

Электрохимическая энергетика. 2026. Т. 26, № 3. С. 125–129

Electrochemical Energetics, 2026, vol. 26, no. 3, pp. 125–129

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2026-26-3-125-129>, EDN: JYCLGU

Научная статья

УДК 544.6:621.355

О КРИТЕРИЯХ ЦИКЛИРУЕМОСТИ БЕЗАНОДНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Т. Л. Кулова^{1,2}, А. М. Скундин^{1,2✉}

¹Национальный исследовательский университет (МЭИ)

Россия, 111250, г. Москва, Красноказарменная ул., д. 14

²Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН

Россия, 119071, г. Москва, Ленинский просп., д. 31, корп. 4

Кулова Татьяна Львовна, доктор химических наук, ¹профессор кафедры химии и электрохимической энергетики; ²заведующая лабораторией, tkulova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5838-804X>

Скундин Александр Мордухаевич, доктор химических наук, ¹профессор кафедры химии и электрохимической энергетики, ²главный научный сотрудник, askundin@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7627-5703>

Аннотация. Сформулировано соотношение между кулоновской эффективностью циклирования и изменением остаточной емкости электродов и аккумуляторов в условиях, когда не протекают параллельные необратимые реакции. Показано, что это соотношение позволяет делать некоторые выводы о природе процессов деградации при циклировании.

Ключевые слова: безанодный аккумулятор, циклирование, кулоновская эффективность, остаточная емкость, деградация

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 25-13-00125, <https://rscf.ru/project/25-13-00125>.

Для цитирования: Кулова Т. Л., Скундин А. М. О критериях циклируемости безанодных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2026. Т. 26, № 3. С. 125–129. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2026-26-3-125-129>, EDN: JYCLGU

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

On the criteria of cyclability of anode-free batteries

T. L. Kulova^{1,2}, A. M. Skundin^{1,2✉}

¹National Research University (MPEI)

14 Krasnokazarmennaya St., Moscow 111250, Russia

²Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS

31–4 Leninsky prosp., Moscow 119071, Russia

Tatiana L. Kulova, tkulova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5838-804X>

Alexander M. Skundin, askundin@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7627-5703>

Abstract. The correlation between the Coulombic efficiency and the change in the residual capacity of electrodes and batteries under conditions without any parallel irreversible reactions was formulated. It was shown that this relationship allows drawing certain conclusions regarding the nature of degradation processes during cycling.

Keywords: anode-free battery, cycling, Coulombic efficiency, charge retention, degradation

Acknowledgments. The work was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation, grant No. 25-13-00125, <https://rscf.ru/en/project/25-13-00125>.

For citation: Kulova T. L., Skundin A. M. On the criteria of cyclability of anode-free batteries. *Electrochemical Energetics*, 2026, vol. 26, no. 3, pp. 125–129 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2026-26-3-125-129>, EDN: JYCLGU

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

ВВЕДЕНИЕ

Безанодные аккумуляторы представляют собой особый класс электрохимических накопителей. В разряженном состоянии такие аккумуляторы не содержат активного материала на токоотводе отрицательного электрода, а материал положительного электрода содержит максимально возможное количество ионов щелочного металла. При заряде безанодных аккумуляторов ионы щелочного металла экстрагируются из катодного материала и осаждаются на подложке отрицательного электрода в виде металлического осадка. Таким образом, в состоянии полного разряда безанодные аккумуляторы по сути являются аккумуляторами с металлическим анодом. Конструкция безанодных аккумуляторов упрощает их производство, исключает синтез анодного материала, а их удельная энергия теоретически должна быть выше удельной энергии натрий-ионных и натриевых аккумуляторов. Важнейшей характеристикой аккумулятора является его способность к длительному циклированию, т. е. многократному заряду-разряду. Для количественной оценки этой способности используют такие величины, как кулоновская эффективность циклирования k (в англоязычной литературе Coulombic efficiency) и сохранение заряда q (charge retention) или остаточная емкость к данному циклу. Кулоновскую эффективность в каждом цикле рассчитывают как отношение разрядной емкости к зарядной емкости в предыдущем полуцикле. Остаточную емкость в данном цикле рассчитывают как отношение разрядной емкости в этом цикле к разрядной емкости на первом цикле. Еще одним показателем, характеризующим способность аккумулятора (или отдельного электрода) к длительному циклированию, является количество циклов, за которое разрядная емкость снижается до определенного предела, обычно 80% от емкости на первом цикле. Все эти показатели, так или иначе, характеризуют деградацию отдельного электрода или аккумулятора в целом в процессе циклирования. Следует отметить, что все показатели, характеризующие деградацию ак-

кумулятора при циклировании, в значительной степени зависят от режима циклирования (тока, глубины циклирования, температуры и т. п.). Кроме того, кулоновская эффективность циклирования может изменяться в процессе циклирования.

