Композиционные материалы на основе оксидов *d*-, *f*-элементов и наноуглеродных слоев

М. В. Калинина, Л. В. Морозова, Т. Л. Егорова, М. Ю. Арсентьев, И. И. Хламов, П. А. Тихонов, О. А. Шилова

На базе метода соосаждения синтезирован нанокристаллический порошок (~20 нм) состава $(ZrO_2)_{0,6}(In_2O_3)_{0,04}$, путем его консолидации получена плотная и пористая керамическая матрица для электродов суперконденсатора. Определены условия нанесения на пористую керамическую или металлическую матрицу тонких наноуглеродных и оксидных MnO_2, Co_3O_4 слоев. Показано, что наибольшей средней удельной емкостью обладает модельный суперконденсатор с композиционными электродами на основе пеноникеля и тонких наноуглеродных и MnO_2 слоев.

Ключевые слова: керамические композиционные материалы, электроды суперконденсатора, ионное наслаивание, химическое осаждение из газовой фазы.

Введение

Современные потребности развития многих отраслей техники стимулируют поиск путей создания материалов с улучшенными физико-химическими свойствами. Широко востребованными в керамической группе материалов являются элементы электрохимической энергетики, катализаторы, функциональные электролиты и электроды. В ряду наиболее перспективных керамических материалов заметное место занимает керамика на основе оксидов *d*-, *f*-элементов, таких как Zr, In, Co,Ni, Mn, Fe, обладающих каталитической активностью и высоким псевдоемкостным эффектом за счет окислительно-восстановительных процессов, связанных с переменной валентностью данных элементов. Они находят применение в качестве катализаторов, в топливных элементах, являются перспективными материалами для систем накопления и хранения электрической энергии [1 – 7]. Создание таких систем накопления, хранения и преобразования электрической энергии является одной из важнейших фундаментальных проблем в области электроэнергетики в современном мире.

В зависимости от способа потребления электроэнергии и области применения используют электролитические конденсаторы, аккумуляторы или батареи. Однако данные устройства не всегда в полной мере позволяют решить задачу автономного электропитания. Суперконденсаторы — это путь к эффективному использованию энергии. Большое значение удельной емкости суперконденсатора, которое на два-три порядка превосходит значение емкости традиционных электролитических конденсаторов, достигается за счет применения электродов с большой удельной площадью поверхности из высокопористого материала, и благодаря весьма малой толщине диэлектрика (граница раздела двойного слоя). Существующие суперконденсаторы по механизму накопления электрического заряда можно разделить на два типа: суперконденсаторы с двойным электрическим слоем (электрохимические) и суперконденсаторы с псевдоемкостным эффектом. В последнем случае накопленный заряд в суперконденсаторах хранится как на поверхности электрода за счет двойного электрического слоя, так и в объеме материала при протекании фарадеевских реакций. Таким образом, заряд, который способен запасать суперконденсатор с псевдоемкостным эффектом может быть больше (в 10 – 100 раз), чем у его аналогов, работающих по принципу двойного электрического слоя. Оксиды переходных элементов благодаря переменной валентности обеспечивают протекание окислительно-восстановительных процессов на границе электрод – электролит, способствуя увеличению удельной емкости, кроме того они обладают

высокой электропроводностью при низких температурах и поэтому перспективны в качестве электродов суперконденсаторов.

Цель работы — разработка композиционных электродов суперконденсатора с псевдоемкостным эффектом на основе электропроводящей металлической или керамической пористой матрицы состава $(ZrO_2)_{0,6}(In_2O_3)_{0,4}$ и нанесенных на нее тонких пленок оксидов Mn, Co и наноуглеродных слоев.

Экспериментальная часть

Методы исследования

В работе использованы следующие методы исследования: 1) дифференциальный термический анализ (ДТА) для определения термических процессов, протекающих в осажденных порошках при нагревании в интервале температур 20 – 1000 °С (дериватограф Q-1000 фирмы МОМ); 2) рентгенофазовый анализ (РФА) (дифрактометр D8-Advance фирмы “Bruker”). Для расшифровки дифрактограмм использовали международную базу данных ICDD-2006. Средний размер кристаллитов образовавшихся фаз (d) рассчитывали по формуле Дебая – Шерера [8]; 3) изотермическая обработка порошков и компактов в интервале температур 100 – 1300 °С (печь фирмы Naberterm с программным управлением); 4) метод гидростатического взвешивания для расчета открытой пористости (ГОСТ 2409-95); 5) методы просвечивающей (ПЭМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) для анализа микроструктуры и морфологии поверхности керамики и композиционных материалов (микроскоп ЭМ-125; растровый электронный микроскоп JSM-35, максимальное увеличение × 200 000); 6) рентгеноспектральный анализ (РСА) для определения морфологии поверхности композиционных электродов с углеродным нанослоем (установка “Camebax”); 7) гальваностатический метод для получения кривых “разряд – заряд” и расчета удельной емкости модельных суперконденсаторов с разными эолектродами; 8) импедансометрия для определения удельной емкости модельных суперконденсаторов с разными эолектродами — использовали импедансметр “Z-2000” производства ООО “Элинс”.

