

СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МАРГАНЦА И ЦЕРИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ЦИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ

И.А. Фарбун¹, И.В. Романова¹, С.А. Хайнаков², С.А. Кириллов^{1,3}

¹Институт сорбции и проблем эндоэкологии Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 13, Киев, 03164, Украина

²Химический факультет университета Овьедо, г. Овьедо, Испания

³Межведомственное отделение электрохимической энергетики Национальной академии наук Украины бул. Акад. Вернадского, 38а, Киев, 03142, Украина
e-mail khain@ispe.kiev.ua, kir@i.kiev.ua

Из цитратных растворов синтезированы прекурсоры для получения индивидуальных и смешанных оксидов церия (IV), марганца (III) и (II)/(III). С использованием термического анализа определена минимальная температура образования оксидов. Проведены исследования фазового состава и морфологии полученных частиц с помощью рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции азота, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Показано, что цитратный метод позволяет получать наноразмерные материалы с высокой удельной поверхностью и максимальным количеством микропор.

Введение

Смешанные оксиды марганца и церия часто применяются в качестве катализаторов экологического направления. Их эффективность обусловлена свойством марганца находиться в нескольких степенях окисления и способностью оксида церия переносить активный кислород [1]. Для синтеза марганец-церий оксидных катализаторов используются как традиционные методы – осаждение и высокотемпературное разложение [2–7], так и альтернативные методы, основанные на принципах золь-гель технологии [1, 5–9].

Используя цитратный метод синтеза многофункциональных оксидных материалов [10], позволяющий регулировать размер кристаллитов, удельную поверхность и пористость образующихся веществ, мы выбрали оптимальные условия для синтеза цитратных прекурсоров [11] и их термической обработки [12]. Оказалось, что морфология получаемых материалов значительно влияет на их каталитические свойства [13].

Анализ литературных данных о структуре наиболее активных фаз в марганец-церий оксидных катализаторах не приводит к однозначным выводам. В статье [2] на основании рентгенофазового анализа для соединений состава $n\text{MnO}_x-(1-n)\text{CeO}_2$ доказано существование твердых растворов при $n \leq 0,5$ и отдельных фаз Mn_2O_3 и CeO_2 при $n > 0,75$. Частичное замещение атомов церия атомами марганца происходит благодаря структурному подобию Mn_2O_3 и CeO_2 . Авторы [1, 7, 8] согласны с образованием твердых растворов при небольших количествах марганца, но при $n > 0,75$ сообщают о наличии отдельной фазы Mn_3O_4 .

Учитывая вышесказанное, в данной статье с использованием методов дифференциального термического анализа, рентгенофазового анализа, порометрии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии детально изучена морфология смешанных оксидов марганца и церия, получаемых по разработанной нами цитратной методике, и ее зависимость от состава прекурсора.

Экспериментальная часть

Для синтеза индивидуальных прекурсоров [12, 13] смешивали растворы нитратов марганца (II) или церия (III) и лимонной кислоты, при мольном соотношении компонентов 1:1 и 1:2. Смешанные прекурсоры получены для составов $0,25\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ – $0,75\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ –лимонная кислота и $0,75\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ – $0,25\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ –лимонная кислота при мольном соотношении общего количества металлов к кислоте 1:2. Термической обработкой прекурсоров при 400 °С получены индивидуальные и смешанные оксиды (MnO_x , CeO_2 , $0,25\text{MnO}_x$ – $0,75\text{CeO}_2$ и $0,75\text{MnO}_x$ – $0,25\text{CeO}_2$). Содержание ионов церия определяли методом прямого титрования раствором ЭДТА в ацетатном буферном растворе с ксиленоловым оранжевым, марганца – обратным титрованием раствором сульфата магния в аммиачном буферном растворе с эриохромом черным Т [14], концентрацию лимонной кислоты находили методом кислотно-основного титрования [15]. Термическое разложение прекурсоров исследовали на дериватографе Q-1500D. Образцы изучали с помощью сканирующей (JEOL JSM-35 SF) и просвечивающей электронной микроскопии (JEOL-2000 EX-II), рентгеновской дифрактометрии (Philips X'Pert Pro PW 3040, Cu-K α -излучение, $\lambda = 0,15418$ нм). Процентный состав материалов получен с помощью программы расчетов PowderCell по уравнению Ритвельда [16]. Для нахождения среднего размера кристаллитов использовали метод ширины рентгеновских линий, основанный на уравнении Шеррера [17]. Расчет относительной интенсивности рефлексов и полуширины линии проводили с помощью компьютерной программы PFM (Origin Module Pack File). Удельную поверхность ($S_{уд.}$) измеряли методом БЭТ по изотермам адсорбции–десорбции азота при температуре 77 К с использованием газоадсорбционного анализатора NOVA 2200 (Quantachrome, USA). Распределение пор по размерам рассчитывали по десорбционным ветвям изотерм при помощи программы Nova Win 2,0 по методу ВЈН. Суммарный объем пор оценивали по объему жидкого азота, адсорбированного при относительном давлении $p/p_0=0,99$. t-Метод использовали для оценки объема мезо- и микропор. Объем мезопор рассчитывали как разницу между суммарным объемом пор и объемом микропор.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 изображены термогравиметрические кривые индивидуальных и смешанных цитратов церия и марганца с соотношением общего количества металлов к лимонной кислоте, равным 1:2. Видно, что лишь для образца цитрата церия кривая ТГ имеет ярко выраженный ступенчатый характер, разложение остальных цитратов не сопровождается образованием четких промежуточных соединений.

