第 49 卷第 6 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 6
2021 年 6 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　June，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200640

综 合 评 述

普鲁士蓝类化合物作为钠离子电池正极材料的研究进展

魏　程[1]，江宁波[1]，张露露[1,2]，杨学林[1,2]

(1. 三峡大学材料与化工学院，湖北 宜昌 443002；
2. 三峡大学电气与新能源学院，湖北省新能源微电网协同创新中心，湖北 宜昌 443002)

摘　要：随着锂资源的日益紧缺，钠离子电池因具有钠资源丰富、能量转换效率高、循环寿命长、安全性能好等优势，又重新成为储能领域的研究热点。普鲁士蓝类化合物由于其独特的开放框架结构、丰富的储钠位点及较大的钠离子迁移通道，表现出优异的储钠性能。但该类材料在合成过程中容易产生结晶水及结构缺陷，导致材料电化学性能的显著下降。主要介绍了普鲁士蓝类化合物的结构特征及其电化学特性，综述了普鲁士蓝类化合物的制备及改性方法，并对其作为钠离子电池正极材料的未来发展进行了展望。

关键词：钠离子电池；正极材料；普鲁士蓝类化合物
中图分类号：TQ152; O646　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2021)06–1078–13
网络出版时间：2021–04–06



Research Progress on Synthesis and Modification of Prussian Blue Analogue as Cathode Material for Sodium Ion Battery

WEI Cheng[1], *JIANG Ningbo*[1], *ZHANG Lulu*[1,2], *YANG Xuelin*[1,2]
(1. College of Materials and Chemical Engineering, China Three Gorges University, Yichang 443002, Hubei, China;
2. College of Electrical Engineering & New Energy, Hubei Provincial Collaborative Innovation Center for New Energy Microgrid, China Three Gorges University, Yichang 443002, Hubei, China)

Abstract: Studies on sodium-ion battery originated from the 1970s and 1980s, but it has not been paid much attention due to its low energy density. With the increasing shortage of lithium resources and the rising cost of lithium-ion battery preparation, sodium ion battery becomes a hot spot in the field of energy storage due to the abundant sodium resources, high energy conversion efficiency, long cycle life and good safety performance. Prussian blue analogues (PBAs) have excellent sodium storage properties due to their unique open framework structure, abundant sodium storage sites and large sodium ion migration channels. However, crystal water and structural defects are easy to occur in the synthesis process, leading to the decline of electrochemical properties. The structure and electrochemical characteristics of PBAs were introduced, and the preparation and modification methods were represented. In addition, the future development of PBAs as acathode for sodium ion battery was also prospected.

Keywords: sodium ion battery; cathode material; Prussian blue analogues

近年来，因锂离子电池在新能源汽车及便携式电子设备中的广泛应用，使本就匮乏的锂资源日益紧缺(丰度为 0.006 5%)[1–2]。而同主族的 Na 元素在地壳中分布广泛，丰度相对较大(2.74%)，且两者理

收稿日期：2020–08–29。　修订日期：2020–11–03。
基金项目：国家自然科学基金(2072217，51772169)；国家重点研发计划(2018YFB0905400)；湖北省技术创新专项重大项目(2019AAA164)。
第一作者：魏　程(1996—)，女，硕士研究生。
通信作者：张露露(1975—)，女，博士，教授；
杨学林(1973—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–08–29.　**Revised date:** 2020–11–03.
First author: WEI Cheng (1996–), female, Master candidate.
E-mail: zlljoy@126.com
Correspondent author: ZHANG Lulu (1975–), female, Ph.D., Professor;
YANG Xuelin (1973–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: weichengvc@163.com; xlyang@ctgu.edu.cn

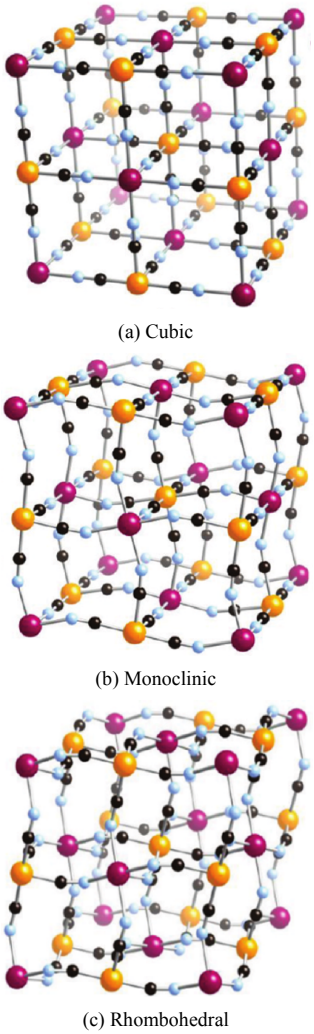
化性质相似。钠离子电池的研究源于 20 世纪七八十年代，几乎与锂离子电池同步，但因其能量密度低一直未被重视。随着化石能源的日益枯竭和化石燃料带来的污染问题日趋严峻，对可再生能源的需求持续增加。而可再生能源的发展离不开储能技术的支撑。钠离子电池因具有钠资源丰富、能量转换效率高、循环寿命长、安全性能好等优势，又重新成为储能领域的研究热点[3–6]。由于钠离子的半径(0.102 nm)明显大于锂离子的半径(0.076 nm)[7]，所以适用于锂离子电池的正极材料不一定适用于钠离子电池，因此寻找具有更大离子传输通道的正极材料就成了钠离子电池发展的关键。

钠离子电池正极材料主要包括过渡金属氧化物、聚阴离子型化合物、普鲁士蓝类化合物等[8–13]，其中，普鲁士蓝类化合物因其独特的开放框架和三维大孔道结构而具有较大储钠位点(约 0.460 nm)及离子脱嵌通道(在〈100〉晶面方向约为 0.320 nm)，非常适合于存储离子半径较大的 Na^+[14–15]。所以，普鲁士蓝类化合物被认为是目前最具应用前景的钠离子电池正极材料之一，已受到广泛关注。

1 普鲁士蓝类正极材料的结构特征及电化学特性

普鲁士蓝是人类历史上第 1 个人工合成的配位化合物，自 1978 年 Neff 首次报道了普鲁士蓝的电沉积现象以来[16]，普鲁士蓝就因其独特的电化学性质开始引起关注，在电分析、电催化及修饰电极等方面研究广泛[17–19]。普鲁士蓝类化合物独特的开放框架和三维大孔道结构特别适合钠离子的迁移和存储[20–22]。在钠离子电池再次成为储能领域研究热点的当下，普鲁士蓝类化合物在电池材料方面的应用潜力逐渐被发现。普鲁士蓝类化合物的结构通式为 $Na_xM[Fe(CN)_6]_{1-y}\cdot\square_y\cdot zH_2O$(可简写为 *M*HCF 或 PBAs)，其中 *M* 表示 Fe、Co、Ni、Mn 等过渡金属元素，□表示 $Fe(CN)_6$ 缺陷，*x* 的范围为 $0<x<2$；*y* 的范围为 $0<y<1$。普鲁士蓝类化合物的晶体结构是由过渡金属 *M* 及 Fe 元素分别与 CN–中的 N 和 C 相连而形成的独特三维开框结构，Na^+存储在结构的间隙中，结晶水通常存在于晶体的表面和内部[23]。普鲁士蓝类材料一般为面心立方结构，但由于制备工艺的不同，材料中 Na^+及结晶水含量有所不同，导致其晶体结构扭曲为单斜晶系及菱方晶系[24–26]，如图 1 所示。当 *M*HCF 结构中与 CN–中 N 相连的过渡金属元素 *M* 不同时，材料的电化学性能也不相同。若 *M* 为 Ni、Zn、Cu 等电化学惰性元素，那么材料在充放电过程中只发生 1 个 Na^+的可逆脱嵌，理论容量为 85 mA·h/g 左右；而当 *M* 为 Fe、Co、Mn 等电化学活性元素时，在充放电过程中能发生 2 个 Na^+的可逆脱嵌，理论容量可达 170 mA·h/g 左右。

普鲁士蓝类化合物在合成过程中往往会产生许多结晶水及 $Fe(CN)_6$ 结构缺陷。晶格间隙的结晶水容易占据储钠位点及 Na^+的脱嵌通道，导致材料中 Na 含量减少及 Na^+迁移速率降低，从而影响材料的电化学性能。此外，*M*HCF 结构中与过渡金属相连的结合水及 $Fe(CN)_6$ 缺陷还会导致材料在充放电过程中发生结构坍塌，影响材料的循环稳定性。所以，研究者们通过不断优化普鲁士蓝类化合物的制备工艺或对其进行改性来获得结晶水及缺陷少、结晶性好、电化学性能优异的钠离子电池正极材料[27]。



(a) Cubic

(b) Monoclinic

(c) Rhombohedral

图 1　普鲁士蓝类化合物的 3 种晶体结构图[24]

Fig. 1　Three crystal structures of Prussian blue (PB) analogues[24]

