

Электрохимическая энергетика. 2026. Т. 26, № 1. С. 5–12

Electrochemical Energetics, 2026, vol. 26, no. 1, pp. 5–12

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2026-26-1-5-12>, EDN: NJWTJY

Обзор

УДК 544.6:621.355

ПРОБЛЕМЫ ОПТИМИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ БЕЗАНОДНЫХ НАТРИЕВЫХ 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
Российской академии наук (ИФХЭ РАН)
Россия, 119071, г. Москва, Ленинский просп., 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. При циклировании безанодных натриевых аккумуляторов возникает проблема несбалансированных объемных изменений разноименных электродов, что приводит к объемным изменениям аккумулятора в целом. При заряде отрицательного электрода увеличение объема составляет 0.88 см³/А·ч. В настоящей работе оценено уменьшение объемов при заряде положительных электродов на основе ванадофосфата натрия, фторванадофосфата натрия, гексацианоферрата натрия и натрированного сульфида железа Na_{1.5}FeS₂. Сделан вывод, что при сопоставлении объемных изменений, а также удельной энергии и среднего разрядного напряжения аккумуляторов указанных электрохимических систем нельзя однозначно выбрать оптимальный вариант.

Ключевые слова: безанодный натриевый аккумулятор, объемные изменения, электрохимическая система, ванадофосфат натрия, фторванадофосфат натрия, гексацианоферрат натрия, натрированный сульфид железа

Благодарности. Работа поддержана грантом Российского научного фонда № 25-13-00125, <https://rscf.ru/project/25-13-00125>.

Для цитирования: Кулова Т. Л., Скундин А. М. Проблемы оптимизации электрохимической системы безанодных натриевых аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2026. Т. 26, № 1. С. 5–12. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2026-26-1-5-12>, EDN: NJWTJY

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

Review

Optimization problems of electrochemical system of anode-free sodium 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, Russian Academy of Sciences
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. When cycling anode-free sodium batteries, unbalanced volumetric changes in opposite electrodes arise. This problem leads to volumetric changes in the whole battery. While charging the negative electrode, the volume increase corresponds to 0.88 cm³/A·h. The current study evaluates the volume decrease while charging the positive electrodes which are based on sodium vanadophosphate, sodium fluorovanadophosphate,

sodium hexacyanoferrate, and sodiated iron sulfide $\text{Na}_{1.5}\text{FeS}_2$. The conclusion is made that having compared the volumetric changes, the energy density and the average discharge voltage of the batteries used in these electrochemical systems, it is impossible to clearly select the optimal version.

Keywords: anode-free sodium battery, volumetric changes, electrochemical system, sodium vanadophosphate, sodium fluorovanadophosphate, sodium hexacyanoferrate, sodiated iron sulfide

Acknowledgments. The study was supported by a grant from Russian Science Foundation No. 25-13-00125, <https://rscf.ru/en/project/25-13-00125/>.

For citation: Kulova T. L., Skundin A. M. Optimization problems of electrochemical system of anode-free sodium batteries. *Electrochemical Energetics*, 2026, vol. 26, no. 1, pp. 5–12 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2026-26-1-5-12>, EDN: NJWTJY

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

ВВЕДЕНИЕ

Безанодные натриевые аккумуляторы привлекают в последнее время повышенный интерес, в основном благодаря потенциально высокой удельной энергии, а также относительной простоте и пониженной стоимости производства. В то же время до сих пор не существует не только широкомасштабного, но даже пилотного производства таких аккумуляторов, что связано с определенными принципиальными проблемами. Одна из таких проблем сводится к периодическим объемным изменениям при циклировании, приводящим к ускорению деградации. На первый взгляд, эта проблема близка к такой же проблеме литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов с высокочемки активными электродными материалами (например, на основе кремния). При внедрении, например, лития в кремний, когда образуется бинарная система из элемента с очень низкой плотностью (плотность лития составляет 0.5 г/см^3), и элемента с более высокой плотностью (плотность кремния близка к 2.3 г/см^3) удельный объем должен увеличиться в несколько раз. Поскольку реальный объем практически не изменяется, возрастают внутренние напряжения, приводящие к разрушению материала. В литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторах эта проблема решается в основном переходом к наноматериалам. В случае безанодных аккумуляторов такой подход, однако, не применим. Уже при первом заряде безанодного натриевого аккумулятора на подложке отрицательного электрода образуется

