第 54 卷第 3 期
2026 年 3 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 54，No. 3
March，2026

http://jccsoc.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20250176

综 合 评 述

普鲁士蓝材料在水系离子电池中的研究进展

罗 雯[1,2]，许骥玉[1]，傅 凯[2]，蔡红伟[2]

(1. 武汉理工大学物理与力学学院，武汉 430070；2. 材料复合新技术国家重点实验室，武汉 430070)

摘 要：水系离子电池由于具有低成本和高安全性等优点，在规模储能场景下被认为具有广阔的应用前景，近年来发展迅速。在各种水系离子电池电极材料体系中，普鲁士蓝类似物(PBAs，$A_2T[M(CN)_6]$，其中，A=Li, K, Na; T=Fe, Co, Ni, Mn, Cu, 等; M=Fe, Mn, Co, 等)由于其大的开放框架、丰富的离子嵌入位点和易于制备的特点，已经成为具有良好电化学性能的、有发展前景的材料之一。本文系统总结普鲁士蓝类似物材料的结构、合成策略以及其在水系锂离子、钠离子、钾离子、铵根离子和质子电池中的应用，同时，还指出了 PBAs 材料在未来作为水系离子电池电极材料发展中存在的关键挑战。

关键词：普鲁士蓝材料；电极材料；电化学储能；水系离子电池
中图分类号：TB34；TM912　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2026)03–1161–16
网络出版时间：2026–02–10

为了满足人们日益增长的能源消耗需求，开发一种能够满足消耗低、寿命长和能效高的新型电池迫在眉睫[1–5]。水系离子电池由于具有成本低、安全性高、离子导电率高和环境友好等优点，正成为锂离子电池外的一种具有前途的新型储能系统。然而水系离子电池也面临着不稳定的固体电解质界面膜、窄的电化学窗口、寿命较短等问题。为此，开发一种能够满足减少电极腐蚀且增加电池循环稳定性的电极材料成为目前发展水系离子电池所面临的挑战。

1706 年，前军官 Johann Jacob von Diesbach 和 Johann Conrad Dippel 在柏林首次发现了一种新的蓝色颜料——普鲁士蓝($Fe_4[Fe(CN)_6]_3$)[6]。作为通过 $Fe^{Ⅲ}$盐和$[Fe^{Ⅱ}(CN)_6]^{4-}$在水中共沉淀得到的人工配位聚合物，普鲁士蓝(PB)长时间都被视为一种重要的颜料。而随着 X 射线等技术的发展，普鲁士蓝及其类似物被发现具有较高的电化学理论容量和电极电位，同时又因其晶格间隙大、制备工艺简单等优点，有较高期望可以成为一种新的电池材料。普鲁士蓝材料的优势在于与传统电极材料(如层状物氧化物、尖晶石和橄榄石)相比，普鲁士蓝拥有更高的工作电压、更优的倍率性能和更长的循环寿命，如图 1 所示，但是不可忽略其较低的理论容量和导电性差带来的问题，这些问题是阻碍普鲁士蓝电极材料的实际应用的关键原因。

用其他过渡金属元素代替普鲁士蓝中的铁元素形成的普鲁士蓝类拟物(PBAs)则可以很好地解决其结构不稳定和导电性差等问题。首先，它们可以潜在地进行基于 $Fe^{Ⅲ}/Fe^{Ⅱ}$和 $M^{Ⅲ}/M^{Ⅱ}$氧化还原对的双电子反应，从而可以有较高的理论容量。其次，$Fe^{Ⅲ}/Fe^{Ⅱ}$和 $M^{Ⅲ}/M^{Ⅱ}$氧化还原对通常提供 0.6~1.2 V 的高反应电位[7–9]，这有利于提高全电池输出电压。最后，PBAs 具有开放的通道和间隙性纳米空腔的 3D 框架，这种结构使 PBAs 具有更好的晶格膨胀耐受性，减少了离子的扩散路径，增强了电子导电性，优化了氧化还原反应，从而能为离子电池带来优异的倍率能力、高比容量和长循环寿命。

鉴于此，本文系统总结了普鲁士蓝类拟物材料的结构、化学性质、合成方法以及在水系离子电池中的应用。在此基础上对 PBAs 在离子电池研究中仍需要解决的问题及面临的挑战进行了综合分析，对 PBAs 在水系离子电池中的进一步发展进行了展望。

1 普鲁士蓝材料

1.1 普鲁士蓝和普鲁士蓝类似物

虽然普鲁士蓝在 300 多年前已被合成，但随着

收稿日期：2025–03–14。　修订日期：2025–03–25。
基金项目：国家自然科学基金重大研究计划培育项目(92472108)。
第一作者：罗 雯(1991—)，女，博士，副教授。

Received date: 2025–03–14.　**Revised date:** 2025–03–25.
First author: LUO Wen (1991–), female, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: luowen_1991@whut.edu.cn

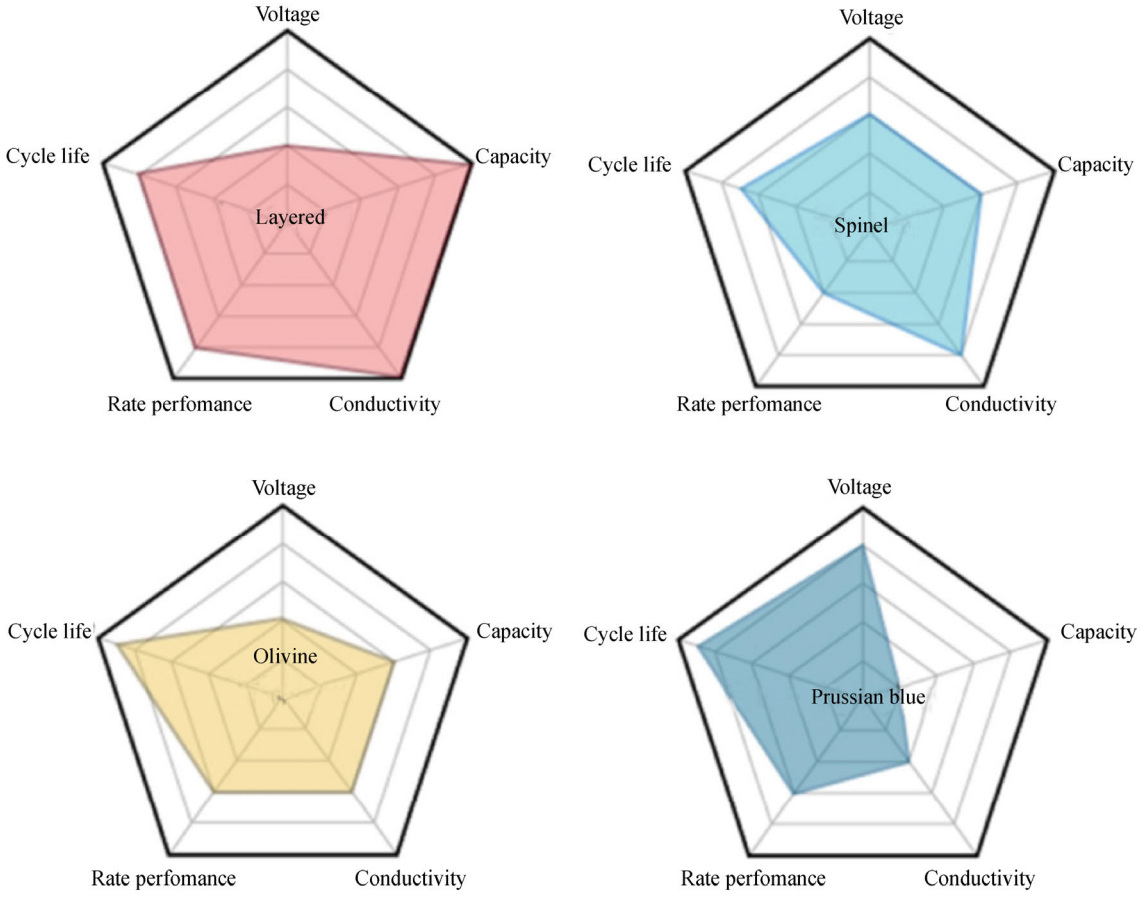


图 1 不同类型正极材料的电化学性能对比雷达图[10]

Fig. 1 Radar plots demonstrating electrochemical performance of different classes of cathode materials[10]

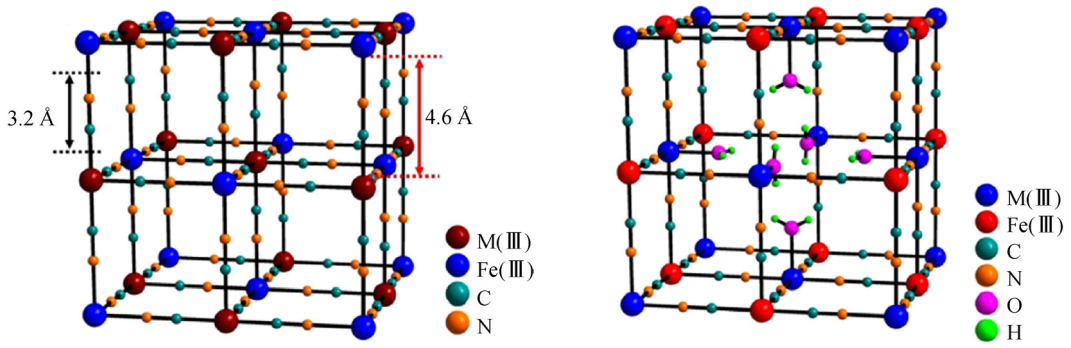
X 射线等技术的发展，人们对其结构的了解逐步加深。普鲁士蓝是通过 $Fe^{Ⅲ}$盐和$[Fe^{Ⅱ}(CN)_6]^{4-}$共沉淀制备的人工开发的配位聚合物[11]。普鲁士蓝的晶体结构由 Keggin 和 Miles 通过粉末 X 射线衍射法(XRD)测定[12]。此后，已经报道了不同类型的 PB 与 Fe 的不同氧化态的组合，如 $Fe_2^{Ⅱ}[Fe^{Ⅱ}(CN)_6]$[13]、$Fe^{Ⅲ}[Fe^{Ⅲ}(CN)_6]$[14]、$Fe_3^{Ⅱ}[Fe^{Ⅲ}(CN)_6]_2$[15]、$Fe_4^{Ⅲ}[Fe^{Ⅱ}(CN)_6]_3$[16–17]。此外，普鲁士蓝可以形成部分氧化的普鲁士绿($Fe^{Ⅲ}[Fe^{Ⅲ}(CN)_6]$)、经化学氧化转化为普鲁士黄($Fe^{Ⅲ}[Fe^{Ⅲ}(CN)_6]$)[11,17]。类似地，普鲁士白($Fe_2^{Ⅱ}[Fe^{Ⅱ}(CN)_6]$)是通过用碱金属化学还原普鲁士蓝合成的[18]。

图 2a 显示了完整的 $M^{Ⅲ}[Fe^{Ⅲ}(CN)_6]$的晶体结构。在这种面心立方(*fcc*)结构中，Fe 离子和 M(金属)离子分别与氰化物基团的碳和氮原子呈八面体配位，Fe—CN—M 键的交替连接进一步建立了三维多孔结构，以容纳各种客体离子[20–21]。然而，在常规的快速沉淀制备过程中，PBAs 化合物容易形成 $Fe(CN)_6$ 空位，这导致更一般的公式为 $A_xM[Fe(CN)_6]_{1-y}\cdot\square_y$($\square_y$代表 $Fe(CN)_6$ 空位)[20, 22]。为了更好地进行可视化，图 2b 显示了有缺陷的 $M^{III}[Fe^{III}(CN)_6]_{3/4}\cdot\square_{1/4}$ 的晶体结构，其中，缺失了 1/4 的 $Fe(CN)_6$ 位作为空位完美地位于每个立方中心[23]。因此，6 个配位水分子将存在于空位位置，这些空位与附近的 M 离子协调。然而，在 PBAs 样品中，这些空位在整个晶体结构中随机分布。

普鲁士蓝中的 Fe 原子可以被 Cr、V、Mn、Co、Ni 或 Cu 等金属原子取代，而不会对晶体结构产生太大影响[24]，上述组合产生了一系列具有相似成分和晶体结构的材料，称为普鲁士蓝类似物。甚至镧离子、铈离子、钐离子($KLa[Fe(CN)_6]$[25]、$KCe[Fe(CN)_6]$[26]、$KSm[Fe(CN)_6]$[27]等)和第 2 行过渡金属元素 Ru($Ru_xCo_{1-x}[Co(CN)_6]$)已经被引入 PBA 的结构中以获得某些性质[28]。PBAs 的分子式可以表示为 $A_m[B_n(CN)_x]_y\cdot nH_2O$(其中：A、B=Cr、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn 等，n=6~14)[24]。

