



水系多价金属离子电池普鲁士蓝类正极材料的研究进展

陈志杰, 颜如玉, 王 冰, 王彦凯, 杨 肖, 刘小芳
(安徽工业大学能源与环境学院, 安徽 马鞍山 243002)

摘 要: 水系多价金属离子电池 (aqueous multivalent metal-ion batteries, AMMBs) 因成本低廉、资源丰富、环境友好以及本质安全等优点, 有望成为替代锂离子电池进行大规模储能的前景技术。在构建此类电池时, 开发兼具结构稳定性与快速离子传输能力的正极材料至关重要。结构稳定且能提供快速离子扩散通道的正极材料是构建 AMMBs 的关键。普鲁士蓝类似物 (Prussian blue analogous, PBAs) 具有开放三维框架结构、丰富的氧化还原位点及由可调控的元素组成, 成为 AMMBs 应用前景广泛的正极材料。尽管如此, PBAs 在实际应用中仍面临诸多挑战。为应对 PBAs 材料存在的结晶水/空位稳定性差、导电性较低等固有缺陷, 以及在多价离子嵌入/脱出过程中引发的体积变化与结构相变等问题, 本文系统总结了元素掺杂与比例调控、形貌与结构优化、复合策略以及结晶水与空位调控四类改性策略。在此基础上, 本文进一步以金属离子的价态为分类依据, 将 PBAs 在水系电池中的应用系统地划分为二价离子体系 (Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+}) 与三价离子体系 (Al^{3+}), 并总结了其在不同体系中的电化学性能, 以期 AMMBs 中 PBAs 正极材料的研究提供理论与实验参考。

关键词: 水系电池; 多价离子电池; 正极材料; 普鲁士蓝类似物

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2025.1013

中图分类号: O 646

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 06-2148-24

Research progress in Prussian blue-type cathode materials for aqueous multivalent metal-ion batteries

CHEN Zhijie, YAN Ruyu, WANG Bing, WANG Yankai, YANG Xiao, LIU Xiaofang
(School of Energy and Environment, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, Anhui, China)

Abstract: Aqueous multivalent metal-ion batteries (AMMBs) represent a promising alternative to lithium-ion batteries for large-scale energy storage owing to their low cost, high natural abundance, environmental friendliness, and intrinsic safety. Cathode materials with stable structures and rapid ion-diffusion channels are crucial for the development of high-performance AMMBs. Prussian blue analogues (PBAs) are considered highly promising cathode materials for AMMBs because of their open three-dimensional framework, abundant redox-active sites, and tunable elemental composition. Despite these advantages, PBAs still face several challenges in practical applications. To address the inherent limitations of PBAs, such as poor crystallographic water/vacancy stability and low intrinsic electronic conductivity, as well as volume changes and structural phase transitions induced by the insertion/deinsertion of multivalent ions during the process, this review systematically summarizes four

收稿日期: 2025-11-10; 修改稿日期: 2025-12-16。

基金项目: 安徽省教育厅重点基金 (2022AH050340), 国家自然科学基金资助项目 (52176148, 51606001)。

第一作者: 陈志杰 (1991—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为新能源材料与器件, E-mail: czj02320@ahut.edu.cn; 通信作者: 刘小芳, 教授, 主要研究方向为系统节能和燃烧污染物控制, E-mail: xfliu2003@163.com。

引用本文: 陈志杰, 颜如玉, 王冰, 等. 水系多价金属离子电池普鲁士蓝类正极材料的研究进展[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(6): 2148-2171.

Citation: CHEN Zhijie, YAN Ruyu, WANG Bing, et al. Research progress in Prussian blue-type cathode materials for aqueous multivalent metal-ion batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(6): 2148-2171.

categories of modification strategies: element doping and stoichiometric tuning, morphology and structure optimization, composite material strategies, and crystallographic water/vacancy engineering. Based on these strategies, this study further classifies the applications of PBAs in aqueous batteries according to the valence states of metal ions, dividing them into divalent-ion systems (Zn^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , and Fe^{2+}) and trivalent-ion systems (Al^{3+}), and summarizes their electrochemical performance in different systems. It provides theoretical and experimental guidance for future research on PBAs as cathode materials in AMMBs.

Keywords: aqueous batteries; multivalent metal ion batteries; cathode materials; Prussian blue analogues

二次电池具有能量密度高、绿色环保、循环寿命长以及易于模块化组合等优势,是当前最具发展潜力的储能技术之一^[1-4]。锂离子电池作为二次电池中最具代表性的一种,在储能等领域中占据着主导地位,但仍面临着锂资源储量有限以及有机电解液易燃等问题^[5-8]。因此,有必要开发新型电化学储能器件代替锂离子电池^[9-11]。

近年来,水系多价金属离子电池(aqueous multivalent metal-ion batteries, AMMBs),金属离子 M^{n+} 为 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 等,成为储能技术领域的研究热点^[12]。图1展示了单价金属Li和多价金属(Zn 、 Mg 、 Cu 、 Ca 、 Fe 、 Al)在电化学行为、能量密度潜力与资源成本等方面的综合性能差异。其中,镁、钙、铁和铝金属在地壳中的丰度分别位于第7、第5、第4和第3位,在大规模应用中具有原材料易获取、经济成本低的优势。此外,相较于 Li^+ 而言,在同等质量条件下这些金属离子的多价态和多电子转移机制,使其理论上具备更高的能量存储能力,从而具备更高的理论比容量^[13],例如锌(-0.76 V vs. SHE)金属负极的标准电极电位相对较高,具备较强的还原能力,这为实现宽电化学稳定窗口提供了必要条件。铝的体积比容量高达 8046 mAh/cm^3 ,约为锂金属的四倍,表现出优异的电化学性能。对应的金属负极(如 Zn 、 Al)也表现出较好的溶解/沉积行为,为开发高电压、高能量密度的水系电池提供了有利条件^[14]。AMMBs使用水溶液作电解液,不易燃、毒性弱和挥发性低,可以避免锂离子电池有机电解液中存在的安全隐患;并且水系电解质具有更高的离子电导率,有助于提升多价离子的传输动力学过程^[15-16];同时,水系电解液使用廉价的水溶性盐,大大降低了成本,并且在空气环境中制备,简化了