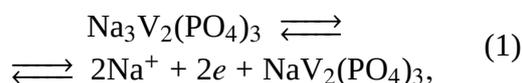
осадок натрия, объем которого составляет $0.88 \text{ см}^3/\text{А}\cdot\text{ч}$ (при осаждении лития изменение объема составляет $0.52 \text{ см}^3/\text{А}\cdot\text{ч}$). При этом из активного материала положительного электрода извлекаются ионы натрия, и объем этого материала уменьшается, однако это уменьшение, как правило, не компенсирует рост объема на отрицательном электроде. Изменение объема активного материала положительного электрода существенно зависит от его природы. Ясно, что чем больше разница в объемных изменениях на положительном и отрицательном электродах, тем большие внутренние напряжения возникают в аккумуляторе в целом, что сказывается на его циклическом поведении. Таким образом, при оптимизации электрохимической системы следует учитывать не только удельную емкость активного материала положительного электрода и его рабочий потенциал, но и изменения его удельного объема при циклировании. В этом отношении возникает некоторая коллизия. Для надежного циклирования собственно положительного электрода его объемные изменения при циклировании должны быть минимальны. В то же время для циклирования аккумулятора в целом объемные изменения положительного электрода должны быть как можно ближе к объемным изменениям на отрицательном электроде ($0.88 \text{ см}^3/\text{А}\cdot\text{ч}$). Здесь уместно обратить внимание на принципиальную разницу в безанодных натриевых аккумуляторах с жидким и твердым керамическим электролитом. В первом случае жидкий электролит заполняет все поры электро-

дов и сепаратора и в аккумуляторе практически отсутствуют пустоты или газовые объемы. Во втором случае на границе твердого электролита и токоподвода отрицательного электрода или осадка металлического натрия всегда существуют поры (пустоты), которые частично компенсируют увеличение объема при осаждении натрия.

СОПОСТАВЛЕНИЕ РАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА

В литературе описаны различные варианты лабораторных макетов безанодных натриевых аккумуляторов с различными активными материалами положительного электрода. Наиболее популярными материалами являются ванадофосфат натрия (NVP) [1], фторванадофосфат натрия (NVPF) [2], гексацианоферрат натрия (аналог берлинской лазури, NHCF) [3–5] и натрированный сульфид железа (тиоферрат натрия, NTF) [6].

Токообразующие реакции с участием ванадофосфата натрия описываются уравнениями



которым соответствует теоретическая удельная емкость 117.5 мА·ч/г (в расчете на массу $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$). Равновесный потенциал системы $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ (соответствующий переходу $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$), составляет 3.4 В (Na^+/Na) [7–11]. Взаимная растворимость $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ ничтожна, так что они представляют собой двухфазную систему и разрядная кривая близка к горизонтальной прямой [7, 9, 11–15], т. е. при разряде малыми токами разрядное напряжение практически не изменяется по мере разряда (рис. 1). Таким образом, теоретическая удельная энергия безанодного натриевого аккумулятора с положительным электродом на основе ванадофосфата натрия составляет 399.5 Вт·ч/кг (в расчете только на активное вещество).

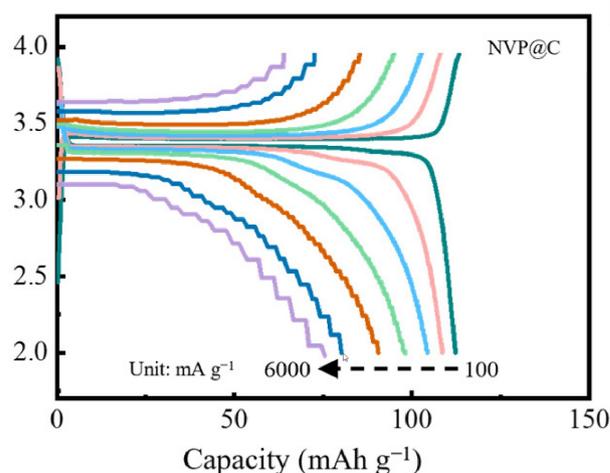


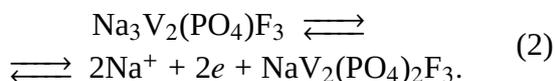
Рис. 1. Зарядно-разрядные кривые электрода из композита NVP с углеродом при плотностях тока от 100 до 6000 мА/г [13]