Синтез керамической пористой матрицы на основе системы $ZrO_2 – In_2O_3$ и получение тонких оксидных пленок на основе MnO_2, Co_3O_4 и наноуглеродных слоев

В качестве керамической матрицы электродного материала была выбрана композиция состава: $(ZrO_2)_{0,6}(In_2O_3)_{0,4}$, которую синтезировали методом совместного осаждения гидроксидов циркония и индия водным раствором аммиака (NH_4OH ~ 1 М). В качестве исходных реагентов использовали азотнокислые растворы циркония и индия с концентрацией ~ 0,1 М. Полученный гелеобразный осадок отделяли фильтрованием от маточного раствора и замораживали при –25 °С (20 ч) для снижения степени его агломерации. Рентгеноаморфный ксерогель исследовали методами РФА и ДТА. Установлено, что при 400 °С происходит кристаллизация ксерогеля и образование порошка-прекурсора псевдокубической структуры С-типа со средним размером кристаллитов ~ 5 нм. Дальнейшее повышение температуры от 400 до 1000 °С приводит к образованию двухфазного продукта, состоящего из твердого раствора на основе ZrO_2 со структурой флюорита (F) и твердого раствора на основе In_2O_3 с объемноцентрированной кубической структурой С-типа. Компактированние полученного порошка проводили при давлении 50 МПа, обжиг спрессованных образцов осуществляли при 1300 °С (2 ч) на воздухе. Свойства спеченной керамики состава $(ZrO_2)_{0.6}(In_2O_3)_{0,4}$ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства керамики состава $(ZrO_2)_{0,6}(In_2O_3)_{0,4}$ после обжига при 1300 °С (2 ч)

Кристаллическая структура	F + C
Пористость, %	34
Средний размер кристаллитов фаз, нм	d_F — 62, d_C — 75
Удельная проводимость, См·м$^{-1}$	
при 20 °С	1500
при 1000 °С	6000

Измерения удельной электропроводности нанокерамики состава $(ZrO_2)_{0,6}(In_2O_3)_{0,4}$ показали, что она имеет достаточно высокую проводимость электронного типа в интервале температур 25 – 1000 °С. Это позволяет рекомендовать данный керамический материал в качестве пористой матрицы для создания электродного материала суперконденсатора [2, 10].

Метод молекулярного наслаивания — это низкотемпературный растворный метод, позволяющий многократно адсорбировать катионы и анионы из растворов реагентов как на плоские, так и на развитые керамические наноструктурированные подложки. В качестве реагентов-прекурсоров использовали 1 – 2 М растворы азотнокислых солей марганца, кобальта. Для получения пленок керамические или металлические подложки многократно погружали в раствор с прекурсором, причем толщина получаемых композиционных пленок зависит не от

длительности нахождения подложки в растворе, а от числа повторяющихся циклов опускания их в раствор-прекурсор [11]. Формирование наноразмерных пленок проводили с помощью сконструированного нами блока автоматизированной системы осаждения тонких пленок [12]. Полученные многослойные пленки высушивали и обжигали при 900 °С.

Для получения наноразмерных пленок, применяемых в микроэлектронике используется наиболее распространенный метод — химическое осаждение из газовой фазы (“chemical vapor deposition” (CVD)), позволяющий получать широкий диапазон материалов [13, 14]. Сущность метода состоит в получении веществ в твердом состоянии за счет химических превращений реагентов, одновременно подаваемых в реакционный объем (реактор) в газообразном или плазменном состоянии.

Комплекс методов синтеза из газовой фазы включает такие технологии, как пиролиз в пламени, лазерная абляция, высокотемпературное испарение, а также плазмоактивированное и плазмохимическое осаждение из газовой фазы [15, 16]. Однако, эти методы не применимы для обработки органических материалов с низкими температурами разложения. Минимальный размер частиц, получаемых из газовой фазы, составляет ~ 1 нм.

Сконструированная нами CVD установка с термической активацией для осаждения углеродных слоев на матрицу для получения нанокомпозитных электродных материалов суперконденсатора показана на рис. 1. Данная установка представляет собой вертикальный кварцевый реактор, который состоит из двух зон, нагрев осуществляет нихромовый нагреватель. В качестве углеродсодержащего прекурсора использовали продукты пиролиза полиэтилена. В первой зоне реактора происходит разложение (пиролиз) полиэтилена при 750 °С, затем его органические производные (алканы: метан, этан, пентан; алкены: этилен, пропилен и ароматические углеводороды: бензол, толуол) в виде газообразных продуктов подвергаются каталитической деструкции. В дальнейшем продукты разложения подаются во вторую зону реактора — зону осаждения углеродных слоев на каталитически активную электропроводящую металлическую никелевую подложку (Fe, Co) или пеноникель при атмосферном давлении. Подложку, например, пеноникель крепили в специальное устройство для закрепления образцов. Исходные реагенты загружали в фарфоровую лодочку. Подложку пеноникеля нагревали до температуры 300 °С. Температуру процесса осаждения контролировали хромель-алюмелевой термопарой. Осаждение может проходить как при атмосферном, так и при пониженном давлении. При определенных условиях проведения каталитического пиролиза углеводородов можно получать углеродные нити, нанотрубки, наностержни [16, 17].