制造工艺环节。因此AMMBs更适合作为广泛使用的储能器件。

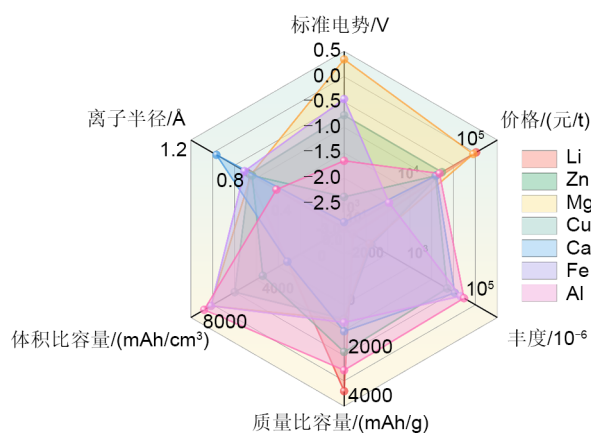


图1 单价金属Li与多价金属(Zn 、 Mg 、 Cu 、 Ca 、 Fe 、 Al)性能对比

Fig. 1 The property comparisons of monovalent metal Li and multivalent metals (Zn , Mg , Cu , Ca , Fe , Al)

正极材料是决定水系多价离子电池的工作电压窗口与能量密度的关键因素^[17],目前研究较多的正极材料主要有锰基氧化物、钒基氧化物、普鲁士蓝类似物以及有机电极材料等^[18-22]。其中,PBAs具有良好的循环稳定性、较高的理论容量(约 170 mAh/g)和适中的工作电压等特性,成为当前的一个研究热点^[23]。现有的研究主要是从改善PBAs在AMMBs中的电化学性能出发,在结构调控、电化学活性位点构建及导电性能提升等方面对PBAs进行优化,提高其在AMMBs中的稳定性和动力学过程,提升AMMBs的性能。

基于此,本文综述了PBAs作为AMMBs正极材料的研究进展:从倍率性能、循环稳定性及结构稳定性等方面分析了当前面临的困境;归纳总结了近年来有关PBAs材料常用的改性手段,如元素掺

杂、结晶水与空位调控以及导电性提升等；最后，结合最新研究成果与发展趋势，展望未来可能的研究方向，为后期PBAs材料应用于AMMBs的设计和合成提供一定的理论和实验参考。

1 普鲁士蓝类正极材料

普鲁士蓝 (Prussian blue, PB), 化学式为 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, 是一种具有面心立方结构的金属氰化物, 最早于 18 世纪在德国柏林被发现, 在早期主要作为颜料应用于纺织和绘画等领域^[24], 随着人们不断深入的研究, 其独特优良的物理化学性质受到科学家们的广泛青睐。普鲁士蓝类似物 (Prussian blue analogues, PBAs), 是一类具有 PB 相似晶体

结构但金属组成多样的金属-有机配位化合物。通用化学式为 $\text{A}_x\text{M}^{\text{A}}[\text{M}^{\text{B}}(\text{CN})_6]_{1-y} \cdot z\text{H}_2\text{O}$, 其中 A 为位于晶格间隙位点 (A 位点) 的碱金属离子 (如 Na^+ 、 K^+); x 为间隙位点金属离子的占比系数 ($0 \leq x \leq 2$); y 为六氰基配合物的比例 ($0 \leq y < 1$); M^{A} 和 M^{B} 为过渡金属离子 (包括 Fe、Mn、Ni、Co、Cu 等)^[25]。在晶体结构中, M^{B} 与氰根中的碳原子成键, M^{A} 与氮原子配位, 形成具有大量空隙位点的 $\text{M}^{\text{B}}-\text{C} \equiv \text{N}-\text{M}^{\text{A}}$ 三维框架结构, 能够可逆地嵌入/脱出金属离子 (如 Na^+ 、 K^+ 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 等)^[26]。PBAs 材料最常见的晶体结构为立方相。此外也可形成四方相 (I4/mmm)、单斜相 ($\text{P2}_1/\text{c}$)、菱方相 (R-3m) 等多种亚稳态形式 (图 2)^[27]。

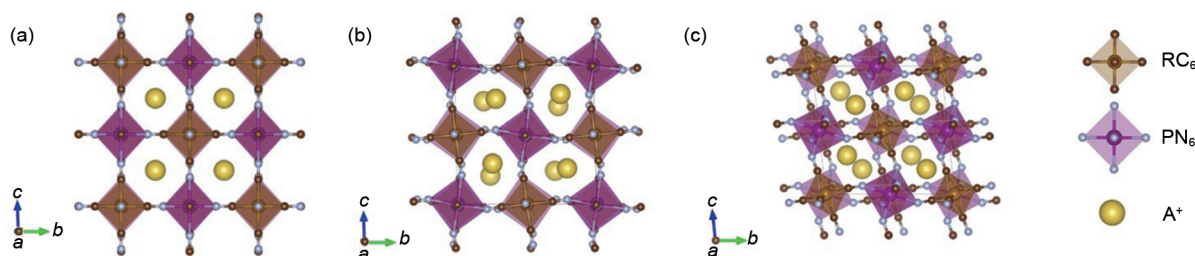


图2 PBAs^[27]的晶体结构: (a) 立方/四方相 (空间群: Fm-3m 或 I4/mmm); (b) 单斜相 (空间群: $\text{P2}_1/\text{c}$); (c) 菱方相 (空间群: R-3m)

Fig. 2 Crystal structures of PBAs^[27]: (a) Cubic/tetragonal (spacegroup: Fm-3m or I4/mmm); (b) monoclinic (spacegroup: $\text{P2}_1/\text{c}$); (c) rhombohedral (spacegroup: R-3m)

PBAs 的电化学性能与 M^{A} 和 M^{B} 的价态、自旋状态、晶格空位以及晶体水含量密切相关。离子在嵌入/脱出过程中伴随 $\text{M}^{\text{A}2+}/\text{M}^{\text{A}3+}$ 和 $\text{M}^{\text{B}2+}/\text{M}^{\text{B}3+}$ 发生价态转变, 同时, 在 $\text{M}^{\text{B}}-\text{C} \equiv \text{N}-\text{M}^{\text{A}}$ 配位结构中, M^{A} 和 M^{B} 的自旋状态不同, 不同电子自旋状态会影响电化学容量贡献。晶格中天然存在因 $[\text{M}^{\text{B}}(\text{CN})_6]$ 缺陷引入的结构空位^[28], 空位可被配位水占据, 同时晶格中还存在间隙水, 导致空位附近的过渡金属易与水分子配位, 从而引起晶格畸变、降低离子储存能力并削弱循环性能^[29]。

PBAs 具有刚性框架结构、开放的活性位点以及较大的离子通道, 为金属离子的可逆嵌入/脱出提供了稳定的三维扩散通道。同时, 其丰富的过渡金属配位选择性能够实现多电子氧化还原反应, 从而提供高于其他电极材料的理论比容量。基于其独特的晶体结构与电化学性能, PBAs 成为 AMMBs 的正极候选材料。此外, 低成本、绿色环保和简单的合成工艺也为其大规模储能奠定了良好基础。因