Fig. 1. Charge-discharge curves for the NVP@C based electrode at the current density of 100 to 6000 mA/g [13]

При идеальном заряде такого безанодного натриевого аккумулятора, т. е. при проведении реакции (1) слева направо, масса активного материала уменьшается с 456 до 410 г/моль. Плотность ванадофосфата натрия по данным рентгеновской дифракции составляет 3.156 г/см³ [14, 16] (объем элементарной ячейки 1438.73 Å³, Z = 6). При полном заряде, т. е. при извлечении двух ионов натрия, объем ванадофосфата натрия уменьшается на 8.26% [11], таким образом, мольный объем уменьшается от 144.5 до 132.6 см³, что соответствует уменьшению объема на 0.22 см³/А·ч (вчетверо меньше, чем прирост объема при осаждении металлического натрия).

В последнее время особое внимание привлечено к фторванадофосфату натрия ($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$) как перспективному материалу положительных электродов натрий-ионных и безанодных натриевых аккумуляторов. Замена одной группы PO_4 в ванадофосфате на три атома фтора приводит не только к уменьшению молекулярной массы (с 456 до 418 г/моль), т. е. к соответствующему повышению удельной емкости по внедрению натрия (с 117.5 до 128.2 мА·ч/г), но и к повышению разрядного потенциала.

Токообразующие процессы с участием фторванадофосфата натрия описываются уравнениями



На зарядных и разрядных кривых электродов на основе фторванадофосфата натрия регистрируются две горизонтальные площадки [17–22], соответствующие переходам $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ и $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ (рис. 2).

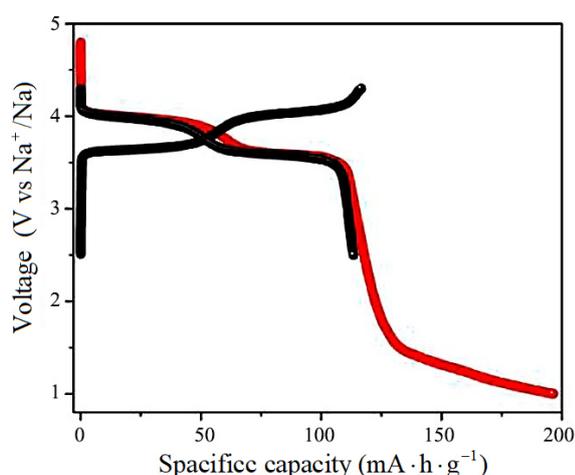


Рис. 2. Зарядно-разрядные кривые электрода из NVPF при плотности тока 10 мА/г для двух пределов по потенциалам [22]

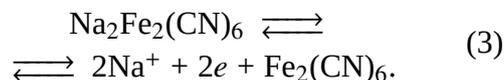
Fig. 2. Charge-discharge curves for the NVPF electrode at the current density of 10 mA/g for two potential limits [22]

Расчетами из первых принципов в [23–26] установлено, что при заряде фторванадофосфата первый ион натрия в равновесных условиях извлекается при потенциале 3.727 В (что соответствует редокс-переходу $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$), а второй ион натрия извлекается при потенциале 3.974 В (что соответствует редокс-переходу $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$)¹. Средний равновесный потенциал системы $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3/\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ составляет, таким образом, 3.85 В, что соответствует теоретической удельной энергии безанодного натриевого аккумулятора с положитель-

ным электродом на основе фторванадофосфата натрия 493.6 Вт·ч/кг (в расчете только на активное вещество). Таким образом, переход от ванадофосфата натрия к фторванадофосфату натрия приводит к росту теоретической удельной энергии безанодного натриевого аккумулятора на 23.5%.

При проведении реакции (2) слева направо (заряд аккумулятора) масса активного материала уменьшается с 418 до 372 г/моль. Плотность фторванадофосфата натрия по данным рентгеновской дифракции составляет 3.17 г/см³ [20, 28] (объем элементарной ячейки 877 Å³, Z = 4). При полном заряде, т. е. при извлечении двух ионов натрия, мольный объем фторванадофосфата натрия уменьшается со 132 до 128 см³, что соответствует уменьшению объема до 0.075 см³/А·ч (почти в 12 раз меньше, чем прирост объема при осаждении металлического натрия).

