

超级电容器关键材料与器件专刊



普鲁士蓝基材料循环稳定性的瓶颈问题及在超级电容器应用中的性能优化路径

魏媛杰, 梁 静, 吴 伟

(武汉大学物理科学与技术学院, 湖北 武汉 430072)

摘要: 超级电容器凭借其高功率密度和长循环寿命, 在新能源与便携式储能等领域扮演着不可替代的角色。普鲁士蓝类似物因具备开放框架结构、丰富的氧化还原活性位点、较高的理论容量, 以及成本低廉、易于制备等优势, 被认为是一类极具应用前景的电极材料。然而, 该类材料在实际应用过程中普遍表现出较差的循环稳定性, 其理论性能与长期循环寿命之间仍存在明显差距。本文首先介绍了普鲁士蓝材料在超级电容器中的储能机制, 并阐述了评估其循环稳定性优劣的主要依据。在此基础上, 系统归纳了造成普鲁士蓝类似物电极材料循环性能衰减的关键因素, 主要包括反复离子脱嵌引发的晶格畸变与相变、过渡金属离子在电化学反应过程中的溶解以及材料结晶水或晶格空位诱发的副反应与结构形变, 进一步综述了提升其结构稳定性的主要策略, 例如晶格调控、界面改性、电解液体系优化及反应条件调整等, 并对相关机制及研究进展进行了阐释。最后, 对人工智能预测与原位表征技术等未来研究方向作出展望, 指出这些途径有望突破材料性能瓶颈, 为开发高性能普鲁士蓝基储能器件提供有力支撑。

关键词: 普鲁士蓝; 超级电容器; 循环稳定性; 晶格畸变; 抑制溶解

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0026

中图分类号: TB 383

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 05-1848-14

Bottlenecks in the cyclic stability of Prussian blue-based materials and performance optimization pathways for supercapacitor applications

WEI Yuanjie, LIANG Jing, WU Wei

(School of Physics and Technology, Wuhan 430072, Hubei, China)

Abstract: Supercapacitors are energy storage devices that integrate high power density with extended cycle life, making them central to applications in new energy vehicles, portable electronics, and smart grids. Prussian blue analogues, with their distinctive open framework, adjustable redox-active sites, and high theoretical specific capacity, stand out as particularly promising electrode materials for these devices, as the three-dimensional ion channels in these compounds enable swift insertion and extraction of electrolyte ions, yielding exceptional rate performance. They are also cost-effective, owing to the abundance of raw materials and relatively simple synthesis routes. Despite these advantages, their widespread use is

收稿日期: 2026-01-09; 修改稿日期: 2026-02-03。

基金项目: 国家自然科学基金 (52373252)。

第一作者: 魏媛杰 (2001—), 女, 博士研究生, 研究方向为柔性超级电容器电极材料, E-mail: 1053112128@qq.com; 通信作者: 吴伟, 教授, 主要从事柔性印刷电子器件研究, E-mail: weiwu@whu.edu.cn。

引用本文: 魏媛杰, 梁静, 吴伟. 普鲁士蓝基材料循环稳定性的瓶颈问题及在超级电容器应用中的性能优化路径[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(5): 1848-1861.

Citation: WEI Yuanjie, LIANG Jing, WU Wei. Bottlenecks in the cyclic stability of Prussian blue-based materials and performance optimization pathways for supercapacitor applications[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(5): 1848-1861.

hampered by insufficient cycling stability, where a considerable gap exists between theoretical potential and long-term operational durability. This fundamental limitation arises mainly from lattice distortions and phase transitions triggered by repeated ion intercalation and deintercalation during charge-discharge cycles, dissolution and leaching of transition metal ions, as well as side reactions and structural deterioration caused by inherent interstitial water and lattice defects. This contribution methodically examines these three principal degradation mechanisms and surveys recent advances aimed at improving structural integrity through lattice engineering, interface modification, and electrolyte design. The paper concludes by identifying prospective research avenues, such as artificial intelligence-assisted prediction and the deployment of in-situ characterization methods, to inform the future development of high-performance energy storage systems based on Prussian blue materials.

Keywords: Prussian blue; supercapacitor; cycle stability; lattice distortion; dissolution suppression

能源领域的快速发展推动市场对先进电化学储能器件提出了更高要求^[1-2]。超级电容器因其高功率密度、长循环寿命及快速充放电能力，在轨道交通与电网调频等需要瞬时大功率输出的场景中展现出关键作用^[3-5]。然而，其能量密度偏低的问题限制了应用范围。为突破这一瓶颈，学界与工业界正积极探索新型电极材料，致力于融合电容器的功率优势与电池的能量特性^[6-10]。

在这一发展趋势中，普鲁士蓝类似物（PBAs）逐渐成为研究热点，这主要归功于其独特的开放式三维框架、可灵活调控的氧化还原电位以及较高的理论容量，因此被视为一类极具潜力的赝电容或电池型电极材料^[11-12]，其化学通式通常表示为 $A_xM_1[M_2(CN)_6]_y \cdot nH_2O$ ，其中 $0 < x < 2$ ， $0 < y < 1$ ，A 代表碱金属离子， M_1 和 M_2 为过渡金属元素^[13-14]。这种结构具有两方面显著优势：一是为钾离子、钠离子和锌离子等多种离子提供了宽阔且通畅的脱嵌通道，有助于实现优异的倍率性能；二是原料成本低、合成方法简便，为其未来的大规模商业化应用提供了可能^[15-16]。

尽管应用前景广阔，但实际挑战更为严峻。普鲁士蓝类似物在实际器件中的表现，特别是面对长时间循环和大电流充放电这类严苛工况时，显现出显著缺陷。这是其本身存在的空位与结晶水导致在循环的过程中极易出现晶格畸变，活性位点失效和材料溶解等问题^[15,17-18]，从而使容量迅速衰减，这已成为阻碍普鲁士蓝类似物从实验室研究迈向商业化应用的主要障碍^[19-20]。要促进普鲁士蓝类似物在

超级电容器和电池的实际应用，应明确 PBAs 基超级电容器的储能机制，了解 PBAs 材料目前在储能器件中存在的问题，并且找到合适的改进方式，开发有效的应对方案。

本文将“机理-策略”两大主线展开综述，首先系统探究 PBAs 基超级电容器的储能机制，指明循环性能的评价方式，明确瓶颈问题的核心根源，进而全面梳理并总结提升其循环稳定性的多种有效策略，形成“问题溯源-解决方案”的完整研究脉络，为推动高性能 PBAs 基超级电容器的研发与实际应用提供系统性的理论参考与技术指引。

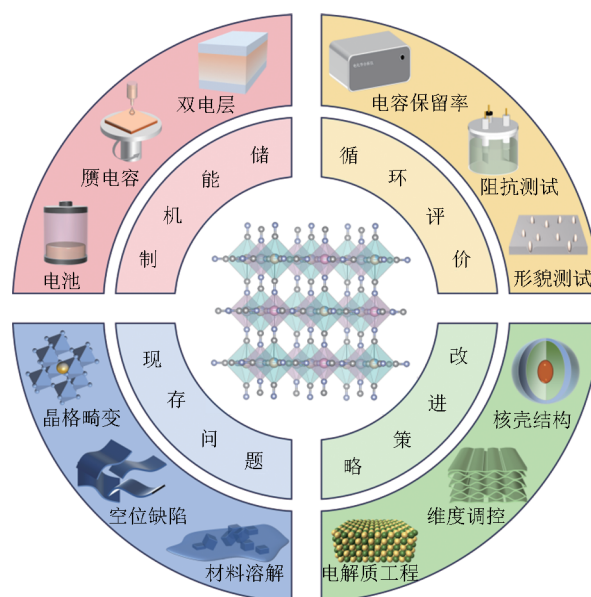


图1 普鲁士蓝材料循环性能的改善策略
Fig. 1 Strategies for improving the recycling performance of Prussian blue materials

1 普鲁士蓝基超级电容器的储能机制与循环稳定性评价方法

1.1 普鲁士蓝基超级电容器储能机制

普鲁士蓝及其类似物由过渡金属离子通过氰根桥联构成三维框架结构，其内部含有大量能够容纳碱金属离子和结晶水的空隙^[12]。这种开放骨架结构具备巨大的比表面积和高度规整的纳米孔道^[21]，当与电解液接触时，电极/电解液界面会形成典型的亥姆霍兹双电层，电荷存储通过离子在电极表面的物理吸附实现^[22]，该过程响应迅速且功率性能优异，是超级电容器实现储能的核心机制。除双电层行为外，框架中的过渡金属离子在电场作用下能够发生可逆的氧化还原反应^[13]，该反应属于表面控制的赝电容过程，不涉及缓慢的体相扩散，因此在维持高功率特性的同时能够获得更高的能量密度。当扫描速率较低或充放电倍率较小时，离子会进一步嵌入普鲁士蓝晶格的深层区域，引发更为显著的相变与价态变化。这一过程受体相扩散控制，表现出明显的电池型特征：循环伏安曲线上可观察到分立的氧化还原峰，而恒电流充放电曲线则对应相对平缓的电压平台。尽管该机制能够提供很高的理论容量，但在反复的离子嵌入与脱出过程中，通常伴随着明显的晶格体积变化和结构应力，这也是其循环稳定性问题产生的主要原因。