此, 应加强对 PBAs 材料的储能机理与电化学性质的研究, 以期更有效地提高其结构稳定性与循环性能, 同时开发可适用于水系多价金属离子体系的通用设计策略, 以满足未来储能器件的需求。

2 普鲁士蓝类正极材料的改性策略

具有开放框架的 PBAs 正极材料在水系电解液中为多价金属离子的可逆嵌入/脱出提供了理想的传输通道, 然而在产业化应用过程中仍面临着许多挑战。以共沉淀法、水热法或溶剂热法等方式制备得到的 PBAs, 存在一些如结晶水和固有的 $[\text{M}^{\text{B}}(\text{CN})_6]$ 空位缺陷, 破坏了结构的完整性^[30]。其中, 部分结晶水可占据 A 位点, 阻碍扩散传输通道, 导致多价金属离子在正极材料晶格内无法做到完全可逆的嵌入/脱出, 从而影响材料的电化学性能^[31]。部分配位水与 $[\text{M}^{\text{B}}(\text{CN})_6]$ 空位缺陷可能会引起晶格畸变, 使材料在充放电过程中发生不可逆相变甚至导致结构坍塌, 严重影响材料的循环稳定性^[32-34]。除此之外, PBAs

自身导电性较差,也影响了其在实际应用中倍率性能表现不佳。因此,当前研究致力于通过多维协同策略全面提升其电化学性能,主要包括(图3):①元素掺杂与成分调控;②形貌与结构调控;③复合策略;④结晶水与空位调控。

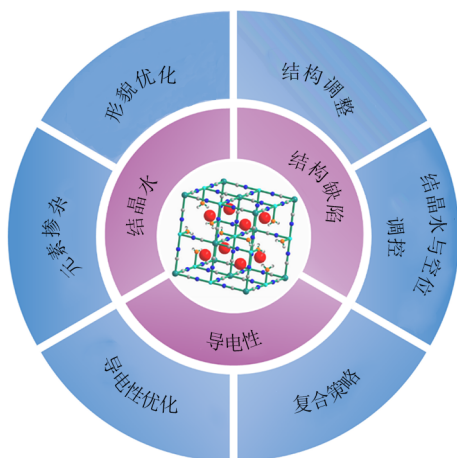


图3 PBAs的改性策略示意图
Fig. 3 Schematic illustration of modification strategies of PBAs

2.1 元素掺杂与比例调控

元素掺杂是改善PBAs正极材料电化学性能的重要手段,通过对PBAs正极材料中过渡金属离子的种类、数量和比例的调节设计,在改善PBAs的结构稳定性的同时,可提升其电化学性能。

2.1.1 过渡金属掺杂

过渡金属掺杂通过成分调控优化了PBAs的性能。当引入Mn、Fe、Co等氧化还原活性金属离子时,可以为PBAs增加新的反应位点,从而提高比容量以及工作电压;通过引入Ni、Cu等惰性金属离子,可以稳定晶格、抑制结构发生不可逆相变,从而提高循环寿命^[35-37]。例如,Tang等人^[38]采用共沉淀法合成了化学式为 $K_{0.15}Co[Fe(CN)]_{0.67} \cdot 2.33H_2O$ 的CoHCF材料。通过在 M^A 位点引入Co,与Fe构成 Fe^{2+}/Fe^{3+} 和 Co^{2+}/Co^{3+} 双活性位点,有效提升了 Zn^{2+} 存储能力和结构稳定性。电化学测试表明,该材料在0.02 A/g的电流密度下表现出104.6 mAh/g的可逆比容量,在0.5 A/g的电流密度下循环300次后容量保持率仍高达92.4%,并且从循环过程中的结构变化可以观察到,CoHCF材料在 Zn^{2+} 嵌入/脱出后仍能保持结构完整性[图4(a)]。Wang等人^[39]通过共沉淀法制备了高度结晶的NiHCF纳米颗粒。

通过循环测试可知,在低倍率下循环2000次后容量保持率仍达65%。这是首次在较长循环条件下实现稳定的嵌入/脱出 Mg^{2+} 的反应过程,有利于进一步提高AMIBs的结构稳定性和可逆性,实现功率和寿命大幅提升的目标。此外,为突破单金属PBAs的固有局限性,提出了多金属共掺杂策略。其通过协同调控材料的晶体构型,实现性能的提升。例如,Ni等人^[40]使用共沉淀法将Mn引入ZnHCF的 M^A 位点,成功制备出Mn掺杂的ZnHCF材料(MZHCFs)。其中,MZHCF-7在250 mA/g的电流密度下循环500次后仍能保持94%的比容量,远高于未进行元素掺杂的ZnHCF[图4(b)]。这是由于Mn的掺杂提供了新的氧化还原电子对,并降低了材料在水系电解液中的溶解度,减少了正极活性物质的流失。此外,当Mn与Zn共同占据 M^A 位点时,有效抑制了 Zn^{2+} 在嵌入/脱出过程中的相变,进一步增强了材料的结构稳定性,从而显著提升了电化学性能。Zeng等人^[41]利用单宁酸蚀刻与离子交换法合成了具有双壳层结构的Cu掺杂Mn-PBA材料(CuMn-PBADSNBs)。Cu掺杂与Mn空位共同作用有效抑制了Jahn-Teller畸变,显著增强材料晶体结构的稳定性。该材料在1 A/g下可提供64.8 mAh/g的比容量,在2000次长循环后,容量保持率为96.8%[图4(c)],成功地解决了因结构畸变导致的PBAs容量衰减问题。这一结果表明,通过对PBAs中 M^A 位点进行掺杂多金属离子的方法,可有效提高其在水系锌离子电池(aqueous zinc-ion batteries, AZIBs)中的稳定性。

2.1.2 元素比例调控

Zhou等人^[42]采用共沉淀法制备了不同Co/Mn比例(0:4~4:0)的MnCoHCF材料。通过Co部分取代Mn的方法,优化MnCoHCF材料的晶体结构和电化学行为,显著缓解了MnHCF因结构不稳定和金属离子溶解导致的容量衰减问题。表征结果显示,随着Co/Mn比例的增加,Co掺杂量逐步提高,材料晶粒尺寸由200 nm减小至100 nm,同时晶体仍保持立方相结构。当用作AZIBs的正极时,MnCoHCF-4(Co/Mn为3:1)表现出最佳的循环稳定性(在5 C下3000次循环后容量保持率为71.4%)[图3(d)]。