Из различных аналогов берлинской лазури для безанодных натриевых аккумуляторов наибольшее значение имеет гексацианоферрат натрия $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$, токообразующие реакции для которого имеют вид



Этому уравнению соответствует теоретическая емкость (в расчете на массу $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$) 170.8 мА·ч/г, что на 33% превышает теоретическую емкость фторванадофосфата натрия и на 45% превышает емкость ванадофосфата натрия. Несмотря на кажущуюся простоту уравнения (3), механизм токообразующих процессов на электродах, основанных на гексацианоферрате натрия, довольно сложен, что объясняется обычными отклонениями состава от стехиометрии и наличием конституционной воды в структуре гексацианоферрата [29–31]. Часто на гальваностатических зарядных и разрядных кривых регистрируются две горизонтальные ступени со средними потенци-

¹Конечно, в обычных условиях редокс-переход $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ происходит при потенциале на 0.66 В более положительном, чем редокс-переход $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ [17]. Однако в данном случае, по мнению авторов [23, 24], проявляется сильный индуктивный эффект [27] большого количества ионов фтора.

адами около 3.05 и 3.3 В [3, 32–40] (рис. 3). В результате средний равновесный потенциал системы $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6/\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ составляет около 3.17 В, а теоретическая удельная энергия безанодного натриевого аккумулятора с положительным электродом на основе гексацианоферрата натрия составляет 541 Вт·ч/кг (опять же в расчете только на активное вещество).

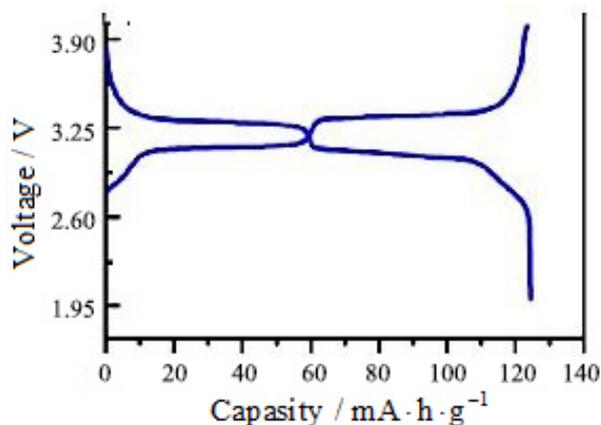
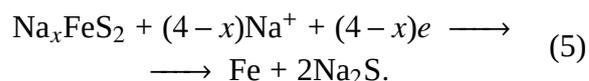
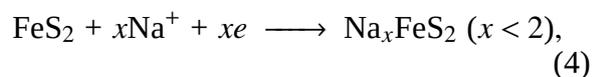


Рис. 3. Зарядно-разрядные кривые электрода из $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ при токе $C/10$ [40]

Fig. 3. Charge-discharge curves for the $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ -based electrode at $C/10$ [40]

Изменение мольного объема при протекании реакции (3) можно оценить по данным [29]. Из данных рентгеноструктурного анализа следует, что объемы элементарной ячейки $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ и $\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ составляют 1123 и 1084 \AA^3 , $Z = 4$. Следовательно, плотности этих соединений можно принять равными 1.84 и 1.63 г/см³. Уменьшение объема при протекании реакции (3) составляет, таким образом, 0.116 см³/А·ч.

Механизм функционирования натрированного сульфида железа (тиоферрата натрия) до сих пор остается предметом дискуссий. В работах по обычным (не безанодным) натриевым аккумуляторам [6, 41–45] показано, что в системе $\text{Na}-\text{FeS}_2$ возможно обратимое натрирование FeS_2 с образованием Na_xFeS_2 , причем этот процесс включает как механизм внедрения, так и конверсию:



Процессы (4)–(5) протекают стадийно, т. е. с образованием промежуточных соединений Na_xFeS_2 с различными значениями x . В [46] на основании расчетов из первых принципов показано, что наиболее стабильным соединением является $\text{Na}_{1.5}\text{FeS}_2$. Таким образом, токообразующий процесс с участием тиоферрата натрия можно описать уравнением



Уравнению (6) соответствует теоретическая емкость 260 мА·ч/г. Средний потенциал при полном денатрировании $\text{Na}_{1.5}\text{FeS}_2$ близок к 2.0 В [47, 48], что соответствует теоретической удельной энергии безанодного аккумулятора 520 Вт·ч/кг.