2 普鲁士蓝类正极材料的制备方法

2.1 共沉淀法

共沉淀法是最早、也是目前最常用的一种合成普鲁士蓝类化合物的方法。早期制备普鲁士蓝类化合物主要采用快速沉淀法[28–29]。如钱江锋等[29]用快速共沉淀法合成了 $Na_2FeFe(CN)_6$、$Na_2CoFe(CN)_6$ 和 $Na_2NiFe(CN)_6$ 3 种普鲁士蓝类化合物，其放电比容量分别为 113、120 mA·h/g 和 64 mA·h/g，其中，$Na_2CoFe(CN)_6$ 的容量相对较高，但衰减较快。Xu 等[30]研究发现，普鲁士蓝类化合物的结晶性将直接影响其电化学性能。为了提高材料的结晶性，螯合剂辅助的缓慢共沉淀法开始应用于普鲁士蓝类化合物的合成。由于柠檬酸三钠价格便宜，且螯合效果好，Wu 等[31]以柠檬酸三钠为螯合剂，利用蠕动泵控制反应速率，通过缓慢共沉淀合成了结晶性好、缺陷低的立方体 $Na_2CoFe(CN)_6$ 材料(图 2)；由于该材料的结晶性良好，其电化学性能相比于快速沉淀法[29]合成的 $Na_2CoFe(CN)_6$ 材料有了显著提升，放电比容量高达 150 mA·h/g，循环 200 圈后容量保持率为 90%。除了柠檬酸三钠，其它螯合剂如草酸钠[32]、焦磷酸钠[33]、乙二胺四乙酸[34]等也被陆续用于普鲁士蓝类化合物的合成。而 Prabakar 等[35]以氧化石墨烯(GO)为螯合剂，先将 Fe_2O_3 与 GO 复合，通过缓慢释放 Fe^{3+}，与 $Na_4[Fe(CN)_6]$ 溶液发生共沉淀反应得到了高结晶性的普鲁士蓝与 GO 的复合材料(HC-PB/GO)，合成方案如图 3a 所示。GO 不仅减缓了材料在合成过程中的结晶速率，也提高了材料的导电性，所以材料的倍率性能有了明显的提升，在 25 mA/g 和 500 mA/g 的电流密度下分别能释放出 150 mA·h/g 和 135 mA·h/g 的比容量(图 3b)。

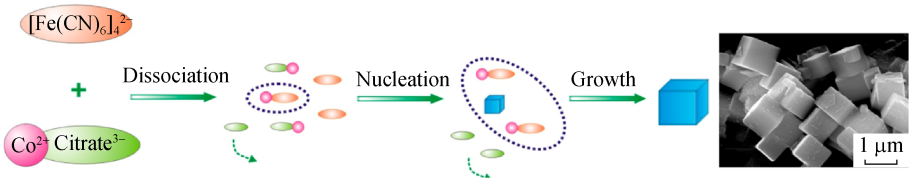
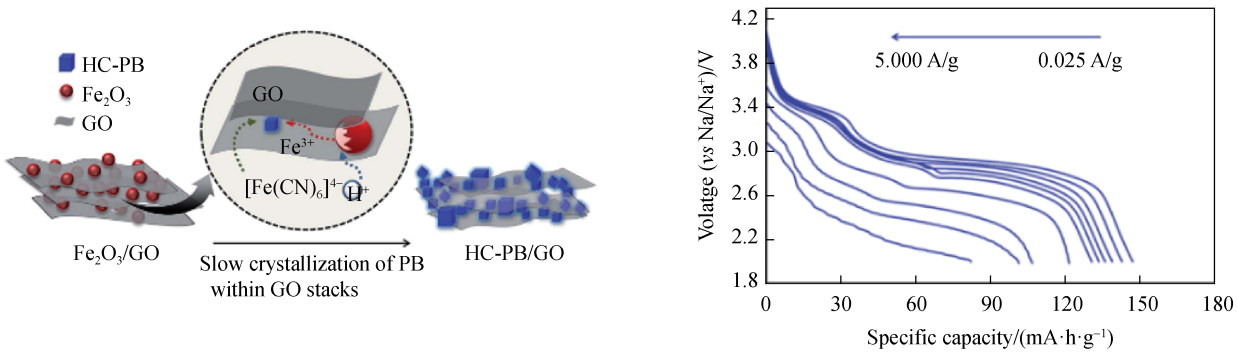


图 2 柠檬酸三钠辅助的共沉淀法合成 $Na_2CoFe(CN)_6$ 的过程示意图[31]

Fig. 2 Schematic illustration of $Na_2CoFe(CN)_6$ synthesized by coprecipitation assisted with trisodium citrate[31]



(a) Schematic illustration of synthetic process (b) Discharge profiles at different current densities

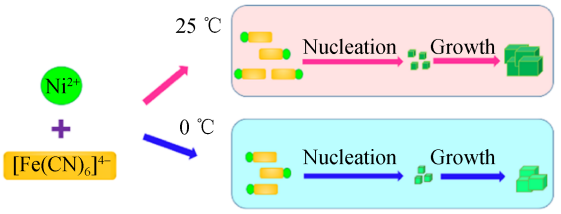
图 3 高结晶性普鲁士蓝与 GO 的复合材料(HC-PB/GO)的合成示意图和不同电流密度下的放电曲线[35]

Fig. 3 Schematic illustration of synthetic process and discharge profiles of high crystalline Prussian blue/graphene oxide (HC-PB/GO) at different current densities[35]

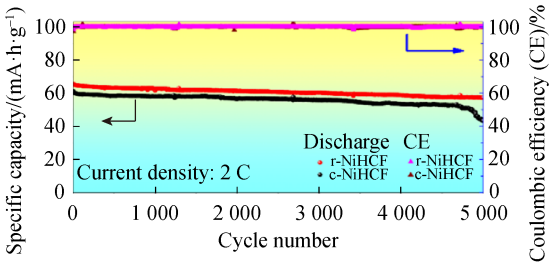
除了结晶性会影响 *M*HCF 的电化学性能外，*M*HCF 结构中的结晶水、结构缺陷及 Na 含量对电化学性能也有一定程度的影响。为了降低 MHCF 结构中结晶水的含量，通过改变干燥方式、引入添加剂或调整溶剂配方对合成工艺进行了优化。如 Song 等[36]通过对共沉淀产物 $Na_{2-\delta}MnHCF$ 在真空中 100 ℃进行干燥，得到了脱水的菱方相 R-$Na_{2-\delta}MnHCF$ 材料。与含水的单斜相 M-$Na_{2-\delta}MnHCF$ 不同，脱水 R-$Na_{2-\delta}MnHCF$ 样品的充放电曲线中仅出现 1 对电压平台(~3.4 V)，放电比容量高达 150 mA·h/g，在 0.7 C 下循环 500 圈后容量保持率为 75%。Li 等[37]以醋酸为添加剂，利用醋酸分子中的 H^+将原料 $Na_4[Fe(CN)_6]$中的部分 $[Fe(CN)_6]^-$变成 Fe^{2+}，而 CH_3COO^-再与 Fe^{2+}络合，然后与 $Na_4[Fe(CN)_6]$缓慢反应，得到了低结晶水的 $Na_{3.27}Fe_{0.35}[Fe(CN)_6]\cdot 0.85H_2O$ 材料，该材料在

25 mA/g 下的放电比容量为 103 mA·h/g。一般共沉淀法都是采用蒸馏水作为反应溶剂，而 Jiang 等[38]采用体积比为 1:1 的乙醇/水混合溶剂，合成了 $K_{1.84}Co[Fe(CN)_6]_{0.89}\cdot\square_{0.11}\cdot 2H_2O$，该材料具有较少的结晶水及结构缺陷，因而表现出优异的电化学性能，在 20 mA/g 下可释放出 112 mA·h/g 的比容量，且循环 200 圈后仍然有 102 mA·h/g 的容量；在 400 mA/g 的大电流下还能释放出 78 mA·h/g 的比容量。Yan 等[39]发现降低材料的结构缺陷能提高其电化学性能，他们通过调整 NaCl 和柠檬酸三钠的添加量合成了 3 种 $NaFe[Fe(CN)_6]$材料，其中添加 6 mmol 柠檬酸三钠所得材料($Na_{1.81}Fe[Fe(CN)_6]_{0.83}\cdot 2.04H_2O$, NFF-3)由于具有高 Na 含量及低结构缺陷而具有最优的电化学性能，0.2 C 下能释放出 138 mA·h/g 的比容量且在 5 C 下循环 3 700 圈容量保持率为 78%。Liu 等[40]通过添加不同量的 NaCl 合成了一系列 $Na_xFeFe(CN)_6$ 材料，其中添加 3.3 g NaCl 合成的材料中 Na 的含量最高(1.7 个 Na)，并表现出优异的倍率性能，在 200 mA/g 的大电流密度下其可逆容量可达 120.7 mA·h/g。You 等[41]通过添加抗坏血酸在 Ar 氛围中反应也得到了高钠含量的 $Na_{1.63}FeFe_{0.89}(CN)_6$，其具有 150 mA·h/g 的放电比容量，200 圈后的容量保持率高达 90%。Huang 等[42]在聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和柠檬酸钠的辅助下，采用简单共沉淀法，利用低温(0 ℃)限制水分子向骨架迁移，合成了具有丰富边界和大界面的菱方相 BR-FeHCF，第一性原理(DFT)计算结果表明，相比于常温下不添加 PVP 和柠檬酸钠合成的 FeHCF，BR-FeHCF 材料具有较低的带隙(1.127 eV)及能垒(1.152 eV)，循环伏安曲线、电化学阻抗谱及不同充放电状态下的扫描电子显微镜测试结果证实 BR-FeHCF 电极具有稳定的 Na^+离子嵌入和脱出界面，故材料表现出优异的电化学性能：在 50 mA/g 的电流密度下首次放电容量为 120 mA·h/g，在 100 mA/g 循环 280 圈后容量保持率为 80%。