1.2 普鲁士蓝的化学性质

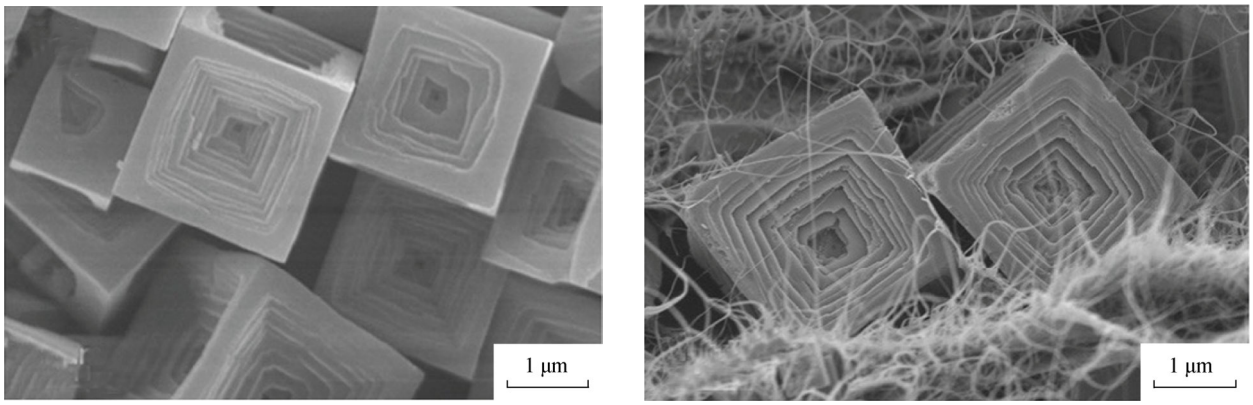
1.2.1 酸/碱溶液化学蚀刻 普鲁士蓝及其类似物可在酸性或碱性溶液中进行化学蚀刻，从而合成



(a)　　(b)

图 2　(a) 完整的 $M^{Ⅲ}[Fe^{Ⅲ}(CN)_6]$晶体结构。(b) 有缺陷的 $M^{Ⅲ}[Fe^{Ⅱ}(CN)_6]_{3/4}\cdot\square_{1/4}$ 晶体结构[19]

Fig. 2　(a) Crystal structure of an intact $M^{Ⅲ}[Fe^{Ⅲ}(CN)_6]$.(b) Crystal structure of a defective $M^{Ⅲ}[Fe^{Ⅱ}(CN)_6]_{3/4}\cdot\square_{1/4}$[19]



(a)　　(b)

图 3　(a) 中空分级结构 FeHCF 纳米框架材料的 SEM 照片。(b) FeHCF 纳米框架/碳纳米管复合材料的 SEM 照片[29]

Fig. 3　(a) FESEM images of hollow FeHCF nanoframes. (b) FESEM images of FeHCF nanoframes/CNTs composites[29]

各种空心 PBAs 结构。Wan 等通过共沉淀法将亚铁氰化钠溶液与苯甲酸溶液混合，合成具有中空分级结构的普鲁士蓝颗粒(见图 3)，这种逐步空心结构使 PBAs 具有更好的晶格膨胀耐受性，缩短了离子扩散路径，增强了电子导电性，优化了氧化还原反应，从而为水系离子电池带来了优异的倍率能力、高比容量和长循环寿命[29]。

而 Nai 等则通过加入聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和柠檬酸盐使 PBAs 产生其他的拓扑结构(见图 4)[30]。图 4 为自模板外延生长策略构建不同 CoFe–PBA 空心结构示意图。由图 4 可见，反应开始 15 s 内会迅速形成钴铁(CoFe)相立方体，并将其作为后续过程的模板；随着反应时间的推移，新的钾钴铁(KCoFe)相会在原位形成并选择性地沉积在立方体的角落和边缘上，因为这些区域的反应性相对较高；由于两相之间结构成分差异，在不到 30 min 的时间内会发生原位相分离；接下来由于 PVP 蚀刻，在 2 h 后 KCoFe 相的粒子会过量形成，填充 PBAs 笼；在外壳形成完整过程中，柠檬酸盐溶液会逐渐蚀刻出有截角的空腔框架；12 h 后在 PVP 和柠檬酸盐的蚀刻作用下最终形成所有面上都有空腔的框架。

1.2.2　电化学性质　在 PBAs 骨架 $(A_xT[M(CN)_6]_{1-y}\cdot\square_y\cdot nH_2O$, $0<x<2$; $0<y<1)$中，2 种过渡金属呈现不同的自旋态：与氰化物配体的 N 配位的 M 呈现高自旋态，而与氰化物配体的 C 配位的 T 呈现低自旋态。在碱性离子存储方面，过渡金属 T 和 M 都具有电化学活性，因此，PBAs 理论上每个化学式单位可以容纳 2 个碱性离子嵌入。即使骨架中只有一种过渡金属，例如 $A_xFeFe(CN)_6$(T=M=Fe)，也会在充放电过程中产生 2 个电位平台，与 2 个活跃的氧化还原反应相对应。这是因为过渡金属的自旋态决定了电位平台。Li 等报道 $Na_xFeFe(CN)_6$ 在 dQ/dV 曲线上 2.98/2.92 V 和 3.74/3.42 V 处出现 2 对峰，这分别归因于高自旋 Fe^{2+}/Fe^{3+}对与氰化物配体的氮原子配位以及低自旋 Fe^{2+}/Fe^{3+}对与氰化物配体的碳原子成键[31]。

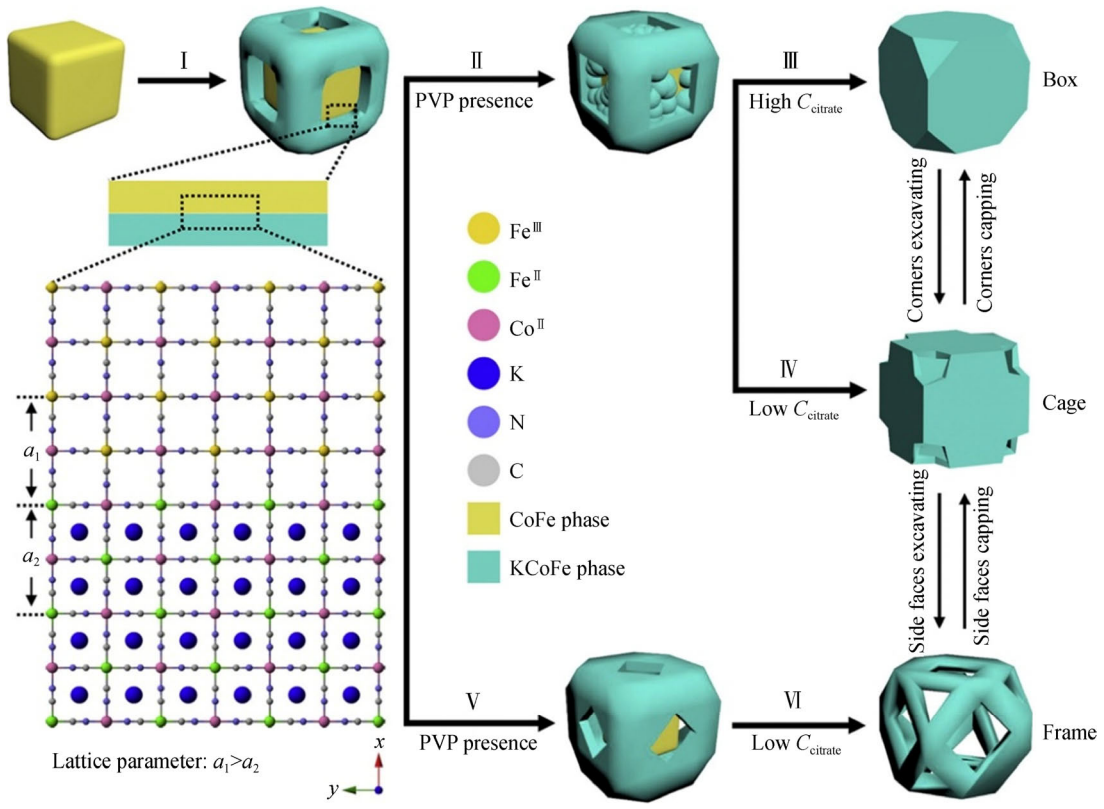


图 4 自模板外延生长策略构建不同 CoFe–PBA 空心结构示意图[30]

Fig. 4 Schematic illustration of the construction of different Co–Fe PBA hollow structures bya self-templated epitaxial growth strategy[30]

1.3 普鲁士蓝的合成方法

1.3.1 共沉淀法 铁(Ⅲ)盐溶液(即 $Fe^{III}Cl_3$)与六氰基铁(Ⅱ)酸盐盐溶液[即 $K_4Fe(CN)_6$]之间的沉淀反应生成大量普鲁士蓝蓝色沉淀或胶体悬浮物，具体取决于铁盐溶液是否过量或 2 种盐溶液是否以 1∶1 的摩尔比混合[32]。普鲁士蓝可以通过间接方法获得，该方法包括基于 Fe^{II}盐溶液和六氰基铁(Ⅱ)酸盐溶液之间反应的两步过程。该反应产生沉淀物，即所谓的“柏林白”，化学上是亚铁氰化物 $Fe_2[Fe(CN)_6]$[33]。然后，用氧化剂(如过氧化氢)氧化沉淀物，生成普鲁士蓝。或者，当前驱体的氧化态互换时，也可以获得普鲁士蓝。以这种方式，将 Fe^{II}盐溶液(即 $FeCl_2$)和六氰基铁酸盐(Ⅲ)盐溶液[即 $K_3Fe(CN)_6$]混合会产生一种称为 Turnbulls Blue 的蓝色固体，通过光谱技术(Mössbauer 光谱)和 XRD 揭示与 PB 是相同的产物[34–35]，这表明固体沉淀物的形成伴随着电子转移反应，并且无论前驱体如何，蓝色化合物总是亚铁氰化物，其特征结构元素为 Fe^{III}–N–C–Fe^{II}[36]。通常，在共沉淀法中，溶液的温度在室温到 60 ℃之间。

1.3.2 水热法 普鲁士蓝也可以通过水热法合成。在这种方法中，组分溶解或分散在水中，在将它们引入高压反应釜后，它们受到高温(通常大于 100 ℃)和高压的影响。使用这种方法，Wu 等将 $K_3[Fe(CN)_6]$(Ⅲ)与 PEG 4000 在酸性条件下混合，在 120 ℃恒温下经 20 h 制备了 PB 介质晶，产物为 5~6 mm 的假截断立方体。当 PEG 4000 被 PEG 2000 取代时，介质晶看起来像截断的立方体，既有光滑的表面也有弯曲的表面[37]。使用由铁和六氰基铁(Ⅲ)离子、乙二醇、乙酸钠、十二烷基磺酸钠、PEG 2000 和盐酸形成的混合物，将由聚四氟乙烯密封的高压反应釜加热到 180 ℃，混合物保持 6 h，随后，混合物在 140 ℃保持 24 h[38]。Hu 等在 PVP 存在下，以尺寸为 110 nm 或 190 nm 的普鲁士蓝为起始原料，通过控制化学腐蚀合成了具有中空内部的普鲁士蓝纳米粒子(PBNPs)[39]。

1.3.3 单一前驱体法 在该方法中，$[Fe(CN)_6]^{4-}$或$[Fe(CN)_6]^{3-}$是前驱体。这种离子在酸性环境中缓慢释放出三价铁或亚铁离子，这些三价铁或亚铁离子被还原或氧化成亚铁或三价铁离子，生成的铁离子可以与未分解的离子反应生成 PBNPs，这一策略被认为是制备 PBNPs 的最佳方法，但由于反应过程缓慢，纳米颗粒(NPs)具有高度的单分散性[40]。在该

过程中，聚合物可以存在，并以这种方式赋予纳米颗粒分散性。与共沉淀法一样，PVP 是用于此目的的最常用聚合物之一[41–43]。通过这种方法，Vafakhah 等制备了镶嵌在氧化石墨烯气凝胶中的 PBNPs，用于去除咸水中的氯化钠[44]。此外，这种方法也适用于通过壳层生长过程获得磁性 PBNPs。例如，先前通过水热合成获得的氧化铁纳米颗粒被分散到 pH 为 2 的水溶液中，并与 pH 为 2 的 $K_3[Fe(CN)_6]$(Ⅱ)溶液快速混合。1 h 后，形成磁性 PBNPs(见图 5)[45]。