Аналогично ранее изученным нами системам [12, 13], процесс разложения прекурсоров включает две стадии. Первая – удаление физически связанной воды (~100–120 °С), потеря массы до 10 %. В случае церия она сопровождается небольшим экзотермическим пиком (125 °С), мы предполагаем в этой области процесс кристаллизации цитрата церия. Вторая стадия соответствует разложению органической составляющей прекурсора и существенно отличается для различных систем. Во всех случаях на кривых ДТА наблюдались различные по форме экзотермические эффекты. Для образца церий–лимонная кислота с эквимольным соотношением компонентов (не приведен на рис. 1) процесс разложения происходит в одну стадию и заканчивается при температуре 195 °С, потеря массы 75,4 % соответствует образованию оксида церия (IV). Двукратное увеличение количества лимонной кислоты в синтезе приводит к значительному расширению температурного интервала разложения, он включает образование цитраконата церия $\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4)_2$ при 280 °С (потеря массы 39,0 %) и образование оксида церия (IV) при 350 °С (65,2 %).

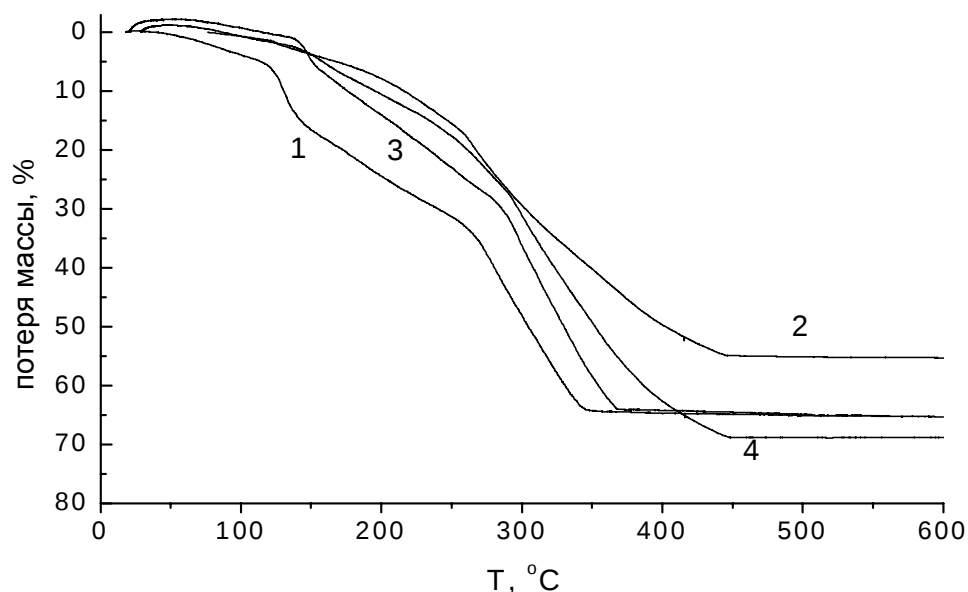


Рис. 1. Термогравиметрические кривые в системах $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ –лимонная кислота (1), $0,25\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ – $0,75\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ –лимонная кислота (2), $0,75\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ – $0,25\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ –лимонная кислота (3) и $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ –лимонная кислота (4) при мольном соотношении компонентов 1:2.