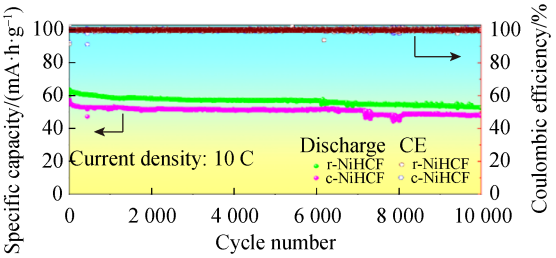
此外，研究者们还发现通过优化 MHCF 的反应时间、温度及溶液 pH 值等工艺参数可对其微结构及晶型进行调控，改善 MHCF 的电化学性能。如 Yue 等[43]通过优化 NiHCF 的反应时间，发现反应 72 h 合成的 NiHCF/72 材料具有大孔结构，更利于促进 Na^+的传输，因此其倍率性能更优，在 500 mA/g 的电流密度下放电容量为 500 mA·h/g。陈新等[44]对 MnHCF 的合成温度进行了研究，分别在 50、70、90 ℃合成了菱方相的 MnHCF，发现随着反应温度的增加，材料的结晶性有所提高，90 ℃合成的材料电化学性能最好，具有 139 mA·h/g 的首次放电容量及 97.9%的首次 Coulomb 效率。相反，Tang 等[45]则认为室温下(25 ℃)合成的 MnHCF 性能更为优异，因为他们发现当反应温度升高至 60 ℃时材料由立方晶系转变为单斜晶系，而单斜晶系的 MnHCF 在充放电过程中容易发生相变，导致其循环稳定性较差，200 mA/g 下循环 500 圈后仅有 38%的容量保持率(25 ℃所得 MnHCF 的容量保持率可达 70%)。Xie 等[46]分别在 0 ℃和 25℃合成了立方相 c-NiHCF 和菱方相 r-NiHCF(图 4a)，由于 r-NiHCF 在充放电过程中晶格畸变小，且菱方相与立方相间的相转变可逆性高，所以材料表现出极优的循环稳定性，2 C 下循环 5 000 圈后容量保持率为 87.1%(图 4b)，10 C 下循环 10 000 圈后容量保持率高达 87.8%(图 4c)。Zuo 等[47]研究了溶液 pH 值对 MnHCF 材料电化学性能的影响，当 pH 值为 3 时所得材料的容量水平较高，1 C 下具有 130.6 mA·h/g 的放电比



(a) Synthesis schematic diagram of c-NiHCF 和 r-NiHCF



(b) Cycling performance at 2 C for c-NiHCF and r-NiHCF



(c) Cycling performance at 10 C for c-NiHCF and r-NiHCF

图 4　立方相 c-NiHCF 和菱方相 r-NiHCF 的合成示意图和循环性能[46]

Fig. 4　Synthesis schematic diagram and cycling performance for cubic c-NiHCF and rhombohedral r-NiHCF[46]

容量，不过循环 100 圈后容量保持率只有 72%，而 pH 值为 9 时所得材料的容量保持率为 80%，且具有优异的倍率性能，当电流密度由 0.1 C 增大至 5.0 C 时仍有 92%的放电比容量。

除了采用螯合剂辅助的共沉淀法外，Ma 等采用静电喷雾辅助的共沉淀法也合成了性能较为优异的 CoHCF[48]、NiHCF[49]，其中，CoHCF 在 500 mA/g 的大电流密度下仍能释放出 75 mA·h/g 的比容量。而 NiHCF 在室温和低温下都表现出优异的电化学性能：室温下，1 C 时循环 440 圈后的容量保持率为 89%，且在 25 C 时也仍有 56 mA·h/g 的放电比容量；在 0 ℃和–25 ℃的低温下循环 440 圈后的容量保持率分别为 87%和 84%。

2.2 水热法

除了共沉淀法，水热法也被成功用于普鲁士蓝类化合物(尤其是 FeHCF)的合成。如 Liu 等[50]以不同浓度 HCl 辅助水热法合成了不同形貌的 FeHCF，当 HCl 的添加量为 1 mL 时，得到的 FeHCF 为立方颗粒，当 HCl 的添加量为 2 mL 时，材料表面有些粗糙，当 HCl 的添加量增加至 3 mL 时，材料转变为球状；而立方体状的 FeHCF 表现出最优的电化学性能，在 0.2 A/g 下能释放出 107 mA·h/g 的容量且循环 500 圈后容量保持率为 74%，甚至在 5 A/g 的大电流密度下还有 82 mA·h/g 的容量。Ren 等[51]用水热法合成了中空分层的纳米管状普鲁士白 $Na_{3.1}Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ 材料(图 5a 和图 5b)，原位 Raman

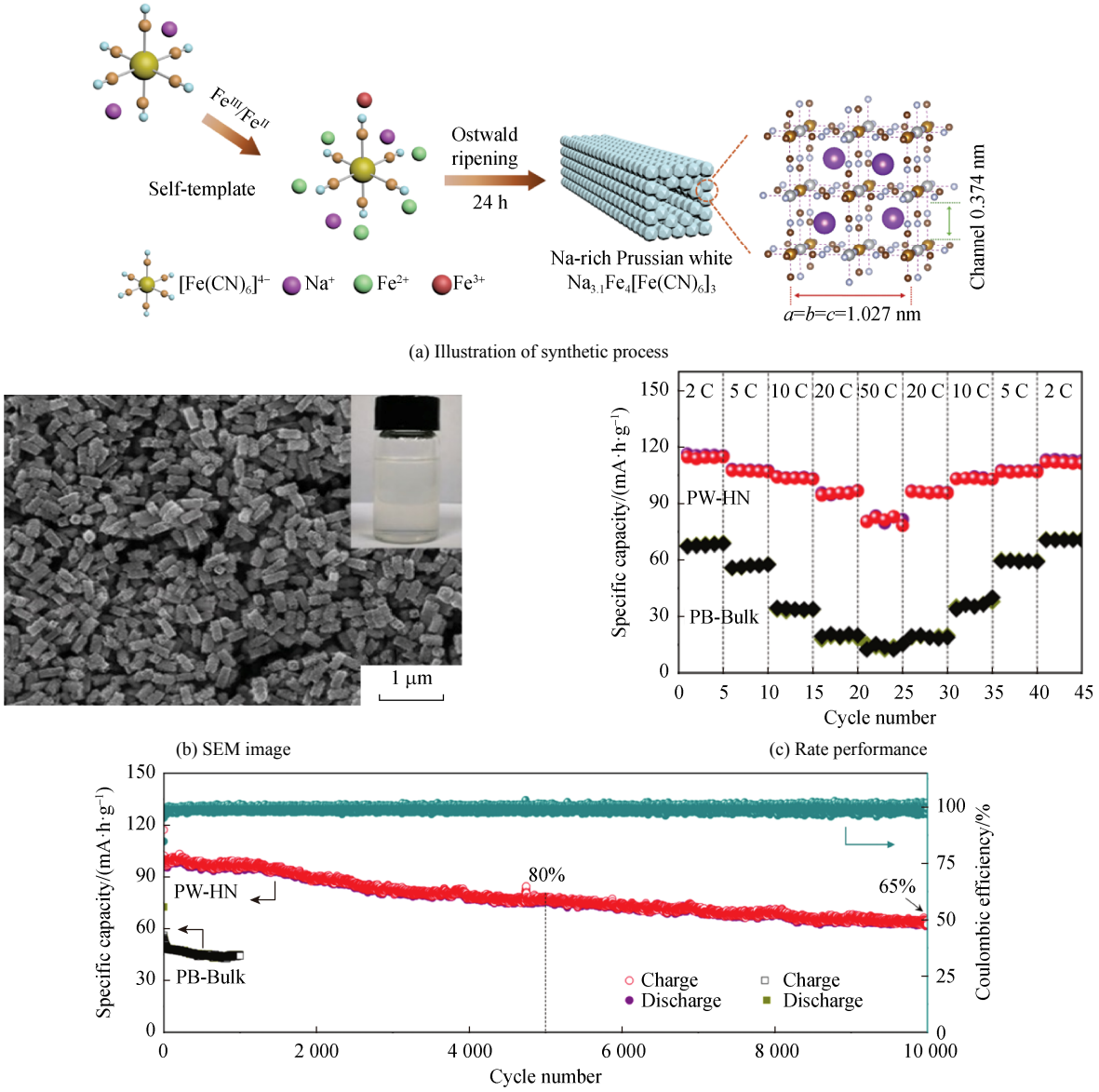


图 5 $Na_{3.1}Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ 材料的合成示意图、微观形貌及电化学性能[51]

Fig. 5 Synthetic process, micromorphology and electrochemical performance of $Na_{3.1}Fe_4[Fe(CN)_6]_3$[51]

光谱和原位 X 射线衍射测试结果表明嵌入式赝电容使与 N 原子相连的铁能够发生完全氧化还原反应，材料在充放电过程中的体积膨胀不超过 2.1%，因此表现出优异的电化学性能，50 C 时的放电容量仍有 83 mA·h/g，且 10 C 时的循环寿命超过了 10 000 次(图 5c 和图 5d)。

2.3　球磨法

考虑到液相法(包括共沉淀法和水热法)合成的样品通常容易产生晶格缺陷和间隙水，Tang 等[52]以 $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ 和 $Na_4Fe(CN)_6$ 为原料，采用球磨法并结合后续的低温热处理工艺，得到了低结晶水且结晶性良好的 $NaFeFe(CN)_6$，该材料在 0.1 C 下的放电容量为 118.8 mA·h/g，循环 200 圈后容量保持率为 80.3%。Gong 等[53]将 $FeCl_2$ 和 $Na_4Fe(CN)_6$ 在惰性气氛中球磨后，再经无水乙醇和去离子水清洗得到了一次粒子粒径为 40 nm 且结晶性良好的 $Na_{0.9}Fe[Fe(CN)_6]_{0.96}\cdot 2.39H_2O$(图 6a)，该材料相比于 Tang 等[52]合成的材料表现出更为优异的电化学性能：30 C 下的容量为 106 mA·h/g，10 C 下循环 500 圈后容量保持率为 80% (图 6b 和图 6c)。