Fu 等[46]、Xue 等[47]、Yang 等[48]、Kale 等[49]、Li 等[50]和 Jiang 等[51]也使用了类似的方法。由于这种方法的局限，它需要很长的反应时间(大多数情况下超过 1 h)，并且可能会释放微量的氰化氢(氰化物占 PB 分子组成的 35%~40%)。

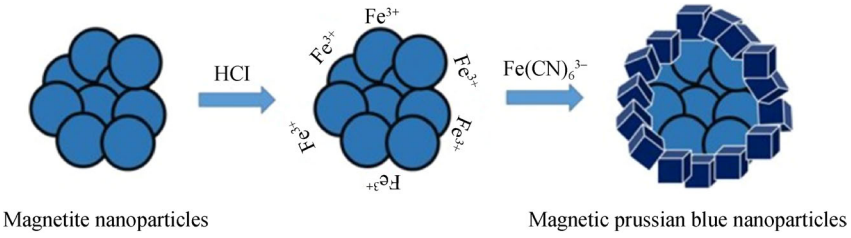


图 5　制备普鲁士蓝功能化磁性纳米团簇的示意图[45]

Fig. 5　Schematic diagram for preparation of Prussian Blue-functionalized magnetic nanoclusters[45]

2　普鲁士蓝在水系离子电池中的应用

1978 年，Neff 等报道了在 $K_3Fe(CN)_6$ 和 $FeCl_3$ 的含钾水混合溶液中首次电化学合成 FeFe–PBA[52]。与标准氢电极(SHE)相比，该电极在 0.46/0.44 V 处表现出一对氧化/还原(ox/re)峰，这是由于可逆的钾离子嵌入到 PBAs 晶格中。

后来，PBA 薄膜电极在电催化分析、电分析和电致变色等方面的应用得到了广泛的关注[23, 54–57]。对于 PBAs 而言，它具有 3D 立方结构和可调的化学组成，这使得 PBAs 在嵌入具有大水合离子半径的离子时具有一些优势。首先，PBA 晶格体中心有许多可用的“A”位，其间隙较大(直径约 4.6 Å)[58–59]，同时，PBAs 在(100)方向上拥有一个特殊的离子通道，直径约为 3.2 Å[60–61]，大的嵌入位点和离子通道保证了大多数具有小水合半径的宿主离子在嵌入和脱出 PBAs 时的快速反应动力学，这通常为 PBAs 带来良好的循环稳定性[62]；其次，PBAs 具有多价氧化还原活性中心，如 M^{3+}/M^{2+}和 Fe^{3+}/Fe^{2+}对，这表明 PBAs 可以提供更高的容量。以下将总结并介绍 PBAs 材料在水系锂离子、钠离子、钾离子、铵根离子和质子电池中的应用的研究进展。

2.1　普鲁士蓝在水系锂离子电池中的应用

在各种水系离子电池中，水系锂离子电池在电极材料、电解质和全电池方面取得的进展最为显著[63–64]。在商业化的水系锂离子电池中，层状过渡金属氧化物由于具有很好的电化学性能，被广泛用作高能量密度正极材料，然而长时间循环会导致阳离子迁移和氧化物离子空位等不良结构缺陷。为此，探索新型正极材料一直是水系锂离子电池开发的重要任务。

普鲁士蓝类似物具有适合碱金属离子脱嵌的开放通道结构，在某些情况下每个化学式单位可以发生双电子反应，并且具有可设计优化的组成[24, 65–70]。然而 PBAs 在水系锂离子电池中的应用并不乐观。首先，在大多数阴离子骨架中，例如，$FePO_4$ 和 $VOPO_4$，Li 嵌入电位一般高于 Na，但在 Li–PBA 正极中这一优势明显减弱。2012 年，Cui 等首次报道了 2 种 PBAs，$K_{0.9}Cu_{1.3}Fe(CN)_6$ 和 $K_{0.6}Ni_{1.2}Fe(CN)_6$，并研究了它们在水系电解液中存储锂离子的能力[71]。2 种 PBAs 都可以容纳锂离子，但都表现出较差的循环性能。

此外，用锂离子取代钠离子会导致 PBAs 的结构分解。Goodenough 等发现锂离子具有更短的泡利排斥半径，使其在 $MnFe(CN)_6$ 主体中与 Na 相比更偏好接近 N，这导致 MnN_6 八面体的结构演变为 LiN_4 和 MnN_4 四面体[72]。Ling 等也证明随着离子半径的增加，稳定的间隙位将由面心位转变为体心位[73]。以上研究表明，PBA 空隙可能与水合后较大的锂离子半径不匹配。

2.2　普鲁士蓝在水系钠离子电池中的应用

由于 Na 的低成本和天然丰度，钠离子电池被认为是锂离子电池的有力补充，有望在未来用于电网规模的储能[42, 74–75]。更重要的是，相对较大的钠离子也可以更好地嵌入 PBAs 的空隙中，从而提升 PBAs 的性能[73]。迄今为止，许多 PBAs 化合物，特

别是 NiFe[76–77]、CuFe[78–79]、FeFe[80]、CoFe[81]和 MnFe[82]，已被广泛研究用于水系钠离子电池存储，它们表现出优异的电极性能。其中，NiFe 和 CuFe–PBAs 通常通过 $Fe^{Ⅲ}/Fe^{Ⅱ}$氧化还原对进行单电子转移反应[76–79]，而 FeFe–PBAs、MnFe–PBAs 和 CoFe–PBAs 则可以通过 $Fe^{Ⅲ}/Fe^{Ⅱ}$和 $M^{Ⅲ}/M^{Ⅱ}$对进行双电子转移反应[80–82]。

Wang 等通过可控沉淀法制备了一系列富钠 FeFe–PBAs，并研究了具有菱形结构的高结晶微立方体的演化过程，如图 6a 所示。其中，PB–S1 代表立方体 FeFe–PBAs 样品，PB–S3 代表菱面体 FeFe–PBAs 样品，2 种样品的放电容量均在 116 $mA·h·g^{-1}$左右，而 PB–S1 的充电容量比 PB–S3 低大约 20 $mA·h·g^{-1}$；与此同时，PB–S3 也表现出更好的循环稳定性(见图 6c)，PB–S3 循环 500 次后容量保持在 71%，而 PB–S1 循环 200 次后容量仅为 66%。

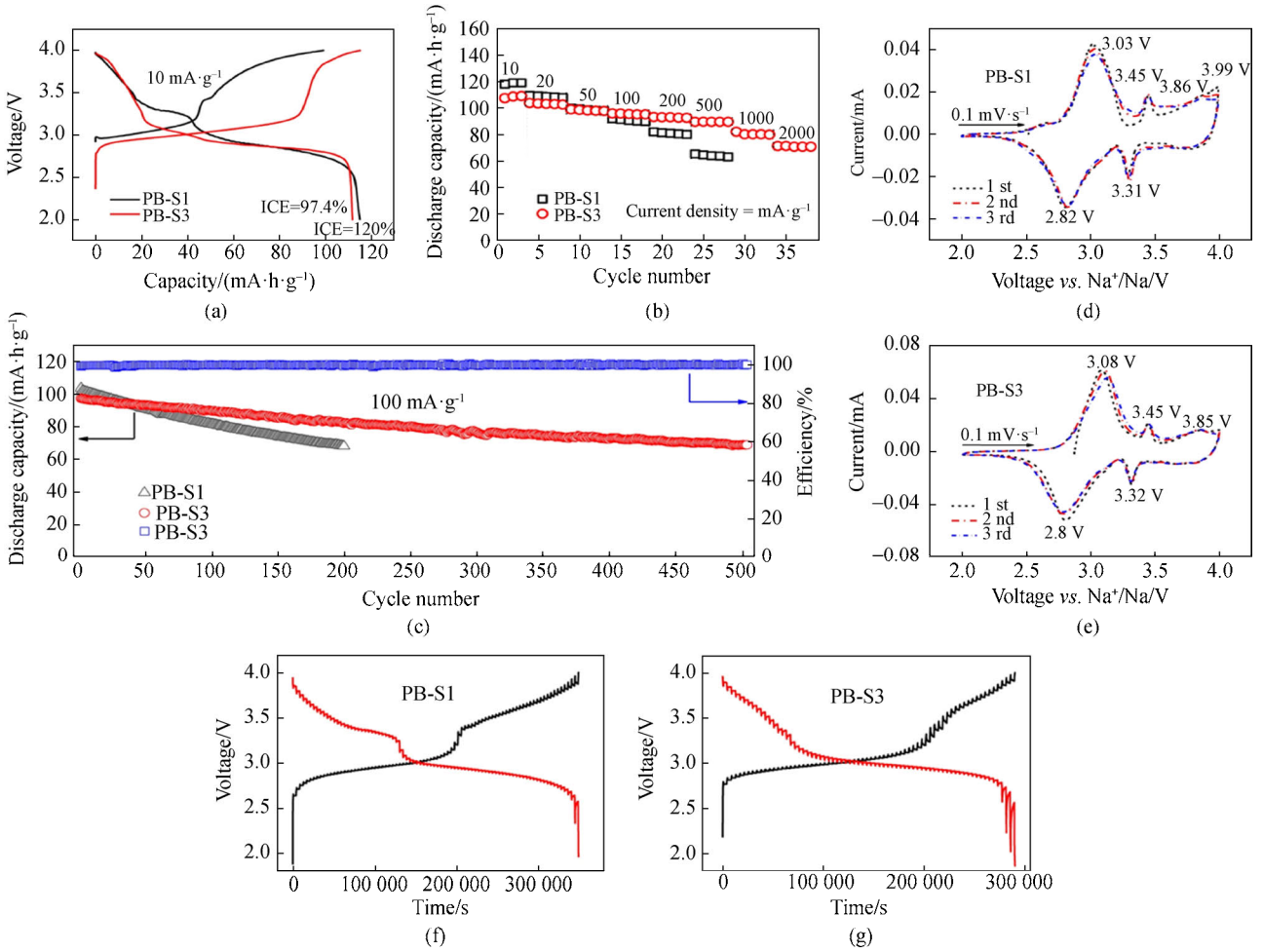


图 6 立方体 PB–S1 和菱面体 PB–S3 样品的电化学性能。PB–S1 和 PB–S3 样品放电过程中的(a) 初始充放电曲线，(b) 倍率 (c) 循环性能，(d、e) CV 曲线 (f、g) GITT 曲线[83]

Fig. 6 (a) Initial charge–discharge curves, (b) Rate, (c) cycling performance, (d, e) CV curves, and (f, g) GITT curves during the discharge process of the PB–S1 and PB–S3 sample[83]

最近的研究表明，钠离子嵌入对 PBAs 的结构性质有很大的影响，而导致钠离子嵌入可逆性差的原因正是结构上的空位[19, 84]。由于制备过程中的快速沉淀和结晶过程，传统的 PBAs 在其结构中总是含有大量的 $Fe(CN)_6$ 空位(20%~30%)[85]。这些结构空缺使得 PBAs 的结构变得脆弱，在与晶格变化相关的双电子反应中容易发生坍塌[86]。相比之下，单电子转移电极，如 NiFe 或 CuFe–PBAs，由于氮配位 $M^{Ⅱ}$离子的惰性可以稳定结构，对这些空位不太敏感。因此，了解空位形成机制并在必要时消除这些缺陷是解决现阶段 PBAs 水系钠离子电池性能问题的关键。

2.3 普鲁士蓝在水系钾离子电池中的应用

由于钾离子的质荷比远高于锂离子和钠离子，导致反应动力学缓慢，钾化和脱钾过程中体积膨胀较大[87]。这明显限制了水系钾离子电池的电极选择，其中具有大开口的结构是先决条件。迄今为止，

在少数储钾电极中，PBAs 因其对钾离子的优异结构相容性而成为最有前途的正极材料[88–89]。因此，钾离子的嵌入不仅具有高电位，而且具有良好的循环稳定性[71]。2020 年，Xia 等首次研究了商业化的普鲁士蓝在水系钾离子电池中的表现。他们评估了 $Fe^{Ⅲ}[Fe^{Ⅱ}(CN)_6]_3·3.4H_2O$ 在–0.25~0.85 V 极限电压范围内的电化学行为，首次放电和充电容量分别为 84.7 mA·h·g^{-1} 和 81.3 mA·h·g^{-1}，表明初始库伦效率高达 96%(见图 7a)。如图 7b 和图 7c 所示，在 1 C、2 C、3 C、4 C、5 C 和 6 C 不同倍率下分别显示 80.9、75.6、72.2、70.8、69.6 mA·h·g^{-1} 和 68.5 mA·h·g^{-1} 的可逆容量，而在 1 C 和 6 C 下分别有 500 次循环 82.4%