2.2 形貌与结构调控

PBAs的电化学性能也受到物理结构(如颗粒

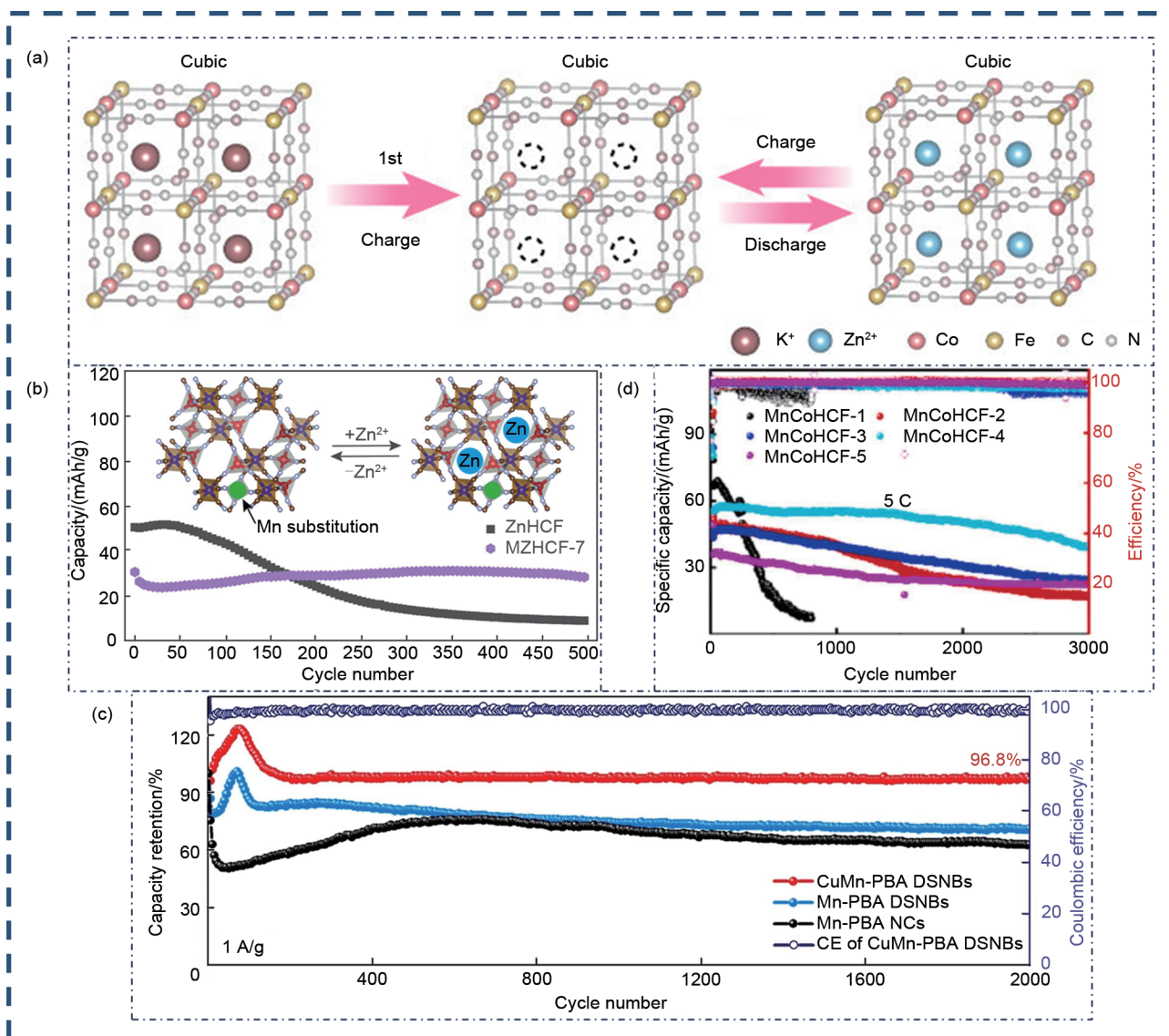


图4 元素掺杂与比例调控对PBAs电化学性能的影响: (a) CoHCF^[38]框架中可逆的 Zn^{2+} 嵌入/脱出的示意图; 循环性能对比图: (b) ZnHCF和MZHCF^[40]; (c) CuMn-PBA DSNBs^[41]、Mn-PBA DSNBs和Mn-PBA NCs; (d) 不同Co/Mn比例(0 : 4~4 : 0)掺杂的MnCoHCF^[42]

Fig. 4 Effect of element doping and proportion regulation on electrochemical properties of PBAs: (a) schematic illustration of reversible Zn^{2+} de/intercalation in CoHCF^[38] frameworks during the electrochemical process; Cycle performance comparison chart: (b) ZnHCF and MZHCF^[40]; (c) CuMn-PBA DSNBs^[41], Mn-PBA DSNBs and Mn-PBA NCs; (d) MnCoHCF^[42] doped with different Co/Mn ratios (0 : 4~4 : 0)

尺寸、孔隙结构和宏观形貌)的制约。近年来,形貌与结构调控作为改善PBAs电化学性能的有效方法,在增大比表面积、缩短离子扩散路径的同时,能有效缓解体积应变、抑制活性物质堆积,从而提升倍率与循环性能^[43-45]。

2.2.1 尺寸调控

由扩散公式 $\tau=L^2/D$ (其中 τ 为扩散时间, L 为扩散路径长度, D 为扩散系数)可知,扩散时间与路径长度的平方成正比。因此,将PBAs的颗粒尺

寸降至纳米级缩短离子扩散路径,能显著降低离子扩散时间,从而提升倍率性能。同时,纳米材料还具有更高的比表面积,可以提供更多的电化学反应活性位点,有利于提升比容量。例如,Liu等人^[46]采用聚丙烯酸钾(PAA-K)辅助制备了超细MnHCF纳米颗粒(约15 nm),同时缩短了离子扩散路径表现出较快的离子传导效率。在此基础上,该材料获得了139.2 mAh/g的可逆比容量以及1.75 V的工作电压,在0.1 A/g电流密度下循环

1000 次后, 其容量保持率仍达 92.5%, 表现出良好的倍率和循环性能。

2.2.2 形貌结构

在尺寸调控的基础上, 进一步设计材料的形貌结构。例如, Xu 等人^[47]采用一步共沉淀法合成了由 TiHCF 纳米片组装而成的层级纳米花结构 (TiHCF HNFs)。透射电镜显示了花状结构的形成演变过程

[图5(a)]。该层级结构增大了电极与电解液的接触面积, 使其具有 1.72 V 的高电压以及 67.8 mAh/g 的可逆比容量, 在 200 mA/g 下循环 500 次的容量保持率为 70.6%。该工作不仅突破了非层状 PBA 纳米片的合成瓶颈, 也为后续基于 $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ 的结构优化提供了实验基础。另外, 构建空心结构也是一种可行的方法。例如, Zeng 等人^[48]通过离子交换法制备了 Co 掺