球磨法简单易行，可降低材料的结晶水[52]，减小粒径，但由该方法得到的一次粒子容易团聚，且固–固反应不充分，容易混入杂质[53]。此外，目前由球磨法合成的材料比较单一(主要是 FeHCF)；水热法则对设备要求较高、产量低，且目前在 MHCF 合成中的应用也不多(主要也是用于 FeHCF 的合成)[50–51]；而缓慢共沉淀法虽然耗时，但合成工艺容易调节，可通过改变干燥方式、引入添加剂、调整溶剂配方及优化反应时间和温度等工艺参数，合成出高结晶性、低结晶水和缺陷、高 Na 含量的高性能普鲁士蓝类化合物[41–47]，故现有研究中通常采用这种方法制备普鲁士蓝类正极材料。

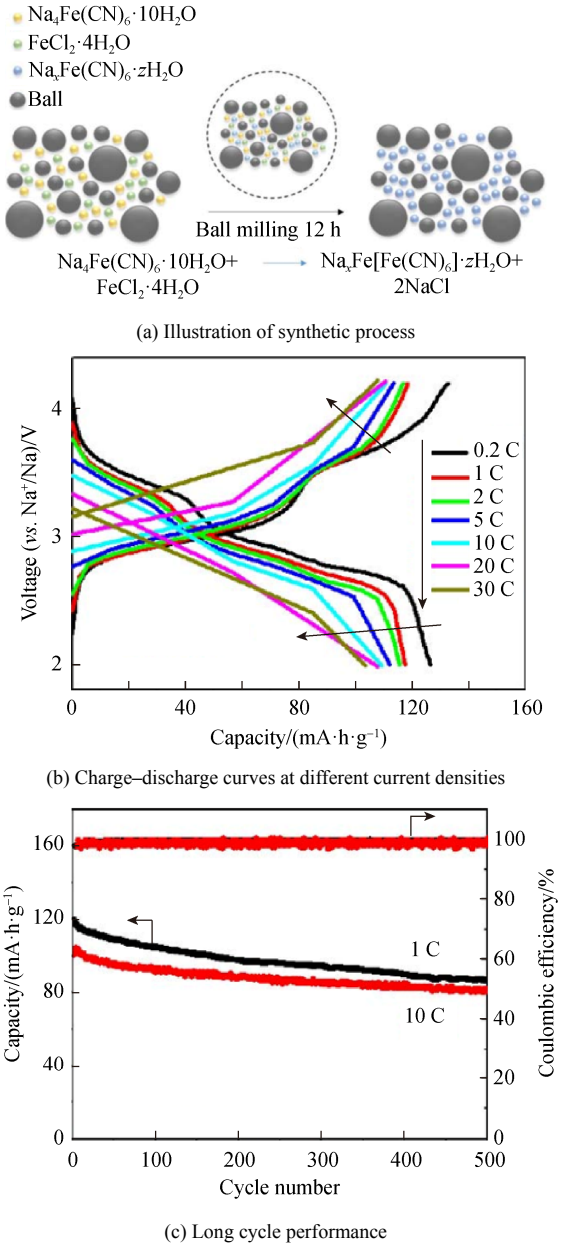


图 6　球磨法合成的 $Na_{0.9}Fe[Fe(CN)_6]_{0.96}\cdot 2.39H_2O$ 的合成示意图及电化学性能[53]

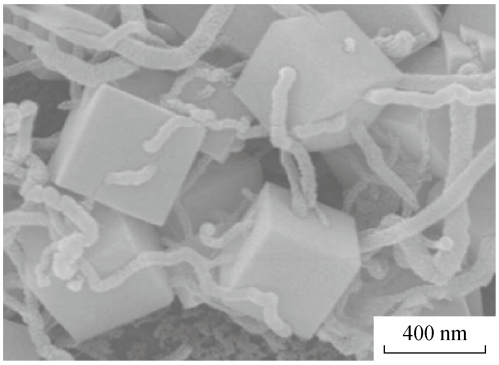
Fig. 6　Synthetic process and electrochemical performance of $Na_{0.9}Fe[Fe(CN)_6]_{0.96}\cdot 2.39H_2O$[53]

3　普鲁士蓝类正极材料的改性方法

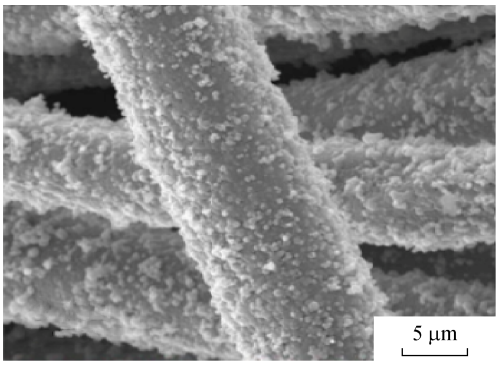
除了通过优化普鲁士蓝类化合物的合成工艺来提高其电化学性能，也可与其它材料复合，或通过离子掺杂等方法对 MHCF 进行改性。

3.1　复合改性

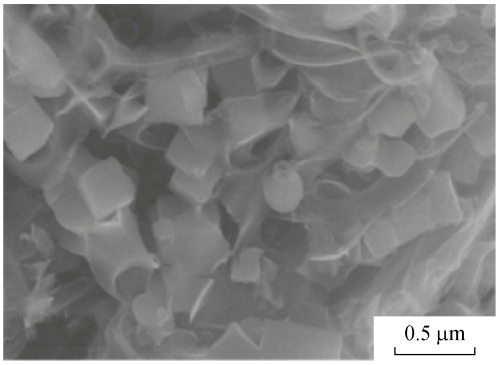
3.1.1　与碳材料的复合改性　　科琴黑(KB)是一种常用的导电碳，Jiang 等[54]在水热法合成 FeHCF 的过程中加入 KB，使 FeHCF 晶体直接在碳链上生长，制备所得材料的结晶水及缺陷都有所降低，且粒径减小(由 0.5~1.5 μm 减小为 100~200 nm)，大大缩短了 Na^+的传输路径，使材料表现出优异的循环稳定性，在 20 C 下循环 2 000 圈后容量保持率为 90%。You 等[55]将碳纳米管(CNT)与 FeHCF 进行复合，通过 CNT 将 FeHCF 颗粒连接起来(图 7a)，形成独特的钠离子迁移路径，材料在室温及下低温下都表现出优异的电化学性能，在 25 ℃具有 167 mA·h/g 的放电比容量及 516 W·h/kg 的高比能量，在 0 ℃和 –25 ℃循环 1 000 圈后的容量保持率分别为 81%和 86%。Nie 等[56]在碳布上生长 FeHCF(图 7b)，碳布不仅提高了材料的电子传导能力，还能防止材料在充放电过程中副反应的发生及材料结构的坍



(a) PB/carbon nanotube[55]



(b) $FeFe(CN)_6$/carbon cloth[56]



(c) NaK-MnHCF@3DNC[57]

3DNC refers to the three-dimensional N-dopedultra-thin carbon networks.

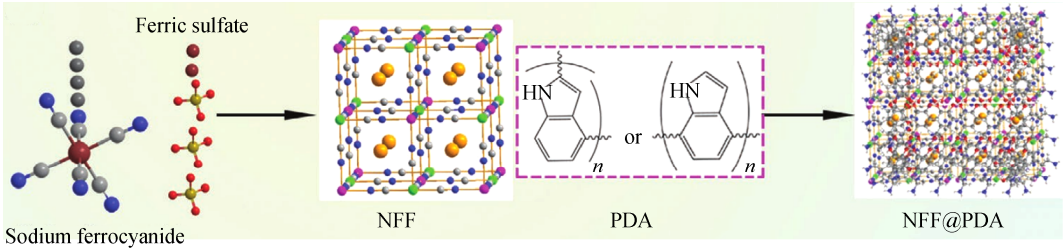
图 7 与碳材料复合的普鲁士蓝类化合物(PBAs)的 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of Prussian blue analogues (PBAs) composites with different carbon materials

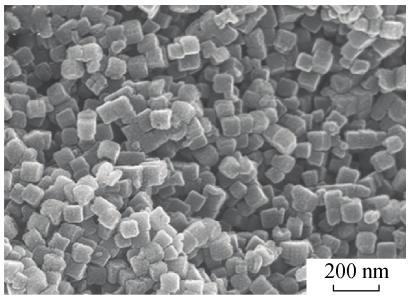
塌，故材料具有良好的循环性能，循环 1 000 圈后具有 81.2%的容量保持率。Mao 等[57]将 MnHCF 生长在分级多孔三维超薄的氮掺杂碳网(NaK-MnHCF@3DNC)上(图 7c)，由于三维氮掺杂碳网(3DNC)不仅具有大的比表面积和大量的活性位点，限制了 MnHCF 的颗粒大小，且根据实验分析和 DFT 计算可知，3DNC 与 MnHCF 之间的界面协同效应提高了材料的放电容量及导电性，故材料具有优异的电化学性能，在 20 mA/g 和 500 mA/g 的电流密度下分别能释放出 220 mA·h/g 和 110 mA·h/g 的比容量。GO 及还原氧化石墨烯(RGO)也常被用来改性普鲁士蓝类正极材料[35, 58–63]。Yang 等[63]将 FeHCF 与 GO 通过热处理进行复合，热处理过程中 FeHCF 和 GO 之间的电子转移使材料失去结合水且 GO 又提高了导电性，所以材料具有优异的倍率性能，在 800 mA/g 下的放电比容量高达 112 mA·h/g。