1.2 循环稳定性评价指标

循环稳定性是评估普鲁士蓝基超级电容器能否实际应用的关键指标，它直接反映了电极材料在长期充放电过程中结构是否稳定、活性物质能否有效保留以及电化学性能如何变化。

1.2.1 容量保留率

容量保留率是评估电极性能最直观的核心指标，具体定义为器件在经历一定循环次数后，其比容量或面容量与初始值之间的比值。在循环过程中，容量保留率的降低可能源于PBAs材料在反应过程中的溶解造成双电层面积损失，或因为严重不可逆的晶格畸变造成体相结构破坏而部分失活。

1.2.2 库仑效率

库仑效率是指在一次完整的充放电循环中，放电容量与充电容量之间的比值。在理想条件下，该效率值应无限趋近于100%。若循环过程中库仑效率不断降低，通常表明发生了副反应或不可逆的结

构相变；而若容量衰减的同时库仑效率保持稳定，则更可能源于材料结构的坍塌。

1.2.3 倍率循环性能

倍率循环性能用于评估电极在不同电流密度下交替循环后的容量恢复能力，体现了材料在高速充放电条件下对结构变化的耐受程度。测试过程中，通常依次采用低、中、高电流密度进行循环，最后返回初始低电流密度条件以测定容量恢复率。一般认为，若经高电流密度循环后，材料在低电流密度下的容量恢复率仍能达到90%以上，则表明其倍率循环性能优异。

1.2.4 电化学阻抗谱参数变化

电化学阻抗谱(EIS)参数的变化，特别是电极在循环前后的阻抗差异，能够直接揭示界面稳定性和电荷传输动力学的衰减情况。若循环后电荷转移电阻的增幅较小，则表明电极与电解液之间的界面较为稳定，电荷传输过程所受阻力没有明显上升。等效串联电阻涵盖了电解液电阻、电极内阻及接触电阻，其在循环后若保持稳定，说明电极结构未发生松动、接触未失效^[23]。

1.2.5 结构与形貌保持度

评估PBAs材料的晶格结构与电极形貌在循环过程中的完整性，需进行物理表征分析。通过对比循环前后XRD图谱中特征峰的强度变化与峰位偏移情况，可以判断晶格结构的稳定性：峰强衰减幅度越小，且峰位未发生明显移动，表明晶格结构越稳定。同时，循环前后的SEM图像对比也能反映形貌保持情况，若未观察到明显的颗粒团聚、碎裂或脱落现象，且电极的多孔结构未发生坍塌，则说明电极形貌保持良好。

2 普鲁士蓝基储能器件循环稳定性的核心瓶颈问题

2.1 晶格畸变与结构坍塌

在普鲁士蓝基储能器件中，电极材料的晶格畸变与结构坍塌是影响其循环稳定性的主要制约因素。这一过程本质上是载流子反复嵌入和脱出引发的一系列连锁反应^[24]。如图2(a)所示，PBAs结构能够以极低的能垒可逆地容纳A位离子，从而实现高效的电化学能量存储与释放^[25]。图2(a)清晰地展示了PBAs随A位离子含量变化发生的结构相变过程。在充电过程中，其结构经历三种不同的转变，

而放电时则发生反向变化。这种结构演化受 A 位离子种类和占位情况的显著影响,使得晶体对称性可能呈现立方相(通常视为“无畸变”或“无倾斜”)、菱面体相或单斜相(后两者被归为“畸变”或“倾斜”结构)。电子结构的重构进一步引发离子迁移,打破原有晶格中的电荷平衡与几何对称,导致晶格参数发生突变,进而在材料内部积累显著的内应力。这种应力的持续作用会损害晶格完整性,引发微观结构退化。图 2(b)进一步验证了这一结构演化与畸变规律,并揭示了锰基六氰合铁酸盐(Mn-HCF)在 Na⁺脱出过程中的结构演变特征^[26]。在 Na⁺提取过程中, 14.7° 处的特征峰逐渐消失,分裂峰转变为位于 2θ=23.6° 和 37.9° 的峰,表明结构从单斜相向立方相转变。充电至 4 V 后, XRD 图谱呈现四方对称性 (a=b=10.1182 Å, c=10.5409 Å, 1 Å=0.1 nm), 这与 Mn³⁺的 Jahn-Teller 畸变密切相关。尽管在放电至 2 V 时单斜相能够恢复,但 Na⁺重新嵌入过程中仍可观察到明显的衍射峰偏移,并伴随较大的体积变化,这会进一步加剧内应力积累,促使晶体骨架坍塌,最终损害器件性能。晶格畸变与结构坍塌的核心机制可归结为“价态变化-离子迁移-应力累积”的连锁反应^[27],这一过程与 PBAs 自身的结构转变规律密切相关,决定着电极材料的循环寿命,也为通过结构调控抑制该过程、提升器件性能提供了重要的理论依据。

2.2 过渡金属离子溶解流失

在普鲁士蓝类似物基新型储能材料体系中,过

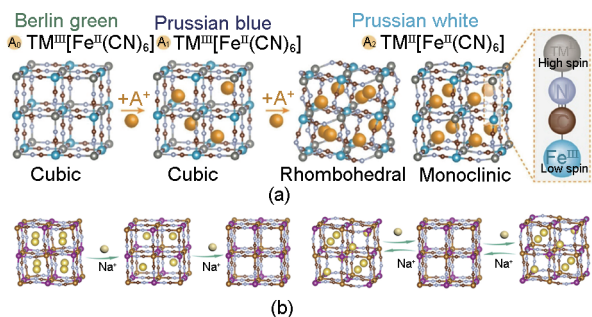


图 2 (a) PBAs 宿主框架中不同量碱离子晶体结构演化示意图^[25]; (b) 单斜 Mn-HCF 和菱形 Mn-HCF 在 Na⁺提取和插入过程中的结构演化示意图^[26]

Fig. 2 (a) Schematic illustration of structural evolution of alkali metal ion crystals at varying concentrations within the PBAs host framework^[25]; (b) Schematic representation of structural evolution during Na⁺ extraction and insertion in monoclinic Mn-HCF and rhombic Mn-HCF^[26]

渡金属离子溶解流失制约其稳定性与使用寿命。过渡金属离子溶解的本质是金属-配体键在电解液环境中的断裂与重构^[28-30]。图 3(a)为锰基普鲁士蓝类似物(Mn-PBA)阴极电化学失效过程^[31],显然观察到,锰的溶解是导致 Mn-PBA 材料完全坍塌的关键因素。锰离子的持续溶解会导致材料晶体结构的坍塌,使电池在长期循环后容量保持率大幅下降,证明过渡金属离子溶解流失严重制约电池性能^[17]。其次在常规电解液体系中,配位水的存在会弱化金属离子与氰根配体(-CN)之间的配位作用,促使金属离子脱离晶体骨架进入电解液相^[15, 18]。图 3(b)利用 MXene 表面丰富的一 F 官能团,与电解液接触后,诱导形成含 Na-F 键的稳定 CEI 层,这一举措能够显著抑制锰离子的溶解进程^[32]。在电化学循环过程中,金属离子价态的反复转变会进一步加剧金属-配体键的不稳定性,加速离子溶出进程^[11]。高浓度电解液可通过抑制水分子的溶剂化能力,在一定程度上缓解过渡金属离子的溶解现象^[9]。图 3(c)模拟了正极表面溶出物在不同电解液体系中的扩散行为^[33],结果表明在含 H₂O、NH₄⁺和 TFSI⁻的电解液体系中,由于分子网络的空间受限效应,其扩散系数较在常规电解液中降低一个数量级以上,有利于抑制溶解物种的长程迁移与二次副反应的发生。过渡金属离子的流失会引发一系列连锁劣化效应,一方面导致电极材料活性位点永久丧失,晶体结构产生缺位缺陷,不仅降低材料的比容量,还会破坏离子传输通道的完整性^[34]。另一方面,溶入电解液的金属离子易引发副反应,如在电极表面异常沉积、破坏电极-电解液界面稳定性等,进一步加剧电极材料失效与电池性能衰减,严重损害储能电池的长期服役可靠性。

2.3 缺陷与间隙水存在影响

缺陷与间隙水是影响普鲁士蓝(PB)及普鲁士蓝类似物结构完整性与性能的关键因素。从晶体结构本质来看, PB 为铁的混合价氧化物, Fe²⁺与 Fe³⁺通过氰基桥连而形成三维面心立方多孔骨架^[35]。其电荷平衡机制与常规平衡不同,后者通常要求两种金属离子形式的氧化态之和为 6[如 Cd²⁺Pd⁴⁺(CN)₆], 而 PB 中 Fe²⁺与 Fe³⁺的共存无法满足该规则,因此往往通过形成[Fe(CN)₆]_{3/4}□_{1/4}·xH₂O[图 4(a)]^[36]。这一特征直接导致了结构中普遍