Плотность пирита можно принять равной 5.0 г/см³, плотность $\text{Na}_{1.5}\text{FeS}_2$ можно рассчитать из кристаллографических данных [49]. Объем элементарной ячейки димера $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ составляет 756.04 \AA^3 , $Z = 4$, таким образом, его плотность имеет величину 2.72 г/см³. Уменьшение объема при протекании реакции (6) равно 0.82 см³/А·ч.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для наглядного представления сложностей с выбором оптимальной электрохимической системы (или хотя бы оптимального материала положительного электрода безанодных натриевых аккумуляторов) приведем сводную таблицу.

Как видно, по совокупности разных показателей ни одна из рассмотренных систем не имеет неоспоримых преимуществ. Таким образом, при оптимизации электрохимической системы безанодного натриевого аккумулятора придется принимать во внимание еще какие-нибудь показатели (экономические, экологические, технологические и т. п.)

Сопоставление электрохимических систем безанодных натриевых аккумуляторов
 Comparison of electrochemical systems of the anode-free sodium batteries

Положительный электрод	Уд. емкость положительного электрода, мА·ч/г	Среднее напряжение, В	Удельная энергия, Вт·ч/кг	Разница в изменении объемов электродов, см ³ /А·ч
Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃	117.5	3.4	400	0.66
Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₂ F ₃	128.2	3.85	490	0.805
Na ₂ Fe ₂ (CN) ₆	170.8	3.17	540	0.764
Na _{1.5} FeS ₂	260.0	2.0	520	0.06

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

- Banerjee S., Choudhary R. B., Ansari S. Na₃V₂(PO₄)₃ derived cathode materials for sodium-ion batteries (SIBs): A review. *Future Batteries*, 2024, vol. 4, art. 100010. <https://doi.org/10.1016/j.fub.2024.100010>
- Lu Z., Yang H., Yang Q.-H., He P., Zhou H. Building a Beyond Concentrated Electrolyte for High-Voltage Anode-Free Rechargeable Sodium Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, vol. 61, art. e202200410. <https://doi.org/10.1002/anie.202200410>
- Wang L., Song J., Qiao R., Wray L. A., Hosain M. A., Chuang Y., Yang W., Lu Y., Evans D., Lee J., Vail S., Zhao X., Nishijima M., Kakimoto S., Goodenough J. B. Rhombohedral Prussian White as Cathode for Rechargeable Sodium-Ion Batteries. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, vol. 137, pp. 2548–2554. <https://doi.org/10.1021/ja510347s>
- Peng J., Zhang W., Liu Q., Wang J., Chou S., Liu H., Dou S. Prussian Blue Analogues for Sodium-Ion Batteries: Past, Present, and Future. *Adv. Mater.*, 2022, vol. 34, art. 2108384. <https://doi.org/10.1002/adma.202108384>
- Wang Q., Li J., Jin H., Xin S., Gao H. Prussian-blue materials: Revealing new opportunities for rechargeable batteries. *InfoMat.*, 2022, vol. 4, art. e12311. <https://doi.org/10.1002/inf2.12311>
- Hu Z., Zhu Z., Cheng F., Zhang K., Wang J., Chen C., Chen J. Pyrite FeS₂ for High-rate and Long-life Rechargeable Sodium Batteries. *Energy Environ. Sci.*, 2015, vol. 8, pp. 1309–1316. <https://doi.org/10.1039/C4EE03759F>
- Xu J., Gu E., Zhang Z., Xu Z., Xu Y., Du Y., Zhu X., Zhou X. Fabrication of porous Na₃V₂(PO₄)₃/reduced graphene oxide hollow spheres with enhanced sodium storage performance. *J. Colloid Interface Sci.*, 2020, vol. 567, pp. 84–91. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.01.121>
- Wang Q., Gao H., Li J., Liu G., Jin H. Importance of Crystallographic Sites on Sodium-Ion Extraction from NASICON-Structured Cathodes for Sodium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, vol. 13, pp. 14312–14320. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c01663>
- Jiang Y., Zhou X., Li D., Cheng X., Liu F., Yu Y. Highly Reversible Na Storage in Na₃V₂(PO₄)₃ by Optimizing Nanostructure and Rational Surface Engineering. *Adv. Energy Mater.*, 2018, vol. 8, art. 1800068. <https://doi.org/10.1002/aenm.201800068>
- Jian Z., Zhao L., Pan H., Hu Y., Li H., Chen W., Chen L. Carbon coated Na₃V₂(PO₄)₃ as novel electrode material for sodium ion batteries. *Electrochem. Commun.*, 2012, vol. 14, pp. 86–89. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.11.009>
- Jian Z., Han W., Lu X., Yang H., Hu Y., Zhou J., Zhou Z., Li J., Chen W., Chen D., Chen L. Superior Electrochemical Performance and Storage Mechanism of Na₃V₂(PO₄)₃ Cathode for Room-Temperature Sodium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2013, vol. 3, pp. 156–160. <https://doi.org/10.1002/aenm.201200558>
- Cohn A. P., Metke T., Donohue J., Muralidharan N., Share K., Pint C. L. Rethinking sodium-ion anodes as nucleation layers for anode-free batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2018, vol. 6, pp. 23875–23884. <https://doi.org/10.1039/c8ta05911j>
- Zhao L., Liu X., Li J., Diao X., Zhang J. One-Step Synthesis of Three-Dimensional Na₃V₂(PO₄)₃/Carbon Frameworks as Promising Sodium-Ion Battery Cathode. *Nanomaterials*, 2023, vol. 13, art. 446. <https://doi.org/10.3390/nano13030446>
- Du K., Guo H., Hu G., Peng Z., Cao Y. Na₃V₂(PO₄)₃ as cathode material for hybrid lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 2013, vol. 223, pp. 284–288. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.09.069>
- Akçay T., Häring M., Pfeifer K., Anhalt J., Binder J. R., Dsoke S., Kramer D., Mönig R. Na₃V₂(PO₄)₃ – A Highly Promising Anode and Cathode Material for Sodium-Ion Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2021, vol. 4, pp. 12688–12695. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c02413>
- Zatovsky I. V. NASICON-type Na₃V₂(PO₄)₃. *Acta Cryst.*, 2010, vol. E66, pp. i12–i12. <https://doi.org/10.1107/S1600536810002801>
- Serras P., Palomares V., Goñi A., Gil de Muro I., Kubiak P., Luis Lezama L., Rojo T. High voltage cathode materials for Na-ion batteries of gen-