СВЯЗЬ ЦИКЛИРУЕМОСТИ С ПРИРОДОЙ ДЕГРАДАЦИИ

Деградация электродов при циклировании определяется разными процессами, что сказывается на ее количественных характеристиках. Так, возможно протекание паразитных процессов, например, при заряде отрицательного электрода, в частности, необратимое восстановление электролита. При заряде отрицательного электрода обратного процесса окисления электролита не происходит, что и определяет превышение зарядной емкости над разрядной. Если продукты восстановления не препятствуют протеканию целевого процесса при заряде, то разрядная емкость не изменяется по мере циклирования. Если необратимые процессы при заряде, например, инкапсулирование (в англоязычной литературе – dead lithium/sodium appearance) при образовании пассивной пленки (SEI – solid electrolyte interphase), приводят к потере некоторого количества активного материала (лития/натрия), то остаточная емкость уменьшается от цикла к циклу. В идеальном случае постоянства k при циклировании изменение q за счет инкапсулирования (или иных причин, приводящих к потере активного материала) связано с k простым соотношением

$$q = k^N, \quad (1)$$

где N – номер цикла. Графики уравнения (1) для разных значений k показаны на рис. 1.

Пунктирная прямая, соответствующая $q = 0.8$, позволяет оценить количество циклов $N(0.8)$, за которое разрядная емкость снизится на 20%. Из уравнения (1) следует, что

$$N(0.8) = \frac{\ln 0.8}{\ln k} = \frac{\lg 0.8}{\lg k} \quad (2)$$

или в общем виде

$$N(q) = \frac{\ln q}{\ln k} = \frac{\lg q}{\lg k}, \quad (2')$$

где $N(q)$ – количество циклов, за которое разрядная емкость снизится до значения q .

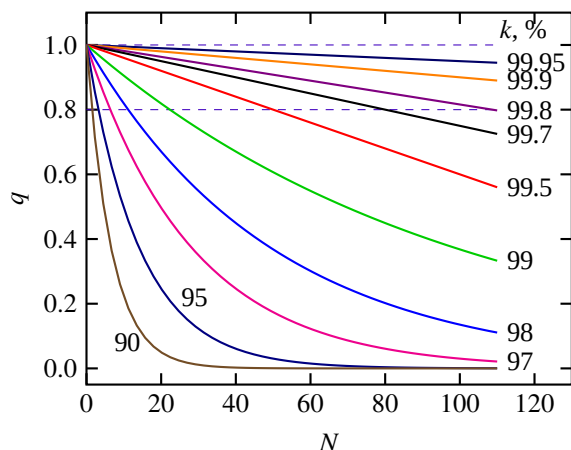


Рис. 1. Изменение относительной остаточной емкости q с номером цикла N при разных значениях эффективности циклирования k (цвет онлайн)

Fig. 1. The change of relative residual capacity q with the cycle number N for the various Coulombic efficiency k (color online)

Как видно из рис. 1, в условиях, когда деградация электрода (или аккумулятора) при циклировании определяется только потерей активного материала, для достижения, например, 100 циклов заряда-разряда при сохранении $q > 0.8$, кулоновская эффективность циклирования должна быть не менее 99.78%. На рис. 2 наглядно демонстрируется, как показатель $N(q)$ зависит от кулоновской эффективности циклирования и предельного значения остаточной емкости.

Если деградация при циклировании связана не только с потерей активного материала (образованием «мертвого» лития или натрия), но и с протеканием параллельных паразитных процессов без участия ионов щелочного металла, то значения остаточной емкости будут больше, чем указано на рис. 1. Так, в [1] для макета безанодного натриевого аккумулятора с токоотводом отрицательного электрода из алюминиевой фольги с содиофильным покрытием из сажи, положительным электродом на основе $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

и 1 M NaPF_6 в диглиме в качестве электролита за 100 циклов со средней кулоновской эффективностью 98% была получена остаточная емкость 82.5%, что заметно превышает значение, которое можно было бы предположить исходя из рис. 1 ($q = 13\%$). В работе [2] для макета безанодного литиевого аккумулятора с положительным электродом на основе $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ и карбонатным электролитом за 50 циклов с кулоновской эффективностью 95.21% зарегистрирована разрядная емкость около 40%, что вчетверо превышает данные, приведенные на рис. 1. В этом случае завышение остаточной емкости объясняется существенными затратами электричества на восстановление карбонатного электролита с образованием растворимых продуктов.