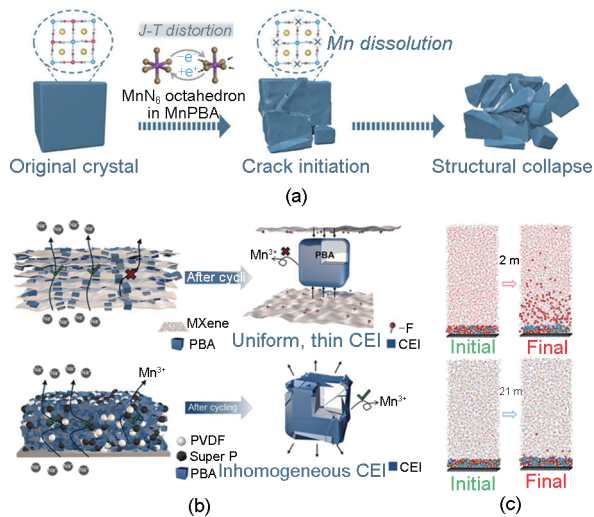


图3 (a) Mn-PBA 阳极溶解电化学失效示意图^[31]；(b) MXene 纳米片缓解 PBAs 阳极溶解的机制示意图^[32]；(c) 正电极表面的溶解物在不同电解液中扩散过程模拟^[33]
Fig. 3 (a) Schematic illustration of Mn-PBA anodic dissolution-induced electrochemical failure^[31];
(b) Mechanism schematic of MXene nanosheets mitigating PBAs anodic dissolution^[32];
(c) Simulation of dissolution product diffusion processes on cathode surfaces in different electrolytes^[33]

存在两类缺陷，即 $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 空位与间隙水。空位会破坏晶体结构的完整性，为离子溶解提供通道，进而加剧材料的结构无序化^[37]。间隙水则占据材料内部的离子传输通道，阻碍载流子的扩散，并可能参与副反应^[38]。通过过渡金属离子替代及合成调控，可衍生出多种 PBAs 结构，并逐渐形成两种极端类型：一种是具有高缺陷浓度的空隙型结构 $[\text{M}_1[\text{M}_2(\text{CN})_6]_{2/3}\square_{1/3}\cdot n\text{H}_2\text{O}]$ ，另一种则为相对完整的非空隙型结构 $[\text{AM}_1[\text{M}_2(\text{CN})_6]\cdot n\text{H}_2\text{O}]$ [图 4(b)]^[39]。在 PB 与 PBAs 中，水分子通常以两种形式存在，一类作为配位水，补全因空位而配位不足的金属离子八面体环境，另一类则为结晶水，游离于骨架孔隙之中。以理想的缺陷模型 $\text{NaM}_1[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3/4}\square_{1/4}$ 为例，每个晶胞含有 25% 的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 空位，这些空位附近的过渡金属离子 (M) 通常由六个水分子完成配位 [图 4(c)]^[40]。实际获得的 PB 与 PBAs 材料，其结构往往并非如此理想，而是介于理论模型与实际合成条件之间。这类材料的最终结构形态，在很大程度上取决于制备方法与工艺路径。结构缺陷与间隙水的存在，正是造成实际材料与理想模型产生偏差的主要原因，同时也对材料的稳定性

及其电化学性能表现产生了直接影响。

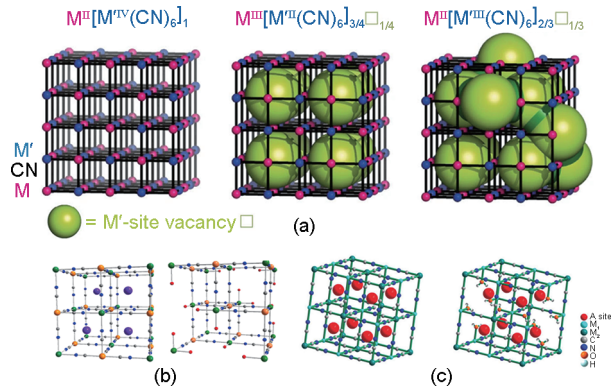


图4 (a) PBAs 结构网络的特性与空位的关系图^[36]；(b) 空隙结构和非空隙结构示意图^[39]；(c) 普鲁士蓝色框架的示意性晶体结构^[40]
Fig. 4 (a) Relationship between properties and vacancy density in PBAs structural networks^[36];
(b) Schematic diagrams of void and non-void structures^[39];
(c) Schematic crystal structure of Prussian blue framework^[40]

Fig. 4 (a) Relationship between properties and vacancy density in PBAs structural networks^[36];
(b) Schematic diagrams of void and non-void structures^[39];
(c) Schematic crystal structure of Prussian blue framework^[40]

3 普鲁士蓝基超级电容器循环稳定性的突破路径

3.1 晶格强化调控

在优化普鲁士蓝类似物晶体结构稳定性方面，离子掺杂/取代是一种被广泛采用的有效策略^[16]。通过引入惰性或离子半径适配的金属离子（如 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 等），能够有效抑制过渡金属离子在循环过程中因价态变化引发的 Jahn-Teller 畸变，从而增强 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 骨架的刚性^[41]，并缓解充放电过程中晶格体积的过度变化与坍塌^[42]。不同金属离子掺杂后的普鲁士蓝类似物，其晶体形貌与电化学性能呈现明显差异。例如，未掺杂的铁氰化铁 (Fe-HCF) 常表现为不规则纳米颗粒形貌，经历 50 次循环后电极表面出现明显孔洞与结构缺陷；而经钴掺杂的 Fe-HCF (CoFe-HCF) 则倾向于形成规则的准立方体结构，同等循环条件下仍能维持较为完整均匀的形貌 [图 5(a)]^[43]。这表明适当的金属掺杂有助于调控晶格中间隙水的分布、降低缺陷密度，从而延长电极的结构稳定性。除传统共沉淀掺杂方法外，近年来也涌现出多种新型掺杂策略用于改性 PBAs 材料。例如，通过铜预掺杂结合热解处理，可在普鲁士蓝晶格中精确负载锰钴尖晶石 (MnCo_2O_4)，所引入的铜离子选择性地占据尖晶石

相的四面体间隙，有效增强了两相界面的电荷传输效率[图 5(b)]^[44]。此外，原位电化学阳离子替换法也展现出良好的改性效果。该方法通过对锰基普鲁

士蓝 $\{K_{1.82}Mn[Fe(CN)_6]_{0.96}\}$ 电极进行原位表面修饰[图 5(c)]，显著抑制了循环中锰离子的溶解流失，从而同步提升电极的结构与表面化学稳定性^[45]。

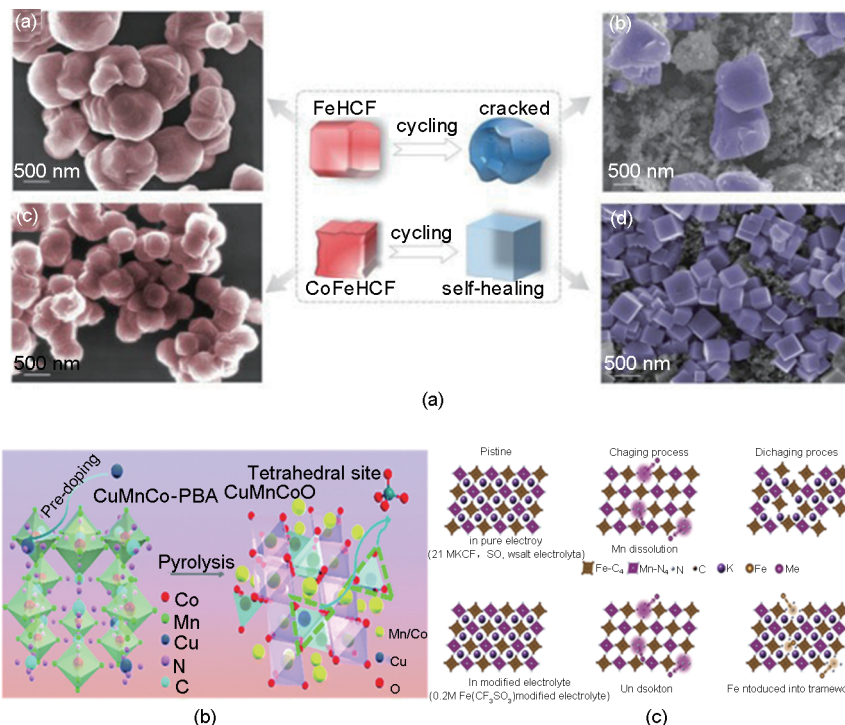


图 5 (a) Fe-HCF 和 CoFe-HCF 的 SEM 图^[43]; (b) CuMnCo-PBA 改良的合成图^[44]; (c) 表面改性策略的示意图，用于缓解 Mn-PBA 电极中 Mn 溶解引起的结构不稳定性^[45]

Fig. 5 (a) SEM images of Fe-HCF and CoFe-HCF^[43]; (b) schematic of the CuMnCo-PBA modification process^[44]; (c) schematic illustration of the surface modification strategy to mitigate structural instability caused by Mn dissolution in electrodes^[45]