- eral formula $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_{2x}(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2x}$. *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, pp. 22301–22308. <https://doi.org/10.1039/c2jm35293a>
18. Song Z., Liu Y., Guo Z., Liu Z., Li Z., Zhou J., Liu W., Liu R., Zhang J., Luo J., Jiang H., Ding J., Hu W., Chen Y. Ultrafast Synthesis of Large-Sized and Conductive $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ Simultaneously Approaches High Tap Density, Rate and Cycling Capability. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, vol. 34, art. 2313998. <https://doi.org/10.1002/adfm.202313998>
19. Deng L., Yu F., Xia Y., Jiang Y., Sui X., Zhao L., Meng X., Que L., Wang Z. Stabilizing Fluorine to Achieve High-Voltage and Ultra-Stable $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ Cathode for Sodium Ion Batteries. *Nano Energy*, 2021, vol. 82, art. 105659. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105659>
20. Bianchini M., Fauth F., Brisset N., Weill F., Suard E., Masquelier C., Croguennec L. Comprehensive Investigation of the $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ - $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ System by Operando High Resolution Synchrotron X-ray Diffraction. *Chem. Mater.*, 2015, vol. 27, pp. 3009–3020. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00361>
21. Serras P., Palomares V., Goñi A., Kubiak P., Rojo T. Electrochemical performance of mixed valence $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_{2x}(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2x}$ /Cas cathode for sodium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2013, vol. 241, pp. 56–60. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.04.094>
22. Mukherjee A., Sharabani T., Perelshtein I., Noked M. Three-Sodium Ion Activity of a Hollow Spherical $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ Cathode: Demonstrating High Capacity and Stability. *Batteries & Supercaps*, 2020, vol. 3, art. e1900147. <https://doi.org/10.1002/batt.201900147>
23. Park Y., Seo D., Kim H., Kim J., Lee S., Kim B., Kang K. A Family of High-Performance Cathode Materials for Na-ion Batteries, $\text{Na}_3(\text{VO}_{1-x}\text{PO}_4)_2\text{F}_{1+2x}$ ($0 \leq x \leq 1$): Combined First-Principles and Experimental Study. *Adv. Funct. Mater.*, 2014, vol. 24, pp. 4603–4614. <https://doi.org/10.1002/adfm.201400561>
24. Bianchini M., Xiao P., Wang Y., Ceder G. Additional Sodium Insertion into Polyanionic Cathodes for Higher-Energy Na-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2017, vol. 7, art. 1700514. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700514>
25. Song W., Cao X., Wu Z., Chen J., Zhu Y., Hou H., Lan Q., Ji X. Investigation of the Sodium Ion Pathway and Cathode Behavior in $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ Combined via a First Principles Calculation. *Langmuir*, 2014, vol. 30, pp. 12438–12446. <https://doi.org/10.1021/la5025444>
26. Shakoor R. A., Seo D., Kim H., Park Y., Kim J., Kim S., Gwon H., Lee S., Kang K. A combined first principles and experimental study on $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ for rechargeable Na batteries. *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, pp. 20535–20541. <https://doi.org/10.1039/c2jm33862a>