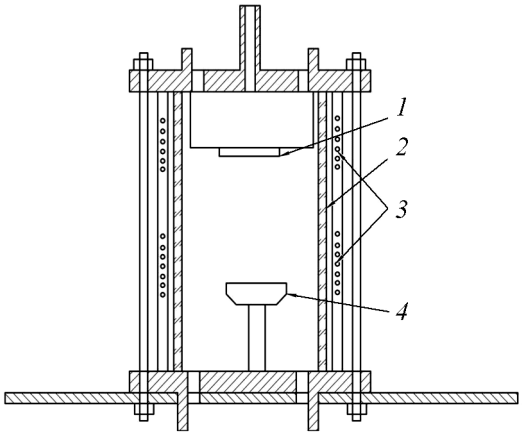

Рис. 1. Схема реактора для осаждения углеродных слоев на пористую никелевую подложку: *1* — устройство для закрепления подложек, *2* — кварцевое стекло, *3* — нагреватели, *4* — лодочка для исходных реагентов.

Получение композиционного электродного материала, исследование его свойств и электрофизических характеристик

Для получения композитных электродов на нанокерамическую пористую матрицу-подложку $(ZrO_2)_{0,6}(In_2O_3)_{0,4}$ методом молекулярного наслаивания был нанесен активный тонкий слой на основе MnO_2 или Co_3O_4. В качестве растворов-прекурсоров использовали 1 М и 2 М растворы азотнокислых солей марганца и кобальта. В полученной многослойной системе активный нанослой марганца или кобальта стабилизируется макро- и мезопористой структурой носителя-матрицы.

Высокая удельная площадь поверхности электродного материала способствует улучшению электрических свойств (быстрому электронно-ионному транспорту) и обладает высокой площадью контакта активного материала с электролитом.

Для увеличения удельной площади поверхности гибридных электродов и емкостных характеристик суперконденсатора на их основе с помощью разработанной CVD установки было проведено осаждение углеродных слоев.

Рассмотрен процесс формирования наноуглеродного слоя на поверхности каталитически активного металла в объеме CVD реактора. На рис. 2, 3

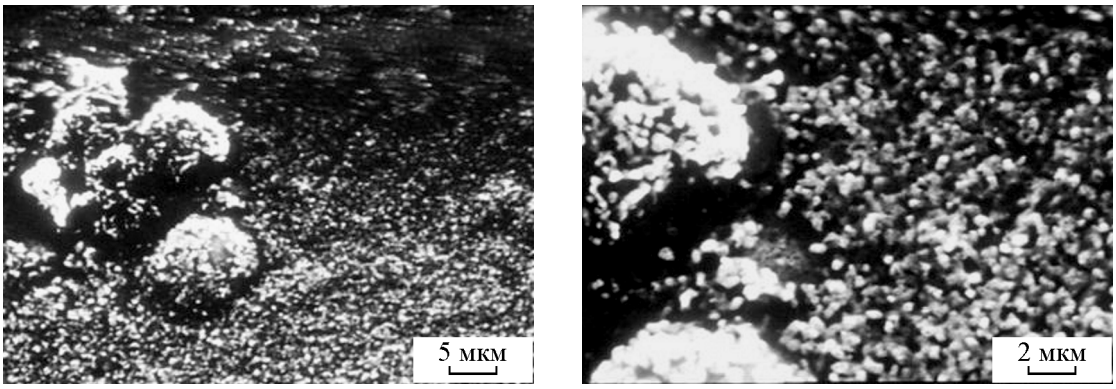

Рис. 2. РЭМ-изображение углеродных наностержней, полученных методом химического осаждения углерода на пеноникеле.