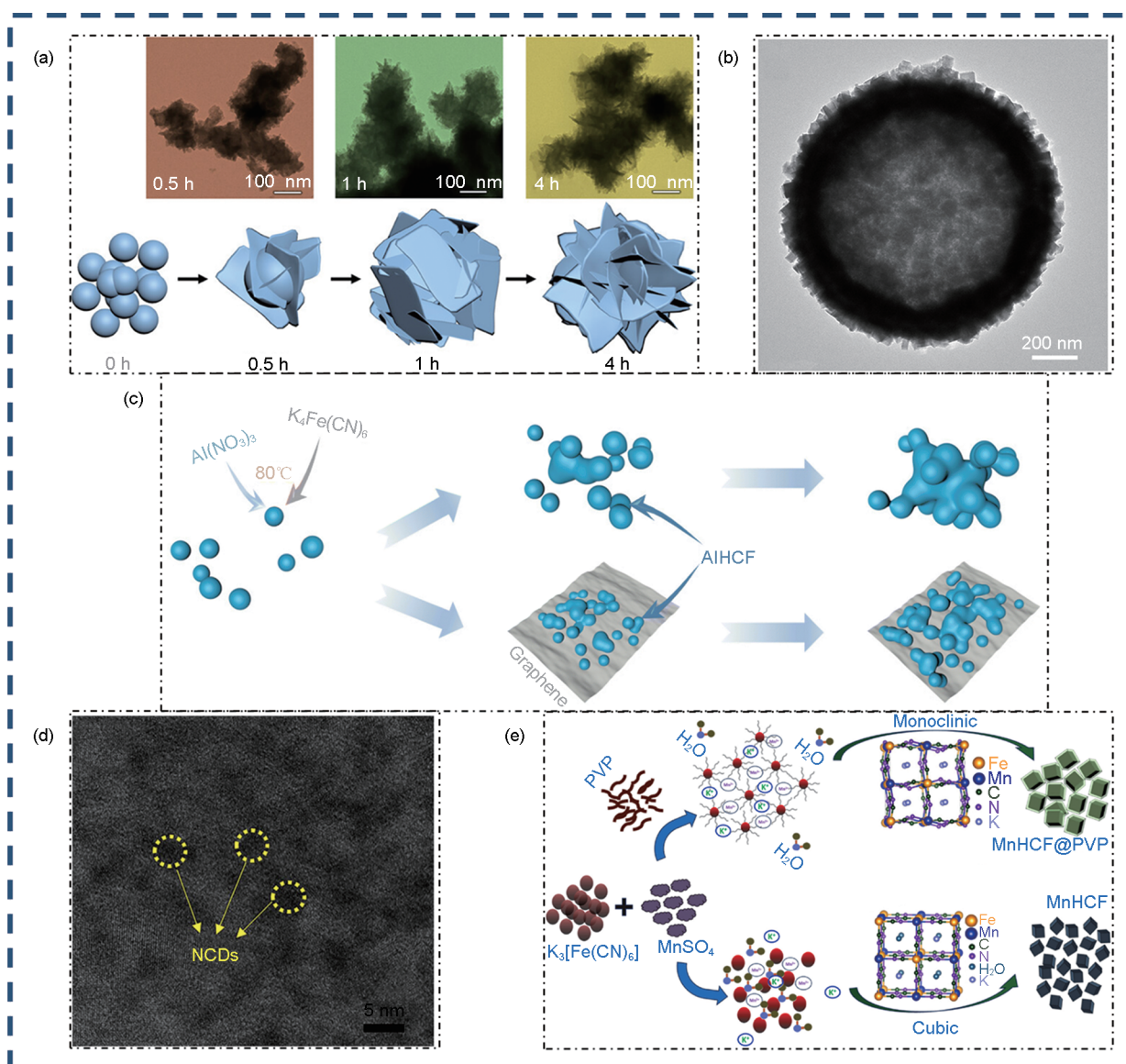


图5 形貌与结构调控、复合策略及结晶水与空位调控对PBAs电化学性能的影响: (a) TiHCF HNFs^[47]中间产物在组装阶段的TEM图像和形成过程示意图; (b) CoMn-PBA HS^[48]的TEM图像; (c) AlHCF与AlHCF/Gr^[49]纳米粒子沉积的示意图; (d) 复合材料中的NCDs^[50]; (e) PVP对MnHCF^[51]架构影响的示意图

Fig. 5 Effect of morphology and structure regulation, composite strategies, and water of crystallization and vacancy regulation on the electrochemical performance of PBAs: (a) TEM images of intermediate products in TiHCF HNFs^[47] at the assembly stage and schematic diagram of the formation process; (b) TEM of an individual CoMn-PBA HS^[48]; (c) Schematic illustration of nanoparticle deposition for AlHCF and AlHCF/Gr^[49]; (d) existence of NCDs^[50] in composite materials; (e) illustration depicting the influence of PVP on MnHCF^[51] framework

杂 Mn-PBA 空心结构材料 (CoMn-PBA HSs) [图 5(b)]。这种空心结构不仅能够提供较大的表面积和充足的活性位点,还能在充放电循环过程中有效缓解离子嵌入/脱出过程中的结构应力,显著提高 Zn^{2+} 存储能力和结构稳定性。在 0.05 A/g 电流密度下,比容量高达 128.6 mAh/g,远高于未掺杂的 Mn-PBA (85.9 mAh/g) 和 Co-PBA (45.5 mAh/g)。在 1 A/g 下循环 1000 次后,容量保持率为 76.4%。

2.2.3 核壳结构

除此之外,设计具有功能分级的核壳材料也能进一步提升 PBAs 材料的性能。通常以高容量的 PBAs 为核,以高稳定性、高电导率的另一种 PBAs 为壳。内核保证高容量的同时,壳层的高稳定性可以保护内核不与电解液直接接触,减少副反应的发生。例如, Yang 等人^[52]采用酸蚀-离子交换法,成功合成了具有双金属活性位点的 Mn@FeHCF 核壳结构材料。该设计通过外延生长方式,将 Fe-PBA 壳层包覆于 Mn-PBA 核心表面,既保持了 Mn-PBA 良好的电化学活性,又结合了 Fe-PBA 低应变特性与非晶化的表面结构。有效缓冲了体系中的结构应力、抑制 Jahn-Teller 畸变并避免 Mn^{2+} 溶解。在 2 A/g 条件下经过 4800 次循环之后容量保持率仍达到 83.9%。

2.3 复合策略

PBAs 的低电导率严重限制了其电化学性能^[53],通过复合策略将 PBAs 材料与功能性纳米碳材料或有机高分子材料进行复合,从整体结构层面出发,解决导电性与稳定性问题。