3.2 结构形貌调控

3.2.1 复合结构

除了在普鲁士蓝类似物晶格内部调控离子外，构建复合结构也是增强其结构稳定性和电化学性能的有效方法^[16]。该策略的关键在于将电化学性能优异或循环性能稳定的材料与 PBAs 进行复合，集各组分材料的优点于一体，同时弥补 PBAs 材料的短板^[46]。其中，与碳材料复合是一种基础且效果显著的改性方式^[47]，能够构建高效的导电网络，弥补 PBAs 自身导电性较差的不足，从而协同提升材料的循环稳定性和倍率性能^[15]。如图 6(a)所示，将 PB 与还原氧化石墨烯 (rGO) 复合后，两者界面处会形成稳定的 Fe—O—C 化学键^[48]。这种强烈的界面相互作用不仅增强了结构的整体性，也为电荷传输提供了快速通道，显著优化了复合材料的倍率性能。研究表明，PB-rGO 复合材料在 10 C、20 C 和 50 C

的高倍率条件下，可逆容量分别达到 78.1 mAh/g、68.9 mAh/g 和 46.0 mAh/g，显示出良好的动力学特性。导电聚合物包覆则进一步拓宽了功能化设计的可能性。这类材料能够实现更均匀、更致密的包覆，并赋予电极材料更好的柔韧性能^[49]。以图 6(b)所示的聚吡咯 (PPy) 包覆锰基普鲁士蓝 (KMhCF) 为例，所形成的核壳结构具有双重功能^[50]。PPy 层构建的三维连续导电网络有效提高了电子传导效率，而致密的包覆层则阻隔了电解液与活性材料的直接接触，抑制了锰离子的溶解及有害相变的发生，同时缓冲了循环过程中的体积变化，实现了倍率性能与长期循环稳定性的同步改善。通过选用特定聚合物并优化复合结构，可以更精准地调控材料性能。例如，图 6(c)展示的聚苯胺 (PANI) 包覆铁锰铜基普鲁士蓝 (FeMnCu@PANI) 核壳结构，表现出优异的循环稳定性，在 10 C 倍率下经过 500 次循环后，其容

量保持率仍约为90%^[51]。从碳材料复合到导电聚合物包覆,核壳与复合结构的设计思路逐步从改善导电性发展为多功能协同保护^[52-53]。这些外部修饰策

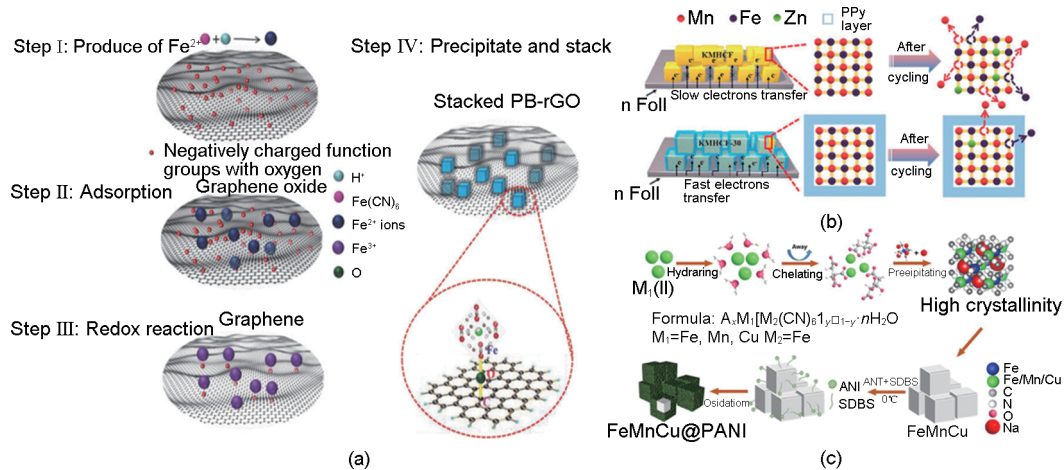


图6 (a) PB-RGO复合的合成过程^[48]; (b) KMnCF及KMnCF@PPy样品的示意图^[50]; (c) 高质量FeMnCu晶体合成及PANI涂层形成示意图^[51]

Fig. 6 (a) Synthesis process of PB-RGO composite^[48]; (b) Schematic diagrams of KMnCF and KMnCF@PPy samples^[50]; (c) Schematic illustration of high-quality FeMnCu crystal synthesis and PANI coating formation^[51]

3.2.2 形貌调控

材料性能优化中,调控形貌与维度是一个关键途径^[15]。通过合理设计纳米片或空心结构等特定形貌,能够有效缩短离子扩散路径,并缓解充放电或催化过程中的应力集中,从而为材料核心性能的提升构建结构基础^[21]。在此基础之上,不对称结构的构建进一步增强了材料的性能表现。图7(a)展示了引入不均匀元素以削弱整体结构对称性的示意图,该策略可显著增强材料的各向异性特征^[54]。这类调控方法在优化催化活性与选择性、提高电子传递效率、扩大比表面积以及诱导形状导向效应等方面具有独特优势,标志着从基础形貌调控向功能化结构设计的转变。进一步深化结构工程研究,核壳结构的精准构筑成为增强材料稳定性的重要手段。以普鲁士蓝类似物为例,图7(b)展示了CoNi-PBA/FeMn-PBA核壳结构的形成机制及其性能^[55]。由于两种普鲁士蓝类似物的形成速率不同,FeMn-PBA优先成核形成核心,随后CoNi-PBA在其表面沉积形成壳层。该合理结构设计使得材料在100 mA/cm²的电流密度下能够维持30小时的长期稳定性,实现了从单一不对称结构向复合核壳结构的性能提升。为进一步发挥材料潜力,创新合成方法在结构和性能优化中起到关键作用。图7(c)展示了一种无需有机添加

剂与内部离子掺杂相结合,共同构成了完整的材料改性体系,为开发高性能、长寿命的普鲁士蓝类似物电极材料提供了可靠的技术路径。

剂的优先刻蚀策略,成功制备出PBA单晶纳米框,不仅简化了合成流程,还赋予材料优良的电化学性能^[56]。将其用作碱性离子电池正极材料时,在500次循环后仍可保持90%的初始容量,表现出良好的倍率性能和循环稳定性;而传统立方体结构在相同条件下仅能维持55%的初始容量。该成果体现了从结构设计到合成方法创新的系统性跨越,为高性能纳米材料的可控合成与应用提供了更高效的路径。

3.2.3 包覆修饰

在电极材料的界面稳定化工程中,表面修饰与包覆技术是通过构建致密保护层,使电极与电解液实现物理隔离,从而有效提升电化学稳定性^[57-60]。普鲁士蓝及其衍生物在材料设计与改性方面已具备较多实践经验,多项研究通过对结构和合成工艺的精确调控,使材料稳定性与电化学性能同时得到改善。例如,有研究提出一种简易合成方法,将包覆树脂的普鲁士蓝核壳球在氩气中煅烧并硫化处理,最终制得蛋黄壳结构的FeS₂@carbon球[图8(a)]。其独特的构造能够在循环中有效适应活性物质的体积膨胀,并抑制其在电解液中的溶解。该材料在1000 mA/g的高电流密度下循环500次后,仍保持269 mAh/g的可逆放电容量^[61]。采用成本较低的共沉淀法结合硫化工艺,同样可以制备具有三维多孔

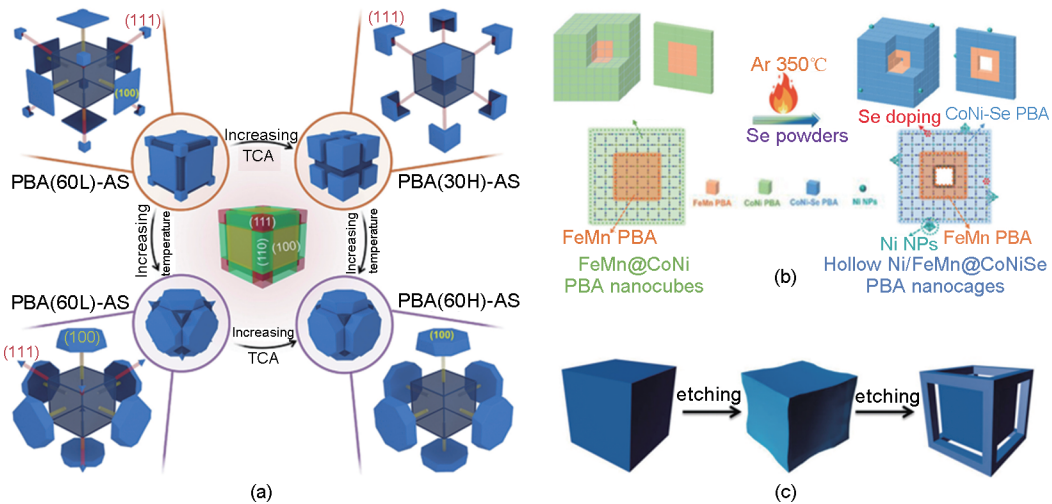


图 7 (a) PBAs 的外延生长产生具有不同形态的各向异性结构^[54]; (b) 通过提出的低温热解合成 PBA-Se 纳米笼 (Ni/FeMn@CoNiSe) 的示意图^[55]; (c) 可控优先蚀刻法合成单晶普鲁士蓝^[56]