3.1.2 与聚合物的复合改性 聚苯胺[64]、聚噻吩(PEDOT)[65–66]、聚吡咯[67]等导电聚合物也常被用于材料的包覆改性。Wang 等[66]将 MnHCF 分散在含 EDOT 和$(NH_4)_2S_2O_8$ 的混合溶液中，通过室温下 EDOT 的聚合，得到了 MnHCF@PEDOT 材料，PEDOT 具有良好的导电性且能抑制 MnHCF 在充放电过程中的相变问题，使复合材料的电化学性能得到明显提升，在 0.1 C 下能释放出高达 147.9 mA·h/g 的比容量，10 C 下循环 1 000 圈的容量保持率为 78.2%，即使在–10 ℃的低温下也有 87 mA·h/g 的比容量，循环 500 圈容量保持率可达 82.2%。Liu 等[68]用附着性极好的聚多巴胺(PDA)对 $Na_xFeFe(CN)_6$(NFF)进行包覆(图 8a)，得到了多孔的 NFF@PDA 纳米颗粒(图 8b~图 8d)，DFT 计算结果表明 PDA 容易和 NFF 中的 Fe^{2+}进行耦合，也有利于促进钠离子在 NFF 结构中的传输，提高 NFF 的电化学性能，所以材料表现出优异的电化学性能(图 8e 和图 8f)：在 5.0 A/g 下放电容量为 72.6 mA·h/g，在 0.2 A/g 下循环 500 次后可逆容量为 93.8 mA·h/g。

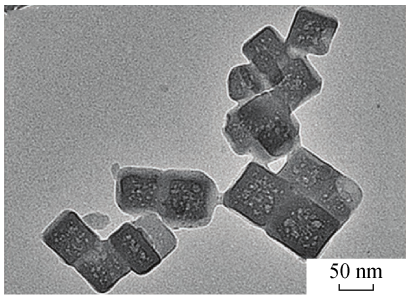
3.1.3 与 NiHCF 的复合改性 自从 You 等[69]证明了 NiHCF 是一种零应变的材料，其结构稳定性极优，NiHCF 就被用于对其它普鲁士蓝类材料进行包覆改性。Wan 等[70]用 NiHCF 包覆 FeHCF，得到的 FeHCF@NiHCF 具有优异的循环稳定性，在 200 mA/g 下循环 800 圈后的放电容量可达 79.7 mA·h/g。Wang 等[71]和 Hu 等[72]先后利用渐变浓度的 NiHCF 分别对 FeHCF 和 MnHCF 进行包覆，如图 9a 和图 9b 所示，其中，Wang 等[71]合成了 2 种梯度浓度包覆的材料，其中外层高 Ni 含量梯度普鲁士蓝(HNGPB)材料电化学性能更优，因为外层含量较高的 Ni 可以防止材料在充放电过程中副反应的发生，确保其循环稳定性；而内层含量较低的 Ni 能激发低自旋 Fe 的反应，提高其放电容量，因此材料表现出优异的倍率性能及循环稳定性：1 A/g 电流密度下的放电容量为 84 mA·h/g，循环 1 000 圈容量保持稳定(图 9c)。Hu 等[72]构筑了从颗粒内部到表面 Ni 浓度逐渐增加而 Mn 浓度逐渐降低的 3 种浓度梯度材料 g-NiMnHCF(g-$(Ni_{0.1}Mn_{0.9})$HCF、g-$(Ni_{0.3}Mn_{0.7})$HCF



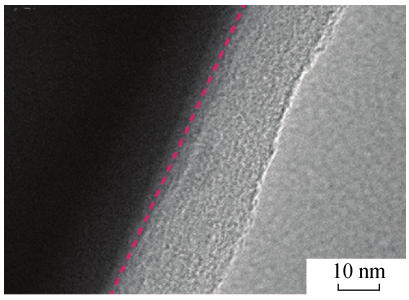
(a) Structural schematic diagrams of NFF, PDA, and NFF@PDA



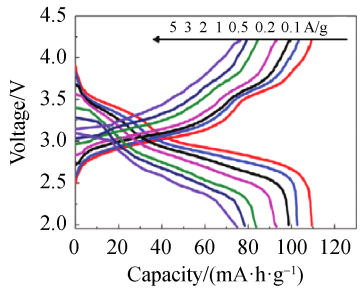
(b) FE-SEM of NFF@PDA



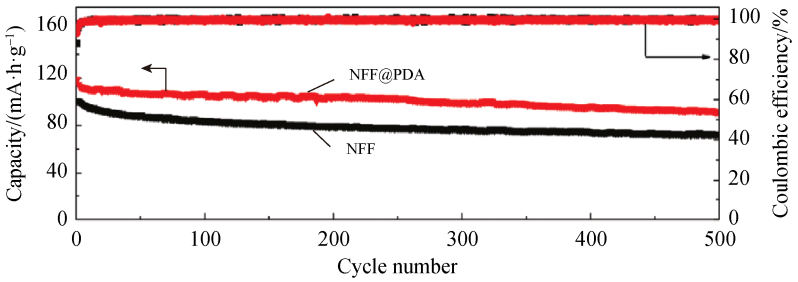
(c) TEM of NFF@PDA



(d) HRTEM of NFF@PDA



(e) Charge/discharge profiles of NFF@PDA



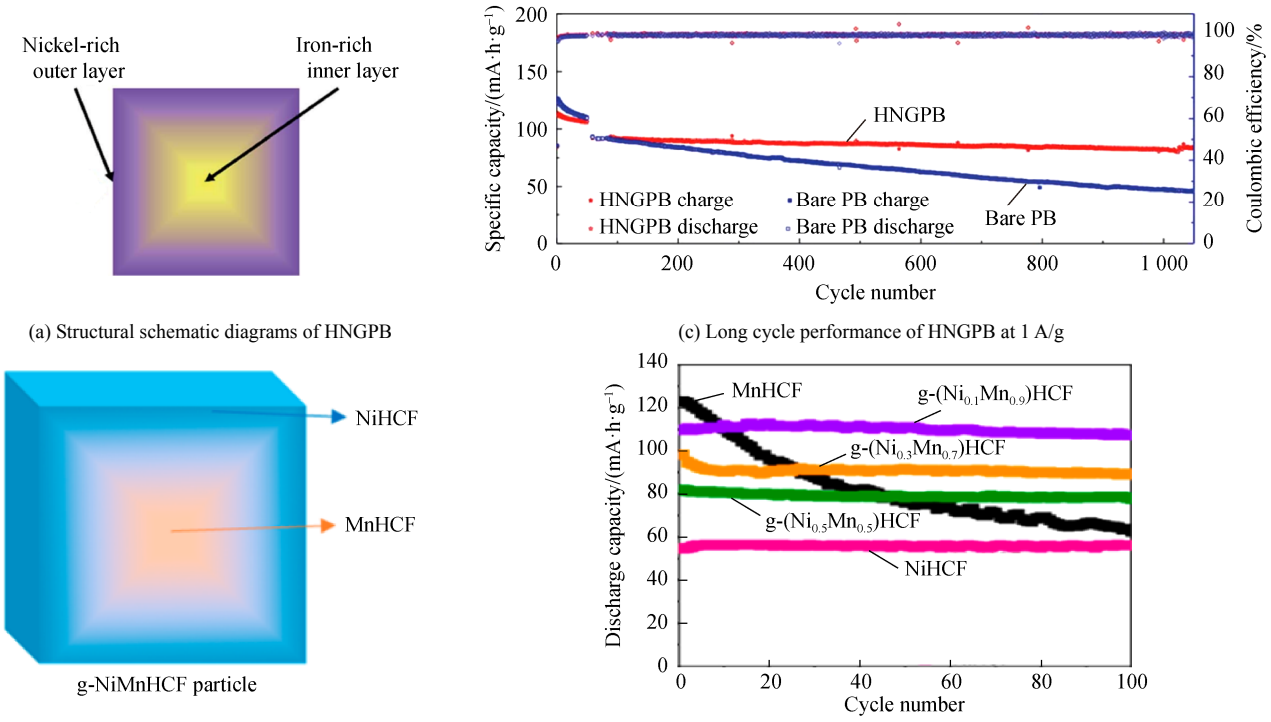
(f) Cycling performances of NFF and NFF@PDA at 0.2 A/g

图 8　$Na_xFeFe(CN)_6$(NFF)，聚多巴胺(PDA)和 NFF@PDA 的结构示意图、NFF@PDA 的形貌及,NFF 和 NFF@PDA 的电化学性能[68]

Fig. 8　Structural schematic diagrams of $Na_xFeFe(CN)_6$(NFF), polydopamine(PDA) and NFF@PDA morphology diagrams of NFF@PDA, the electrochemical performance of NFF and NFF@PDA[68]

和 g-$(Ni_{0.5}Mn_{0.5})$HCF)。对于 MnHCF，颗粒的整个外表面几乎都处于拉伸状态，而对于 g-NiMnHCF，由于富 NiHCF 壳层在嵌钠过程中不会发生体积变化，所以 g-NiMnHCF 具有较好的损伤容限，能有效缓解因应力过大而引起的机械性能破坏(充放电过程中体积变化仅 0.29%，MnHCF 则为 8.5%)，因此 g-NiMnHCF 材料的循环性能得到显著提升，0.2 C 下循环 100 圈后的容量保持率均大于 90%，而单纯的 MnHCF 仅为 52.5% (图 9d)。

3.1.4　与其它材料的复合改性　　有机化合物、金属氧化物、金属硫化物及快离子导体等材料也被用来与普鲁士蓝类材料复合。Nie 等[73]将 7,7,8,8-四氰基对苯二醌二甲烷(TCNQ)与 NiHCF 复合，由于 TCNQ 分子能与 Fe 原子相连(图 10a)，使电子形成独特的迁移路径从而提高了材料的导电性，所以材料的循环稳定性较为优异，在 80 mA/g 的电流密度下循环 2 000 圈，每圈的容量损失率仅为 0.035%(图 10b)。Qiao 等[74]通过低温烧结在 FeHCF 表面包覆了 50 nm 厚的 ZnO 层，包覆后的材料表现出优异的循环性能(0.2 A/g 下循环 500 圈后容量为 89.9 mA·h/g)及倍率性能(10 A/g 下的放电比容量为 86.2 mA·h/g)。Giner 等[75]将 MoS_2 与 FeHCF 复合，由于 MoS_2 不仅能为复合材料的形成提供导电基体，而且还使复合材料具有高的孔隙率和高的比表面积，因此该复合材料表现出了高达 177 mA·h/g 的比容量。Peng 等[76]利用快离子导体 $Na_3(VOPO_4)_2F$ 对 MnHCF(PBM)进行包覆，得到 PBM@NVOPF 复合材料。与没有包覆的 PBM 相比，PBM@NVOPF 复合材料在室温和高温(55 ℃)的循环稳定性都有所提高：20 ℃时，PBM@NVOPF 在 1 C 下循环 500 圈容量保持率为 84.3%(PBM 仅为 42.0%)；55 ℃时，1 C 下循环 200 圈容量保持率为 78.8% (PBM 循环 40 圈后仅为 35.7%)。