2.3.1 碳掺杂

将 PBAs 与高导电性、大比表面积的碳材料(如碳点、石墨烯、碳纳米管纤维等)进行复合,是提升材料导电性能的策略之一。例如, Xue 等人^[50]通过原位共沉淀法合成了含氮碳点修饰的 MnHCF 复合材料 (MnHCF/NCDs) [图 5(d)]。利用 NCDs 表面丰富的官能团与 Mn^{2+} 之间形成强相互作用,调控 MnHCF 的均匀成核过程。此外,碳点的引入提高了 MnHCF/NCDs 的电导率,并在循环过程中维持结构稳定。电化学测试表明,在 0.5 A/g 下具有 131.2 mAh/g 的高比容量,在 1000 次循环后仍能保持 91% 的容量保持率。该研究表明通过碳基材料进行表面修饰可以有效提升 PBAs 的电化学性能,这为构建高性能的 AZIBs 提供了新的思

路。Kong 等人^[49]基于 PBAs 输出电压与 M^{A} 电离电势的关系,提出利用高电离电势金属调控 Fe—C 键长的方法,突破 PBAs 正极的电压限制。通过高温共沉淀法合成 AlHCF,并与石墨烯进行复合从而得到 AlHCF/Gr 材料[图 5(c)]。该材料在 1.8 V 的电压平台下能够提供 70.7 mAh/g 的高比容量。石墨烯的加入,不仅可以改善颗粒的分散状态与结构稳定性,还可以形成导电网络,以提升电子输运效率与活性位点利用率。这一策略为构建高电压 PBAs 正极提供了新见解。除此之外, Leong 等人^[54]将 CuHCF 与单壁碳纳米管 (SWCNT) 进行复合,成功制备了一种高性能正极材料,该材料在 0.25 A/g 电流密度下提供 47 mAh/g 的比容量且库仑效率可达到 99%,并且在 0.5 A/g 下可稳定循环 700 次。其中性能提升的关键在于缺陷位点调控抑制了 Cu-N_6 八面体的 Jahn-Teller 畸变,并通过 SWCNT 复合构建了导电网络,大幅提升电子传导效率。Ling 等人^[55]采用有机酸配位并结合蚀刻法,在碳纳米管纤维 (CNTF) 表面形成无钾缺陷的 D-CuHCF@CNTF 复合材料。该材料有效提升了活性位点数量、电解液接触面积并缓解了 Mg^{2+} 嵌入/脱出所带来的材料应变问题。在 0.5 A/g 电流密度下放电比容高达 146.6 mAh/g,接近理论容量 (150 mAh/g)。该工作为设计高容量、结构稳定的双活性位点 PBAs 提供了新方向。

2.3.2 有机高分子材料复合

另外,也可以采用有机高分子材料[如聚苯胺 (PANI)、聚吡咯 (PPy)、聚噻吩 (PEDOT) 等]作为涂层或添加剂与 PBAs 复合,利用有机高分子材料的高导电性和柔韧性为 PBAs 提供包覆保护与导电网络,另外通过界面稳定作用抑制了 PBAs 的结构坍塌,从而提升 PBAs 材料的电化学性能。例如, Chen 等人^[56]采用原位化学氧化聚合方法,在 KMHCF 表面均匀包覆 PPy 层,成功构建了 KMHCF@PPy 复合材料。表征结果显示,PPy 层在保持 KMHCF 晶体结构完整的同时有效提升了材料的导电性,并抑制了循环过程中 KMHCF 向 $\text{K}_2\text{ZnFe}(\text{CN})_6$ (KZHCf) 的不可逆相变。基于此, KMHCF-30 样品在 500 mA/g 电流密度下可提供 57.5 mAh/g 的比容量,远高于 KMHCF (23.1 mAh/g); 在 100 mA/g 下循环 100 次后,其比容量仍保持 107.6 mAh/g (KMHCF 仅 58.6 mAh/g),表明 PPy 包覆策略显著增强了其作为 AZIBs 正极材料

的电化学性能。

2.4 结晶水与空位调控

PBAs材料在合成过程中不可避免地形成 $[M^b(CN)_6]$ 空位及金属离子空位,这主要是由于合成过程中的热力学不稳定性与动力学上的快速成核过程所主导。在传统的共沉淀反应条件下,金属离子与氰基配体间的快速结合导致晶体生长不完全,从而形成空位。过量或无序分布的空位不仅会降低晶体结构的完整性及活性位点密度,还会诱导溶液中的水分子等竞争配体占据配位点,从而阻碍离子传输并加速循环过程中的结构衰变^[57]。

与此同时,在PBAs材料中,水分子的存在状态、结合强弱及其热响应特性,直接决定着离子传导行为和整体结构的稳固性。依据水分子在晶体中所处的不同位置及与骨架结合强度,可分为吸附水、沸石水(间隙水)和结晶水(配位水)三类。其中,吸附水仅通过物理作用吸附于表面或孔隙,通常在温度低于100℃时可被除去且脱除后几乎不影响主体晶格结构。在大多数制备PBAs的实验方案中,最后一步是将材料在约60℃的温度下干燥,这会显著减少吸附水的含量。沸石水则以较弱的结合力存在于晶格A位或骨架通道的间隙位置,需要在100~150℃的热处理条件下才能脱除,脱除后可引起晶胞参数轻微变动,但一般不会导致骨架坍塌。而结晶水则通过化学配位键直接结合在由 $[M^b(CN)_6]$ 空位形成的结构缺陷处,成为晶体框架的组成部分,其脱除需克服较高能量且极易造成配位键断裂,引发金属离子迁移、氰基桥键破坏,甚至导致骨架塌陷和结构非晶化,从而对材料的电化学性能产生显著的负面作用^[58]。

优化PBAs正极材料电化学性能的关键在于精准调控晶体结构中的结晶水与 $[M^b(CN)_6]$ 空位缺陷^[59]。针对PBAs的缺陷调控主要聚焦于调节结晶动力学,例如选用表面活性剂^[60]或螯合剂作为配位调节剂,来提高PBAs材料的结晶度、抑制结构缺陷和降低结晶水含量。

聚乙烯吡咯烷酮(PVP)是一类常用的表面活性剂,能够选择晶面吸附诱导晶体各向异性生长^[61-62]。同时,PVP形成的水合层会形成一种亚稳态环境,减弱CN配体对于水分子的静电吸引作用,减少晶格结构中的结晶水含量,以改善结构稳定性^[63-64]。例如,Cao等人^[60]在PBAs合成过程中引