Fig. 7 (a) Epitaxial growth of PBAs yielding anisotropic structures with distinct morphologies^[54]; (b) Schematic of PBA-Se nanocages (Ni/FeMn@CoNiSe) synthesized via proposed low-temperature pyrolysis^[55]; (c) Controlled preferential etching method for synthesizing single-crystal Prussian blue^[56]

通道的核壳 NCFS@PBA 立方体材料[图 8(b)]。该材料的最佳样品在 1 A/g 的电流密度下显示出优异的比电容, 并在长期循环测试后容量保持率为 89.1%^[62]。此外, 将普鲁士蓝正极材料与 MXene 纳米片复合[图 8(c)], 可借助 MXene 优良的导电性能与结构支撑作用, 有效缓解 Jahn-Teller 效应导致的

结构畸变。该复合材料在 1000 mA/g 电流下循环 1000 次后, 仍能保持约 80% 的初始容量^[32]。综上所述, 合理的表面修饰与结构设计不仅能在电极与电解液之间形成物理屏障, 还可增强材料导电性、缓解体积变化并提高结构稳定性, 为开发高性能、长寿命储能器件提供了可行的技术路径。

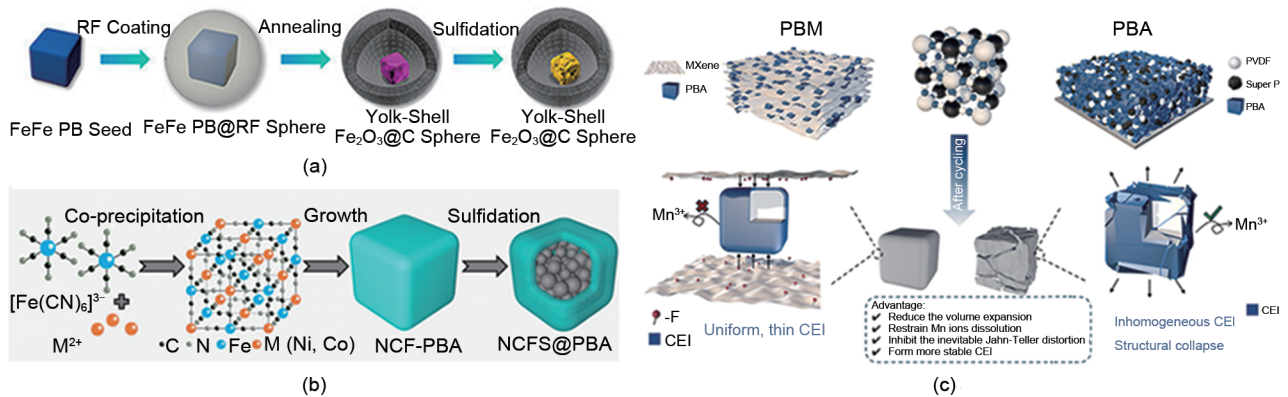


图 8 (a) 以 Fe-PBA 为前驱体合成蛋黄壳 FeS₂@C 示意图^[61]; (b) NCFS@PBA 芯-壳立方体制备过程示意图^[62]; (c) 普鲁士蓝正极材料嵌入 MXene 纳米片示意图^[32]

Fig. 8 (a) Schematic illustration of FeS₂@C synthesis using Fe-PBA as a precursor^[61]; (b) Schematic representation of the core-shell cubic structure formation process for NCFS@PBA^[62]; (c) Schematic diagram of Prussian blue cathode material embedded within MXene nanosheets^[32]

3.3 界面保护调控

通过调整电解液组分与添加剂, 能够有效调控电极-电解液界面的化学环境^[63], 从而抑制活性物质的溶解, 并增强电极结构稳定性与循环寿

命^[64]。当前采用的策略主要包括高浓度电解液、离子液体的引入, 以及特定功能性阻蚀剂的添加, 这些方法有助于构建更稳定的固液界面。一项研究采用了能有效抑制锰溶解且对 Mn-PBA 溶解度

较低的电解液，成功建立了溶解抑制体系^[65]。在该体系中 Mn-PBA 的比容量约为 154 mAh/g，并在 2 C 电流密度下经过 1000 次循环后仍保持优良的电化学性能[图 9(a)]^[11]。另一项工作则通过设计一种包含高氯酸钠 (NaClO₄)、碳酸丙烯酯 (PC)、二甲基亚砜 (DMSO) 及少量碳酸亚乙烯酯 (VC) 的复合电解液体系，显著提升了界面稳定性^[66]，使电极在 192 次循环后容量保持率达 90.57%，平均库仑效率为 99.8%[图 9(b)]。此外，有研究通过在电解液中引入含功能性 NiSO₄ 添加剂的阴离子捕获体系^[67]，可利用 Ni²⁺ 选择性捕捉电

解液中溶解的 [Fe(CN)₆]³⁻ 离子，进而在电极表面自发形成不溶性的 NaNi[Fe(CN)₆] 保护层[图 9(c)]。该方法显著增强了材料的结构稳定性，使 Na₂Co_{4/5}Ni_{1/5}[Fe(CN)₆] 表现出优异的电化学性能，可逆容量达 106.7 mAh/g，在 50 mAh/g 电流密度下容量保持率为 82.5%。总体而言，电解液工程通过调整电解液组分或引入功能性添加剂，能够在电极表面诱导形成稳定保护层或降低活性物质的溶解倾向，从界面化学层面有效缓解电极材料的溶解问题，为实现高稳定性与长寿命的二次电池系统提供了可行的技术路径^[11]。

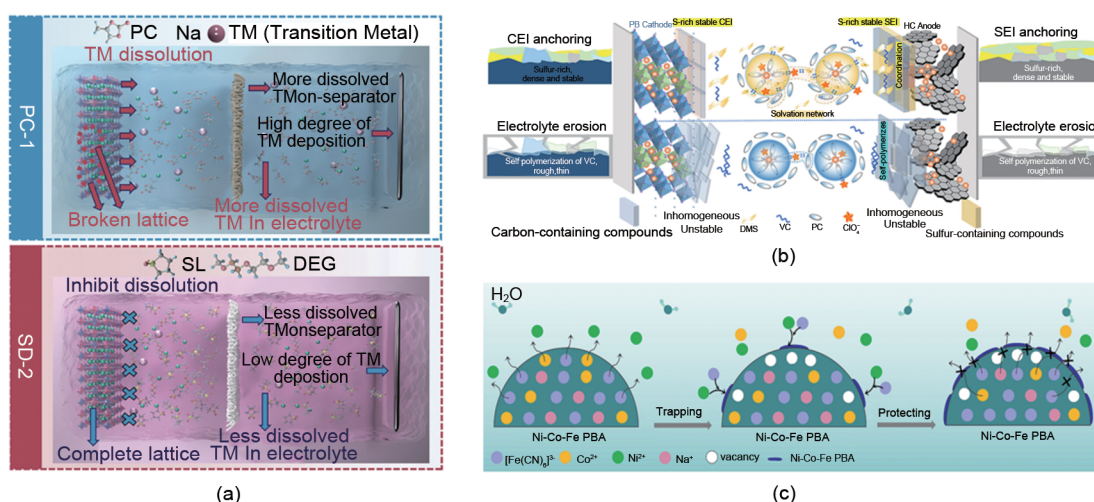


图 9 (a) 醚基电解液溶解抑制策略示意图^[11]；(b) PB||HC 电池中溶剂结构对界面性质影响的示意图^[66]；(c) 钴基普鲁士蓝类似物用于水性钠离子电池的容量降解机制^[67]

Fig. 9 (a) Schematic illustration of the ether-based electrolyte dissolution suppression strategy^[11];
(b) Schematic representation of solvent structure influence on interfacial properties in PB||HC batteries^[66];
(c) Capacity degradation mechanism of cobalt-based Prussian blue analogues in aqueous sodium-ion batteries^[67]

3.4 合成工艺调控

3.4.1 合成策略创新

针对普鲁士蓝基材料常见的结晶水与晶格空位问题，优化后的共沉淀法已展现出改善其结构缺陷的有效性。随着合成方法的持续演进，这类材料的性能潜力亦得到进一步发掘^[68]。例如，有研究首次采用多元醇水溶液构建合成体系[图 10(a)]，以 FeCl₃ 与 K₃[Fe(CN)₆] 为前驱体，并通过调控过氧化氢的还原作用与溶剂介电常数，实现了对普鲁士蓝纳米颗粒尺寸的精密控制^[69]。研究发现，在介电常数较低的醇类溶剂中，当其摩尔分数介于 0.02~0.05 时，颗粒尺寸显著增大；而在介电常数较高的醇类（如乙醇、甲醇、乙二醇和丙二醇，除甘油

外）中，摩尔分数达到 0.2~0.26 时，则表现出明显的颗粒细化现象。该结果为通过尺寸调控优化性能提供了新的研究思路。此外，组分梯度设计成为缓解普鲁士蓝类材料循环衰减问题的另一有效途径。梯度结构普鲁士蓝颗粒可表示为 g-M₁M₂[M₃(CN)₆]，其中 M₁、M₂ 的顺序代表二价金属前驱体的添加次序。例如，g-CoNi[Fe(CN)₆] 表示 Co²⁺ 在核层富集，而 Ni²⁺ 在壳层富集[图 10(b)]^[70]。近年来，酸辅助合成策略的发展也为普鲁士蓝类材料的实用化带来重要进展。通过该方法制备的早期过渡金属 (ETM) 与晚期过渡金属 (LTM) 复合普鲁士蓝类正极材料[图 10(c)]，涵盖了 Fe-VO、Fe-TiO、Fe-ZrO、Co-VO 及 Fe-Co-VO 等多种体系^[71]。这些材