(a) Structural schematic diagrams of HNGPB

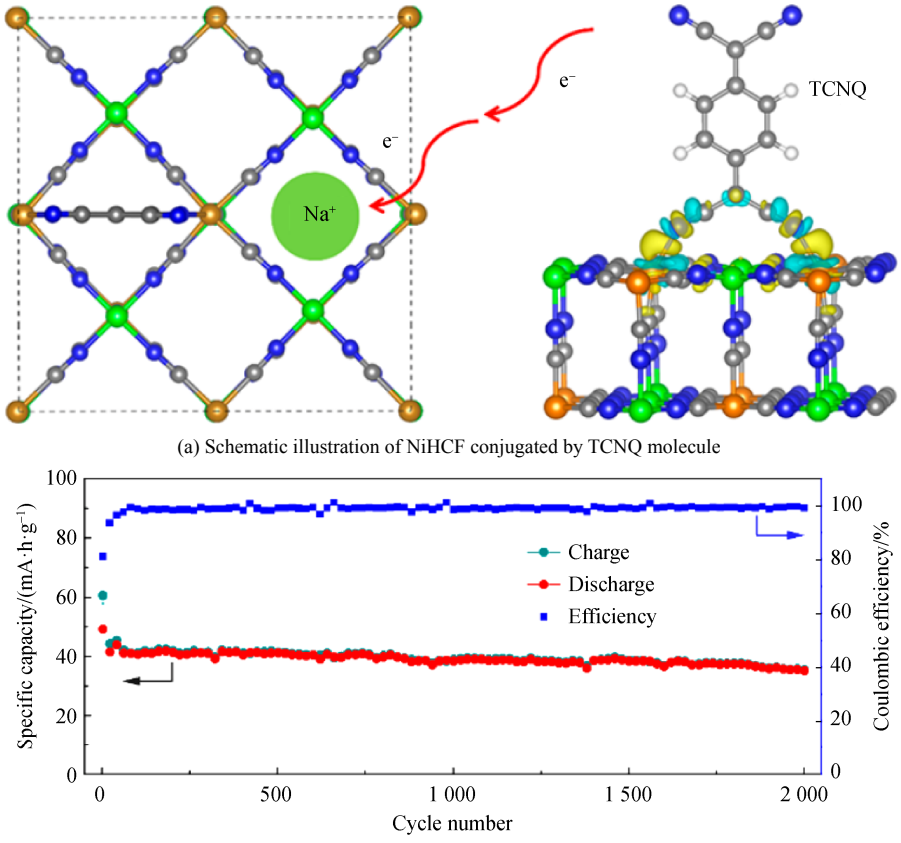
(c) Long cycle performance of HNGPB at 1 A/g

(b) Structural schematic diagrams of g-NiMnHCF

(d) Long cycle performance of g-NiMnHCF at 0.2 C

图 9 高 Ni 含量梯度普鲁士蓝(HNGPB)和 g-NiMnHCF 颗粒的结构示意图和长循环性能[71–72]

Fig. 9 Structural schematic diagrams and long cycle performance of high nickel gradient Prussian blue (HNGPB) and g-NiMnHCF particles[71–72]



(a) Schematic illustration of NiHCF conjugated by TCNQ molecule

(b) Longterm cycle performance and Coulombic efficiency of NiHCF/TCNQ at a current density of 80 mA/g

图 10 7,7,8,8-四氰基对苯二醌二甲烷(TCNQ)分子共轭 NiHCF 的结构示意图及 NiHCF/TCNQ 的长循环性能和 Coulomb 效率[73]

Fig. 10 Schematic illustration of NiHCF conjugated by 7,7,8,8-tetracyanoquinododimethane (TCNQ)molecule and longterm cycle performance and Coulombic efficiency of NiHCF/TCNQ[73]

3.2 掺杂改性

掺杂也是一种常见的改性方法，因为对材料进行适当的掺杂可降低带隙及迁移能垒[77]，提高材料中电子及 Na^+的迁移能力。此外，掺杂半径相对较大的金属离子可增大晶胞参数，增加储钠位点并扩大钠离子的脱嵌通道[78–79]；掺杂电化学活性的金属离子则可提高材料的容量[79]；掺杂一些非电化学活性的金属离子可在结构中起到一定的支柱作用，提高材料的循环稳定性[77, 80–82]。对于普鲁士蓝类化合物，通常在与 N 相连的过渡金属位进行掺杂。

由于 NiHCF 具有优异的循环稳定性，所以常采用 Ni 掺杂来改性 FeHCF、MnHCF 及 CoHCF 等普鲁士蓝类正极材料。研究发现：对 FeHCF 进行少量的 Ni 掺杂，可以激发与碳相连的低自旋 Fe(LS-Fe)的活性。Yu 等[83]通过 Ni 掺杂，部分取代与 N 相连的 Fe^{2+}，掺杂后的材料(FeNiHCF)因 Ni 没有容量贡献，其容量略有下降，但是使 LS-Fe 的氧化还原反应更充分，容量贡献有所增加，从 24 mA·h/g 提升至 48 mA·h/g；此外，FeNiHCF 有着更高的放电平台及更优异的循环稳定性，在 10 mA/g 下循环 100 圈后容量保持率为 96%。之后，Fu 等[84]又对 FeHCF 材料进行了更少量(摩尔分数为 0~10%)Ni 掺杂的研究，发现 3%Ni 掺杂的 FeHCF 性能最优，放电比容量达 117 mA·h/g，且 LS-Fe 的容量贡献达 50 mA·h/g。Peng 等和 Xie 等[77,80–81]采用不同含量的 Ni 分别对 CoHCF 和 MnHCF 进行掺杂，发现优化后的 Ni 掺杂材料电化学性能最优，循环稳定性都有极大程度的提升。Moritomo 等[85]研究了 Fe、Co、Ni 等元素掺杂对 MnHCF 的电化学性能影响：容量电压微分(dQ/dV)曲线表明，未掺杂的 MnHCF 不能发生 Mn^{3+}的还原反应，在 0.1 C 下放电容量为 116 mA·h/g，而 Fe、Co、Ni 三种元素掺杂能激发 Mn^{3+}的还原反应，掺杂后材料的放电容量分别提高至 119、134、139 mA·h/g。除了单元素掺杂外，Xie 等[79]还合成了 Mn/Co/Ni 三种元素共掺杂的 FeHCF，由于半径较大的 Mn^{2+}使晶胞体积变大，有助于 Na^+的迁移且晶格变形较小；Co^{2+}掺杂则由于电荷–自旋–晶格耦合效应诱导了低自旋 Fe 在高电压下的氧还原活性，从而使材料的比容量增加；电化学惰性的 Ni^{2+}则可降低循环时因体积变化引起的晶格应力–应变，稳定晶体结构；此外，Mn 和 Co 共掺杂还使材料的充放电平台电位升高，有利于能量密度的提升；加之，材料中结构缺陷及结晶水的减少及 Na 含量的增加，使材料表现出了优异的容量特性和循环稳定性：1 C 下的放电容量为 111 mA·h/g，且循环 1 500 圈后容量保持率仍有 78.7%。最近，Zhu 等[82]合成了 6 种不同比例 Cu、Co、Ni 共掺杂的 PBA 材料，即 CuCoNi111、CuCoNi211、CuCoNi121、CuCoNi112、CuCoNi100 和 CuCoNi011，通过 DFT 计算发现，Cu 含量相对较高的 CuCoNi211 的晶胞体积变化最小(仅 2.7%)，而 Cu 含量为 0 的 CuCoNi011 的晶胞体积变化最大(为 7.7%)，表明 Cu 虽为电化学惰性元素，但对材料结构有重要的支撑作用，所以 CuCoNi211 和 CuCoNi100 表现出最优的循环稳定性，在电流密度为 5 mA/g 时循环 50 圈后容量保持率均高于 90%；CuCoNi011 则由于 Co 和 Ni 的电化学活性则表现出最高的容量水平。由此可见，在普鲁士蓝类材料中，利用多种过渡金属的协同作用可以提高其电化学性能。

4 总结与展望

MHCF 因具有独特的开放框架结构、丰富的储钠位点及较大的钠离子迁移通道而表现出优异的储钠性能。但是，该类材料在合成过程中容易形成结晶水及 $Fe(CN)_6$ 缺陷，严重影响了其电化学性能的发挥。虽然通过优化合成工艺、将其与其它材料复合或离子掺杂可改善其储钠性能，但要实现其规模化制备仍需进一步探索：

1)普鲁士蓝类材料大多在水溶液中合成，其合成工艺还需继续优化以进一步降低晶体中结晶水及结构缺陷。

2)目前普鲁士蓝类材料的合成常采用缓慢共沉淀法，耗时较长，若要规模化生产，生产效率问题需要解决。

3)在众多普鲁士蓝材料中，FeHCF 和 MnHCF 由于原料丰富、成本低廉且理论容量高等优势而最具应用前景。尤其是，MnHCF 因工作电压相对较高而更受关注，但其实际容量离理论容量还有一些差距，且由于 Mn^{3+}的 Jahn-Teller 效应引起晶格畸变而导致的循环稳定性问题也还有待于进一步解决。

总之，随着材料研究的不断深入，具有原料丰富、成本较低且对环境友好等优势的 MHCF 将成为最具应用潜力的高性能钠离子电池正极材料之一，MHCF 与金属氧化物及聚阴离子型化合物形成“三足鼎立”之势。

参考文献:

[1] KIM S W, SEO D H, MA X, et al. Electrode materials for rechargeable

sodium-ion batteries: Potential alternatives to current lithium-ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2012, 2(7): 710–721.