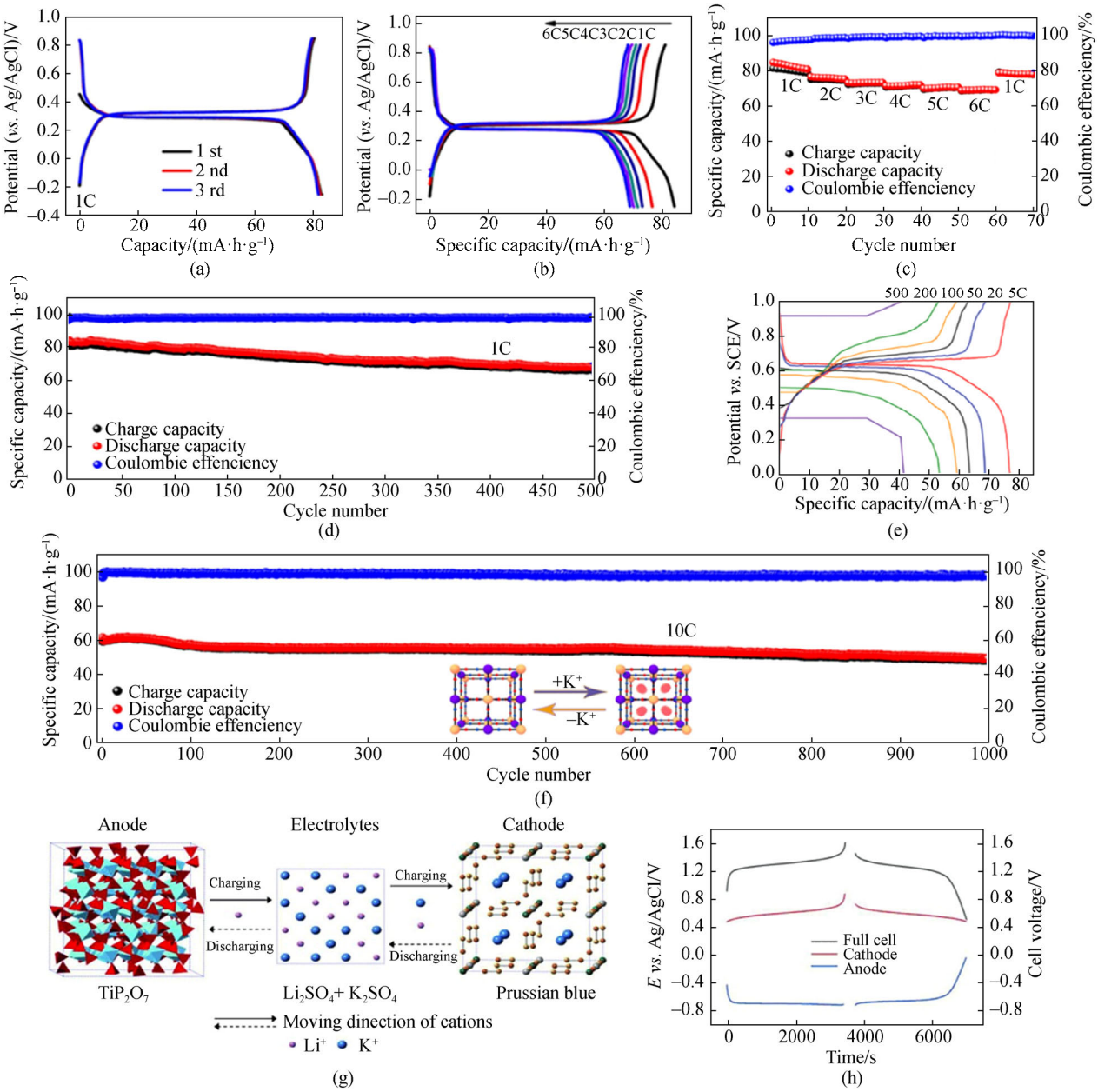


图 7　(a) 三电池电极中 $Fe_4^{Ⅲ}[Fe^{Ⅱ}(CN)_6]_3·3.4H_2O$ 以 1 C 从–0.25 到 0.85 V 的前 3 条恒电流充电/放电(GCD)曲线。(b) 在 1 C 到 6 C 的不同倍率下的 GCD 曲线。(c) 倍率循环性能。(d) 在 1 C 下经过 500 次循环的长期循环稳定性[91]。(e) $K_2NiFe(CN)_6·2H_2O$ 电极充放电曲线[90]。(f) 在 10 C 下经过 1000 次循环的长期循环稳定性[91]。(g) 水系 Na^+/K^+混合离子电池的工作机理。 (h) 正极、负极和整个电池的充放电曲线[92]

Fig. 7　(a) First three galvanostatic charge/discharge (GCD) curves of $Fe_4^{Ⅲ}[Fe^{Ⅱ}(CN)_6]_3·3.4H_2O$ in a three-electrode cell at 1 C, ranging from –0.25 to 0.85 V. (b) GCD curves at different current rates from 1 C to 6 C. (c) Rate capability performance. (d) Long-term cycling stability over 500 cycles at 1C[91]. (e) Charge/discharge curves of the $K_2NiFe(CN)_6·2H_2O$ electrode[90]. (f) Long-term cycling stability over 1000 cycles at 10C[91]. (g) Working mechanism of the aqueous Na^+/K^+ hybrid-ion battery.(h) Charge/discharge curves of the cathode, anode, and the full cell[92].

容量保持率和 1000 次循环 80.8%容量保持率，证明了 $Fe^{Ⅲ}[Fe^{Ⅱ}(CN)_6]_3\cdot 3.4H_2O$ 在水系钾离子电池中的高倍率性能和卓越的长期循环稳定性。然而，这些结构中的铁离子以+3 价态存在，不能直接与完整晶胞中的缺钾负极配对。为了解决这一问题，Zhao 等制备了富含 K 的 $K_2NiFe(CN)_6\cdot 1.2H_2O$[90]，其在 5 C 时的容量为 75 $mA\cdot h\cdot g^{-1}$，在 500 C 时的容量为 40 $mA\cdot h\cdot g^{-1}$(见图 7a)。当在 30 C 下循环时，它在 5000 次循环后显示出 98.6%的容量保持率。XRD 谱表明，在钾离子嵌入期间，晶格参数从 10.33 Å 略微缩小到 10.08 Å[90]，这是其循环性能出色的原因。

尽管 PBAs 结构具有良好的钾离子嵌入性能，但较大的钾离子尺寸极大地限制了合适的钾离子存储负极材料的发展，PBAs 也被用作混合离子电池系统中可行的正极[93]。图 7g 为混合 Na^+/K^+离子电池的工作机理，其中，正极、负极和电解液分别为 $K_{0.08}Ni_{0.75}Zn_{0.70}[Fe(CN)_6]$、$NaTi_2(PO_4)_3$ 和 0.4 mol/L 的 K_2SO_4 + 0.1 mol/L 的 Na_2SO_4 的混合溶液[92]。在充电/放电时，正极将优先容纳钾离子而不是钠离子，因为钾离子嵌入电位比钠离子高 0.1 V 到 0.2 V，而负极将只容纳钠离子，因为磷酸盐框架中有中等的间隙位置[92]。离子选择性是这种混合离子电池配置的核心，它有效地解决了缺乏钾离子存储负极材料的问题。此外，与单一的钠离子嵌入相比，混合离子设计由于更高的钾离子嵌入电位而具有额外的电压增加。例如，基于 2 个电极的有效质量，完整的电池因此提供了 1.45 V 输出电压和 53 $W\cdot h\cdot kg^{-1}$ 的能量密度(见图 7h)。这种混合离子电池概念也适用于其他电池系统，如 Li^+/Na^+[94]、Li^+/K^+[92]、Na^+/NH_4^+[95]、Li^+/Fe^{2+}[96]等。但是，电解液也是混合电池系统活性材料的一部分，在计算器件能量密度时需要考虑到这一点，这个问题在某种程度上类似于双离子电池的情况，浓缩的电解质会增加电解液的质量负担[97]。

2.4 普鲁士蓝在水系铵根离子电池中的应用

与锂离子、钠离子、钾离子等金属离子相比，非金属的铵根离子作为可选载流子受到的关注较少，可能是由于其离子半径较大，为 1.48 Å[71]。然而，这样的离子大小可以与 PBAs 的间隙位置匹配，从而具有高反应电位和稳定的循环。此外，铵根离子可在水中解离少量质子，提供一个相对酸性的条件，进一步有利于 PBAs 的循环。

Cui 等率先在 NiFe 和 CuFe–PBAs 中嵌入铵根离子，表现出高电位和 500 次循环的稳定循环[71]。然而，这 2 种 PBAs 在原始结构中没有可去除的铵根离子，这对实现全电池带来了挑战。后来，Wu 等研究了铵根离子在 CuFe–PBA 中的嵌入，显示出类似的 60 $mA\cdot h\cdot g^{-1}$ 的容量和 1000 次循环的良好循环[98]。当与锌金属负极配对时，该混合电池可提供 1.8 V 的高压，这是由于铵根离子的嵌入电位比锌离子高 0.2 V。因此，基于 2 个电极的有效质量，混合电池提供了 114 $W\cdot h\cdot kg^{-1}$ 的高能量密度。然而，在混合电池中，电解质也需要被视为一种活性质量，由于稀释的浓度，电解质将大大降低实际能量密度[98]。

2021 年，Li 等用低成本的铁基普鲁士蓝(FeHCF)和 $(NH_4)_2SO_4$ 组成水系铵根离子电池[99]，此外，基于“共离子效应”，通过将 $Fe_2(SO_4)_3$ 作为功能性添加剂加入电解质中，进一步提高循环稳定性。此水系铵根离子电池具有出色的倍率能力(在 800 $mA\cdot g^{-1}$ 下容量为 72 $mA\cdot h\cdot g^{-1}$)和容量保持能力(在 200 $mA\cdot g^{-1}$ 下近 1000 次循环后容量保持率为 96.3%)[99]。不难看出 FeHCF 是一种很有前途的电极材料，可以应用于大规模的铵根离子储存，在基础研究和工业生产中都具有重要意义。

2.5 普鲁士蓝在水系质子电池中的应用

由于酸性电解质对于电极及集体流等有一定的腐蚀性，质子作为载流子受到的关注相对较少。又如表 1 所示，质子的原子半径是所有载流子之中最小的，与普鲁士蓝空腔尺寸并不匹配，如此一来普鲁士蓝在水系质子电池中的应用似乎很难实现。事实上，质子会优先与普鲁士蓝中的晶格水结合形成水合氢离子(H_3O^+)，其具有(1.0±0.1) Å 的中等半径，适用于 PBAs 空腔。此外由于其独特的 Fe–C≡N–M 配位键和极低的溶度积常数，使得 PBAs 在结构上有一定的耐腐蚀性。

表 1 各种单价离子的理化性质[53]

Table 1 Physicochemical properties of various monovalent ions[53]

	H^+	Li^+	Na^+	K^+	NH_4^+
Molar mass/($g\cdot mol^{-1}$)	1.0	6.94	23.0	39.1	18.0
Naked ion radius/Å	0.89×10^{-5}	0.76	1.02	1.38	1.48
Hydrated ion radius/Å	1.0±0.1	3.82	3.58	3.31	3.31
Ionic mobility$\times10^{-4}$/($cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$)	36.23	4.01	5.19	7.62	7.62

Cui 等发现，$LiNO_3$ 电解质的 pH 值会影响 NiFe–PBAs 电极的伏安循环反应(CV)，这表明锂离子与质子的共嵌入[71]。在纯硝酸(HNO_3)电解质中测试时，质子嵌入电位甚至高于锂离子，接近钠离子嵌入电位，这同时表明了 PBAs 结构偏好为

H^+≈Na^+>Li^+的嵌入，这是由于在结构上的偏好 H_3O^+ 的半径大于水合 $Li^+(H_2O)_4$ 的半径。后来 Chung 等研究了矾基 PBA $Na_{0.4}(VO)_3[Fe(CN)_6]_2\cdot 12H_2O$ 在 0.5 mol/L Na_2SO_4 和 5M H_2SO_4 的混合电解质中的电化学表现[100]，该电极具有 90 mA·h·g^{-1} 的高容量和 35 C 的高倍率性能以及 1000 次循环的可靠寿命。虽然电解质中同时包含钠离子与质子无法明确载流子的身份，但考虑到电解质中质子的浓度比钠离子浓度高 19 倍，故认为质子为其中主要的电荷载体。