27. Masquelier C., Croguennec L. Polyanionic (Phosphates, Silicates, Sulfates) Frameworks as Electrode Materials for Rechargeable Li (or Na) Batteries. *Chem. Rev.*, 2013, vol. 113, pp. 6552–6591. <https://doi.org/10.1021/cr3001862>
28. Le Meins J., Crosnier-Lopez M., Hemon-Ribaud A., Courbion G. Phase Transitions in the $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ Family ($\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{V}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$): Synthesis, Thermal, Structural, and Magnetic Studies. *J. Solid State Chem.*, 1999, vol. 148, pp. 260–277. <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8447>
29. Samoylova N. Yu., Bobrikov I. A., Razanau I., Sumnikov S. V., Vasin R. N., Korneeva E. A., Ponomareva O. Yu., Novikau U. Peculiarities of charge-discharge processes in Prussian white electrodes with different level of dehydration. *J. Alloys Compd.*, 2024, vol. 983, art. 173849. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.173849>
30. Nielsen I., Dzodan D., Ojwang D. O., Henry P. F., Ulander A., Ek G., Häggström L., Ericsson T., Boström H. L. B., Brant W. R. Water driven phase transitions in Prussian white cathode materials. *J. Phys. Energy*, 2022, vol. 4, art. 044012. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/ac9808>
31. Ojwang D. O., Svensson M., Njel C., Mogensen R., Menon A. S., Ericsson T., Häggström L., Maibach J., Brant W. R. Moisture-Driven Degradation Pathways in Prussian White Cathode Material for Sodium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, vol. 13, pp. 10054–10063. <https://dx.doi.org/10.1021/acsami.0c22032>
32. Mazzali F., Orzech M., Adomkevicius A., Pisanu A., Malavasi L., Deganello D., Margadonna S. Designing a high-power sodium-ion battery by in situ metal plating. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2019, vol. 2, pp. 344–353. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01361>
33. Wang H., Wu Y., Liu S., Jiang Y., Shen D., Kang T., Tong Z., Wu D., Li X., Lee C. 3D Ag@C Cloth for Stable Anode Free Sodium Metal Batteries. *Small Methods*, 2021, vol. 5, art. 2001050. <https://doi.org/10.1002/smt.202001050>
34. Brant W. R., Mogensen R., Colbin S., Ojwang D. O., Schmid S., Häggström L., Ericsson T., Jaworski A., Pell A. J., Younesi R. Selective Control of Composition in Prussian White for Enhanced Material Properties. *Chem. Mater.*, 2019, vol. 31, pp. 7203–7211. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b01494>
35. Patnaik S. G., Escher I., Ferrero G. A., Adelmhelm P. Electrochemical Study of Prussian White Cathodes with Glymes – Pathway to Graphite-Based Sodium-Ion Battery Full Cells. *Batteries & Supercaps*, 2022, vol. 5, art. e202200043. <https://doi.org/10.1002/batt.202200043>
36. Dreyer S. L., Maddar F. M., Kondrakov A., Janek J., Hasa I., Brezesinski T. Elucidating Gas Evolution of Prussian White Cathodes for Sodium-ion Battery Application: The Effect of Electrolyte and Moisture. *Batteries & Supercaps*, 2024, vol. 7, art. e202300595. <https://doi.org/10.1002/batt.202300595>
37. Li C., Zang R., Li P., Man Z., Wang S., Li X., Wu Y., Liu S., Wang G. High Crystalline Prussian