Для систем с марганцем расчет дериватограмм осложнен неизвестным составом конечных оксидов. Экзотермические эффекты имеют более размытые очертания, особенно в случае прекурсора $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ –лимонная кислота с соотношением 1:2 и соединения $0,25\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ – $0,75\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ –лимонная кислота. Термическое разложение индивидуальных цитратов марганца заканчивается при температуре 380 °C (1:1, потеря массы 73,9 %) и 450 °C (1:2, 69,4 %) с образованием оксида марганца условного состава MnO_x . Дериватограммы смешанных образцов существенно отличаются друг от друга. Для образца $0,75\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ – $0,25\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ –лимонная кислота процесс разложения заканчивается при температуре 380 °C. Процесс разложения для образца с меньшим содержанием марганца затягивается до 450 °C. Кроме указанных эффектов, для всех образцов с марганцем мы обнаружили малоинтенсивный экзотермический эффект уже после образования оксидов, не сопровождающийся потерей массы. Скорее всего, происходят фазовые переходы оксидов марганца.

Ранее по результатам рентгенофазового анализа было установлено [13], что рентгенограммы термообработанных образцов цитрата церия содержат дифракционные пики, характерные для кубической фазы CeO_2 (цериянит) (JCPDS–ICDD, 43–1002).

Цитратные прекурсоры марганца после термообработки при 400 °C образуют две фазы: кубический Mn_2O_3 (биксбиит) и орторомбический Mn_3O_4 (гаусманит) (табл. 1). Рентгенограммы соответствуют банку эталонов американского комитета стандартизации порошковых дифракционных данных (JCPDS–ICDD, 24–508 и 24–734 соответственно). Расчет по методу Ритвельда показывает, что образец с эквимольным соотношением компонентов содержит 77,8 % гаусманита и 22,2 % биксбиита (средний размер кристаллитов 6 и 18 нм соответственно). Образец с двукратным избытком лимонной кислоты содержит 82,8 % гаусманита и 17,2 % биксбиита (размер частиц 8 и 22 нм соответственно).

На дифрактограмме смешанного образца $0,25\text{MnO}_x$ – $0,75\text{CeO}_2$, полученного термообработкой при 400 °C, пиков оксида марганца не наблюдается. Рассчитанный параметр решетки оксида церия в образце $0,25\text{MnO}_x$ – $0,75\text{CeO}_2$ меньше (0,5406 нм), чем для индивидуального оксида церия (0,54113 нм). Это свидетельствует о том, что ионы

марганца включены в решетку оксида церия, образуя твердые растворы с решеткой флюорита. Для смешанных образцов $0,75\text{MnO}_x-0,25\text{CeO}_2$ и $0,25\text{MnO}_x-0,75\text{CeO}_2$ рассчитанные параметры решетки совпадают. Это служит доказательством того, что в обоих случаях образуется твердый раствор одинакового состава. Избыток марганца идет на образование фазы гаусманита, что подтверждается также наличием на дифрактограмме пика при $36,1^\circ\text{C}$. Средний размер кристаллитов, рассчитанный по уравнению Шеррера для смешанных образцов, не превышает 5 нм, т.е. все полученные материалы являются наноразмерными.

