

## **Сведения о ходе выполнения проекта в рамках реализации федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы»**

В ходе выполнения проекта по Соглашению о предоставлении субсидии от 26.08.2014 № 14.574.21.0099 с Минобрнауки России в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» на этапе № 1 в период с 26.08.2014 г. по 31.12.2014 г. выполнялись следующие работы:

### Работы, выполненные за счет средств субсидии

По п. 1.1. ПГ:

Составлен аналитический обзор научных информационных источников, посвященный исследованию направлений работ в области тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов. Проанализировано 396 научно-информационных источников за период 1981 – 2013 г.г. и определены наиболее перспективные направления исследований

По п. 1.2. ПГ:

1.2.1. Проведены патентные исследования. Проанализированы 1052 патента, из которых отобраны 65 патентов, представляющих определенный интерес для выполнения настоящей работы. Сделан вывод, что ни один из опубликованных патентов не является препятствием для разработки тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов, предусмотренных техническим заданием на работу.

1.2.2. По результатам патентных исследований выбрана электрохимическая система и составлен план экспериментальных исследований по разработке физических основ технологии изготовления тонкопленочных электродов литий-ионных аккумуляторов в соответствии с выбранной электрохимической системой.

По п. 1.3. ПГ:

Проведены предварительные эксперименты по магнетронному напылению тонкопленочных электродов:

- отрицательных - на основе нанокompозита Si-O-Al;
- положительных - на основе высших оксидов ванадия

контролируемого фазового состава и толщины.

### Работы, выполненные за счет внебюджетных средств

По п. 1.4. ПГ:

Отработана технология очистки поверхности титановой фольги. По результатам отработки составлен технологический регламент очистки и подготовки металлической фольги для напыления ванадия.

По п. 1.5. ПГ:

На основе выбранной электрохимической системы выполнен расчет оптимальных вариантов экспериментальных образцов тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов емкостью 400 мА·ч.

По п. 1.6. ПГ:

Выполнена корректировка технологического процесса напыления тонкопленочных анодов на основе кремния. Технология магнетронного напыления отрицательных электродов, разработанная для установки Оратория 22 в ходе предварительных экспериментов, была скорректирована под оборудование Индустриального партнера – установки МАГНА ТМР. Разработан технологический маршрут изготовления анодных нанокompозитных пленок состава Si-O-Al на титановой фольге на установке МАГНА ТМР.

По п. 1.7. ПГ:

На установке МАГНА ТМР выполнены предварительные исследования влияния параметров напыления на морфологию и фазовый состав тонкопленочных отрицательных электродов Si-O-Al.

При этом были получены следующие результаты:

### Научно-технические результаты

Промежуточный отчет о ПНИ, содержащий:

а) анализ научно-технической литературы, нормативно-технической документации и других материалов, относящихся к разрабатываемой теме;

б) обоснование выбора направления исследований, методов и средств изготовления тонкопленочных электродов на основе наноструктурированных литированных оксидов для положительного электрода и сложных кремнийсодержащих нанокompозитов для отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора;

Отчет о патентных исследованиях, оформленный в соответствии с ГОСТ 15.011-96.

Технологический регламент на очистку и подготовку металлической фольги для напыления ванадия для изготовления тонкопленочных положительных электродов.

Результаты экспериментальных исследований образцов тонкопленочных электродов.

#### Основные характеристики полученных результатов

Аналитический обзор содержит 396 научных информационных источников в области тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов за период 1981 – 2014 г.г. Проанализированы 1052 патента, из которых отобраны 65 патентов, представляющих интерес для выполнения настоящей работы.

Выполнены выбор и обоснование направления исследования, в том числе:

- составлен отчет о патентных исследованиях в соответствии с ГОСТ Р 15.011-96.
- составлен план экспериментальных исследований по разработке физических основ технологии изготовления тонкопленочных электродов литий-ионных аккумуляторов в соответствии с выбранной электрохимической системой.

Проведены предварительные эксперименты по магнетронному напылению материалов тонкопленочных электродов контролируемого фазового состава и толщины.

Отработана технология (существующая) очистки и подготовки металлической фольги для напыления ванадия (за внебюджетные средства).

Выполнен расчет оптимальных вариантов экспериментальных образцов литий-ионных аккумуляторов (за внебюджетные средства).

Выполнена корректировка технологического процесса напыления тонкопленочных анодов на основе кремния (за внебюджетные средства).

Проведены предварительные исследования влияния параметров напыления на морфологию и фазовый состав тонкопленочных электродов (за внебюджетные средства).

#### Новизна

Все научные результаты и технологические решения являются новыми и соответствуют требованиям к выполняемому проекту.