[2] WANG Y, LIU B, LI Q, et al. Lithium and lithium ion batteries for applications in micro electronic devices: A review[J]. J Power Sources, 2015, 286: 330–345.

[3] 曹余良. 钠离子电池机遇与挑战[J]. 储能科学与技术, 2020, 9(3): 757–761.
CAO Yuliang. Energy Storage Sci Technol (in Chinese), 2020, 9(3): 757–761.

[4] 魏湫龙, 蒋周阳, 谭双双, 等. 钒氧化物纳米材料在钠离子电池中的应用[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(5): 693–706.
WEI Qiulong, JIANG Zhouyang, TAN Shuangshuang, et al. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(5): 693–706.

[5] 董伟, 梁冰, 沈丁, 等. 沥青炭填充提高SnO_2/还原氧化石墨烯负极材料Coulomb效率及储钠性能[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(4): 543–550.
DONG Wei, LIANG Bing, SHEN Ding, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(4): 543–550.

[6] 董伟, 杨绍斌, 梁冰, 等. 热还原氧化石墨的可逆储钠性能[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(5): 619–624.
DONG Wei, YANG Shaobin, LIANG Bing, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(5): 619–624.

[7] ONG S P, CHEVRIER V L, HAUTIER G F, et al. Voltage, stability and diffusion barrier differences between sodium-ion and lithium-ion intercalation materials[J]. Energy Environ Sci, 2011, 4(9): 3680–3688.

[8] FANG C, HUANG Y, ZHANG W, et al. Routes to high-energy cathodes for sodium-ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2016, 6(5): 1501727.

[9] 方永进, 陈重学, 艾新平, 等. 钠离子电池正极材料研究进展[J]. 物理化学学报, 2017, 33(1): 211–241.
FANG Yongjin, CHEN Zhongxue, AI Xinping, et al. Acta Phys-Chim Sin (in Chinese). 2017, 33(1): 211–241.

[10] MA D, ZHANG L L, LI T, et al. Enhanced electrochemical performance of carbon and aluminum oxide co-coated $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ cathode material for sodium ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2018, 283: 1441–1449.

[11] ZHANG L L, MA D, LI T, et al. Polydopamine-derived nitrogen-doped carbon covered $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ cathode material for high-performance Na-ion batteries[J]. ACS Appl Mater Inter, 2018, 10(43): 36851–36859.

[12] ZHANG L L, LIU J, WEI C, et al. N/P-dual-doped carbon coated $Na_3V_2(PO_4)_2O_2F$ microspheres as high-performance cathode material for sodium-ion batteries[J]. ACS Appl Mater Inter, 2020, 12(3): 3670–3680.

[13] 潘都, 戚兴国, 刘丽露, 等. 钠离子电池正负极材料研究新进展[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(4): 479–498.
PAN Du, QI Xingguo, LIU Lilu, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(4): 479–498.

[14] QIAN J, WU C, CAO Y, et al. Prussian blue cathode materials for sodium-ion batteries and other ion batteries[J] Adv Energy Mater, 2018, 8(17): 1702619.

[15] 吴晨, 钱江峰, 杨汉西. 普鲁士蓝类嵌入正极材料的发展与挑战[J]. 中国科学: 化学, 2017, 47(5): 603–613.
WU Chen, QIAN Jiangfeng, YANG Hanxi. Sci Sin Chim (in Chinese), 2017, 47(5): 603–613.

[16] NEFF V D. Electrochemical oxidation and reduction of thin films of Prussian blue[J]. J Electrochem Soc, 1978, 125(6): 886–887.

[17] ITAYA K, SHIBAYAMA K, AKAHOSHI H, et al. Prussian-blue-modified electrodes: A application for a stable electrochromic display device[J]. J Appl Physiol, 1982, 53(1): 804–805.

[18] ITAYA K, UCHIDA L, NEFF V D. Electrochemistry of polynuclear transition metal cyanides: Prussian blue and its analogues[J]. Acc Chem Res, 1986, 19(6): 162–168.

[19] KARYAKIN A A, KARYAKINA E E, Gorton, L. On the mechanism of H_2O_2 reduction at Prussian blue modified electrodes[J]. Electrochem commun, 1999, 1(2): 78–82.

[20] GRABNER E W, KALWELLIS-MOHN S. Hexacyanoferrate layers as electrodes for secondary cells[J]. J Appl Electrochem, 1987, 17(3): 653–656.

[21] WESSELLS C D, PEDDADA S V, HUGGINS R A, et al. Nickel hexacyanoferrate nanoparticle electrodes for aqueous sodium and potassium ion batteries[J]. Nano Lett, 2011, 11(12): 5421–5425.

[22] LU Y, WANG L, CHENG J, et al. Prussian blue: a new framework of electrode materials for sodium batteries[J]. Chem Commun, 2012, 48(52): 6544–6546.

[23] LI W J, HAN C, CHENG G, et al. Chemical properties, structural properties, and energy storage applications of Prussian blue analogues[J]. Small, 2019, 15(32): 1900470.

[24] KAREIS C M, LAPIDUS S H, HER H, et al. Non-Prussian blue structures and magnetic ordering of $Na_2Mn^{II}[Mn^{II}(CN)_6]$ and $Na_2Mn^{II}[Mn^{II}(CN)_6]\cdot 2H_2O$[J]. J Am Chem Soc, 2012, 43(20): 2246–2254.

[25] SHEN L, JIANG Y, LIU Y, et al. High-stability monoclinic nickel hexacyanoferrate cathode materials for ultrafast aqueous sodium ion battery[J]. Chem Eng J, 2020, 38: 124228.

[26] WANG W, HU Z, YAN Z, et al. Understanding rhombohedral iron hexacyanoferrate with three different sodium positions for high power and long stability sodium-ion battery[J]. Energy Storage Mater, 2020, 30: 42–51.

[27] ZHOU A, CHENG W, WANG W, et al. Hexacyanoferrate-type Prussian blue analogs: Principles and advances toward high-performance sodium and potassium ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2020, 2000943.

[28] CHEN J, HUANG K, LIU S, et al. Insoluble metal hexacyanoferrates as supercapacitor electrodes[J]. Electrochem Commun, 2008, 10(12): 1851–1855.

[29] 钱江锋, 周敏, 曹余良, 等. $Na_xM_yFe(CN)_6$(M = Fe, Co, Ni) : 一类新颖的钠离子电池正极材料[J]. 电化学, 2012, 18(2): 108–112.
QIAN Jiangfeng, ZHOU Min, CAO Yuliang, et al. J Electrochem (in Chinese), 2012, 18(2): 108–112.

[30] XU Y, OU M, LIU Y, et al. Crystallization-induced ultrafast Na-ion diffusion in nickel hexacyanoferrate for high-performance sodium-ion batteries[J]. Nano Energy, 2020, 67: 104250.

[31] WU X, WU C, WEI C, et al. Highly crystallized $Na_2CoFe(CN)_6$ with suppressed lattice defects as superior cathode material for sodium-ion batteries[J]. ACS Appl Mater Inter, 2016, 8(8): 5393–5399.

[32] XU Y, CHANG M, FANG C, et al. *In situ* FTIR-assisted synthesis of nickel hexacyanoferrate cathodes for long-life sodium-ion batteries[J]. ACS Appl Mater Inter, 2019, 11(33): 29985–29992.

[33] XU Y, WAN J, HUANG L, et al. Structure distortion induced monoclinic nickel hexacyanoferrate as high-performance cathode for Na-ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2018, 9(4): 1803158.

[34] PENG F, YU L, GAO P, et al. Highly crystalline sodium manganese

ferrocyanide microcubes for advanced sodium ion battery cathodes[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(39): 22248–22256.

[35] PRABAKAR S J R, JEONG J, PYO M. Highly crystalline Prussian blue/graphene composites for high-rate performance cathodes in Na-ion batteries[J]. RSC Adv, 2015, 5(47): 37545–37552.

[36] SONG J, WANG L, LU Y, et al. Removal of interstitial H_2O in hexacyanometallates for a superior cathode of a sodium-ion battery[J]. J Am Chem Soc, 2015, 137(7): 2658–2664.

[37] LI L, NIE P, CHEN Y, et al. Novel acetic acid induced Na-rich Prussian blue nanocubes with iron defects as cathodes for sodium ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(19): 12134–12144.

[38] JIANG X, HU F, WANG W, et al. Hierarchical polyhedron $K_2CoFe(CN)_6$ as promising cathode for rechargeable batteries[J]. J Alloys Compd, 2019, 774: 315–320.

[39] YAN C, ZHAO A, ZHONG F, et al. A low-defect and Na-enriched Prussian blue lattice with ultralong cycle life for sodium-ion battery cathode[J]. Electrochim Acta, 2020, 332: 135533.

[40] LIU Y, QIAO Y, ZHANG W, et al. Sodium storage in Na-rich $Na_xFeFe(CN)_6$ nanocubes[J]. Nano Energy, 2015, 12: 386–393.

[41] YOU Y, YU X, YIN Y, et al. Sodium iron hexacyanoferrate with high Na content as a Na-rich cathode material for Na-ion batteries[J]. Nano Res, 2015, 8(1): 117–128.