Таблица 1. Рентгенофазовый анализ оксидов церия и марганца, полученных из цитратных прекурсоров с соотношением компонентов 1:2 термообработкой при 400°C

Образец	Экспериментальные данные				Проиндексированные фазы
	2θ	$d, \text{\AA}$	$I, \%$	hkl	
CeO_2	28,53	3,12873	100	111	CeO_2 церианит
	33,07	2,70836	29	200	
	47,49	1,91458	60	220	
	56,39	1,63153	48	311	
	59,12	1,5626	12	222	
MnO_x	17,8*	4,9868	33	101	Mn_2O_3 биксбиит, Mn_3O_4^* гаусманит
	23,10	3,8458	20	211	
	28,84*	3,1343	36	122	
	32,86	2,7186	100	222	
	36,06*	2,4935	100	211	
	38,20	2,3549	36	400	
	44,40*	2,0446	31	220	
$0,75\text{MnO}_x-0,25\text{CeO}_2$	28,9	3,08935	100	211	твердый раствор $\text{Ce}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{O}_x$, Mn_3O_4^* гаусманит
	33,5	2,67492	75		
	36,1*	2,48801	68		
	41,5	2,1759	52		
	48,2	1,88793	63		
$0,25\text{MnO}_x-0,75\text{CeO}_2$	56,9	1,61821	67		твердый раствор $\text{Ce}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{O}_x$
	28,9	3,08935	100		
	33,4	2,6827	48		
	47,2	1,92557	51		
	56,3	1,63402	43		
	70,1	1,34235	21		
	77,5	1,23162	26		

Полученные данные о составе фаз не противоречат литературным, Mn_3O_4 также зафиксировали при получении смешанных оксидов альтернативными методами с участием реагентов, способных частично задерживать полное окисление марганца до трехвалентного состояния (в нашем случае лимонная кислота) [1, 7, 8]. При использовании методов осаждения с последующим термическим разложением марганец окисляется, образуя фазу Mn_2O_3 [2, 4, 6]. После полного разложения лимонной кислоты ($> 450^\circ\text{C}$) возможно дальнейшее окисление марганца — при температуре 900°C расчет по методу Ритвельда показал значительное увеличение процентного содержания фазы биксбиита от 22,2 % до 67 % (состав 1:1).

По данным сканирующей электронной микроскопии образец оксида марганца (1:2) представляет собой неоднородный материал, состоящий из агломератов частиц с поперечником > 200 нм (рис. 2 а) и имеющий, соответственно, невысокую удельную поверхность (табл. 2). Образец оксида церия более однороден и имеет агрегаты меньшего размера. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии индивидуальные и смешанные образцы оксидов церия и марганца являются наноразмерными материалами с частицами, имеющими форму, близкую к сферической, и достаточно развитую поверхность (рис. 2 б).

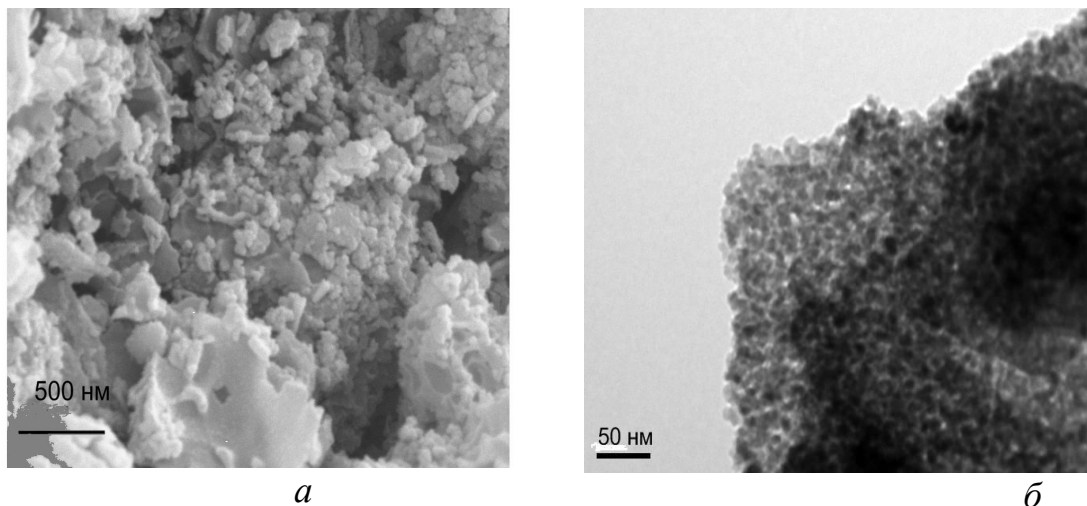


Рис. 2. Микрофотографии образцов оксида марганца, полученного из цитратного прекурсора с мольным соотношением компонентов 1:2 термической обработкой при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ с использованием сканирующей (а, $\times 30000$) и просвечивающей (б, $\times 400000$) электронной микроскопии.