入PVP,成功合成质量分数为0.8%结晶水以及低缺陷的KMnHCF材料。该材料在100 mA/g电流密度下循环400次后,比容量仍稳定在85 mAh/g,表明通过调控空位和结晶水能显著提升PBAs的循环性能。然而仍存在锰溶出引发的相变问题,后续需从引入界面包覆或者异质元素掺杂等方面稳定材料结构。Chandra等人^[51]研究了PVP对PBAs的包覆作用。结果显示,通过使用PVP对MnHCF进行包覆,增强了晶体结构对外部应力的承受能力[图5(e)],以及诱导材料由MnHCF的立方晶系(Fm-3m)转变成MnHCF@PVP的单斜晶系(P2₁/c)。因此,合成的MnHCF@PVP材料更能承受Zn²⁺嵌入/脱出过程中产生的晶格应力,获得远高于未包覆MnHCF材料的高容量,在0.1 A/g电流密度下展现出173.1 mAh/g的高比容量。此外,在反应中加入螯合剂,如柠檬酸钠、乙二胺四乙酸(EDTA)等,通过调节金属离子络合状态及延缓结晶速率,促进晶体有序生长并显著降低结构空位和结晶水含量。例如,Shang等人^[65]利用乙二胺四乙酸二钠(Na₂EDTA)作为螯合剂成功制备具有Mn空位的V_{Mn}-PBAs材料。该材料在1 A/g电流密度下循环5000次后容量保持率仍达67.4%。组装成的V_{Mn}-PBAs//MoO₃全电池在变电流测试过程中容量几乎无衰减。该研究表明特定的金属空位(如Mn空位)能有效抑制Jahn-Teller畸变,从而提升离子扩散动力学与循环稳定性。Chandra等人^[66]探究了钴-镍共掺杂对PBAs的晶体结构与储锌性能的调控机制。该系列样品中均观察到了含水量变化,从纯NiHCF的2.46 H₂O明显降低至纯CoHCF的0.8 H₂O。研究表明,通过调整钴、镍的比例能够精准调控材料中的结晶水含量,这种结晶水含量的变化是基于不同比例钴、镍之间对过渡金属配位环境的选择性调控作用。钴的引入有利于增强金属中心与氰基配体之间的d-π反馈键的作用,优化轨道杂化程度,使水分子在晶格空位中的结合力变弱,实现了对水分子的“动态锁定”与“可控释放”,从而维持结构框架的稳定性,并为Zn²⁺的迁移提供更多、更通畅的传输路径。通过优化钴-镍比例,材料在1 A/g电流密度下经过5000次循环后,容量保持率依然达到84%,表现出优异的长期循环稳定性。此工作为通过调控金属配位化学环境对结晶水与晶格空位进行协同管理提供了一种新方法。

Wang 等人^[67]以在 MnFe-PBA 中引入可调的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 空位 (化学式 $\text{K}_{0.05}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.71}\Delta_{0.29}\cdot 2.95\text{H}_2\text{O}$) 为方法, 增加了离子传输通道并明显降低了 Al^{3+} 与主体骨架间的强静电相互作用。这类空位主要集中在晶格表层, 通过相邻晶面相互连接形成了连续的扩展路径, 为 Al^{3+} 的迁移提供了低阻力的扩散通道。密度泛函理论计算进一步证明, 相比于原有的 MnFe-PBA, 含有空位的模型中 Al^{3+} 扩散能垒明显下降, 从而改善了离子迁移的动力学特性。与此同时, 空位处的配位间隙水分子 (每个晶胞约 2.95 个 H_2O) 既能支撑晶体骨架、防止结构塌陷, 又能通过溶剂化效应促进 Al^{3+} 的扩散, 达到兼顾结构稳固性与快速离子传输效率的目的。

空位与结晶水之间存在密切联系, 空位常被配位水占据, 在脱水过程中导致骨架坍塌, 并且高空位浓度还会诱发不可逆相变。但适量的 $[\text{M}^{\text{B}}(\text{CN})_6]$ 空位可提供额外的离子存储位点, 特定的金属空位 (如 Mn 空位) 能够有效抑制 Jahn-Teller 畸变, 稳定晶体结构, 优化电荷分布, 有利于离子扩散动力学与循环稳定性的提高。因此, 深入理解并适当调控空位, 是实现高性能普鲁士蓝类电极材料设计的关键。

3 普鲁士蓝类正极材料在水系二价金属离子电池中的应用

3.1 水系锌离子电池

锌金属在地壳中储量丰富 (Zn : 79×10^{-6} 远高于 Li : 20×10^{-6}), 体积比容量和质量比容量分别为 5855 mAh/cm^3 和 820 mAh/g , 远高于锂金属 (2066 mAh/cm^3) 和石墨烯负极 (372 mAh/g)^[68-69]。同时, 具有合适的还原电位 (-0.76 V vs. SHE), 表现出良好的电化学活性^[70-71]。虽然电压窗口受到水分解的限制, 但充放电电压平台仍能在 $0.8 \sim 1.8 \text{ V (vs. Zn/Zn}^{2+})$ 之间运行, 可以满足大部分正极材料的电压需求。另外, 作为二价离子, 在充放电过程中对应双电子转移过程, 则在充放电过程中所需的电荷载流子数量是 Li^+ 、 Na^+ 等单价离子的一半, 这样不仅能降低正极材料的使用量, 还可减弱嵌入/脱出过程中离子间的静电斥力, 从而提高正极材料的结构稳定性^[72]。此外, 在水溶液中锌金属表现出良好的化学稳定性, 可以实现 Zn/Zn^{2+} 良好的可逆溶解/沉积反应, 保证了 AZIBs 循环过程中的稳

定性。

与锂离子电池类似, AZIBs 的能量存储/释放过程也遵循“摇椅式”反应过程。如图 6(a) 所示^[73], 在放电过程中, 负极锌发生氧化反应生成 Zn^{2+} 并释放电子, 电子通过外电路流向正极, 正极材料获得电子发生还原反应, 同时, 迁移至正极/电解液界面的 Zn^{2+} 在脱溶剂化后嵌入到正极材料的结构中, 从而实现能量的释放; 在充电过程中则是正极发生氧化反应, 从而导致 Zn^{2+} 脱出并迁移至负极表面重新还原沉积, 完成能量的存储^[76-77]。整个过程依赖于正极材料对 Zn^{2+} 的可逆嵌入/脱出行为, 以及锌负极稳定的溶解/沉积行为。