料展现出优异的电化学性能：在 30000 次长循环后结构仍保持稳定，全电池体系的能量密度高达 259.7 Wh/kg，并突破了传统普鲁士蓝材料在低温环境下性能受限的瓶颈，为极端条件下的储能应用开拓了新的可能性。

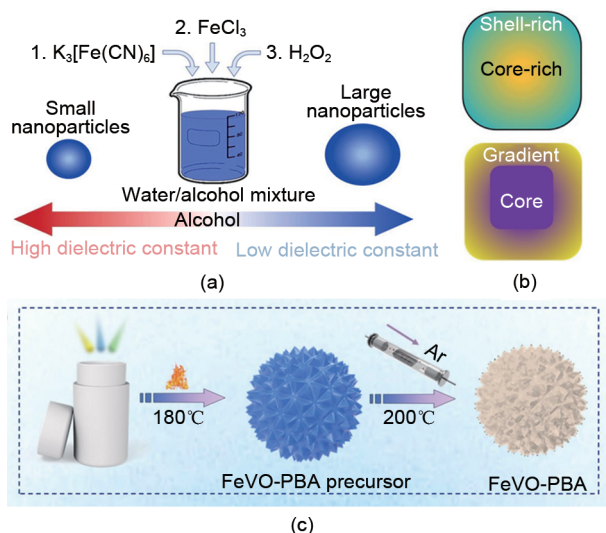


图 10 (a) 普鲁士蓝纳米颗粒在水/酒精混合物中合成示意图^[69]；(b) 含有二价金属或六氰基金属酸盐成分梯度的混合成分普鲁士蓝类似物颗粒^[70]；(c) 优化 FeVO-PBA 制备策略^[71]

Fig. 10 (a) Schematic illustration of Prussian blue nanoparticle synthesis in a water/alcohol mixture^[69]; (b) Gradient-composition Prussian blue-like particles containing bivalent metal or hexacyanoferrate components^[70]; (c) Optimized FeVO-PBA preparation strategy^[71]

3.4.2 投入原料设计

通过调整金属阳离子与氰根阴离子的化学计量比例，可以突破传统配比约束，构建具有优异离子传导能力和结构稳定性的缺陷晶格^[68]。基于配位竞争机制的非化学计量调控策略为优化材料电化学性能提供了新途径。该策略利用螯合剂与 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 配体之间的竞争作用，定向调控普鲁士蓝类似物中 M_1 位点的金属富集行为，从而抑制金属离子的局部聚集，缓解充放电过程中的体积应力，并进一步诱导形成结构驱动的能量耦合效应，改善材料的离子扩散动力学与循环稳定性[图 11(a)]。实验结果表明，经此方法优化后的 NFM-PB-1 材料在 5°C 低温环境下循环 1000 次后，容量保持率仍可达 85.19% (放电比容量为 91.1 mAh/g)，而未经配位竞争调控的 Mn-PB 材料在相同条件下容量保持率仅为

23.30%。这一对比证实了非化学计量设计对提升材料低温循环性能具有重要作用^[72]。共聚物-共形态学策略的提出进一步扩展了非化学计量普鲁士蓝类似物的形貌可控合成路径，实现了晶体形貌与结构缺陷的协同调控[图 11(b)]^[73]。此外，结合酸蚀刻辅助的非化学计量调控与再结晶工艺，可在调控材料形貌与缺陷结构的同时显著提高产物收率^[74]。该工艺采用盐酸作为蚀刻剂，蚀刻程度与酸用量成正比。当盐酸用量为 1 mL 时，仅对立方相晶体表面产生蚀刻，形成表面粗糙的晶体结构；用量增至 2 mL 时，酸蚀与溶解作用促使骨架中部分 Fe^{2+} 溶出，这些溶出的 Fe^{2+} 与溶液中未分解的 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 发生再结晶反应，使产物形貌由立方相转变为球形；当盐酸用量进一步增至 3 mL 时，更强的蚀刻作用加速 Fe^{2+} 溶出并促进再结晶，产物收率可达 99% [图 11(c)]。通过该工艺制备的 PB-65-24 h 电极材料表现出良好的循环稳定性，在 500 次充放电循环后容量保持率为 79%，平均每周期容量衰减率仅为 0.042%，进一步验证了酸蚀刻辅助非化学计量策略对材料循环性能的显著改善效果。

4 结 语

本文系统总结了 PBAs 基超级电容器的储能机制，明确 PBAs 材料在储能器件应用中存在的循环性能瓶颈问题的核心根源，进而全面梳理提升其循环稳定性的多种有效策略。目前晶格工程与界面调控等策略被证实已显著改善了普鲁士蓝类似物 (PBAs) 的循环稳定性，然而这些实验大多数仅改进性能，并未探究缺陷形成的原因。未来的研究可以针对晶格畸变，空位，结晶水的产生进行细致地研究，例如面对空位问题，可以探究铁氰根空位，氧空位和金属离子空位究竟哪个对材料结构的影响较大，如何改进某一空位对材料性能的影响。其次，现阶段对 PBAs 衰减机制的理解大多建立在有限循环次数的分析基础上，性能衰退过程较为复杂，可能呈现出多阶段的动态特征。未来的研究应需进一步发展先进的原位表征技术，例如原位 X 射线衍射、X 射线吸收谱及同步辐射分析，以实时监测充放电过程中普鲁士蓝基材料的结构与价态变化，从而完成从终点分析向过程追踪的转变。推动超级电容器 PBAs 电极材料从经验探索向理性设计迈进，为推

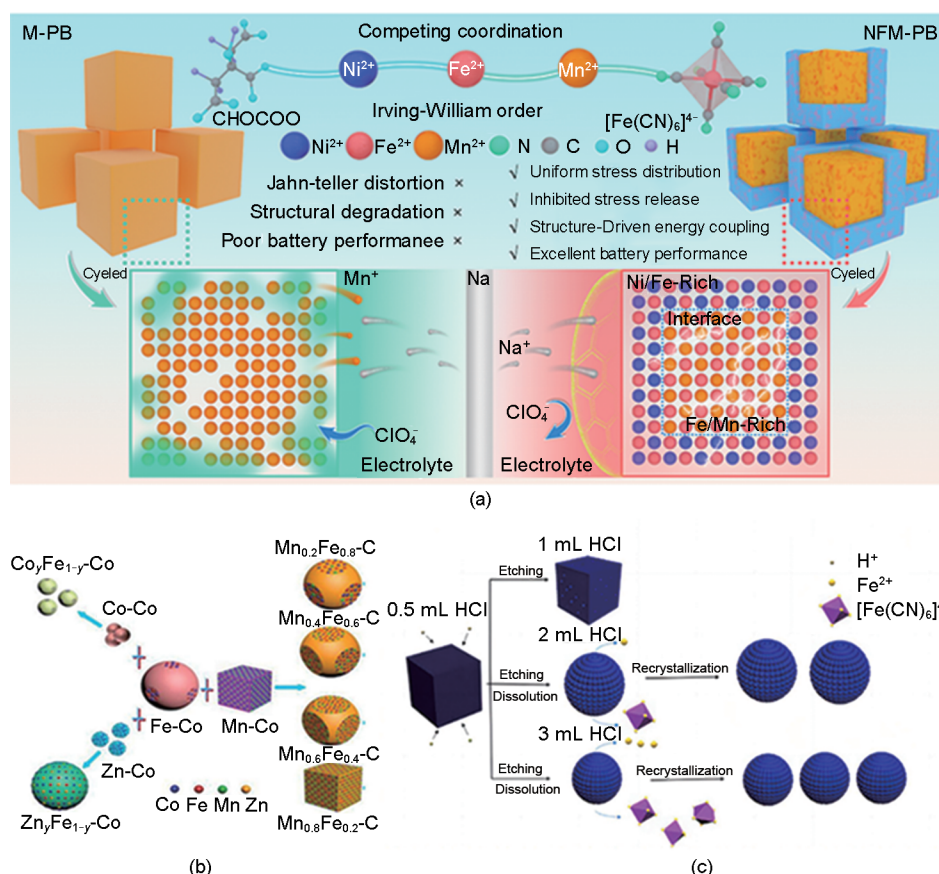


图 11 (a) Mn-PBA 和 $\text{Na}_2\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 合成机制的示意图^[72]; (b) 普鲁士蓝类似物的形状控制合成中“共聚物-共形态”概念的示意图^[73]; (c) 同步晶体生长过程中的酸蚀机制及形态调整过程^[74]

Fig. 11 (a) Schematic illustration of the synthesis mechanism for Mn-PBA and $\text{Na}_2\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ^[72]; (b) Schematic representation of the “copolymer-co-morphology” concept in the shape-controlled synthesis of Prussian blue analogues^[73]; (c) Acid etching mechanism and morphology adjustment process during synchronous crystal growth^[74]