质子在含水 PBA 电极中具有较高的倍率离不开其独特的 Grothuss 输运机理[101–102]。2010 年，Ohkoshi 等指出，PBAs 具有较高的质子传导性[103]，如图 8 所示，氢键水链通过 O—H 共价键和 O—H 氢键的协同重排来传导质子，从而使得质子能够快速扩散。而 PBAs 具有在快速结晶过程中容易引入结构缺陷的特性，其中，一些 $Fe(CN)_6^{4-}$单元缺失，被配体水分子取代，这些配体水可以通过氢键形成 1 个连续的网络，使得质子通过 Grothuss 机理快速传导成为可能。

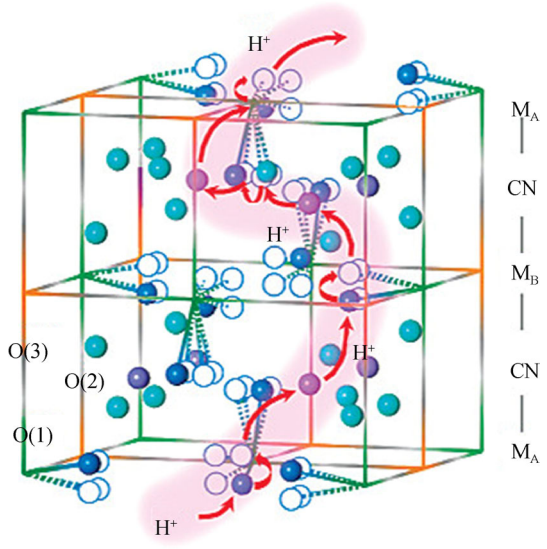


图 8　$M_A[M_B(CN)_6]_{2/3}\cdot zH_2O$ 晶体结构示意图，以及质子通过配位水和沸石水分子之间的氢键转移的可能途径[103]

Fig. 8　Schematic illustration of the crystal structure of $M_A[M_B(CN)_6]_{2/3}\cdot zH_2O$ and possible pathway of the proton transfer through hydrogen bonds between ligand water and zeolitic water molecules[103]

3　普鲁士蓝的改性

3.1　普鲁士蓝低缺陷改性

尽管最近许多 PBAs 如 NiFe–PBAs、CuFe–PBAs、MnFe–PBAs、FeFe–PBAs 等都在水系电解液中表现出优异的循环寿命和高倍率性能，但它们的储钠容量远低于有机电解液中的类似物，这表明 PB 骨架的氧化还原活性位点在水系电解液中难以利用。这种现象可能是由于 PB 结构中大量的晶格缺陷或空位被配体水和沸石水占据[76–78, 104]，从而阻挡了储钠反应的活性位点。因此，制备出低缺陷 PBAs 晶体以及揭示低缺陷 PB 骨架中的钠离子存储特性成为目前 PBAs 在水系钠离子电池中应用面临的挑战。

2015 年，Wu 等使用缓慢化学沉淀法制备低缺陷 $FeFe(CN)_6$ 纳米晶体 $Fe[Fe(CN)_6]_{0.87}\cdot\square_{0.13}$[19]，其合成机理如图 9a 所示，文中研究了 $FeFe(CN)_6$ 在 Na_2SO_4 水系电解液中的电化学表现，首次活化循环后正极的放电容量达到 125 mA·h·g^{-1}，并在之后的充放电循环中保持较高稳定性(见图 9b)，相当于理论容量(180 mA·h·g^{-1})的 70%。除了高容量之外，该低缺陷 $FeFe(CN)_6$ 正极还表现出较好的倍率性能和较长的循环寿命，如图 9c 所示，$FeFe(CN)_6$ 在 5 C 倍率下容量略微下降为 118 mA·h·g^{-1}，在 10 C 倍率下容量为 110 mA·h·g^{-1}，即便在 20 C 的高倍率下仍然表现出 102 mA·h·g^{-1} 的较高可逆容量。

这种较好的倍率能力归因于 $FeFe(CN)_6$ 纳米晶体的开放框架结构和低缺陷晶格以及水系电解质的高离子电导率的共同作用，这些都有助于钠离子在水系电解质和本体晶格之间的快速传导。

3.2　普鲁士蓝结构改性

普鲁士蓝是一种具有开放框架结构的纳米晶体，通过化学蚀刻的方法可以在 PBAs 颗粒的表面或内部创建复杂的微观结构，从而选择性保留较好的晶格部分，这增加了电极材料的比表面积，使其与电解质充分接触，并提高了离子扩散系数。除前文所提到的中空分级结构、边缘蚀刻和角蚀刻结构外，通过化学蚀刻，传统的立方结构还可以转变为多孔结构，Chen 等通过盐酸蚀刻优化 $Na_{0.4}Fe[Fe(CN)_6]_{0.82}$，成功制备出多孔立方结构的复合材料[105]。该结构表现出较高的比表面积和稳定的结构，从而获得了较高的比容量和较长的循环寿命(首次放电容量为 115 mA·h·g^{-1},150 次循环后容量保持率为 96%)。

3.3　普鲁士蓝复合改性

复合是材料改性的常用方法。PBAs 正极材料在电极/电解液界面常发生副反应，且在高电压下材料性能衰减尤为严重。PBAs 与其他材料(如无机化合物、导电碳材料)复合，常可得到具有良好导电性、更快离子传输速率、更高倍率性能、更长循环寿命等优异性能的电池正极复合材料。此外，一些复合改性可以避免材料与电解液的直接接触以及过渡金

属的溶解，抑制电极与电解液界面的副反应。

科琴黑(KB)作为一种常用的导电碳，其独特的支链状形态使其具有较大的比表面积和较高的导电性。Jiang 等进行了一项研究，将 KB 加入 FeFe–PBAs 电极的水热合成中。添加 KB 使 FeFe–PBAs 晶体直接在 KB 的碳链上生长。所得材料的结晶水和缺陷减少，粒度减小(从 0.5 至 1.5 μm 到 100 至 200 nm)，这缩短了钠离子传输路径并表现出优异的循环稳定性。在 20 ℃经过 2000 次循环后，容量保持率为 90%(见图 9e)[106]。

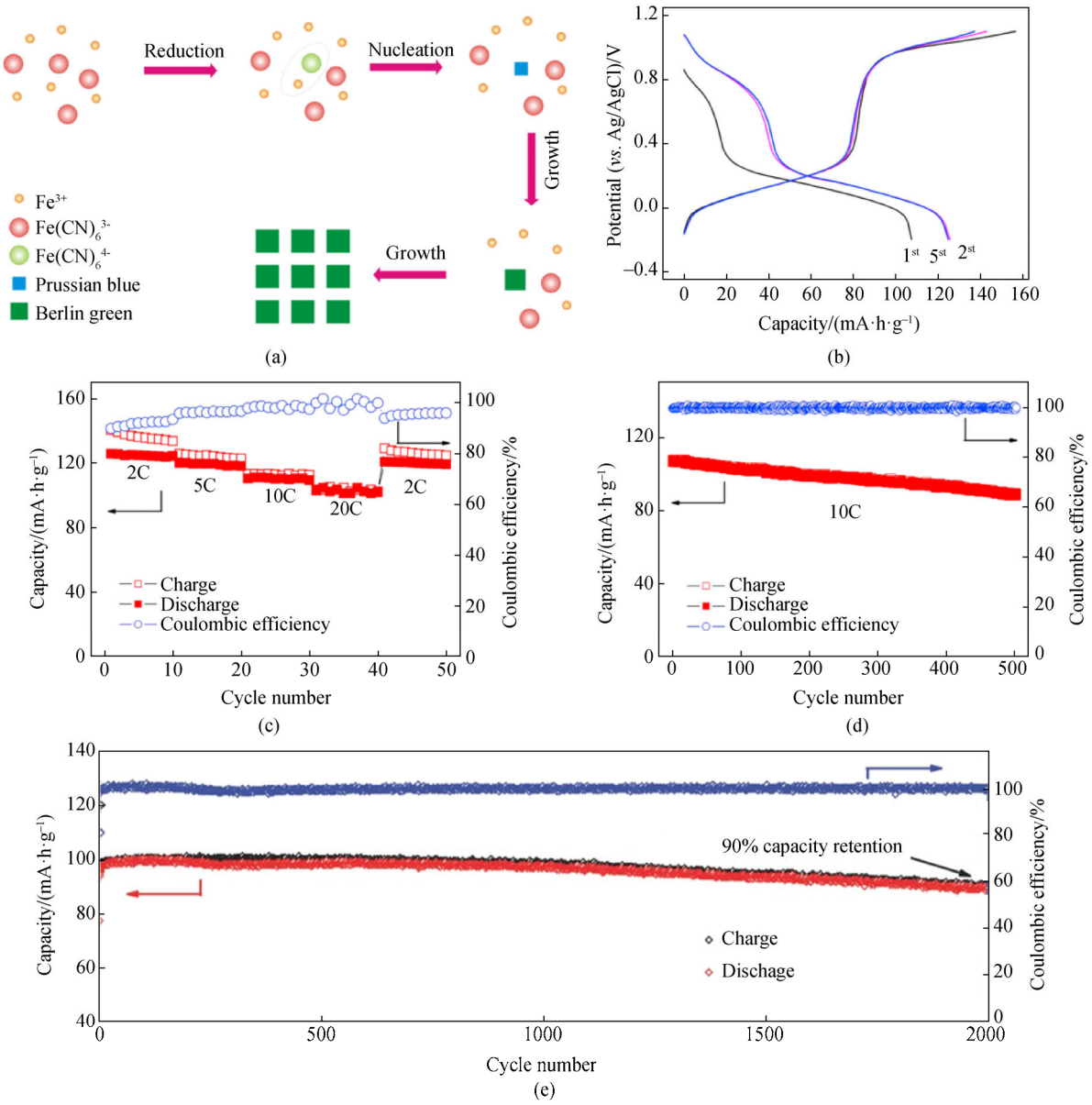


图 9 (a) $FeFe(CN)_6$ 纳米晶体结晶过程示意图。(b) 以 250 mA·h·g^{-1} 的电流密度测得的充放电曲线。(c) 倍率性能。(d)10 C 倍率下的循环稳定性(1 C=125 mA·g^{-1})[19]。(e) PB@C 在 20 C 倍率下的循环性能(1 C=100 mA·g^{-1})[106]

Fig. 9 (a) Schematical representation of the crystallization process of $FeFe(CN)_6$ nanocrystals. (b) Charge and discharge profiles at a current density of 250 mA·h·g^{-1}. (c) Rate performance. (d) cycling stability 10 C rate(1 C=125 mA·g^{-1})[19]. (e) Cycling performance of PB@C 20 C(1 C=100 mA·g^{-1})[106]

4 结论与展望

综上所述，离子电荷载体的选择极大地影响了 PBAs 电极的性能，包括热力学(容量和电势)、动力学(倍率)和可逆性(结构相容性和循环)[71, 108]。由于水合锂离子尺寸过大，与 PBAs 空隙之间固有的结构不相容容易导致 PBAs 框架结构坍塌，PBAs 可能不适合用于容量衰减严重且电压低的水系锂