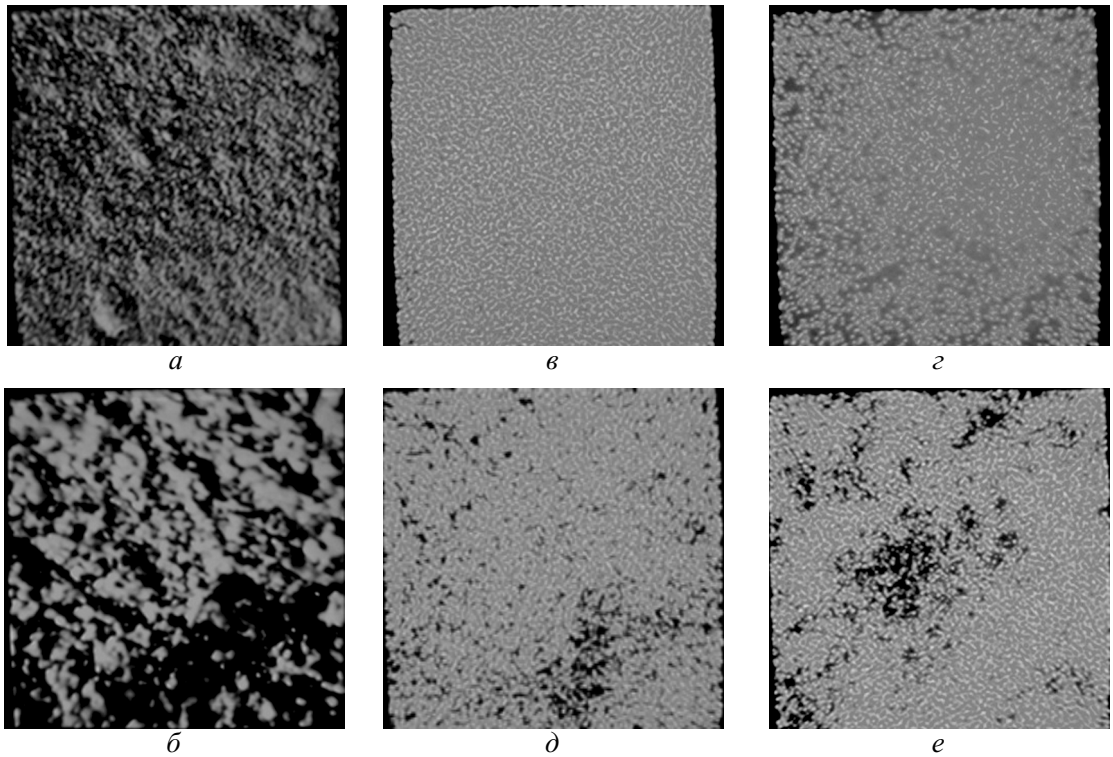

Рис. 3. Поверхности пеноникеля с осажденными углеродными наностержнями в отраженных электронах (*а* — увеличение × 2000, *б* — × 4000) и рентгеновском C L_α-излучении (*в* — × 2000, *д* — × 4000) и Ni L_α-излучении (*г* — × 2000, *е* — × 4000).

представлена морфология полученного углеродного слоя, осажденного на материал подложки из пеноникеля по данным РЭМ и РСА. Как видно, углеродный слой распределен по поверхности подложки равномерно и состоит из плотно расположенных углеродных наностержней с диаметром 200 – 250 нм и высотой 100 – 300 нм. Такое плотное распределение стержней на поверхности пеноникеля свидетельствует о высокой удельной площади поверхности полученного материала, превосходящей площадь поверхности подложки (пеноникеля).

Методом молекулярного наслаивания на полученный композит на основе пеноникеля и наностержневого углеродного слоя наносили тонкий слой оксидов Mn или Co с последующей термообработкой при 350 °C. По данным рентгенофазового анализа размер частиц в данном слое составляет 30 – 35 нм. Таким образом, получен многослойный нанокомпозит, состоящий из металлической электропроводящей подложки, углеродного наностержневого слоя и оксидов переходных металлов (например, MnO_2, Co_3O_4). Каждый компонент выполняет

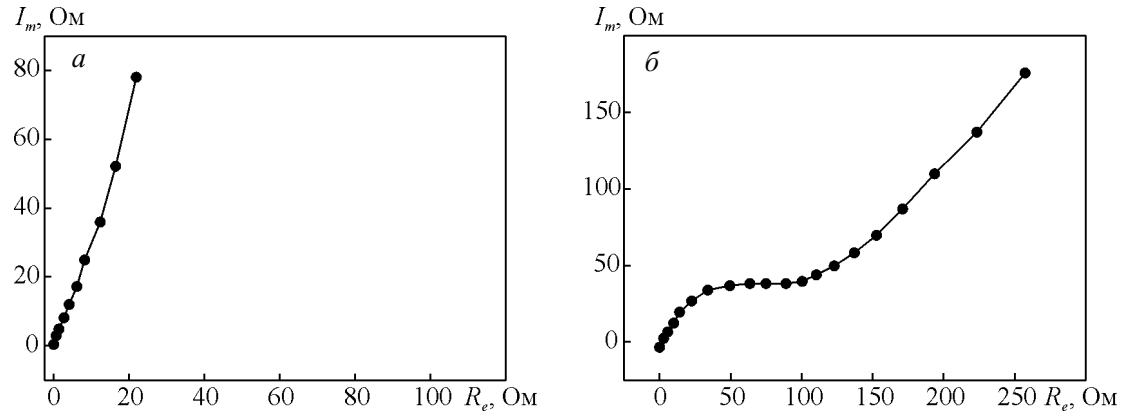

Рис. 4. Годографы рабочей электрохимической ячейки суперконденсатора с композиционными электродами на основе: *а* — pNi – УН – MnO_2; *б* — pNi – MnO_2 в электролите 1 М КОН.