На рис. 3, а представлены изотермы адсорбции азота, измеренные на индивидуальных и смешанных образцах оксидов марганца и церия, полученных из цитратных прекурсоров термообработкой при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Они принадлежат ко II типу классификации IUPAC с петлей гистерезиса типа H3 [18]. Для всех образцов начальная часть изотерм, которая относится к микропористой области, незначительна. Наличие гистерезиса во всех изотермах указывает на увеличение доли переходных пор. Самое сильное расширение петли гистерезиса наблюдается у смешанного образца $0,75\text{MnO}_x-0,25\text{CeO}_2$, т. е. он наиболее мезопористый.

Полная информация о пористой структуре индивидуальных и смешанных оксидов марганца и церия представлена в табл. 2. Следует отметить, что значения удельных поверхностей полученных нами смешанных оксидов значительно превышают как значения удельных поверхностей для оксидов того же состава, но полученных другими методами [2], так и полученных цитратным методом [5, 7, 9]. Удельная поверхность образца $0,75\text{MnO}_x-0,25\text{CeO}_2$ равна сумме значений удельных поверхностей индивидуальных оксидов, что служит косвенным подтверждением гипотезы об образовании отдельной фазы.

Анализ экспериментальных данных свидетельствует, что из синтезированных образцов минимальным объемом сорбционных пор и наименее развитой удельной поверхностью обладает оксид церия. У исходных образцов оксидов марганца полностью отсутствуют микропоры. Введение в их структуру 25 % оксида церия также не приводит к появлению микропористости. С увеличением содержания оксида церия до 75 % в смешанном образце $0,25\text{MnO}_x-0,75\text{CeO}_2$ количество микропор повышается до 20 %, что вызывает значительное увеличение удельной поверхности. Поскольку принятая в

литературе [19] область нанопор (от 0,5 до 50 нм) охватывает как микро-, так и мезопоры, все исследуемые образцы являются нанопористыми материалами с преобладанием мезопор.

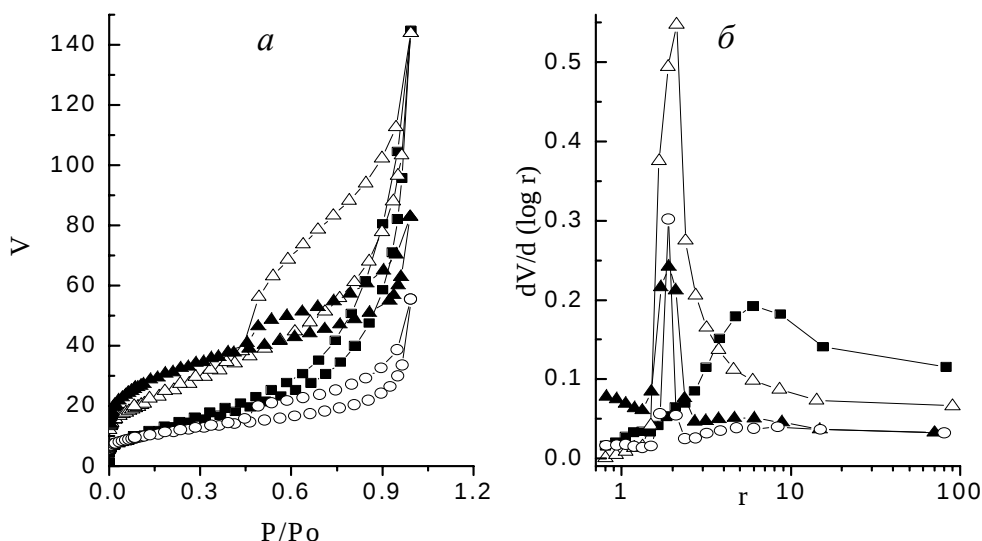


Рис. 3. Изотермы адсорбции азота (*а*) и дифференциальные кривые распределения объема пор по радиусам (*б*) на термообработанных при 400 °С образцах MnO_x (■), CeO_2 (○), $0,75\text{MnO}_x-0,25\text{CeO}_2$ (Δ) и $0,25\text{MnO}_x-0,75\text{CeO}_2$ (▲) при мольном соотношении компонентов 1:2.