离子电池[71, 109]。然而，从科学研究的角度来看，PBAs 是否能在盐包水电解质中表现出更好的锂离子嵌入可逆性，将是一个值得研究的方向，因为它们具有独特的水合/溶剂化结构[110]。到目前为止，这方面的研究仍未得到探索。由图 10a 可以看出，PBAs 在水系钾离子电池中表现出非常有前途的性能，因为它们具有总体上更合理的容量、电压、倍率和循环性能。考虑到 Fe/Mn 元素的低毒性和高丰度，FeFe–PBAs 和 MnFe–PBAs 代表了钠离子和钾离子电池的主导材料。PBAs 还将会用于水系质子电池和水系铵根离子电池，虽然水系质子电池中的酸性电解质可能会导致电极腐蚀从而影响电池循环寿命，但掺杂[104]、材料涂层[111, 112]或利用盐包水电解质[82, 113]的策略可能会提高循环稳定性。更重要的是，优越的高倍率将对电网规模储能中的快速充电应用极具吸引力。另一方面，铵根离子的嵌入以出色的高电位和稳定的循环而突出，这一定程度上弥补了容量的缺点。然而，PBAs 在水系离子电池中的应用仍然存在一些关键挑战。尽管关于 PBAs 在可充电电池中的应用的报道越来越多，但对不同离子的比较存储机制仍缺乏深入的基础认识。研究人员普遍认为，FeFe、MnFe 和 CoFe–PBAs 对各种离子都能进行双电子反应[112]。然而，似乎只有与 PBAs 空隙最匹配的离子(钠离子和钾离子)才能实现最高的容量利用率(见图 10b)。例如 $FeFe(CN)_6$ 电极对质子、锂离子、钠离子、钾离子和铵根离子的比容量分别为 100、105、120、120 $mA·h·g^{-1}$ 和 90 $mA·h·g^{-1}$，这表明小离子(质子)和大离子(铵根离子和锂离子)对 C–Fe^{III}/Fe^{II}氧化还原对有一定抑制作用(见图 10c)。此外，钠离子在 $Na_2CoFe(CN)_6$ 中的嵌入作用于双电子反应，而钾离子限制了 C–Fe^{III}/Fe^{II}和 N–Co^{III}/Co^{II}氧化还原对的氧化还原活性(见图 10d)。为了揭示离子载流子种类与最终容量之间的相关性，需要对 PBAs 进行一系列表征，以系统地了解其晶体结构、电子态和配位环境等特性[114–116]。

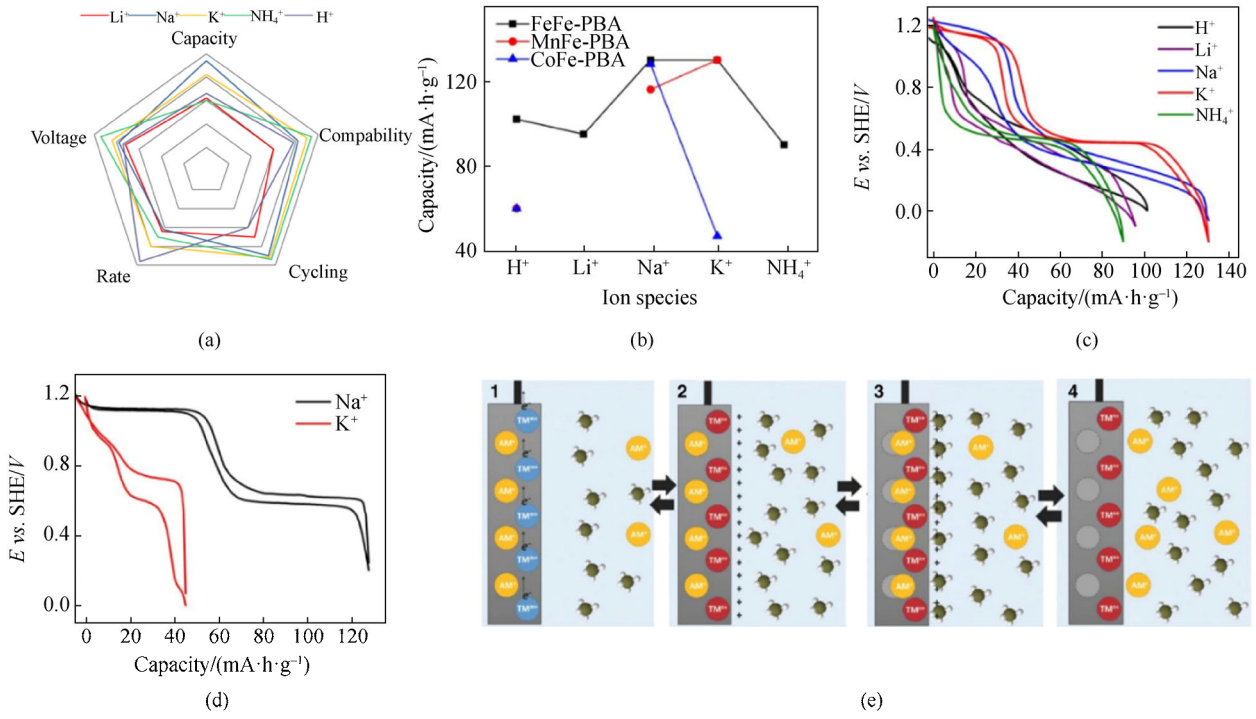


图 10　(a) 用于在水性电解质中储存单价离子的 PBAs 电极性能雷达图。(b) 各种离子对 FeFe、MnFe 和 CoFe–PBA 反应能力的影响。(c) BG 电极对不同离子的充放电曲线比较。(d) 低缺陷 $A_2CoFe(CN)_6$ 框架在嵌入 Na^+和 K^+时的充电/放电曲线比较。(e) PBAs 电极与水性电解质界面的三级阳离子嵌入(脱离)机制图(过渡金属离子和碱金属离子分别简称为 TM^{m+}和 AM^+)[107]

Fig. 10　(a) Radar chart of PBAs electrodes for storing monovalent ions in aqueous electrolytes. (b) Influence of various ions on the reactivity of FeFe, MnFe, and CoFe–PBAs. (c) Comparison of charge/discharge curves of BG electrodes for different ions. (d) Comparison of charge/discharge curves of low-defect $A_2CoFe(CN)_6$ framework during the insertion of Na^+ and K^+. (e) Illustration of the three-stage cation insertion (extraction) mechanism at the interface between PBAs electrodes and aqueous electrolytes[107]

PBAs 凭借其独特的开放式框架结构、可调变的氧化还原活性位点及低成本制备优势，已成为水系单价离子电池领域具有较高潜力的电极材料。本文介绍了 PBAs 材料在单价水离子电池中的研究进展，并指出了目前 PBAs 在水系离子电池中作为正极材料应用面临的挑战。同时，普鲁士蓝材料在较为热门的水系锌离子电池中也有较好的应用前景，目前阻碍水系锌离子电池商业化的主要因素是其循环寿命短和成本高，这使得市场现有的其他替代品(如循环寿命长的锂离子电池和低成本的铅酸电池)更具吸引力。鉴于普鲁士蓝材料成本低、毒性低且功率密度高，通过提高其循环寿命，或许能够切实促进 PBAs 基的水系锌离子电池在储能应用领域的商业化。

PBAs 作为一类人工配位聚合物，由于其极好的氧化还原化学性质、简单的合成方法和低成本，在水系离子电池中具有很大的前景。然而，所报道的性能仍然不足以用于实际应用，并且其潜在的反应机制，如离子电极容量的相关性和容量衰减与离子电荷载体的对应关系仍有待进一步研究。为了促进 PBAs 在实际水系电池中的应用，未来的研究可能侧重于：1) 了解空位和晶格水的产生机理并在必要时消除缺陷，快速共沉淀法引入的 $Fe(CN)_6$空位(20%–30%)易导致循环过程中框架坍塌，尤其在双电子反应体系中更为显著，通过水热法、单前驱体法等可控合成工艺制备低缺陷 PBAs，或利用表面包覆(如碳纳米管复合)增强结构完整性，是当前有效的改进方向；2) 研究离子储存机制及其潜在的反应机理，现有研究多聚焦于宏观性能，而对微观离子嵌入动力学(如 Grotthuss 质子传导)、配位环境演变(如自旋态调控)及界面反应(如三级阳离子嵌入机制)缺乏深入解析，结合原位 X 射线衍射、X 射线吸收谱(XAS)等表征手段，建立结构–性能动态关联模型，将有助于揭示容量衰减的本质原因；3) 优化电解液组成以减少水的电解，水的电解反应限制了电化学窗口，而高浓度“盐包水”电解质可抑制析氢/析氧反应，同时调控离子溶剂化结构，进而提升 PBAs 的循环稳定性；4) 增强 PBAs 的电子导电率，如使用 Co^{3+}、Ni^{3+}等高价金属元素进行掺杂，引入额外的自由电子或空穴，优化能带结构或进行化学蚀刻，优化表面，利用酸/碱蚀刻特性去除表面绝缘杂质，暴露高活性晶面。

参考文献:

[1] GE P, LI S J, XU L Q, et al. Hierarchical hollow-microsphere metal–Selenide@Carbon composites with rational surface engineering for advanced sodium storage[J]. Adv Energy Mater, 2019, 9(1): 1803035.

[2] LARCHER D, TARASCON J M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage[J]. Nat Chem, 2015, 7(1): 19–29.

[3] YAO B, HUANG L, ZHANG J, et al. Flexible transparent molybdenum trioxide nanopaper for energy storage[J]. Adv Mater, 2016, 28(30): 6353–6358.

[4] REN W H, QIN M S, ZHU Z X, et al. Activation of sodium storage sites in Prussian blue analogues *via* surface etching[J]. Nano Lett, 2017, 17(8): 4713–4718.

[5] WANG S T, DONG Y H, CAO F J, et al. Conversion-type MnO nanorods as a surprisingly stable anode framework for sodium-ion batteries[J]. Adv Funct Mater, 2020, 30(19): 2001026.

[6] KRAFT A. On the discovery and history of Prussian blue[J]. Bull Hist Chem, 2008, 33(2): 61–67.

[7] LIU Q N, HU Z, CHEN M Z, et al. The cathode choice for commercialization of sodium-ion batteries: Layered transition metal oxides *versus* Prussian blue analogs[J]. Adv Funct Mater, 2020, 30(14): 1909530.

[8] GODA E S, LEE S, SOHAIL M, et al. Prussian blue and its analogues as advanced supercapacitor electrodes[J]. J Energy Chem, 2020, 50: 206–229.

[9] RAJAGOPALAN R, TANG Y G, JI X B, et al. Advancements and challenges in potassium ion batteries: A comprehensive review[J]. Adv Funct Mater, 2020, 30(12): 1909486.

[10] AHN H, KIM D, LEE M J, et al. Challenges and possibilities for aqueous battery systems[J]. Commun Mater, 2023, 4: 37.

[11] ZAKARIA M B, CHIKYOW T. Recent advances in Prussian blue and Prussian blue analogues: Synthesis and thermal treatments[J]. Coord Chem Rev, 2017, 352: 328–345.

[12] KEGGIN J F, MILES F D. Structures and formulæ of the Prussian blues and related compounds[J]. Nature, 1936, 137: 577–578.

[13] ZHANG Q, ZHANG L, LI J H. Fabrication and electrochemical study of monodisperse and size controlled Prussian blue nanoparticles protected by biocompatible polymer[J]. Electrochim Acta, 2008, 53(7): 3050–3055.

[14] WU X L, CAO M H, HU C W, et al. Sonochemical synthesis of Prussian blue nanocubes from a single-source precursor[J]. Cryst Growth Des, 2006, 6(1): 26–28.

[15] VAUCHER S, LI M, MANN S. Synthesis of Prussian blue nanoparticles and nanocrystal superlattices in reverse microemulsions[J]. Angew Chem, 2000, 112(10): 1863–1866.

[16] PAOLELLA A, FAURE C, TIMOSHEVSKII V, et al. A review on hexacyanoferrate-based materials for energy storage and smart windows: Challenges and perspectives[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(36): 18919–18932.

[17] YANG J H, WANG H S, LU L H, et al. Large-scale synthesis of berlin green Fe $[Fe(CN)_6]$ microcubic crystals[J]. Cryst Growth Des, 2006, 6(11): 2438–2440.

[18] LI C, ZANG R, LI P X, et al. High crystalline Prussian white nanocubes as a promising cathode for sodium-ion batteries[J]. Chem Asian J, 2018, 13(3): 342–349.

[19] WU X Y, LUO Y, SUN M Y, et al. Low-defect Prussian blue nanocubes as high capacity and long life cathodes for aqueous Na-ion batteries[J]. Nano Energy, 2015, 13: 117–123.

[20] 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.

[21] WU X Y, DENG W W, QIAN J F, et al. Single-crystal $FeFe(CN)_6$ nanoparticles: A high capacity and high rate cathode for Na-ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2013, 1(35): 10130–10134.

[22] WU X Y, SHAO M M, WU C H, et al. Low defect $FeFe(CN)_6$ framework as stable host material for high performance Li-ion batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8(36): 23706–23712.

[23] IMANISHI N, MORIKAWA T, KONDO J, et al. Lithium intercalation behavior into iron cyanide complex as positive electrode of lithium secondary battery[J]. J Power Sources, 1999, 79(2): 215–219.

[24] HURLBUTT K, WHEELER S, CAPONE I, et al. Prussian blue analogs as battery materials[J]. Joule, 2018, 2(10): 1950–1960.