Сопоставление полученных результатов с данными аналитического обзора свидетельствует о соответствии результатов ПНИ мировому уровню. По результатам 1-го этапа ПНИ разработана и внедрена рулонная технология для опытного производства отрицательного электрода тонкопленочного литий-ионного аккумулятора, обладающего рекордными на сегодняшний день емкостными характеристиками. Таким образом, уровень технических решений по созданию отрицательного электрода тонкопленочного ЛИА превосходит мировой уровень.

В качестве задела ко второму и третьему этапам работ по проекту Получателем субсидии выполнены экспериментальные исследования возможности создания литий-ионного аккумулятора на основе выбранной электрохимической системы. В рамках этих исследований проведены испытания макета аккумулятора, результаты которых свидетельствуют о перспективности проводимых исследований и целесообразности продолжения работ по проекту.

#### Мероприятия по демонстрации и популяризации результатов и достижений науки

Основные научно-технические результаты были представлены:

- на Фестивале науки Ярославской области



ЯРОСЛАВСКОЙ ОБЛАСТИ

Фестиваль  
науки

1-9 НОЯБРЯ

# ПРОГРАММА

## Фестиваля науки Ярославской области



[www.yaroslavl.festivalnauki.ru](http://www.yaroslavl.festivalnauki.ru)

## Все мероприятия открытые!

На лекционные и экскурсионные мероприятия действует  
**предварительная регистрация**  
по телефону (4852) 936-536  
по почте [936536@mail.ru](mailto:936536@mail.ru)

1 ноября, суббота	
ОТКРЫТИЕ ФЕСТИВАЛЯ	
10.00-11.00	<p><b>Торжественное открытие Фестиваля науки</b> Структура:</p> <ol style="list-style-type: none"><li><b>1. Научное шоу и интерактивная выставка</b></li><li><b>2. Приветствие оргкомитета:</b></li></ol> <p><b>Русаков Александр Ильич</b>, доктор химических наук, профессор ректор ЯрГУ им. П.Г. Демидова (ЯрГУ)</p> <p><b>Цветков Максим Александрович</b> Руководитель Агентства по делам молодежи</p> <p><b>Афанасьев Владимир Васильевич</b>, доктор педагогических наук, профессор, ректор ЯГПУ им. К.Д. Ушинского (ЯГПУ), председатель Общественной палаты ЯО</p> <p><b>Рудый Александр Степанович</b> доктор физико-математических наук, профессор Директор Ярославского филиала Физико-технического института Академии наук</p> <p><b>Место проведения:</b> ЯрГУ, 1-е учебное здание, ул. Советская, д.14, ауд. 214 (актовый зал)</p>
МОЛОДЕЖНЫЙ ВОРКШОП И МАРАФОН НАУКИ	
11.00-12.00	<p><b>Открытие Воркшопа</b> Приветственное слово организаторов. Спикеры:</p> <p><b>Мазалецкая Анна Леонидовна</b> – кандидат психологических наук, начальник управления научных исследований и инноваций ЯрГУ.</p> <p><b>Смирнова Анна Евгеньевна</b> – кандидат психологических наук, старший научный сотрудник ЯрГУ, исполнительный директор IPATC, генеральный директор ООО «Консалтинговая группа АС».</p> <p><b>Филиппова Алена</b> – редактор телеканалов ЯТС/ТНТ и ЯТС-Домашний, телеведущая.</p> <p><b>Шабуева Людмила</b> – главный редактор радио "Эхо Москвы", радиоведущая</p> <p><b>Место проведения:</b> ЯрГУ, 1е учебное здание, ул. Советская, д.14, ауд. 214 (актовый зал)</p>
12.00-16.00	<p><b>Мастерская «Успех – руководство к действию»</b> <b>Психология успеха – стратегии, навыки...</b></p> <p><b>Иванова Наталья Львовна</b> – доктор психологических наук, профессор, зав. кафедрой теории организаций НИУ ВШЭ (Высшая школа экономики).</p> <p><b>Эффективный лайфстайл</b></p> <p><b>Виноградова Екатерина Николаевна</b> – ведущая программы «Площадь Юности» на радио Хит FM, начальник отдела поддержки молодежных и социальных</p>

1 ноября, суббота

- На международной конференции Nanoscience Days 2014, г. Ювяскюля (Финляндия), ноябрь 20 -21.