[42] HUANG Y, XIE M, ZHANG J, et al. A novel border-rich Prussian blue synthetized by inhibitor control as cathode for sodium ion batteries[J]. Nano Energy, 2017, 39: 273–283.

[43] YUE Y, BINDER A J, GUO B, et al. Mesoporous Prussian blue analogues: Template-free synthesis and sodium-ion battery applications[J]. Angew Chem Int Ed, 2014, 53(12): 3134–3137

[44] 陈新, 徐丽, 沈志龙, 等. 纳米锰基普鲁士白的制备及电化学储钠性能[J]. 无机化学学报, 2018, 34(7): 1327–1332.
CHEN Xin, XU Li, SHEN Zhilong, et al. Chin J Inorg Chem (in Chinese), 2018, 34(7): 1327–1332.

[45] TANG Y, LI W, FENG P, et al. High-performance manganese hexacyanoferrate with cubic structure as superior cathode material for sodium-ion batteries[J]. Adv Funct Mater, 2020, 30(10): 1908754.

[46] XIE B, WANG L, SHU J, et al. Understanding the structural evolution and lattice water movement for rhombohedral nickel hexacyanoferrate upon sodium migration[J]. ACS Appl Mater Inter, 2019, 11(50): 46705–46713.

[47] ZUO D, WANG C, WU J, et al. Effect of co-precipitation pH on the electrochemical properties of Prussian blue electrode materials for sodium-ion batteries[J]. Solid State Ionics, 2019, 336: 120–128.

[48] MA X H, WEI Y Y, ZHOU J F, et al. Low-defect $Na_2Co[Fe(CN)_6]$ synthesized by a facile electrostatic spray assisted coprecipitation method as cathode for sodium-ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2018, 272: 44–51.

[49] MA X H, WEI Y Y, WU Y D, et al. High crystalline $Na_2Ni[Fe(CN)_6]$ particles for a high-stability and low-temperature sodium-ion batteries cathode[J]. Electrochim Acta 2019, 297: 392–397.

[50] LIU Y, WEI G, MA M, et al. Role of acid in tailoring Prussian blue as cathode for high-performance sodium-ion battery[J]. Chem-Eur J, 2017, 23(63): 15991–15996.

[51] REN W, ZHU, QIN, et al. Prussian white hierarchical nanotubes with surface-controlled charge storage for sodium-ion batteries[J]. Adv Funct Mater, 2019, 29(15): 1806405.

[52] TANG W, XIE Y, PENG F, et al. Electrochemical performance of $NaFeFe(CN)_6$ prepared by solid reaction for sodium ion batteries[J]. J Electrochem Soc, 2018, 165(16): A3910–A3917.

[53] GONG W, WAN M, ZENG R, et al. Ultrafine Prussian blue as a high-rate and long-life sodium ion battery cathode[J]. Energy Technol, 2019, 7(7): 1900108.

[54] JIANG Y, YU S, WANG B, et al. Prussian blue@C composite as an ultrahigh-rate and long-life sodium-ion battery cathode[J]. Adv Funct Mater, 2016, 26(29): 5315–5321.

[55] YOU Y, YAO H R, XIN S, et al. Subzero-temperature cathode for a sodium-ion battery[J]. Adv Mater, 2016, 28(33): 7243–7248.

[56] NIE P, SHEN L, PANG G, et al. Flexible metal-organic frameworks as superior cathodes for rechargeable sodium-ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(32): 16590–16597.

[57] MAO Y, CHEN Y, QIN J, et al. Capacitance controlled, hierarchical porous 3D ultra-thin carbon networks reinforced Prussian blue for high performance Na-ion battery cathode[J]. Nano Energy, 2019, 58: 192–201.

[58] WANG H, WANG L, CHEN S, et al. Crystallographic-plane tuned Prussian-blue wrapped with RGO: A high-capacity, long-life cathode for sodium-ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(7): 3569–3577.

[59] WANG H, XU E, YU S, et al. Reduced graphene oxide-anchored manganese hexacyanoferrate with low interstitial H_2O for superior sodium-ion batteries[J]. ACS Appl Mater Inter, 2018, 10(40): 34222–34229.

[60] LUO J, SUN S, PENG J, et al. Graphene-roll-wrapped Prussian blue nanospheres as a high performance binder-free cathode for sodium-ion batteries[J]. ACS Appl Mater Inter, 2017, 9(30): 25317–25322.

[61] SHEN Z, SUN Y, XIE J, et al. Manganese hexacyanoferrate/graphene cathodes for sodium-ion batteries with superior rate capability and ultralong cycle life[J]. Inorg Chem Front, 2018, 5(11): 2914–2920.

[62] CHU H, PEI Y, CUI Z, et al. A 3D graphene current collector boosts ultrahigh specific capacity in a highly uniform Prussian blue@graphene composite as a freestanding cathode for sodium ion batteries[J]. Nanoscale, 2018, 10(30): 14697–14704.

[63] YANG D, XU J, LIAO X Z, et al. Prussian blue without coordinated water as a superior cathode for sodium-ion batteries[J]. Chem Commun, 2015, 51(38): 8181–8184.

[64] ZHANG Q, FU L, LUAN J, et al. Surface engineering induced core-shell Prussian blue@polyaniline nanocubes as a high-rate and long-life sodium-ion battery cathode[J]. J Power Sources, 2018, 395: 305–313.

[65] KIM D S, YOO H D, PARK M S, et al. Boosting the sodium storage capability of Prussian blue nanocubes by overlaying PEDOT:PSS layer[J]. J Alloys Compd, 2019, 791: 385–390.

[66] WANG X, WANG B, TANG Y, et al. Manganese hexacyanoferrate reinforced by PEDOT coating towards high-rate and long-life sodium-ion battery cathode[J]. J Mater Chem A, 2020, 8(6): 3222–3227.

[67] TANG Y, ZHANG W, XUE L, et al. Polypyrrole-promoted superior cyclability and rate capability in $Na_xFe[Fe(CN)_6]$ cathode for sodium-ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2016, 4(16): 6036–6041.

[68] LIU Y, HE D, CHENG Y, et al. A heterostructure coupling of bioinspired, adhesive polydopamine, and porous Prussian blue nanocubics as cathode for high-performance sodium-ion battery[J]. Small, 2020, 16(11): 1906946.

[69] YOU Y, WU X L, YIN Y X, et al. A zero-strain insertion cathode material of nickel ferricyanide for sodium-ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2013, 1(45): 14061–14065.

[70] WAN M, TANG Y, WANG L, et al. Core-shell hexacyanoferrate for superior Na-ion batteries[J]. J Power Sources, 2016, 329: 290–296.

[71] WANG B, HAN Y, CHRN Y, et al. Gradient substitution: An intrinsic strategy towards high performance sodium storage in Prussian blue-based cathodes[J]. J Mater Chem A, 2018, 6(19): 8947–8954.

[72] HU P, PENG W, WANG B, et al. Concentration-gradient Prussian blue cathodes for Na-ion batteries[J]. ACS Energy Lett, 2020, 5(1): 100–108.

[73] NIE P, YUAN J, WANG J, et al. Prussian blue analogue with fast kinetics through electronic coupling for sodium ion batteries[J]. ACS Appl Mater Inter, 2017, 9(24): 20306–20312.

[74] QIAO Y, WEI G, CUI J, et al. Prussian blue coupling with zinc oxide as a protective layer: An efficient cathode for high-rate sodium-ion batteries[J]. Chem Commun, 2019, 55: 549–552.

[75] GINER M M, GUAL R S, ROMERO J, et al. Prussian blue@MoS_2 layer composites as highly efficient cathodes for sodium- and potassium-ion batteries[J]. Adv Funct Mater, 2018, 28(27): 1706125.

[76] PENG F, YU L, YUAN S, et al. Enhanced electrochemical performance of sodium manganese ferrocyanide by $Na_3(VOPO_4)_2F$ coating for sodium-ion batteries[J]. ACS Appl Mater Inter, 2019, 11(41): 37685–37692.

[77] PENG J, WANG J, YI H, et al. A dual-insertion type sodium-ion full cell based on high-quality ternary-metal Prussian blue analogs[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(11): 1702856.

[78] CAO Y, LIU Y, ZHAO D, et al. K-doped $Na_3Fe_2(PO_4)_3$ cathode materials with high-stable structure for sodium-ion stored energy battery[J]. J Alloys Compd, 2019, 784: 939–946.

[79] XIE B, ZUO P, WANG L, et al. Achieving long-life Prussian blue analogue cathode for Na-ion batteries *via* triple-cation lattice substitution and coordinated water capture[J]. Nano Energy, 2019, 61: 201–210.

[80] XIE M, XU M, HUANG Y, et al. $Na_2Ni_xCo_{1-x}Fe(CN)_6$: A class of Prussian blue analogs with transition metal elements as cathode materials for sodium ion batteries[J]. Electrochem Commun, 2015, 59: 91–94.

[81] YANG D, XU J, LIAO X Z, et al. Structure optimization of Prussian blue analogue cathode materials for advanced sodium ion batteries[J]. Chem Commun, 2014, 50(87): 13377–13380.

[82] ZHU Y, ZHANG Z, BAO J, et al. Multi-metal doped high capacity and stable Prussian blue analogue for sodium ion batteries[J]. Int J Energy Res, 2020: 1–8.

[83] YU S, LI Y, LU Y, et al. A promising cathode material of sodium iron-nickel hexacyanoferrate for sodium ion batteries[J]. J Power Sources, 2015, 275: 45–49.

[84] FU H, LIU C, ZHANG C, et al. Enhanced sodium ion storage in Prussian blue cathode material through nickel doping[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(20): 9604–9610.

[85] MORITOMO Y, URASE S, SHIBATA T. Enhanced battery performance in manganese hexacyanoferrate by partial substitution[J]. Electrochim Acta, 2016, 210: 963–969.