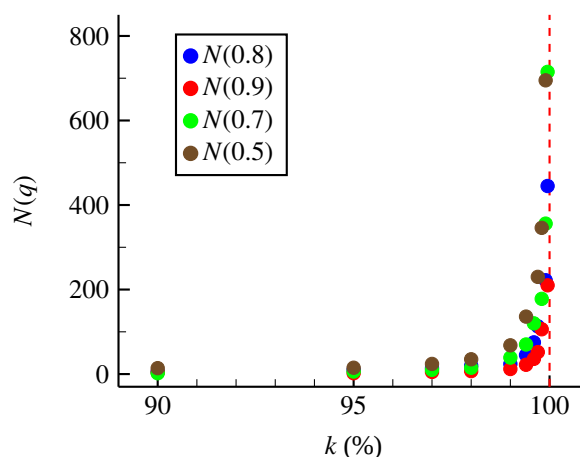


Рис. 2. Соотношение между $N(q)$ и кулоновской эффективностью циклирования k (цвет онлайн)

Fig. 2. Correlation between $N(q)$ and the Coulombic efficiency k (color online)

В то же время в работе [3] для макета безанодного литиевого аккумулятора с медным токоотводом отрицательного электрода, положительным электродом на основе LiFePO_4 и электролитом состава 3 M $\text{Li}[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]$ в смеси диметоксиэтана с диоксоланом за 50 циклов с кулоновской эффективностью 98.97% получена остаточная емкость 63.78%, что близко к данным, приведенным на рис. 1. В работе [4] на цинковом токоотводе в 1 M NaPF_6 в диглиме за 100 циклов получена остаточная емкость 90% при кулоновской

эффективности 99.9%, что строго соответствует данным, приведенным на рис. 1. Однако в [5] при испытаниях макета безанодного натриевого аккумулятора с токоотводом отрицательного электрода из цинковой фольги, положительным электродом на основе $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и электролитом того же состава (1 М NaPF_6 в диглиме) при кулоновской эффективности 99.87% после 40 циклов получена остаточная емкость 98.5%, что несколько превышает значение, соответствующее приведенному на рис. 1.

На рис. 1 продемонстрирована ситуация, когда баланс катодной и анодной емкостей, т. е. когда ионы щелочного металла, находящиеся в материале катода, полностью экстрагируются из него и осаждаются на подложке отрицательного электрода. Однако на практике при сборке безанодных аккумуляторов часто емкость катода превышает емкость анода на 10–20%, т. е. при заряде часть ионов щелочного металла остается в катодном материале. Это позволяет повысить количество циклов заряда-разряда в 1.5–2 раза при относительно невысоком дисбалансе катодной и анодной емкостей. На рис. 3 показана зависимость изменения остаточной емко-

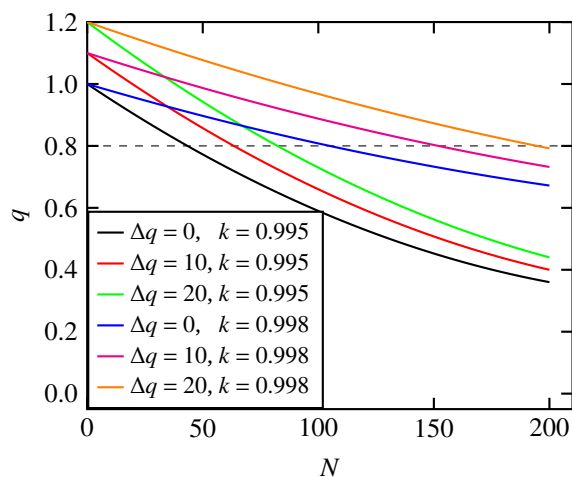


Рис. 3. Изменение относительной остаточной емкости q с номером цикла N при разных значениях эффективности циклирования k и различном превышении катодной емкости над анодной (Δq) (цвет онлайн)

Fig. 3. The change of relative residual capacity q with the cycle number N for the various Coulombic efficiency k and different excess of the cathodic capacity over the anodic one (Δq) (color online)

ти при различных соотношениях катодной и анодной емкостей и различных значениях кулоновской эффективности. Превышения исходной катодной емкости над анодной можно добиться как простым увеличением закладки активного материала, так и предварительным частичным литированием/натрированием [6, 7].