# NANOCOMPOSITE MATERIALS FOR THIN-FILM LITHIUM-ION BATTERIES

A.S. Rudy<sup>1,2</sup>, A.A.Mironenko<sup>1</sup>, A.V.Metlitskaya<sup>1,2</sup>, A.M.Skundin<sup>3</sup>, T.L.Kulova<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institute of Physics and Technology of RAS, Yaroslavl branch, Universitetskaya St., 21, Yaroslavl, 150007, Russian Federation

<sup>2</sup>P.G. Demidov Yaroslavl State University, Sovetskaya St., 14, Yaroslavl, 150000, Russian Federation

<sup>3</sup>A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS, Leninsky prospect, 31, Moscow, 199071, Russian Federation  
rudy@uniyar.ac.ru

## Description of the problem and problem statement

The bulk of the lithium-ion batteries (LIB) of the third generation are made on the basis of an electrochemical system C-LP-71-LiFePO<sub>4</sub>. Specific capacity of these batteries is determined by the specific capacity of graphite component of 372 mAh/g, and that of lithium ferrophosphate - 150 mAh/g. The next generation of LIB are thin-film batteries of a much greater electric capacity. Of these, the most promising are batteries, based on silicon (theoretical charge capacity - 4212 mAh/g) and vanadium pentoxide (theoretical charge capacity of 883.5 mAh/g). The elaboration of such a system requires solution of a number of problems, the main of which is three-fold increase in the specific volume of silicon through lithium intercalation, and as a consequence, its destruction. The second problem is the inability to create a uniform film of vanadium pentoxide V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, which has the highest specific capacitance among vanadium oxides. Besides this reversible lithium intercalation is possible either in very thin or nanoporous films.

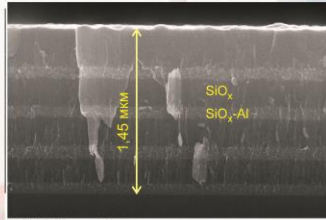


Fig. 1. The active layer of the lithium-ion battery's anode based on nanocomposite Si-O-Al

This work was financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation. Agreement № 14.574.21.0099 on August 26, 2014.  
Unique identifier of applied research RFMEFI57414X0099.

## Solution

The first problem (increase in volume during lithium intercalation) is solved by the partial oxidation of the silicon in the process of magnetron sputtering under controlled oxygen partial pressure and deposition of layered structure of SiO<sub>x</sub>-Al.

The specific charge capacity of the system shown in Fig. 1 can be varied by alteration of oxygen concentration from 800 to 2000 mAh/g. The second problem is eliminated by creating on a titanium substrate oxygen-gradient films of higher vanadium oxides V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and V<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. These films (Fig. 2) have a porous structure with almost through-pores of diameters about 10 nm. The specific charge capacity of such material amounts 500 mAh/g.

## Results

By the above technology a series of experimental samples of electrodes and batteries were fabricated. Currently the industrial roll-to-roll technology of anode manufacturing is elaborated and implemented on a pilot plant developed by the Research Institute of Precision Engineering (НИИТМ). Figures 3 and 4 show the results of measuring the charge-discharge characteristics of the anode (Fig. 3) and the prototype of the lithium-ion battery (Fig. 4) for 60 cycles.

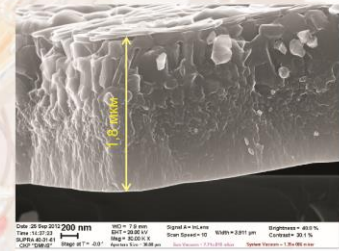


Fig. 2. An active layer of the lithium-ion battery cathode based on the higher oxides of vanadium

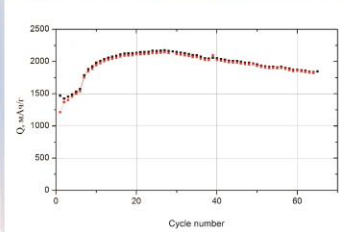


Fig. 3. The results of cycling of the Si-O-Al-based anode for lithium-ion battery

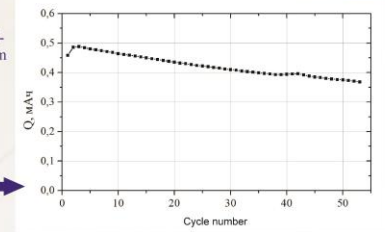


Fig. 4. The results of cycling of the V<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-based cathode for lithium-ion battery

- В статье Елизаветы Ясиновской «Российские учёные создают литий-ионные аккумуляторы 4-го поколения»

# Российские учёные создают литий-ионные аккумуляторы 4-го поколения

11.11.14 | [Наука и техника: ФЦП 2014-2020](#) • [Технологии и разработки](#) |

## [Ясиновская Елизавета](#)

Литий-ионные аккумуляторы не знакомы разве что тем, кто проживает вдали от цивилизации: они используются в мобильных телефонах, ноутбуках и фотоаппаратах, а наиболее мощные перспективны для электротранспорта и даже аэрокосмической отрасли. Сегодня в ходу, в основном, литий-ионные аккумуляторы третьего поколения, большинство из которых изготовлены на основе графита и феррофосфата лития. Чтобы быть на шаг впереди всех остальных разработчиков, учёные Ярославского университета им. П.Г. Демидова (совместно с Институтом физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН и Ярославским филиалом Физико-технологического института РАН) разрабатывают литий-ионные аккумуляторы сразу четвёртого поколения, обладающие существенно большей ёмкостью и имеющие большую мощность. Работы по проекту, возглавляемые профессором ЯрГУ **Александром Рудым**, поддерживаются ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014–2020 гг.».