Таблица 2. Характеристики пористости и размер частиц оксидов марганца и церия

$S_{уд.}, \text{ м}^2/\text{Г}$			$V, \text{ см}^3/\text{Г}$			Доля микро- пор, %	$r_{cp},$ нм	$r_{дес.},$ нм	$D_s,$ нм
общая	микро	мезо	общий	микро	мезо				
CeO ₂ 1:2									
40,51	17,76	22,75	0,0857	$8,69 \cdot 10^{-3}$	0,077	10,14	4,2	1,9	20
MnO _x 1:1									
46,02	0	46,02	0,3802	0	0,3802	0	16,53	8,9	27
MnO _x 1:2									
44,36	0	44,36	0,2237	0	0,2237	0	10,09	3,8	28
0,75MnO _x -0,25CeO ₂									
87,88	0	87,88	0,2227	0	0,2227	0	5,067	2,11	12
0,25MnO _x -0,75CeO ₂									
113	55,56	57,42	0,1282	$2,51 \cdot 10^{-2}$	0,1031	19,59	2,269	1,9	8

На рис. 3, *б* изображены дифференциальные кривые распределения объема пор по радиусам, полученные на основе десорбционной ветви капиллярной конденсации азота. Из них видно, что исходный образец оксида марганца широкопористый, средний размер пор 10 нм. Обогащение его структуры атомами церия приводит к значительному увеличению удельной поверхности (почти в 3 раза) и уменьшению радиусов пор (до 2 нм).

Выводы

Используемый нами вариант цитратного метода синтеза позволяет получать смешанные оксиды марганца и церия при достаточно низких температурах (до 450 °С). Фазовый состав оксидов зависит от количества лимонной кислоты, соотношения металлов в исходном растворе, а также температуры обработки. Образование твердых растворов между оксидами марганца и церия позволяет достичь высокой удельной поверхности и максимального содержания микропор в материале состава $0,25\text{MnO}_x-0,75\text{CeO}_2$.

Литература

1. Delimaris D., Ioannides T. VOC oxidation over $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ catalysts prepared by a combustion method // *Appl. Catal. B: Environmental*. – 2008. – V. 84. – № 1–2. – P. 303–312.
2. Machida M., Uto M., Kurogi D., Kijima T. $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ binary oxides for catalytic NO_x sorption at low temperature. Sorptive removal of NO_x // *Chem. Mater.* – 2000. – V. 12. – № 10. – P. 3158–3164.
3. Kang CH.Y., Kusaba H., Yahiro H., Sasaki K., Teraoka Y. Preparation, characterization and electrical property of Mn-doped ceria-based oxides // *Solid State Ionics*. – 2006. – V. 177. – № 19–25. – P. 1799–1802.
4. Tikhomirov K., Kröcher O., Elsener M., Wokaun A. $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ mixed oxides for the low-temperature oxidation of diesel soot // *Appl. Catal. B: Environmental*. – 2006. – V. 64. – № 1–2. – P. 72–78.
5. Tang X., Li Y., Huang X., Xu Y., Zhu H., Wang J., Shen W. $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ mixed oxide catalysts for complete oxidation of formaldehyde: effect of preparation method and calcinations temperature // *Appl. Catal. B: Environmental*. – 2006. – V. 62. – № 3–4. – P. 265–273.
6. Qi G., Yang R.T. Characterization and FTIR studies of MnO-CeO_2 catalyst for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 // *J. Phys. Chem. B*. – 2004. – V. 108. – № 40. – P. 15738–15747.
7. Zhou G., Shah P.R., Gorte R.J. A study of cerium-manganese mixed oxides for oxidation catalysis // *J. Catalysis Letters*. – 2008. – V. 120. – № 3–4. – P. 191–197.
8. Wu X., Liang Q., Weng D., Fan J., Ran R. Synthesis of $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$ mixed oxides and catalytic performance under oxygen-rich condition // *Catal. Today*. – 2007. – V. 126. – № 3–4. – P. 430–435.
9. Zhang H., Jang W., Li D., Wang X. Influence of preparation method on the performance of Mn–Ce–O catalysts // *React. Kinet. and Catal. Lett.* – 2009. – V. 97. – № 2. – P. 263–268.
10. Kirillov S. A., Romanova I. V., Farbun I.A. // NATO-CARWC “New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems” - Dordrecht: Kluwer acad. publ., 2006. P. 495–504.
11. Фарбун И.А., Романова И.В., Териковская Т.Е., Дзанашвили Д.И., Кириллов С.А. Комплексообразование при синтезе оксида цинка из лимоннокислых растворов // *Журн. прикл. химии*. – 2007. – Т. 80. – № 11. – С. 1773–1778.
12. Романова И.В., Фарбун И.А., Хайнаков С.А., Кириллов С.А. Свойства наноразмерного оксида цинка, полученного из лимоннокислых растворов // *Вопросы химии и хим. технологии*. – 2008. – № 6. – С. 130–134.
13. Романова И.В., Фарбун И.А., Хайнаков С.А., Кириллов С.А., Зажигалов В.А. Исследование каталитических свойств материалов на основе оксидов переходных металлов и церия // *Доп. НАН України*. – 2008. – № 10. – С. 154–159.

14. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. – Москва: Химия, 1970. – 360 с.
15. Бабко А.К., Пятницкий И.В. Количественный анализ. – Киев: Вища школа, 1972. – 350 с.
16. Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures // J. of Appl. Crystallogr. – 1969. – V. 2. – P. 65–71.
17. Камерон Г., Паттерсон А. Рентгенографическое определение размеров частиц // Успехи физ. наук. – 1939. – Т. 22. – № 4. – С. 442–448.
18. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. et. al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity // Pure Appl. Chem. – 1985. – V. 51. – № 4. – P. 603–619.
19. Сергеев Г.Б. Нанохимия. – Москва: Изд-во Моск. ун-та, 2007. – 336 с.

ВЛАСТИВОСТІ НАНОРОЗМІРНИХ ОКСИДІВ МАРГАНЦЮ ТА ЦЕРІЮ, ОДЕРЖАНИХ З ЦИТРАТНИХ РОЗЧИНІВ

І.А. Фарбун¹, І.В. Романова¹, С.А. Хайнаков², С.О. Кириллов^{1,3}

¹*Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України
бул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна*

²*Хімічний факультет університету Ов'єдо, м. Ов'єдо, Іспанія,*

³*Межвідомче відділення електрохімічної енергетики Національної академії наук
України, бул. Акад. Вернадського, 38а, Київ, 03142, Україна
e-mail: khain@ispe.kiev.ua, kir@i.kiev.ua*

З цитратних розчинів синтезовано прекурсори для одержання індивідуальних та змішаних оксидів церію (IV) та марганцю (III) і (II)/(III). З використанням термічного аналізу знайдено мінімальну температуру утворення оксидів. Проведені дослідження фазового складу та морфології одержаних частинок за допомогою рентгенофазового аналізу, низькотемпературної адсорбції азоту, скануючої та трансмісійної електронної мікроскопії. Показано, що цитратний метод дозволяє одержувати нанорозмірні матеріали з високими значеннями питомої поверхні та максимальною кількістю мікропор.

PROPERTIES OF NANOSIZED CERIUM AND MANGANESE OXIDES PREPARED FROM CITRATE SOLUTIONS

I.A. Farbun¹, I.V. Romanova¹, S.A. Khainakov² and S.A. Kirillov^{1,3}

¹*Institute of Sorption and Problems of Endoecology, National Academy of Sciences of Ukraine,*

²*University of Oviedo, Department of Chemistry, Oviedo, Spain*

³*Joint Department of Electrochemical Energy Systems, National Academy of Sciences of
Ukraine,*

Precursors for obtaining individual and mixed oxides of cerium (IV) and manganese (III), (II)/(III) have been synthesized from citric solutions. The minimal temperatures of oxide formation have been determined by means of thermogravimetric analysis. The investigations of phase composition and morphology of obtained particles have been carried out using X-ray diffraction method, low temperature adsorption of nitrogen, scanning and transmission electron microscopies. It has been shown that citric acid aided route enables one to obtain nanosized materials of high specific surface area and maximal amount of micropores.