White Nanocubes as a Promising Cathode for Sodium-ion Batteries. *Chem. Asian J.*, 2018, vol. 13, pp. 342–349. <https://doi.org/10.1002/asia.201701715>

38. Samoylova N. Y., Donets M. E., Vasin R. N., Sumnikov S. V., Korneeva E. A., Sohatsky A. S., Andreev E. V., Protasova S. G., Mozhchil R. N., Kolyshkin N. A. Correlation between structure, microstructure and electrochemical properties of Prussian white cathode material for sodium-ion batteries. *Nano Res.*, 2025, vol. 18, art. 94907280. <https://doi.org/10.26599/NR.2025.94907280>

39. Lim C. Q. X., Tan Z. Prussian White with Near-Maximum Specific Capacity in Sodium-Ion Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2021, vol. 4, pp. 6214–6220. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c00987>

40. Maddar F. M., Walker D., Chamberlain T. W., Compton J., Menon A. S., Copley M., Hasa I. Understanding dehydration of Prussian white: From material to aqueous processed composite electrodes for sodium-ion battery application. *J. Mater. Chem. A*, 2023, vol. 11, pp. 5778–15791. <https://doi.org/10.1039/d3ta02570e>

41. Kim T. B., Choi J. W., Ryu H. S., Cho G. B., Kim K. W., Ahn J. H., Cho K. K., Ahn H. J. Electrochemical properties of sodium/pyrite battery at room temperature. *J. Power Sources*, 2007, vol. 174, pp. 1275–1278. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.093>

42. Kim T. B., Jung W. H., Ryu H. S., Kim K. W., Ahn J. H., Cho K. K., Cho G. B., Nam T. H., Ahn I. S., Ahn H. J. Electrochemical characteristics of Na/FeS₂ battery by mechanical alloying. *J. Alloys Compnd*, 2008, vol. 449, pp. 304–307. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.02.113>

43. Kitajou A., Yamaguchi J., Hara S., Okada S. Discharge/charge reaction mechanism of a pyrite-type FeS₂ cathode for sodium secondary batteries. *J. Power Sources*, 2014, vol. 247, pp. 391–395. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.08.123>

44. Shadike Z., Zhou Y., Ding F., Sang L., Nam K., Yang X., Fu Z. The new electrochemical reaction mechanism of Na/FeS₂ cell at ambient temperature. *J. Power Sources*, 2014, vol. 260, pp. 72–76. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.011>

45. Zhu Y., Suo L., Gao T., Fan X., Han F., Wang C. Ether-based electrolyte enabled Na/FeS₂ rechargeable batteries. *Electrochem. Commun.*, 2015, vol. 54, pp. 18–22. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.02.006>

46. Momida H., Kitajou A., Okada S., Yamashita T., Oguchi T. Discharge Reaction Mechanisms in Na/FeS₂ Batteries: First-Principles Calculations. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2015, vol. 84, art. 124709. <https://doi.org/10.7566/JPSJ.84.124709>

47. 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 Letters*, 2017, vol. 17, pp. 1296–1301. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b05174>

48. Tang S., Qiu Z., Wang X., Gu Y., Zhang X., Wang W., Yan J., Zheng M., Dong Q., Mao B. A Room-Temperature Sodium Metal Anode Enabled by a Sodiophilic Layer. *Nano Energy*, 2018, vol. 48, pp. 101–106. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.03.039>

49. Klepp K., Boller H. Na₃Fe₂S₄, ein Thioferat mit gemischt valenter [FeS₂]-Kette. *Monatshefte für Chemie*, 1981, Bd. 50, S. 83–89. <https://doi.org/10.1007/BF00906245>

Поступила в редакцию 01.12.2025; одобрена после рецензирования 15.12.2025; принята к публикации 30.01.2026; опубликована 31.03.2026
The article was submitted 01.12.2025; approved after reviewing 15.12.2025; accepted for publication 30.01.2026; published 31.03.2026