Большинство современных аккумуляторов изготавливаются по так называемым «намазным» технологиям – то есть на основе толстоплёночных электродов, имеющих большую поверхность соприкосновения с электролитом, благодаря чему размер и масса аккумулятора в целом невелики. Они способны работать на холоде и почти не разряжаются в отсутствие прямого расхода энергии. Однако ёмкость таких батарей ограничена удельной ёмкостью графита (372 мА·ч/г) и феррофосфата лития (150 мА·ч/г).

Разработка, предлагаемая учёными ЯрГУ, предполагает создание принципиально новых тонкоплёночных аккумуляторов на основе нанокompозитов кремния и высших оксидов ванадия.



Типичные аккумуляторы на основе феррофосфата лития

Новая электрохимическая система обладает высокой электроёмкостью и скоростью зарядки: это связано с ёмкостью кремния, теоретический предел которой составляет 4212



мА·ч/г, и пентоксида ванадия – 883.5 мА·ч/г. При этом изготавливать аккумуляторы четвертого поколения придется уже не по «намазным» технологиям, а с помощью технологий интегральной электроники методами вакуумного напыления. Поэтому основные усилия коллектива разработчиков направлены на решение нескольких технологических проблем изготовления тонкопленочных аккумуляторов: во-первых, при интеркаляции ионов лития (то есть во время токообразующей реакции) удельный объем кремния увеличивается втрое – и, как следствие, кремний разрушается, а во-вторых, создание однородной пленки пентоксида ванадия пока не представляется возможным. При этом перезарядка аккумулятора с катодом из оксида ванадия (или, научными терминами, обратимое внедрение лития) возможно либо в очень тонких, либо в нанопористых пленках.

«На данный момент мы пока единственные, кому удалось получить стабильно работающие и выдерживающие до 500 циклов зарядки и разрядки тонкопленочные электроды, – рассказала **Алёна Метлицкая**, молодой учёный и участница проекта. – Можно считать это неким прорывом в области химических источников тока». Работу по этой теме учёные ЯрГУ и научных институтов РАН ведут не первый год, поэтому только у студентов 3-го курса, которые совсем недавно приступили к работе по проекту, пока нет публикаций. У всех остальных учёных, трудящихся над разработкой, это количество варьируется от нескольких публикаций до нескольких сотен.

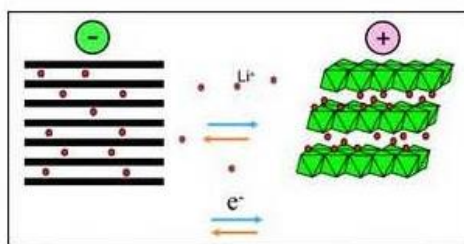


Схема работы литий-ионных аккумуляторов на основе графита. При **зарядке** ионы лития перемещаются к катоду и интеркалируют (встраиваются) между слоями графита. Это процесс обратим – при **разрядке** они перемещаются к аноду

Кроме того, разработчики уже получили два патента на способы изготовления тонкопленочных анода и катода и проводят теперь патентные исследования, чтобы выяснить охраноспособность новых технических решений. К таким решениям относятся разрабатываемые технологии литирования одного из электродов в процессе напыления и изготовления твердотельного электролита.

Конечно, учёные заняты исключительно исследовательской и технологической частью проекта. «Наша задача – разработка отечественной технологии изготовления литий-ионных аккумуляторов четвертого поколения и передача технологии промышленному партнёру», – поясняет Метлицкая. Внедрением отечественных аккумуляторов в производство займётся коммерческо-промышленный партнёр научного коллектива – ОАО «Сафоновский завод "Гидрометприбор"» в Смоленской области, который сегодня производит барометры, самописцы и метеостанции.

размещенной на сайтах:

<http://www.ras.ru/digest/shownews.aspx?id=0181a2e5-ff82-4ed9-9026-b5617523ed51>

<http://strf.livejournal.com/321530.html>

<http://www.rusnanonet.ru/news/104991/>

<http://nanonews-2011.livejournal.com/2037893.html>

<http://www.uiec.ru/news/0/22188.html>

<http://news.rambler.ru/27829567/>

- в сюжете телеканала Россия-1, Вести Ярославль

<http://vk.com/away.php?to=http%3A%2F%2Fwww.youtube.com%2Fwatch%3Fv%3DCn3QCKJgPwE>

Комиссия Минобрнауки России признала обязательства по Соглашению на отчетном этапе исполненными надлежащим образом.