动高性能 PBAs 基超级电容器的研发与实际应用提供系统性的理论参考与技术指引。

参考文献

- [1] DING X, JIANG R, WU J L, et al. $\text{Ni}_3\text{N}-\text{CeO}_2$ heterostructure bifunctional catalysts for electrochemical water splitting[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(47): 2306786. DOI: 10.1002/adfm.202306786.
- [2] ZUO W H, LI R Z, ZHOU C, et al. Battery-supercapacitor hybrid devices: Recent progress and future prospects[J]. *Advanced Science*, 2017, 4(7): 1600539. DOI:10.1002/advs.201600539.
- [3] LUO L, ZHANG F H, WANG L L, et al. Recent advances in shape memory polymers: Multifunctional materials, multiscale structures, and applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(14): 2312036. DOI:10.1002/adfm.202312036.
- [4] NAKKHONG T, INPRASIT T, PANGON A. Zeolite imidazole framework-67 (ZIF-67)/phosphorus-doped carbon nanofiber hybrid materials for binder-free supercapacitor electrodes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 497: 154655. DOI:10.1016/j.cej.2024.154655.
- [5] YASA S, BIROL B, DONMEZ K B, et al. Recovery of cobalt based materials from spent Li-ion batteries and their use as electrode material for supercapacitor[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 81: 110291. DOI:10.1016/j.est.2023.110291.
- [6] SALUNKHE R R, KANETI Y V, YAMAUCHI Y. Metal-organic framework-derived nanoporous metal oxides toward supercapacitor applications: Progress and prospects[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(6): 5293-5308.
- [7] MA Y P, XIE X B, YANG W Y, et al. Recent advances in transition metal oxides with different dimensions as electrodes for high-performance supercapacitors[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2021, 4(4): 906-924. DOI:10.1007/s42114-021-00358-2.
- [8] CHEN L F, FENG Y, LIANG H W, et al. Macroscopic-scale three-dimensional carbon nanofiber architectures for electrochemical energy storage devices[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(23): 1700826. DOI:10.1002/aenm.201700826.

- [9] HU S J, LI Y, CHEN Y H, et al. Insight of a phase compatible surface coating for long-durable Li-rich layered oxide cathode[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(34): 1901795. DOI:10.1002/aenm.201901795.
- [10] ZHANG D D, CAO J, YANG C W, et al. Highly stable aqueous Zn-ion batteries achieved by suppressing the active component loss in vanadium-based cathode[J]. *Advanced Energy Materials*, 2025, 15(15): 2404026. DOI:10.1002/aenm.202404026.
- [11] WANG Y C, YANG C, YAO L B, et al. Dissolution inhibition strategy stabilizes manganese Prussian blue analogs for high-energy sodium-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(28): 2423867. DOI:10.1002/adfm.202423867.
- [12] ZHU X Q, ZHENG R X, YANG M M, et al. High-entropy Prussian blue analogues enable synergistic electronic coupling and charge compensation for efficient Li-CO₂ batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2026, 36(3): e10533. DOI: 10.1002/adfm.202510533.
- [13] LIU S H, YU H X, ZHAO Y, et al. Inhibiting phase transitions of Prussian blue analogs with high-entropy strategy for ultralong-life sodium-ion battery cathodes[J]. *Small*, 2025, 21(31): 2504893. DOI:10.1002/sml.202504893.
- [14] ZHOU Z H, DONG Y T, MA Y, et al. Innovative high-entropy strategy extending traditional metal substitution for optimizing Prussian blue analogues in rechargeable batteries[J]. *SusMat*, 2025, 5(2): e265. DOI:10.1002/sus2.265.
- [15] CHEN Z Y, ZHANG Y, LI F H, et al. Decoding intercalation-chemistry discrepancies to couple alkali cations with Prussian blue analogue cathodes[J]. *Nano Energy*, 2025, 141: 111097. DOI:10.1016/j.nanoen.2025.111097.
- [16] TAN Y C, CHEN D, KOTSIUBYNSKYI V, et al. Prussian blue and its analogues nanomaterials: A focused view on physicochemical properties and precise synthesis[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2025, 107: 393-406. DOI:10.1016/j.jechem.2025.03.035.
- [17] WANG J Y, HU Z W, QI Y J, et al. Prussian blue analogues for aqueous zinc-ion batteries: Recent process and perspectives[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2025, 221: 302-320. DOI:10.1016/j.jmst.2024.10.002.
- [18] CHENG L, LUO Y Y, WANG H, et al. Optimized synthesis and electrochemical behaviors of Prussian blue analogues cathodes for potassium-ion batteries[J]. *Materials Reports: Energy*, 2025, 5(2): 100331. DOI:10.1016/j.matre.2025.100331.
- [19] ZHANG G X, FENG W C, DU G Y, et al. Thermodynamically-driven phase engineering and reconstruction deduction of medium-entropy Prussian blue analogue nanocrystals[J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(26): 2503814. DOI:10.1002/adma.202503814.
- [20] ZHOU W, HUANG T Q, ZHAO Y, et al. Ternary-metal Prussian blue analog hollow spheres/MXene electrode based on self-assembly enabling highly stable capacitive deionization[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 508: 161124. DOI:10.1016/j.cej.2025.161124.
- [21] ZHOU J N, LI Y L, LIN X M, et al. Prussian blue analogue-templated nanocomposites for alkali-ion batteries: Progress and perspective[J]. *Nano-Micro Letters*, 2024, 17(1): 9. DOI:10.1007/s40820-024-01517-y.
- [22] LIANG K, CHEN Y L, WANG S X, et al. Peanut shell waste derived porous carbon for high-performance supercapacitors[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 70: 107947. DOI: 10.1016/j.est.2023.107947.
- [23] HUANG X, SUN H X, LI X Y, et al. Eliminating charge transfer at cathode-electrolyte interface for ultrafast kinetics in Na-ion batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(43): 29391-29401.
- [24] WANG X, ZHAO M R, DU W J, et al. Boosting ultralong lifespan of Fe-based Prussian blue analogs cathode *via* element doping and crystal water capture[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 508: 160997. DOI:10.1016/j.cej.2025.160997.
- [25] HEO J Y, LEE J H. Structural evolution and redox chemistry of Prussian blue analogues in rechargeable batteries[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2025, 8(13): 8862-8886.
- [26] WANG H, XU E Z, YU S M, et al. Reduced graphene oxide-anchored manganese hexacyanoferrate with low interstitial H₂O for superior sodium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(40): 34222-34229.
- [27] RAZA W, ALI F, RAZA N, et al. Recent advancements in supercapacitor technology[J]. *Nano Energy*, 2018, 52: 441-473. DOI:10.1016/j.nanoen.2018.08.013.
- [28] YU J R, BIAN Y F, WANG R F, et al. Coconut shell carbon preparation for rhodamine B adsorption and mechanism study[J]. *Molecules*, 2024, 29(17): DOI:10.3390/molecules29174262.
- [29] WANG P Y, HU T R, GUO Y, et al. CoS₂ confined into N-doped coal-based carbon fiber as flexible anode for high performance potassium-ion capacitor[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 970: 172618. DOI:10.1016/j.jallcom.2023.172618.
- [30] CHEN M X, UMER K, LI B N, et al. Metalloporphyrin based MOF-545 coupled with solid solution Zn_xCd_{1-x}S for efficient photocatalytic hydrogen production[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 653: 380-389. DOI: 10.1016/j.jcis.2023.09.080.
- [31] GE L N, CUI Y P, SONG Y J, et al. Inhibiting Mn dissolution of Mn-based Prussian blue analogue through cross-linking network for sustainable sodium-ion battery[J]. *Advanced Energy Materials*, 2025, 15(32): 2500544. DOI:10.1002/aenm.202500544.
- [32] CHEN Z R, WANG Y, WANG J, et al. A MXene modification strategy of Prussian blue cathodes toward a stable cathode electrolyte interphase and suppressed Mn dissolution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 505: 159519. DOI:10.1016/j.cej.2025.159519.
- [33] CHEN L, SUN W L, XU K, et al. How Prussian blue analogues can be stable in concentrated aqueous electrolytes[J]. *ACS Energy Letters*, 2022, 7(5): 1672-1678.
- [34] JIA D H, ZHENG F, NIU Y Y, et al. Preparation of V₂O₅ nanobelt arrays/NiO nanosheet arrays composite as supercapacitor electrode material[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023,

