边及 Raman 光谱振动峰的移动,则说明添加剂的电子跃迁

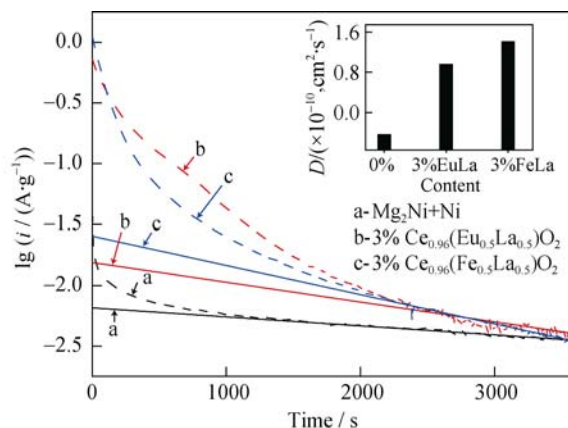


图 7 复合材料的阳极电流与时间响应半对数曲线

Fig. 7 Semilogarithmic curves of anodic current vs time responses of the composites

Inset shows the hydrogen diffusion coefficient of samples

性能得到改善。添加剂的电荷转移功能越强, 所起的催化作用越为有效。通过对比 Ce_{0.96}(Fe_{0.5}La_{0.5})_{0.04}O₂ 及 Ce_{0.96}(Eu_{0.5}La_{0.5})_{0.04}O₂ 添加剂对合金动力学性能的影响可知, Ce_{0.96}(Fe_{0.5}La_{0.5})_{0.04}O₂ 具有更加明显的催化效果。这可能是由于在同等掺杂离子浓度的情况下, Fe³⁺与 Ce⁴⁺在电荷和离子半径等方面均存在较大的差异, 当 Fe³⁺掺入 CeO₂ 晶格内时, 固溶体晶格会发生更加明显的变化以容纳掺杂离子, 由此而引起了电荷补偿、晶格内部空隙增大以及产生大量的氧空位, 因此固溶体的电子或原子传输能力增强。

3 结论

本研究系统探讨了 Ce_{0.96}(Eu_{0.5}La_{0.5})_{0.04}O₂ 和 Ce_{0.96}(Fe_{0.5}La_{0.5})_{0.04}O₂ 固溶体的结构及光谱特征, 及固溶体作为添加剂对球磨 Mg₂Ni 合金的结构及动力学性能的影响, 得出以下结论:

1) 对两种纳米 CeO₂ 基掺杂固溶体的结构、电子跃迁性能及紫外漫反射光谱进行表征的结果表明, 掺杂引起固溶体的晶胞参数变大。掺杂离子改变了固溶体的吸收边, 与纯 CeO₂ 相比, Ce_{0.96}(Fe_{0.5}La_{0.5})_{0.04}O₂ 固溶体的吸收边红移, 而 Ce_{0.96}(Eu_{0.5}La_{0.5})_{0.04}O₂ 固溶体的吸收边发生了蓝移。固溶体的 Raman 峰位均向低波数方向移动, 说明掺杂会引起固溶体发生晶格膨胀以及晶粒变小。

2) 与纯 CeO₂ 相比, 掺杂 CeO₂ 基固溶体可以有效提高合金表面电化学反应的可逆程度, 增大合金的交换电流密度, 改善合金体相的电荷传输能力。

3) 固溶体的催化作用表现为: 提高了复合材料中纳米晶的比例; 加速氢原子在合金表面及内部的传输速率。

以上结果说明, 通过合成新型纳米添加剂, 可以有效改善 Mg 基储氢合金的动力学性能, 从而为 Mg 基合金的实用化提供了新思路。

参考文献:

- [1] YANG H, YUAN H, JI J, *et al.* Characteristics of Mg₂Ni_{0.75}M_{0.25} (M = Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn) alloys after surface treatment. *J. Alloys Compd.*, 2002, **330-332**: 640–644.
- [2] IWAKURA C, INOUE H, NOHARA S, *et al.* Effects of surface and bulk modifications on electrochemical and physicochemical characteristics of MgNi alloys. *J. Alloys Compd.*, 2002, **330-332**: 636–639.
- [3] SONG M Y, KWON S N, HONG S H. Hydrogen-storage properties of a Mg-based mixture prepared by reactive mechanical grinding with ultrafine Fe₂O₃ particles and Ni. *Catal. Today*, 2007, **120(3/4)**: 281–286.
- [4] YING YAN-JUN, ZNEG XIAO-QIN, CHANG JIAN-WEI, *et al.* Research progress of catalysts for Mg-based hydrogen storage materials. *Mater. Rev. A*, 2011, **25(5)**: 134–138.
- [5] OELERIEH W, KLASSEN T, BORMANN R. Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials. *J. Alloys Compd.*, 2001, **315(1/2)**: 237–242.
- [6] SONG M Y, BOBETB J L, DARRIETB B. Improvement in hydrogen sorption properties of Mg by reactive mechanical grinding with Cr₂O₃, Al₂O₃ and CeO₂. *J. Alloys Compd.*, 2002, **340(1/2)**: 256–262.
- [7] ZHANG GUO-FANG, ZHANG YANG-HUAN, GE QI-LU, *et al.* Synthesis and spectra characterization of nona-sized Ce_{1-x}(Fe_{0.5}La_{0.5})_xO_{2-δ} solid solutions. *Spectroscopy Spectral Anal.*, 2011, **31(12)**: 3315–3318.
- [8] ZHANG GUO-FANG, LIU LING-SHENG, ZHANG YANG-HUAN, *et al.* Synthesis and structure characterization of nanosized Ce_{1-x}(Nd_{0.5}Fe_{0.5})_xO_{2-δ} Solid Solutions. *Chin. Rare Earths*. 2011, **32(2)**: 28–33.
- [9] ZHANG GUO-FANG, ZHANG YANG-HUAN, GE QI-LU, *et al.* The catalysis effects of nanosized Ce_{1-x}(Eu_{0.5}La_{0.5})_xO_{2-δ} (x = 0, 0.04) solid solutions on hydrogen storage properties of Mg₂Ni. *J. Funct. Mater.*, 2013, **17(44)**: 2516–2519.
- [10] TAO MING-DA, CHEN YUN-GUI, YAN KANG PING, *et al.* Effect of rare earth oxides on the electrochemical performance of hydrogen storage electrode. *Rare Metal Mat. Eng.*, 2005, **34(4)**: 552–556.
- [11] SABITU S T, GOUDY A J. Dehydrogenation kinetics and modeling studies of MgH₂ Enhanced by transition metal oxide catalysts using constant pressure thermodynamic driving forces. *Metals*. 2012, **2**: 219–228.
- [12] GULICOVSKI J, RASKOVIC-LOVRE Z, KURKO S, *et al.* Influence of vacant CeO₂ nanostructured ceramics on MgH₂ hydrogen desorption properties. *Ceram. Int.*, 2012, **38(2)**: 1181–1186.
- [13] SINGH R K, SADHASIVAM T, SHEEJ G I, *et al.* Effect of different sized CeO₂ nano particles on decomposition and hydrogen absorption kinetics of magnesium hydride. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013, **38(14)**: 6221–6225.
- [14] LICIA M, MATTHEW O Z, ROBIN W. Defect cluster formation in M₂O₃-doped CeO₂. *Solid State Ionics*, 1999, **116 (3/4)**: 339–349.
- [15] WEBER W H, HASS K C, MCBRIDE J R. Raman study of CeO₂: second-order scattering, lattice dynamics, and particle-size effects. *Phys. Rev. B*, 1993, **48(1)**: 178–185.
- [16] PATSALAS P, LOGOTHETIDIS S, SYGELLOU L, *et al.* Structure-dependent electronic properties of nanocrystalline cerium oxide films. *Phys. Rev. B*, 2003, **68(3)**: 035104–035117.
- [17] MURUGAN B, RAMASWAMY A V. Nature of manganese species in Ce_{1-x}Mn_xO_{2-δ} solid solutions synthesized by the solution combustion route. *Chem. Mater.*, 2005, **17(5)**: 3983–3993.
- [18] XU X C, SONG C S. Improving hydrogen storage/release properties of magnesium with nano-sized metal catalysts as measured by tapered element oscillating microbalance. *Appl. Catal., A*, 2006, **300(2)**: 130–138.