ВЫВОДЫ

Таким образом, сопоставление экспериментально измеренной кулоновской эффективности циклирования и изменения остаточной емкости по мере циклирования дает некие косвенные указания на природу деградации электродов при циклировании. Приведенные выше соображения в общем справедливы для всех типов аккумуляторов, но их значение особенно велико для безанодных литиевых и натриевых аккумуляторов, в которых запас активного вещества отрицательного электрода ограничен положительным электродом [8, 9]. Важно также, что возможности предсказания циклического срока службы аккумуляторов используются для создания систем управления (BMS – battery management system) [10].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Cohn A. P., Muralidharan N., Carter R., Share K., Pint C. L. An Anode-Free Sodium Battery through In-Situ Plating of Sodium Metal. *Nano Lett.*, 2017, vol. 17, pp. 1296–1301. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b05174>
2. Sahalie N. A., Assegie A. A., Su W.-N., Wondimkun Z. T., Jote B. A., Thirumalraj B., Huang C.-J., Yang Y.-W., Hwang B.-J. Effect of bi-functional additive potassium nitrate on performance of anode free lithium metal battery in carbonate electrolyte. *J. Power Sources*, 2019, vol. 437, art. 226912 <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.226912>
3. Beyene T. T., Jote B. A., Wondimkun Z. T., Olbassa B. W., Huang C.-J., Thirumalraj B., Wang C.-H., Su W.-N., Dai H., Hwang B.-J. Effects of Concentrated Salt and Resting Protocol on Solid Electrolyte Interface Formation for Improved Cycle Stability of Anode-Free Lithium Metal Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, vol. 11, pp. 31962–31971. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b09551>
4. Dahunsi O. J., Gao S., Kaelin J., Li B., Razak I. B. A., An B., Cheng Y. Anode-free Na metal

batteries developed by nearly fully reversible Na plating on the Zn surface. *Nanoscale*, 2023, vol. 15, pp. 3255–3262. <https://doi.org/10.1039/d2nr06120a>

5. Liu C., Xie Y., Li H., Xu J., Zhang Z. In Situ Construction of Sodiophilic Alloy Interface Enabled Homogenous Na Nucleation and Deposition for Sodium Metal Anode. *J. Electrochem. Soc.*, 2022, vol. 169, art. 080521. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac8a1c>

6. Zhao S., Lin W., Jiang F., Zhang Y., Huang H., Jiang J., Lu Z., Xu Z. Prelithiation, key strategy for next-generation lithium-ion batteries. *Rare Met.*, 2025, vol. 44, pp. 9414–9445. <https://doi.org/10.1007/s12598-025-03550-1>

7. Zhang L., Xiong B., Gao S., Li J., Li D., Deng W., Hou H., Zou G., Ji X. Presodiation technology: Progress, strategy and prospects of sacrificial cathode additives in sodium-based energy storage sys-

tems. *Chem. Commun.*, 2025, vol. 61, pp. 5386–5394. <https://doi.org/10.1039/d5cc00738k>

8. Tian Y., An Y., Wei C., Jiang H., Xiong S., Feng J., Qian Y. Recently advances and perspectives of anode-free rechargeable batteries. *Nano Energy*, 2020, vol. 78, art. 105344. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105344>

9. Kulova T. L., Skundin A. M. Anode-Free Sodium Batteries: A Review. *Russ. J. Electrochem.*, 2025, vol. 61, pp. 939–956. <https://doi.org/10.1134/S1023193525700272>

10. Yang F., Song X., Dong G., Tsui K.-L. A coulombic efficiency-based model for prognostics and health estimation of lithium-ion batteries. *Energy*, 2019, vol. 171, pp. 1173–1182. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.01.083>

Поступила в редакцию 29.04.2026; одобрена после рецензирования 11.05.2026;
принята к публикации 17.08.2026; опубликована 30.09.2026

The article was submitted 29.04.2026; approved after reviewing 11.05.2026;
accepted for publication 17.08.2026; published 30.09.2026