[25] BEALL G W, MULLICA D F, MILLIGAN W O, et al. The crystal structure of $LaKFe(CN)_6.4H_2O$[J]. Acta Crystallogr B Struct Sci, 1978, 34(5): 1446–1449.

[26] MULLICA D F, MILLIGAN W O, OLIVER J D. Refined structure of $CeKFe(CN)_6{\cdot}4H_2O$[J]. Inorg Nucl Chem Lett, 1979, 15(1): 0020165079801178.

[27] MULLICA D F, SAPPENFIELD E L, PERKINS H O. X-ray diffraction investigations and spectral analyses of monoclinic $SmKFe(CN)_6{\cdot}3H_2O$[J]. J Solid State Chem, 1989, 78(2): 301–306.

[28] YAN Y Z, HUANG J Z, WANG X J, et al. Ruthenium incorporated cobalt phosphide nanocubes derived from a Prussian blue analog for enhanced hydrogen evolution[J]. Front Chem, 2018, 6: 521.

[29] WAN P, XIE H, ZHANG N, et al. Stepwise hollow Prussian blue nanoframes/carbon nanotubes composite film as ultrahigh rate sodium ion cathode[J]. Adv Funct Mater, 2020, 30(38): 2002624.

[30] NAI J W, ZHANG J T, LOU X W. Construction of single-crystalline Prussian blue analog hollow nanostructures with tailorable topologies[J]. Chem, 2018, 4(8): 1967–1982.

[31] LI W J, CHOU S L, WANG J Z, et al. Facile method to synthesize Na-enriched $Na_{1+x}FeFe(CN)_6$ frameworks as cathode with superior electrochemical performance for sodium-ion batteries[J]. Chem Mater, 2015, 27(6): 1997–2003.

[32] SAMAIN L, GRANDJEAN F, LONG G J, et al. Relationship between the synthesis of Prussian blue pigments, their color, physical properties, and their behavior in paint layers[J]. J Phys Chem C, 2013, 117(19): 9693–9712.

[33] GRANDJEAN F, SAMAIN L, LONG G J. Characterization and utilization of Prussian blue and its pigments[J]. Dalton Trans, 2016, 45(45): 18018–18044.

[34] ITO A, SUENAGA M, ÔNO K. Mössbauer study of soluble Prussian blue, insoluble Prussian blue, and turnbull's blue[J]. J Chem Phys, 1968, 48(8): 3597–3599.

[35] MAER K Jr, BEASLEY M L, COLLINS R L, et al. Structure of the titanium-iron cyanide complexes[J]. J Am Chem Soc, 1968, 90(12): 3201–3208.

[36] LUDI A. Prussian blue, an inorganic evergreen[J]. J Chem Educ, 1981, 58(12): 1013.

[37] HU M, JIANG J S, LIN C C, et al. Prussian blue mesocrystals: An example of self-construction[J]. CrystEngComm, 2010, 12(10): 2679–2683.

[38] ZHANG X L, SUI C H, GONG J, et al. Preparation, characterization, and property of polyaniline/Prussian blue micro-composites in a low-temperature hydrothermal process[J]. Appl Surf Sci, 2007, 253(22): 9030–9034.

[39] HU M, FURUKAWA S, OHTANI R, et al. Synthesis of Prussian blue nanoparticles with a hollow interior by controlled chemical etching[J]. Angew Chem Int Ed, 2012, 51(4): 984–988.

[40] QIN Z G, LI Y, GU N. Progress in applications of Prussian blue nanoparticles in biomedicine[J]. Adv Healthcare Mater, 2018, 7(20): 1800347.

[41] MAAOUI H, JIJIE R, PAN G H, et al. A 980nm driven photothermal ablation of virulent and antibiotic resistant Gram-positive and Gram-negative bacteria strains using Prussian blue nanoparticles[J]. J Colloid Interface Sci, 2016, 480: 63–68.

[42] KIM H, KIM H, DING Z, et al. Recent progress in electrode materials for sodium-ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2016, 6(19): 1600943.

[43] CAI X J, GAO W, ZHANG L L, et al. Enabling Prussian blue with tunable localized surface plasmon resonances: Simultaneously enhanced dual-mode imaging and tumor photothermal therapy[J]. ACS Nano, 2016, 10(12): 11115–11126.

[44] VAFAKHAH S, GUO L, SRIRAMULU D, et al. Efficient sodium-ion intercalation into the freestanding Prussian blue/graphene aerogel anode in a hybrid capacitive deionization system[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(6): 5989–5998.

[45] YANG H M, JANG S C, HONG S B, et al. Prussian blue-functionalized magnetic nanoclusters for the removal of radioactive cesium from water[J]. J Alloys Compd, 2016, 657: 387–393.

[46] FU G L, LIU W, LI Y Y, et al. Magnetic Prussian blue nanoparticles for targeted photothermal therapy under magnetic resonance imaging guidance[J]. Bioconjug Chem, 2014, 25(9): 1655–1663.

[47] XUE P, BAO J N, WU Y F, et al. Magnetic Prussian blue nanoparticles for combined enzyme-responsive drug release and photothermal therapy[J]. RSC Adv, 2015, 5(36): 28401–28409.

[48] YANG Z Y, ZHENG X H, ZHENG J B. Facile synthesis of Prussian blue/hollow polypyrrole nanocomposites for enhanced hydrogen peroxide sensing[J]. Ind Eng Chem Res, 2016, 55(46): 12161–12166.

[49] KALE S S, BURGA R A, SWEENEY E E, et al. Composite iron oxide-Prussian blue nanoparticles for magnetically guided T_1-weighted magnetic resonance imaging and photothermal therapy of tumors[J]. Int J Nanomedicine, 2017, 12: 6413–6424.

[50] LI J H, ZHANG F S, HU Z G, et al. Drug "pent-up" in hollow magnetic Prussian blue nanoparticles for NIR-induced chemo–photothermal tumor therapy with trimodal imaging[J]. Adv Healthcare Mater, 2017, 6(14): 1700005.

[51] JIANG T T, WANG Y L, LI Z L, et al. Prussian blue-encapsulated Fe_3O_4 nanoparticles for reusable photothermal sterilization of water[J]. J Colloid Interface Sci, 2019, 540: 354–361.

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

[53] QIU S, XU Y K, WU X Y, et al. Prussian blue analogues as electrodes for aqueous monovalent ion batteries[J]. Electrochem Energy Rev, 2022, 5(2): 242–262.

[54] ELLIS D, ECKHOFF M, NEFF V D. Electrochromism in the mixed-valence hexacyanides. 1. Voltammetric and spectral studies of the oxidation and reduction of thin films of Prussian blue[J]. J Phys Chem, 1981, 85(9): 1225–1231.

[55] ITAYA K, ATAKA T, TOSHIMA S. Spectroelectrochemistry and electrochemical preparation method of Prussian blue modified electrodes[J]. J Am Chem Soc, 1982, 104(18): 4767–4772.

[56] ITAYA K, UCHIDA I, NEFF V D. Electrochemistry of polynuclear transition metal cyanides: Prussian blue and its analogues[J]. Acc Chem

Res, 1986, 19(6): 162–168.

[57] KARYAKIN A A. Prussian blue and its analogues: Electrochemistry and analytical applications[J]. Electroanalysis, 2001, 13(10): 813–819.

[58] GUO X Y, WANG Z B, DENG Z, et al. Water contributes to higher energy density and cycling stability of Prussian blue analogue cathodes for aqueous sodium-ion batteries[J]. Chem Mater, 2019, 31(15): 5933–5942.

[59] GAO C T, LIU Y Z, ZHENG L, et al. The effect of electrolyte type on the Li ion intercalation in copper hexacyanoferrate[J]. J Electrochem Soc, 2019, 166(10): A1732–A1737.

[60] PASTA M, WESSELLS C D, HUGGINS R A, et al. A high-rate and long cycle life aqueous electrolyte battery for grid-scale energy storage[J]. Nat Commun, 2012, 3: 1149.

[61] PHADKE S, MYSYK R, ANOUTI M. Effect of cation (Li+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+) in aqueous electrolyte on the electrochemical redox of Prussian blue analogue (PBA) cathodes[J]. J Energy Chem, 2020, 40: 31–38.

[62] XU C W, YANG Z W, ZHANG X K, et al. Prussian blue analogues in aqueous batteries and desalination batteries[J]. Nanomicro Lett, 2021, 13(1): 166.

[63] YANG C Y, CHEN J, JI X, et al. Aqueous Li-ion battery enabled by halogen conversion-intercalation chemistry in graphite[J]. Nature, 2019, 569(7755): 245–250.

[64] YANG C Y, SUO L M, BORODIN O, et al. Unique aqueous Li-ion/sulfur chemistry with high energy density and reversibility[J]. Proc Natl Acad Sci USA, 2017, 114(24): 6197–6202.

[65] ZHOU A J, CHENG W J, WANG W, et al. Hexacyanoferrate-type Prussian blue analogs: Principles and advances toward high-performance sodium and potassium ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2021, 11(2): 2000943.

[66] KRAFT A. Some considerations on the structure, composition, and properties of Prussian blue: A contribution to the current discussion[J]. Ionics, 2021, 27(6): 2289–2305.

[67] IVANOV V D. Four decades of electrochemical investigation of Prussian blue[J]. Ionics, 2020, 26(2): 531–547.

[68] MA L T, CUI H L, CHEN S M, et al. Accommodating diverse ions in Prussian blue analogs frameworks for rechargeable batteries: The electrochemical redox reactions[J]. Nano Energy, 2021, 81: 105632.

[69] 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): e1900470.

[70] BUSER H J, SCHWARZENBACH D, PETTER W, et al. The crystal structure of Prussian blue: $Fe_4[Fe(CN)_6]_3{\cdot}xH_2O$[J]. Inorg Chem, 1977, 16(11): 2704–2710.

[71] WESSELLS C D, PEDDADA S V, MCDOWELL M T, et al. The effect of insertion species on nanostructured open framework hexacyanoferrate battery electrodes[J]. J Electrochem Soc, 2011, 159(2): A98–A103.

[72] XIAO P H, SONG J, WANG L, et al. Theoretical study of the structural evolution of a $Na_2FeMn(CN)_6$ cathode upon Na intercalation[J]. Chem Mater, 2015, 27(10): 3763–3768.

[73] LING C, CHEN J J, MIZUNO F. First-principles study of alkali and alkaline earth ion intercalation in iron hexacyanoferrate: The important role of ionic radius[J]. J Phys Chem C, 2013, 117(41): 21158–21165.

[74] HWANG J Y, MYUNG S T, SUN Y K. Sodium-ion batteries: Present and future[J]. Chem Soc Rev, 2017, 46(12): 3529–3614.

[75] DELMAS C. Sodium and sodium-ion batteries: 50 years of research[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(17): 1703137.

[76] 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.

[77] WU X Y, CAO Y L, AI X P, et al. A low-cost and environmentally benign aqueous rechargeable sodium-ion battery based on $NaTi_2(PO4)_3$–$Na_2NiFe(CN)_6$ intercalation chemistry[J]. Electrochem Commun, 2013, 31: 145–148.

[78] WESSELLS C D, HUGGINS R A, CUI Y. Copper hexacyanoferrate battery electrodes with long cycle life and high power[J]. Nat Commun, 2011, 2: 550.

[79] WU X Y, SUN M Y, SHEN Y F, et al. Energetic aqueous rechargeable sodium-ion battery based on $Na_2CuFe(CN)_6$–$NaTi_2(PO_4)_3$ intercalation chemistry[J]. ChemSusChem, 2014, 7(2): 407–411.

[80] FERNÁNDEZ-ROPERO A J, PIERNAS-MUÑOZ M J, CASTILLO-MARTÍNEZ E, et al. Electrochemical characterization of $NaFe_2(CN)_6$ Prussian Blue as positive electrode for aqueous sodium-ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2016, 210: 352–357.

[81] WU X Y, SUN M Y, GUO S M, et al. Vacancy-free Prussian blue nanocrystals with high capacity and superior cyclability for aqueous sodium-ion batteries[J]. ChemNanoMat, 2015, 1(3): 188–193.

[82] NAKAMOTO K, SAKAMOTO R, ITO M, et al. Effect of concentrated electrolyte on aqueous sodium-ion battery with sodium manganese hexacyanoferrate cathode[J]. Electrochemistry, 2017, 85(4): 179–185.

[83] WANG W L, GANG Y, HU Z, et al. Reversible structural evolution of sodium-rich rhombohedral Prussian blue for sodium-ion batteries[J]. Nat Commun, 2020, 11(1): 980.