- 969: 172283. DOI:10.1016/j.jallcom.2023.172283.
- [35] WANG W L, GANG Y, HU Z, et al. Reversible structural evolution of sodium-rich rhombohedral Prussian blue for sodium-ion batteries[J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 980. DOI: 10.1038/s41467-020-14444-4.
- [36] SIMONOV A, DE BAERDEMAEKER T, BOSTRÖM H L B, et al. Hidden diversity of vacancy networks in Prussian blue analogues [J]. *Nature*, 2020, 578(7794): 256-260. DOI:10.1038/s41586-020-1980-y.
- [37] TAN X, GAO C Y, LUO Z F, et al. Unveiling aqueous potassium-ion batteries with Prussian blue analogue cathodes[J]. *Small*, 2025, 21(9): 2410350. DOI:10.1002/sml.202410350.
- [38] WANG Q C, LI J B, JIN H B, et al. Prussian-blue materials: Revealing new opportunities for rechargeable batteries[J]. *InfoMat*, 2022, 4(6): e12311. DOI:10.1002/inf2.12311.
- [39] GUARI Y, CAHU M, FÉLIX G, et al. Nanoheterostructures based on nanosized Prussian blue and its Analogues: Design, properties and applications[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 461: 214497. DOI:10.1016/j.ccr.2022.214497.
- [40] WU X Y, WU C H, WEI C X, et al. Highly crystallized $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ with suppressed lattice defects as superior cathode material for sodium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(8): 5393-5399.
- [41] WANG J, YUAN Z Y, LIAO J Y, et al. Cesium-doped manganese-based Prussian blue analogue as a high-efficiency cathode material for potassium-ion batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2024, 99: 120-127. DOI:10.1016/j.jechem.2024.07.042.
- [42] SHU W L, HAN C H, WANG X P. Prussian blue analogues cathodes for nonaqueous potassium-ion batteries: Past, present, and future[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(1): 2309636. DOI:10.1002/adfm.202309636.
- [43] XIE J P, MA L, LI J L, et al. Self-healing of Prussian blue analogues with electrochemically driven morphological rejuvenation[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(44): 2205625. DOI: 10.1002/adma.202205625.
- [44] CHEN Y, DENG J, YANG B, et al. Promoting toluene oxidation by engineering octahedral units *via* oriented insertion of Cu ions in the tetrahedral sites of MnCo spinel oxide catalysts[J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(48): 6539-6542. DOI: 10.1039/d0cc01615b.
- [45] GE J M, FAN L, RAO A M, et al. Surface-substituted Prussian blue analogue cathode for sustainable potassium-ion batteries[J]. *Nature Sustainability*, 2022, 5(3): 225-234. DOI: 10.1038/s41893-021-00810-7.
- [46] YI T F, SARI H M K, LI X Z, et al. A review of niobium oxides based nanocomposites for lithium-ion batteries, sodium-ion batteries and supercapacitors[J]. *Nano Energy*, 2021, 85: 105955. DOI:10.1016/j.nanoen.2021.105955.
- [47] ZHENG L, YI R W, ZHENG N, et al. Review—Lithium carbon composite material for practical lithium metal batteries[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2023, 41(7): 814-824. DOI: 10.1002/cjoc.202200612.
- [48] LI W J, HAN C, XIA Q B, et al. Remarkable enhancement in sodium-ion kinetics of $\text{NaFe}_2(\text{CN})_6$ by chemical bonding with graphene[J]. *Small Methods*, 2018, 2(4): 1700346. DOI: 10.1002/smt.201700346.
- [49] ZHAO J, LI Z J, YUAN X C, et al. Novel core-shell multi-dimensional hybrid nanoarchitectures consisting of $\text{Co}(\text{OH})_2$ nanoparticles/ Ni_3S_2 nanosheets grown on SiC nanowire networks for high-performance asymmetric supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 357: 21-32. DOI: 10.1016/j.cej.2018.09.107.
- [50] CHEN M J, LI X Q, YAN Y J, et al. Polypyrrole-coated $\text{K}_2\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ stabilizing its interfaces and inhibiting irreversible phase transition during the zinc storage process in aqueous batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(1): 1092-1101.
- [51] XU X, LAN Y L, ZHANG B B, et al. Construction of polyaniline coated FeMnCu Co-doped Prussian blue analogue as cathode for sodium ion battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2023, 471: 143375. DOI:10.1016/j.electacta.2023.143375.
- [52] ZHAO T K, XIN Q, YANG G Q, et al. Utilizing carboxymethyl cellulose sodium/sodium lignosulfonate hydrogel to build efficient electrolyte/electrode interfaces for multifunctional high-performance supercapacitors[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2025, 314: 144273. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2025.144273.
- [53] HU H J, ABDYRAHYMOVA M, JOSHI B, et al. Flexible freestanding carbon nanofiber mats decorated with Zn/Co oxide nanostructures derived from zeolitic imidazolate frameworks as supercapacitor electrodes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 505: 159589. DOI:10.1016/j.cej.2025.159589.
- [54] SHI J H, YANG Z X, NIE J H, et al. Regioselective super-assembly of Prussian blue analogue[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 667: 44-53. DOI:10.1016/j.jcis.2024.04.065.
- [55] WANG S Q, HUO W Y, FENG H C, et al. Enhancing oxygen evolution reaction performance in Prussian blue analogues: Triple-play of metal exsolution, hollow interiors, and anionic regulation[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(45): 2304494. DOI: 10.1002/adma.202304494.
- [56] ZHANG W, ZHAO Y Y, MALGRAS V, et al. Synthesis of monocrystalline nanoframes of Prussian blue analogues by controlled preferential etching[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(29): 8228-8234. DOI: 10.1002/anie.201600661.
- [57] LIU Q Y, XU W, ZHENG D Z, et al. Structural and surface engineering promotes Zn-ion energy storage capability of commercial carbon cloth[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2023, 159(22): 224703. DOI:10.1063/5.0179293.
- [58] ZHOU M, YAN S X, WANG Q, et al. Walnut septum-derived hierarchical porous carbon for ultra-high-performance supercapacitors[J]. *Rare Metals*, 2022, 41(7): 2280-2291. DOI: 10.1007/s12598-021-01957-0.
- [59] RAWAT S, MISHRA R K, BHASKAR T. Biomass derived functional carbon materials for supercapacitor applications[J]. *Chemosphere*,

- 2022, 286: 131961. DOI:10.1016/j.chemosphere.2021.131961.
- [60] ZHANG X Y, JIANG C Z, LIANG J, et al. Electrode materials and device architecture strategies for flexible supercapacitors in wearable energy storage[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(13): 8099-8128.
- [61] LIU Y J, WANG W Q, CHEN Q D, et al. Resorcinol-formaldehyde resin-coated Prussian blue core-shell spheres and their derived unique yolk-shell FeS_2 @C spheres for lithium-ion batteries[J]. *Inorganic Chemistry*, 2019, 58(2): 1330-1338.
- [62] LIU Q, ZHANG J W, LI Y, et al. Discovered the enhanced mechanism of surface passivation for core-shell NiCoFeS@PBA cubes in electrochemical energy storage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 509: 161571. DOI:10.1016/j.cej.2025.161571.
- [63] XIAO M J. Research progress of Prussian blue analogues for cathode of sodium ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, 1036: 182014. DOI: 10.1016/j.jallcom. 2025. 182014.
- [64] XIE B X, WANG Y H, TAN Y B, et al. Prussian blue analogues as cathode materials for nonaqueous sodium-ion batteries: Fundamentals, mechanisms, and performance[J]. *Energy Storage Materials*, 2026, 84: 104802. DOI: 10.1016/j.ensm. 2025. 104802.
- [65] SUN A Q, CHEN W, YANG J, et al. Layered double hydroxides/ Prussian blue analogs toward improved capacitive performances [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, 699: 138287. DOI:10.1016/j.jcis.2025.138287.
- [66] ZHAO C, ZHENG C H, YAO Z Q, et al. Solvation-tuned ternary eutectic electrolyte for stable Prussian blue-based sodium-ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2026, 527: 171476. DOI:10.1016/j.cej.2025.171476.
- [67] LIU Y Y, BAI Y, FU C J, et al. Degradation mechanism and suppression strategy of high-capacity Prussian blue analogue cathode for aqueous sodium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2026, 548: 147997. DOI:10.1016/j.electacta.2025.147997.
- [68] HUANG Y F, MU W N, BI X L, et al. Progress in defect engineering of high-performance Prussian blue analogues as cathode materials for sodium-ion batteries[J]. *Journal of Energy Storage*, 2025, 111: 115435. DOI:10.1016/j.est.2025.115435.
- [69] KHRAMTSOV P, KROPANEVA M, KISELKOVA D, et al. Synthesis of Prussian blue nanoparticles in water/alcohol mixtures[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024, 686: 133446. DOI:10.1016/j.colsurfa.2024.133446.
- [70] JEON S, LI C H, TALHAM D R. Design and synthesis of concentration gradient Prussian blue analogues[J]. *Crystal Growth & Design*, 2021, 21(2): 916-925.
- [71] JING Z X, KONG L T, MAMMOOR M, et al. Rational design of Prussian blue analogues for ultralong and wide-temperature-range sodium-ion batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(4): 3702-3713.
- [72] HU X Y, JIAN W S, HONG N Y, et al. Confined element distribution with structure-driven energy coupling for enhanced Prussian blue analogue cathode[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(40): e202410420. DOI: 10.1002/anie.202410420.
- [73] LI X N, YUAN L Z, WANG J H, et al. A "copolymer-co-morphology" conception for shape-controlled synthesis of Prussian blue analogues and as-derived spinel oxides[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(4): 2333-2342.
- [74] WANG J, LI L, ZUO S L, et al. Synchronous crystal growth and etching optimization of Prussian blue from a single iron-source as high-rate cathode for sodium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 341: 136057. DOI:10.1016/j.electacta.2020.136057.