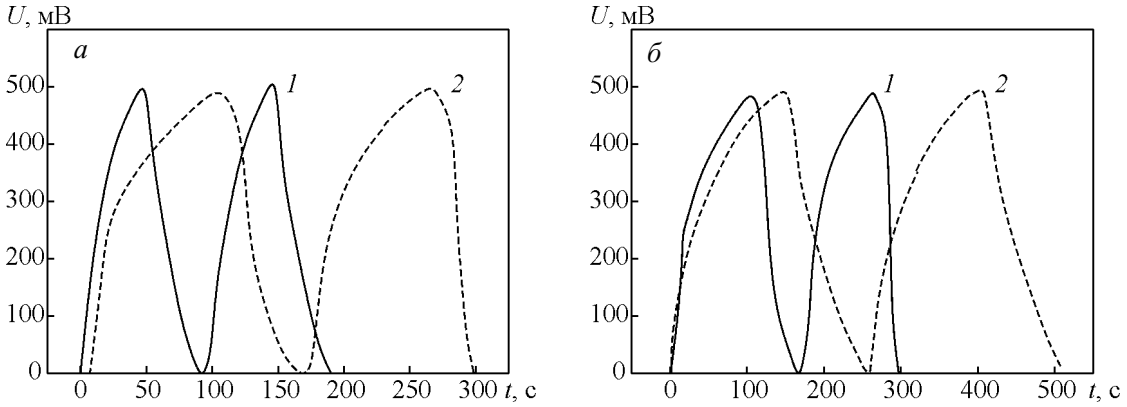

Рис. 5. Зависимости $U(t)$ модельных образцов суперконденсатора с композиционными электродами на основе: *а* — pNi – MnO_2 в электролите КОН: *1* — 1 М, *2* — 2 М; *б* — в электролите 1 М КОН: *1* — pNi – УН, *2* — pNi – УН – MnO_2.

уникальную и важную функцию для обеспечения оптимальных электрохимических свойств электродного нанокомпозита.

Все материалы были протестированы с помощью гальваностатических и импедансометрических измерений в собранной электрохимической рабочей ячейке суперконденсатора, в качестве электролита использовали неорганические электролитные жидкости. Исследованы следующие системы: керамическая матрица $(ZrO_2)_{0,6}(In_2O_3)_{0,4}$ – слой $MnO_2(Co_3O_4)$; матрица на основе пенoникеля (pNi) – слой $MnO_2(Co_3O_4)$; матрица на основе pNi – углеродные наностержневые слои (УН) и pNi – УН – слой $MnO_2(Co_3O_4)$ в рабочей ячейке с неорганическим электролитом 1 М и 2 М раствора КОН. В качестве примера на рис. 4 представлены годографы импеданса рабочей электрохимической ячейки суперконденсатора с комбинированными электродами на основе тонкого слоя диоксида марганца, нанесенного на никелевую пористую подложку с углеродными наностержнями и без наностержней в диапазоне частот от 0,1 Гц до 100 кГц (электролит 1 М КОН). В результате исследований выявлено, что образцы, содержащие углеродные наностержни имеют значительно меньшее сопротивление по сравнению с образцом без наностержней. Кроме того, композитный электрод pNi – УН – MnO_2, полученный методами молекулярного наслаивания и CVD, показал низкое сопротивление и более высокую емкость по сравнению с электродным материалом на основе оксида Mn на подложке из пенoникеля. Таким образом, анализируя импедансометрические измерения, можно сделать вывод о значительном вкладе в процесс накопления электрического заряда слоя углеродных наностержней композитного электрода суперконденсатора.

В ходе измерений в гальваностатическом режиме были получены циклические гальваностатические зависимости $U(t)$ для рабочей электрохимической ячейки с композитными электродами разного состава

(рис. 5). Из анализа полученных зависимостей были рассчитаны значения средней удельной емкости (C) собранной рабочей ячейки суперконденсатора с разными по составу электродами по уравнению [1, 2]:

$$C = \frac{I}{(dV/dt)\cdot m},$$

где I — гальваностатический ток, мА; dV/dt — тангенс угла наклона линейного и симметричного участка кривой зависимости "напряжение – время", мВ·с$^{-1}$); m — масса электроактивного материала, г. Значения средней удельной емкости изучаемых модельных суперконденсаторов с разными электродами представлены в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость значений средней удельной емкости суперконденсатора от состава композиционных электродов и концентрации электролита

№	Состав электрода	Концентрация электролита КОН, М	Средняя удельная емкость, Ф/г
1	$(ZrO_2)_{0,6}(In_2O_3)_{0,4}$	1	3
2	$(ZrO_2)_{0,6}(In_2O_3)_{0,4}$	2	2
3	$(ZrO_2)_{0,6}(In_2O_3)_{0,4}$ – MnO_2	1	22
4	$(ZrO_2)_{0,6}(In_2O_3)_{0,4}$ – MnO_2	2	18
5	$(ZrO_2)_{0,6}(In_2O_3)_{0,4}$ – Co_3O_4	1	35
6	$(ZrO_2)_{0,6}(In_2O_3)_{0,4}$ – Co_3O_4	2	23
7	pNi – Co_3O_4	1	45
8	pNi – УН	1	88
9	pNi – MnO_2	1	55
		2	49
10	pNi – УН – MnO_2	1	122

Как видно из табл. 2, композитные электроды на основе pNi – УН – MnO_2 и pNi – УН имеют высокую среднюю удельную емкость: по сравнению с электродами на основе pNi – MnO_2 удельная емкость почти в два раза больше.