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

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

[86] ASAKURA D, OKUBO M, MIZUNO Y, et al. Fabrication of a cyanide-bridged coordination polymer electrode for enhanced electrochemical ion storage ability[J]. J Phys Chem C, 2012, 116(15): 8364–8369.

[87] PRAMUDITA J C, SEHRAWAT D, GOONETILLEKE D, et al. An initial review of the status of electrode materials for potassium-ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2017, 7(24): 1602911.

[88] CHEN H, ZHANG Z Y, WEI Z X, et al. Use of a water-in-salt electrolyte to avoid organic material dissolution and enhance the kinetics of aqueous potassium ion batteries[J]. Sustainable Energy Fuels, 2020, 4(1): 128–131.

[89] LEONARD D P, WEI Z X, CHEN G, et al. Water-in-salt electrolyte for potassium-ion batteries[J]. ACS Energy Lett, 2018, 3(2): 373–374.

[90] REN W H, CHEN X J, ZHAO C. Ultrafast aqueous potassium-ion batteries cathode for stable intermittent grid-scale energy storage[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(24): 1801413.

[91] XIA M T, ZHANG X K, LIU T T, et al. Commercially available Prussian blue get energetic in aqueous K-ion batteries[J]. Chem Eng J, 2020, 394: 124923.

[92] CHEN L, ZHANG L Y, ZHOU X F, et al. Aqueous batteries based on mixed monovalence metal ions: A new battery family[J]. ChemSusChem, 2014, 7(8): 2295–2302.

[93] ZHANG Q, WANG Z J, ZHANG S L, et al. Cathode materials for

potassium-ion batteries: Current status and perspective[J]. Electrochem Energy Rev, 2018, 1(4): 625–658.

[94] CHEN L, GU Q W, ZHOU X F, et al. New-concept batteries based on aqueous Li^+/Na^+ mixed-ion electrolytes[J]. Sci Rep, 2013, 3: 1946.

[95] WU X Y, XU Y K, JIANG H, et al. NH_4^+ topotactic insertion in berlin green: An exceptionally long-cycling cathode in aqueous ammonium-ion batteries[J]. ACS Appl Energy Mater, 2018, 1(7): 3077–3083.

[96] WU X Y, MARKIR A, XU Y K, et al. A rechargeable battery with an iron metal anode[J]. Adv Funct Mater, 2019, 29(20): 1900911.

[97] DAHN J R, SEEL J A. Energy and capacity projections for practical dual-graphite cells[J]. J Electrochem Soc, 2000, 147(3): 899.

[98] LI C Y, WU J H, MA F X, et al. High-rate and high-voltage aqueous rechargeable zinc ammonium hybrid battery from selective cation intercalation cathode[J]. ACS Appl Energy Mater, 2019, 2(10): 6984–6989.

[99] LI S Y, XIA M T, XIAO C X, et al. Common ion effect enhanced Prussian blue analogues for aqueous ammonium ion storage[J]. Dalton Trans, 2021, 50(19): 6520–6527.

[100] LEE J H, ALI G, KIM D H, et al. Metal-organic framework cathodes based on a vanadium hexacyanoferrate Prussian blue analogue for high-performance aqueous rechargeable batteries[J]. Adv Energy Mater, 2017, 7(2): 1601491.

[101] AGMON N. The grotthuss mechanism[J]. Chem Phys Lett, 1995, 244(5/6): 456–462.

[102] CUKIERMAN S. Et Tu, Grotthuss! and other unfinished stories[J]. Biochim Biophys Acta, 2006, 1757(8): 876–885.

[103] OHKOSHI S I, NAKAGAWA K, TOMONO K, et al. High proton conductivity in Prussian blue analogues and the interference effect by magnetic ordering[J]. J Am Chem Soc, 2010, 132(19): 6620–6621.

[104] WESSELLS C D, MCDOWELL M T, PEDDADA S V, et al. Tunable reaction potentials in open framework nanoparticle battery electrodes for grid-scale energy storage[J]. ACS Nano, 2012, 6(2): 1688–1694.

[105] CHEN R J, HUANG Y X, XIE M, et al. Preparation of Prussian blue submicron particles with a pore structure by two-step optimization for Na-ion battery cathodes[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8(25): 16078–16086.

[106] JIANG Y Z, YU S L, WANG B Q, 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.

[107] VENTOSA E, PAULITSCH B, MARZAK P, et al. The mechanism of the interfacial charge and mass transfer during intercalation of alkali metal cations[J]. Adv Sci, 2016, 3(12): 1600211.

[108] LEE H W, PASTA M, WANG R Y, et al. Effect of the alkali insertion ion on the electrochemical properties of nickel hexacyanoferrate electrodes[J]. Faraday Discuss, 2014, 176: 69–81.

[109] YANG Q, WANG W, LI H, et al. Investigation of iron hexacyanoferrate as a high rate cathode for aqueous batteries: Sodium-ion batteries and lithium-ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2018, 270: 96–103.

[110] ZHOU A X, JIANG L W, YUE J M, et al. Water-in-salt electrolyte promotes high-capacity $FeFe(CN)_6$ cathode for aqueous Al-ion battery[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(44): 41356–41362.

[111] ASAKURA D, LI C H, MIZUNO Y, et al. Bimetallic cyanide-bridged coordination polymers as lithium ion cathode materials: Core@shell nanoparticles with enhanced cyclability[J]. J Am Chem Soc, 2013, 135(7): 2793–2799.

[112] WANG Y, ZHONG H, HU L, et al. Manganese hexacyanoferrate/MnO_2 composite nanostructures as a cathode material for supercapacitors[J]. J Mater Chem A, 2013, 1(7): 2621–2630.

[113] WU X Y, XU Y K, ZHANG C, et al. Reverse dual-ion battery *via* a $ZnCl_2$ water-in-salt electrolyte[J]. J Am Chem Soc, 2019, 141(15): 6338–6344.

[114] LEE E, KIM D H, HWANG J, et al. Soft X-ray absorption spectroscopy study of Prussian blue analogue ACo $[Fe(CN)_6]$ H_2O nano-particles (A=Na, K)[J]. J Korean Phys Soc, 2013, 62(12): 1910–1913.

[115] KAMIOKA H, NAKADA F, IGARASHI K, et al. Transient photo-induced phenomena in vacancy-controlled Co–Fe cyanides[J]. J Phys: Conf Ser, 2009, 148: 012031.

[116] IGARASHI K, NAKADA F, MORITOMO Y. Electronic structure of hole-doped Co–Fe cyanides: Na $1.60-\delta Co[Fe(CN)_6]_{0.90}\cdot 2.9HO$ ($0.0\leqslant\delta\leqslant 0.85$) [J]. Phys Rev B—Condens Matter Mater Phys, 2008, 78(23): 235106.

Development on Prussian Blue for Aqueous Ion Batteries

LUO Wen[1,2], *XU Jiyu*[1], *FU Kai*[2], *CAI Hongwei*[2]

(1. School of Physics and Mechanics, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;
2. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Extended Abstract

Aqueous ion batteries have attracted recent attention due to their low cost, high safety, and environmental friendliness, making them a promising alternative to conventional lithium-ion batteries. Among the various electrode materials explored for aqueous ion batteries, Prussian blue analogues (PBAs), with the general formula $A_2T[M(CN)_6]$ (where A = Li, Na, K; T = Fe, Co, Ni, Mn, Cu; and M = Fe, Mn, Co), emerge as a highly promising class of materials. PBAs are characterized by their large open frameworks, abundant ion insertion sites, and ease of synthesis, which contribute to their superior electrochemical performance. This review systematically summarizes the structural properties, synthesis strategies, and applications of PBAs in aqueous lithium-ion, sodium-ion, potassium–ion, and ammonium-ion batteries, while addressing the key challenges and future directions for their development.

The crystal structure of PBAs, determined by X-ray diffraction, consists of a face-centered cubic (FCC) framework, where Fe^{3+}

and M^{2+} ions are octahedrally coordinated to the carbon and nitrogen atoms of cyanide groups, respectively. This structure creates a three-dimensional porous network capable of accommodating various guest ions. PBAs, which are derived *via* substituting Fe with other transition metals (*i.e*., Cr, V, Mn, Co, Ni, and Cu), retain the same structural framework, but exhibit enhanced electrochemical properties due to the presence of dual redox-active centers (*i.e*., Fe^{3+}/Fe^{2+} and M^{3+}/M^{2+}). These redox pairs enable high theoretical capacities and reaction potentials, making PBAs suitable for high-performance battery applications.

However, PBAs often suffer from structural defects, such as $Fe(CN)_6$ vacancies, which can compromise their electrochemical stability. These vacancies, typically formed during rapid precipitation, can lead to a structural collapse during cycling, particularly in systems involving multi-electron reactions. To mitigate these issues, researchers have developed some strategies to synthesize low–defect PBAs with an improved structural integrity and cycling stability.

PBAs can be synthesized by various methods, *i.e*., co-precipitation, hydrothermal synthesis, and single-precursor approaches. Co-precipitation as one of the most common methods involves the reaction of Fe^{3+} salts with $[Fe^{2+}(CN)_6]^{4-}$ in aqueous solutions, resulting in the formation of PB or its analogues. Hydrothermal synthesis involves the production of well-crystallized PBAs with controlled morphologies at high temperatures and pressures. The single-precursor method, which relies on the slow release of Fe^{3+} or Fe^{2+} ions from $[Fe(CN)_6]^{4-}$or $[Fe(CN)_6]^{3-}$ precursors, offers a route to highly mono-dispersive PBA nanoparticles.

Despite the widespread use of lithium-ion batteries, their application in aqueous systems is limited due to the poor compatibility of PBAs with hydrated Li^+ ions. The small ionic radius of Li^+ leads to a structural instability in PBAs, thus having a rapid capacity decay. However, recent studies have explored the use of salt-in-water electrolytes to improve the reversibility of Li^+ insertion in PBAs, offering a potential pathway for their application in aqueous lithium-ion batteries.

Aqueous sodium-ion batteries with their low cost and natural abundance of sodium emerge as a viable alternative to lithium–ion batteries. PBAs, particularly those based on Fe, Mn, and Co, have the excellent performance in sodium-ion batteries due to their ability to accommodate larger Na^+ ions. For instance, FeFe–PBAs and MnFe–PBAs exhibit high specific capacities and long cycle lives, making them attractive candidates for grid-scale energy storage. However, the presence of structural vacancies remains a challenge as they can lead to capacity fading during cycling.

Aqueous potassium-ion batteries face some challenges due to the large ionic radius of K^+, which can cause significant volume changes during cycling. PBAs with their large interstitial spaces are well-suited for K^+ insertion and demonstrate high reaction potentials and excellent cycling stability. For instance, $K_2NiFe(CN)_6$ has a remarkable performance with a high capacity retention over thousands of cycles. In addition, mixed-ion systems, such as Na^+/K^+ hybrid batteries, are also developed to leverage the advantages of both ions, further enhancing the performance of PBAs in potassium-ion batteries.

Aqueous ammonium-ion batteries, though less explored, offer unique advantages due to the large ionic radius of NH_4^+, which matches well with the interstitial spaces in PBAs. This compatibility results in high reaction potentials and stable cycling. Recent studies have demonstrated that PBAs such as CuFe–PBAs can achieve high specific capacities and excellent cycle life in NH_4^+ batteries, particularly when paired with Zn anodes. However, the development of full-cell configurations remains a challenge due to the limited availability of NH_4^+-compatible anodes.

Aqueous proton batteries, though less common, have shown a potential due to the unique transport mechanism of protons in PBAs. Protons can rapidly diffuse through the hydrogen-bonded water networks within the PBA structure, enabling a high-rate performance. PBAs such as $Na_{0\cdot4}(VO)_3[Fe(CN)_6]_2\cdot12H_2O$ demonstrate high capacities and excellent cycling stability in acidic electrolytes, making them promising candidates for high-power applications.

Despite the development of PBAs for aqueous ion batteries, several challenges still remain. The presence of structural vacancies and water in the PBA framework can lead to a capacity fading and a structural instability during cycling. Future research should focus on understanding the mechanisms of vacancy formation and developing strategies to eliminate these defects. In addition, the optimization of electrolyte composition and the enhancement of electronic conductivity in PBAs are also critical for improving their performance in practical applications.

In conclusion, PBAs represent a versatile and promising class of materials for aqueous ion batteries, offering high capacities, long cycle lives, and superior rate capabilities. PBAs have a potential to play a key role in the development of next–generation energy storage systems *via* addressing the existing challenges and further exploring their electrochemical properties.

Keywords Prussian blue analogues materials; electrode material; electrochemical energy storage; aqueous ion batteries