В результате тестирования данных наноматериалов с помощью гальваностатических измерений и имепедансометрии в собранной рабочей ячейке модельного суперконденсатора получены следующие рабочие характеристики материала: удельная емкость изменяется в пределах 2 – 122 Ф/г, рабочее напряжение — 0,5 – 1 В (табл. 2).

Выводы

Отработана новая технология получения тонких слоев для электродов суперконденсатора на основе как каталитического углерода в виде наностержней, так и оксидов переходных металлов. Данный подход является одним из наиболее перспективных современных способов получения электродных материалов для суперконденсаторов.

Методами молекулярного наслаивания и химического осаждения из газовой фазы (CVD) с термической активацией получены многослойные электродные композиты разного состава, по своим характеристикам наилучшим оказался материал состава: пенопикель – углеродные слои с наностержнями – слой оксида Mn с размером частиц MnO_2 от 30 до 35 нм, углеродных нанострежней диаметром 200 нм и высотой от 100 до 300 нм.

Полученный нанокомпозит на основе pNi – УН – MnO_2 обладает наиболее высоким значением удельной емкости 122 Ф/г и поэтому перспективен в качестве электродного материала суперконденсатора.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИХС РАН д.т.н. В.Н.Антипову и инженеру А.Д.Грозову за проведение и обсуждение импедансометрических исследований.

Работа поддержана грантом Президента РФ для государственной поддержки молодых ученых – кандидатов наук № МК-6004.2015.3.

Литература

1. Арсентьев М.Ю., Тихонов П.А., Калинина М.В., Цветкова И.Н., Шилова О.А. Синтез и физико-химические свойства электродных и электролитных нанокомпозитов для суперконденсаторов. Физика и химия стекла, 2012 , т. 38, № 5, с. 653 – 664.
2. Вольфкович Ю.М., Сердюк Т.М. Электрохимические конденсаторы. Электрохимическая энергетика, 2001, т. 1, № 4, с. 14 – 28.
3. Shilova O.A., Antipov V.N., Tikhonov P.A., Kruchinina I.Y., ArsentEv M.Y., Panova T.I., Morozova L.V., Moskovskaya V.V., Kalinina M.V., Tsvetkova I.N. Ceramic nanocomposites based on oxides of transition metals for ionistors. Glass Physics and Chemistry, 2013, v. 39, no. 5, p. 570 – 578.
4. Cottineau T., Toupin M., Delahaye T., Brousse T., Bélanger D. Nanostructured transition metal oxides for aqueous hybrid electrochemical supercapacitors. Appl. Phys. A: Materials Science and Processing, 2006, v. 82, no. 4, p. 599 – 606.
5. Kovalenko A.S, Shilova O.A., Morozova L.V., Kalinina M.V., Drozdova I. A., Arsent'ev M. Yu. Feature of the Synthesis and the study of nanocrystalline cobalt-nickel spinel. Glass Physics and Chemistry, 2014, v. 40, no. 1, p. 106 – 113.
6. Калинина М.В., Морозова Л.В., Хламов И.И., Егорова Т.Л., Арсентьев М.Ю., Дроздова И.А., Шилова О.А. Синтез и исследование свойств нанокерамики на основе метаниобата кобальта. Физика и химия стекла, 2014, т. 40, № 5, с. 759 – 765.
7. Avinash Balakrishnan, Subramanian K.R.V. Nanostructured ceramic oxides for supercapacitor applications. CRC Press, Taylor and Francis Group, 2014, 209 p.

8. Duran P., Villegas M., Capel F. Low-temperature sintering and microstructural development of Nanocrystalline Y-TZP Powders. J. Europ. Ceram. Soc, 1996, v. 16, no. 9, p. 945 – 952.
9. Morozova L.V., Panova T.I., Popov V.P., Tsvetkova I.N., Shilova O.A. Synthesis and study of oxide and phosphor-silicate nanocomposites for the creation of new-generation supercapacitors. Glass Physics and Chemistry, 2012, v. 38, no. 3, p. 332 – 338.
10. Химия твердого тела. Химические проблемы создания новых материалов. Сборник статей к 25-летию кафедры ХТТ химического факультета СПбГУ под редакцией И.В.Мурина, СПб.: Санкт-Петербургский Государственный университет, 2003, 314 с.
11. Арсентьев М.Ю., Калинина М.В., Тихонов П.А. Автоматизированная установка для формирования тонкопленочных покрытий наноразмерной толщины методом молекулярного наслаивания. Патент РФ № 134534, опубл. 20.11.2013.
12. Куковицкий Е.Ф.,Львов С.Г., Саинов Н.А., Шустов Н.А., Киселев Н.А., Израэльянц К.П., Мусатов Л.А. Роль структуры приповерхностных слоев металлического никеля при каталитическом синтезе углеродных нанотрубных автоэмиттеров. Микросистемная техника, 2002, № 7, с. 28 – 31.
13. Куковицкий Е.Ф., Львов С.Г. Углеродные нанотрубные катоды на никелевых кернах. Нано- и микросистемная техника, 2010, № 6, с. 2 – 5.
14. Мищенко С.В., Рухов А.В., Ткачев А.Г., Туголуков Е.Н.. Особенности синтеза углеродных наноматериалов в аппарате с индукционным нагревом катализатора. Вестник ТГТУ, 2008, т. 14, № 4, с. 820 – 824.
15. Павлов Г. Технологическое оборудование для формирования наноуглеродных слоев. Наноиндустрия, 2007, № 2, с. 28 – 29.
16. Shu-Lei Chou, Jia-Zhao Wang, Sau-Yen Chew, Hua-Kun Liu, Shi-Xue Dou Electrodeposition of MnO_2 nanowires on carbon nanotube paper as free-standing, flexible electrode for supercapacitors. Electrochemistry Communications, 2008, v. 10, Issue 11, p. 1724 – 1727.

References

1. Arsent'ev M.Yu., Tikhonov P.A., Kalinina M.V., Tsvetkova I.N., Shilova O.A. Sintez i fiziko-khimicheskie svojstva elektrodnykh i elektrolitnych nanokompozitov dlya superkondensatorov [Synthesis and physico-chemical properties of the electrode and electrolyte nanocomposites for supercapacitors]. *Fizika i khimiya stekla — Glass Physics and Chemistry*, 2012, vol. 38, no. 5, pp. 653 – 664.
2. Volfkovich Yu.M., Serdyuk T.M. Elektrokhimicheskie kondensatory [Electrochemical capacitors]. *Elektrokhimicheskaya energetika — Electrochemical Energetics*, 2001, vol. 1, no. 4, pp. 14 – 28.
3. Shilova O.A., Antipov V.N., Tikhonov P.A., Kruchinina I.Y., ArsentEv M.Y., Panova T.I., Morozova L.V., Moskovskaya V.V., Kalinina M.V., Tsvetkova I.N. Ceramic nanocomposites based on oxides of transition metals for ionistors. Glass Physics and Chemistry, 2013, vol. 39, no 5, pp. 570 – 578.
4. Cottineau T., Toupin M., Delahaye T., Brousse T., Bélanger D. Nanostructured transition metal oxides for aqueous hybrid electrochemical supercapacitors. Appl. Phys. A: Materials Science and Processing, 2006, vol. 82, no. 4, pp. 599 – 606.
5. Kovalenko A.S, Shilova O.A., Morozova L.V., Kalinina M.V., Drozdova I.A., Arsent'ev M.Yu. Feature of the synthesis and the study of nanocrystalline cobalt-nickel spinel. Glass Physics and Chemistry, 2014, vol. 40, no. 1, pp. 106 – 113.
6. Kalinina M.V., Morozova L.V., Khlamov I.I., Ehorova T.L., Arsent'ev M.Yu., Drozdova I.A., Shilova O.A. Sintez i issledovanie svojstv nanokeramiki na osnove metaniobata kobalta [Synthesis and investigation of nanoceramics based on cobalt metaniobate]. *Fizika i khimiya stekla — Glass Physics and Chemistry*, 2014, vol. 40, no. 5, pp. 578 – 583.
7. Balakrishnan A., Subramanian K.R.V. Nanostructured ceramic oxides for supercapacitor applications. 2014, CRC Press, Taylor and Francis Group, 209 p.
8. Duran P., Villegas M., Capel F. Low-temperature sintering and microstructural development of nanocrystalline Y-TZP powders. J. Europ. Ceram. Soc, 1996, vol. 16, no. 9, pp. 945-952.
9. Morozova L.V., Panova T.I., Popov V.P., Tsvetkova I.N., Shilova O.A. Synthesis and study of oxide and phosphor-silicate nanocomposites for the creation of new-generation supercapacitors. Glass Physics and Chemistry, 2012, vol. 38, no. 3, pp. 332-338.
10. Murin I.V. *Khimiya tverdogo tela. khimicheskie problemy sozdaniya novyh materialov*. [Solid State Chemistry. Chemical problems of creating new materials]. Proc. St-Petersburg State University, St.-Petersburg, 2003, 314 p.
11. Arsent'ev M.Yu., Kalinina M.V., Tikhonov P.A. *Avtomatizirovannaya ustanovka dlya formirovaniya tonkoplenochnyx pokrytij nanorazmernoj tolshhiny metodom molekulyarnogo naslaivaniya* [Automated plant for the formation of thin-film coatings nanometer thickness by atomic layer deposition]. Patent RF no. 134534.
12. Kukovitsky E.F., Lvov S.G., Savina N.A., Shustov N.A., Kiselev N.A., Izraelyants K.P., Musatov L.A. Rol struktury pripoverxnostnyx sloev metallicheskogo nikelya pri kataliticheskom sinteze uglerodnyx nanotrubnyx avtoemitterov [The role of the structure of the surface layers of metallic nickel in the catalytic synthesis of carbon nanotube field emitters]. *Mikrosistemnaya Tekhnika — Microsystem Technique*, 2002, no. 7, pp. 28 – 31.
13. Kukovitsky E.F., Lvov S.G. Uglerodnye nanotrubnye katody na nikelevyh kernah. Nano- i mikrosistemnaya technika [Carbon nanotubes on the cathodes of nickel cores]. *Nano i Mikrosistemnaya Tekhnika — Nano and Microsystem Technique*, 2010, no.6, pp. 2 – 5.
14. Mishchenko S.V., Rukhov A.V., Tkachev A.G., Tugolukov E.N. Osobennosti sinteza uglerodnyx nanomaterialov v apparate s indukcionnym nagrevom katalizatora [Features of carbon nanomaterials synthesis in the induction heating of the catalyst]. *Vestnik TGTU — TSTU Bulletin* (Tambov, Russia), 2008, vol. 14, no. 4, pp. 820 – 824.

15. Pavlov G. Texnologicheskoe oborudovanie dlya formirovaniya nanouglerodnych sloev. [Technological equipment for the formation of carbon layers]. *Nanoindustriya — Nanoindustry*, 2007, no. 2, pp. 28 – 29.

16. Shu-Lei Chou, Jia-Zhao Wang, Sau-Yen Chew, Hua-Kun Liu, Shi-Xue Dou. Electrodeposition of MnO_2 nanowires on carbon nanotube paper as free-standing, flexible electrode for supercapacitors. Electrochemistry Communications, 2008, vol.10, issue 11, pp. 1724 – 1727.

Статья поступила в редакцию 2.11.2015 г.

Калинина Марина Владимировна *— Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2), кандидат химических наук, старший научный сотрудник, специалист в области химии твердого тела, синтеза и физико-химических свойств функциональных керамических наноматериалов. E-mail: tikhonov_p-a@mail.ru.*

Морозова Людмила Викторовна *— Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2), кандидат химических наук, старший научный сотрудник, специалист в области физической химии и методов синтеза оксидных наноматериалов. E-mail: morozova_l_v@mail.ru.*

Егорова Татьяна Леонидовна *— Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2), аспирант, специализируется в области синтеза и физико-химических свойств нанокристаллических оксидных материалов. E-mail: egorova.offver@gmail.com.*

Хламов Иван Иванович *— Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2), старший лаборант, специалист в области методов химического осаждения из газовой фазы, измерения электрических свойств и импедансометрии. E-mail: tikhonov_p-a@mail.ru.*

Арсентьев Максим Юрьевич *— Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2), кандидат химических наук, старший научный сотрудник, специалист в области рентгеноструктурного анализа.*

Тихонов Петр Алексеевич *— Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2), доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области химии твердого тела.*

Шилова Ольга Алексеевна *— Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2), доктор химических наук, заведующая лабораторией, специалист в области физической химии и технологии нанокомпозиционных стеклокерамических материалов. E-mail: olgashilova@bk.ru.*

Composite materials based on oxides of d-, f-elements and carbon layers

M. V. Kalinina, L. V. Morozova, T. L. Yegorova, M. Yu. Arsentyev, I. I. Khlamov, P. A. Tikhonov, O. A. Shilova

Nanocrystalline powder (~ 20 nm) of the composition $(ZrO_2)_{0.6}(In_2O_3)_{0.04}$ was synthesized on the basis of co-precipitation method. After its consolidation a dense and porous ceramic matrix for supercapacitor electrodes were obtained. The deposition conditions for thin nanocarbon and MnO_2, Co_3O_4 layers onto a porous ceramic or metal matrix were determined. It was shown that the highest average specific capacity has the model supercapacitor with composite electrodes based on nickel foam and thin layers of nano-carbon and MnO_2.

Key words: ceramic composite materials, electrodes for supercapacitors, ion layering, chemical vapor deposition.

Kalinina Marina *— Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry RAS (2, Makarov emb., St. Petersburg, 199155 Russia), PhD, senior researcher, specialist in physical and chemical properties of nanocrystalline oxide materials. E-mail: tikhonov_p-a@mail.ru.*

Morozova Ludmila *— Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry RAS (2, Makarov emb., St. Petersburg, 199155 Russia), Ph.D., senior researcher, specialists in the field of physical chemistry and methods of synthesis of oxide nanomaterials. E-mail: morozova_l_v@mail.ru.*

Egorova Tatiana *— Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry RAS (2, Makarov emb., St. Petersburg, 199155 Russia), post graduate student, works in the field of synthesis and physicochemical properties of nanocrystalline oxide materials. E-mail: egorova.offver@gmail.com.*

Khlamov Ivan *— Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry RAS (2, Makarov emb., St. Petersburg, 199155 Russia), senior assistant, specialist in the field of methods of chemical vapor deposition, the measurement of the electrical properties and impedance. E-mail: tikhonov_p-a@mail.ru.*

Arsent'ev Maxim *— Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry RAS (2, Makarov emb., St. Petersburg, 199155 Russia), PhD (chem.), senior researcher, specialist in the field of X-ray diffraction analysis.*

Tikchonov Petr *— Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry RAS (2, Makarov emb., St. Petersburg, 199155 Russia), DrSci (chem.), specialist in the field of chemistry solid state.*

Shilova Olga *— Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry RAS (2, Makarov emb., St. Petersburg, 199155 Russia), DrSci (chem.), head of laboratory of inorganic synthesis, specialist in the field of physical chemistry and technology of glass-ceramic nanocomposite materials. E-mail: olgashilova@bk.ru.*