Jia 等人^[78]首次报道了将 CuHCF 纳米颗粒材料应用于 AZIBs, 证实了 Zn^{2+} 在 CuHCF 框架中可逆的嵌入/脱出行为。材料的初始放电比容量为 56 mAh/g , 约为理论容量 (85.1 mAh/g) 的 65%。20 次循环之后容量保持率为 77%。虽然该材料的比容量和循环性能尚未达到 AZIBs 的实际应用要求, 但该工作为 PBAs 材料在 AZIBs 中的可逆储锌过程提供了初步的实验依据。Su 等人^[74]通过聚合物模板辅助法制备了具有空心结构的镍锰共掺杂 PBAs 材料 (H-PBMN) [图 6(b)]。在该研究中 Ni^{2+} 的引入增强了 PBAs 材料的结构稳定性和电导率, 而 Mn^{2+} 的引入为其提供了高容量; 同时, 空心结构又促进了离子快速扩散。以该材料为正极组装的电池在 0.05 A/g 下可以实现 138.4 mAh/g 的超高比容量。Ruan 等人^[79]采用共沉淀法合成 $\text{Na}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$ (NMHFC) 纳米立方体, 并在其表面包覆 PPy, 得到复合材料 NMHFC@PPy。该复合材料在 0.2 A/g 下比容量提升至 55.0 mAh/g (未涂层 NMHFC 为 25.2 mAh/g) 并在 150 次循环后容量保持率达 86.5%, 远高于未涂层样品的 63.5%。Hu 等人^[75]采用共沉淀法成功合成了 β -环糊精 (β -CD) 修饰的 VOHCF 材料 (β -CD-VOHCF), 利用 β -CD 的排除体积效应和羟基网络, 有效减少水分子与 VOHCF 框架的接触, 同时优化 Zn^{2+} 的去溶剂化过程, 从而缓解钒溶解和结构坍塌。 β -CD-VOHCF 电极的充放电机制示意图如图 6(c) 所示。在 0.2 A/g 下实现 204.1 mAh/g 的高比容量, 在 5 A/g 电流密度下循环 4000 次后容量保持率为 93.3%。Xue 等人^[80]制备的 SnHCF/PANI 复合材料, 在 0.5 A/g 电流密度下展现出 136.8 mAh/g 的比容量, 在 2 A/g 电流密度下循环 2500 次后容量保

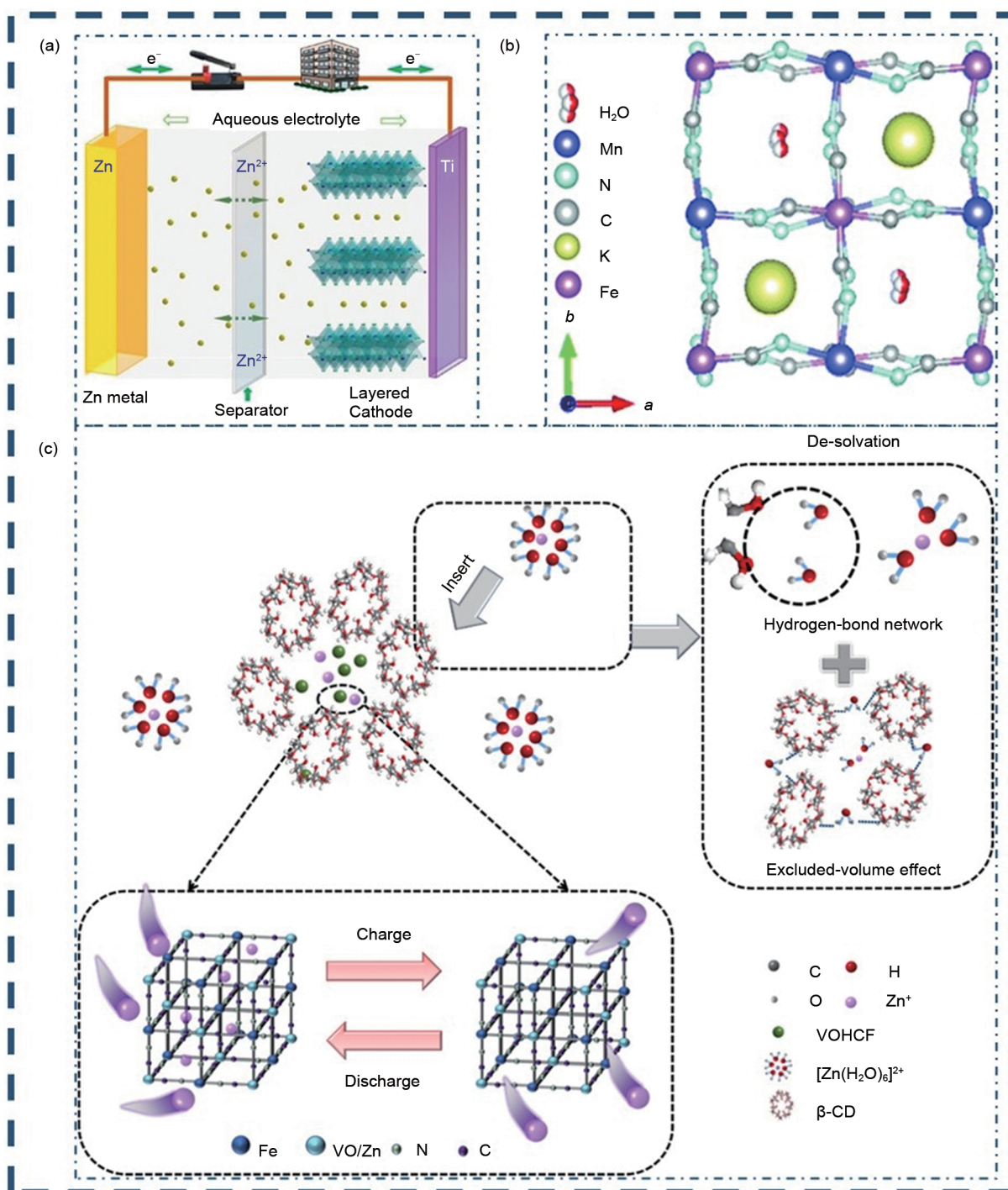


图 6 (a) AZIBs^[73]工作原理; (b) H-PBMN^[74]晶体结构示意图; (c) β-CD-VOHCF^[75]电极材料的充放电示意图
 Fig. 6 (a) Working mechanism of AZIBs^[73]; (b) A schematic diagram of the H-PBMN^[74] crystal structure;
 (c) Illustration of the charge-discharge mechanism of the β-CD-VOHCF^[75] cathode

持 54.3 mAh/g (容量保持率 39.7%), 远优于纯 SnHCF (47.6 mAh/g) 和 PANI (62.9 mAh/g)。

3.2 水系镁离子电池

与锂元素相比, 位于元素周期表对角线位置的镁元素具有资源与电化学性能优势。首先, 镁金属

负极的理论体积比容量高达 3833 mAh/cm³, 远高于金属锂, 虽然其在质量比容量和氧化还原电位方面 (-2.37 V vs. SHE) 不如锂金属, 但其在电化学反应过程中不易生成枝晶^[81-82]。其次, 镁在地壳中的储量丰富、价格低廉、安全性好, 易于加工储

存^[83-84]。与 Zn^{2+} 相同， Mg^{2+} 在充放电过程中也发生双电子转移。水系镁离子电池（aqueous

magnesium-ion batteries, AMIBs）的工作原理与AZIBs类似^[85-88]，如图7(a)所示。

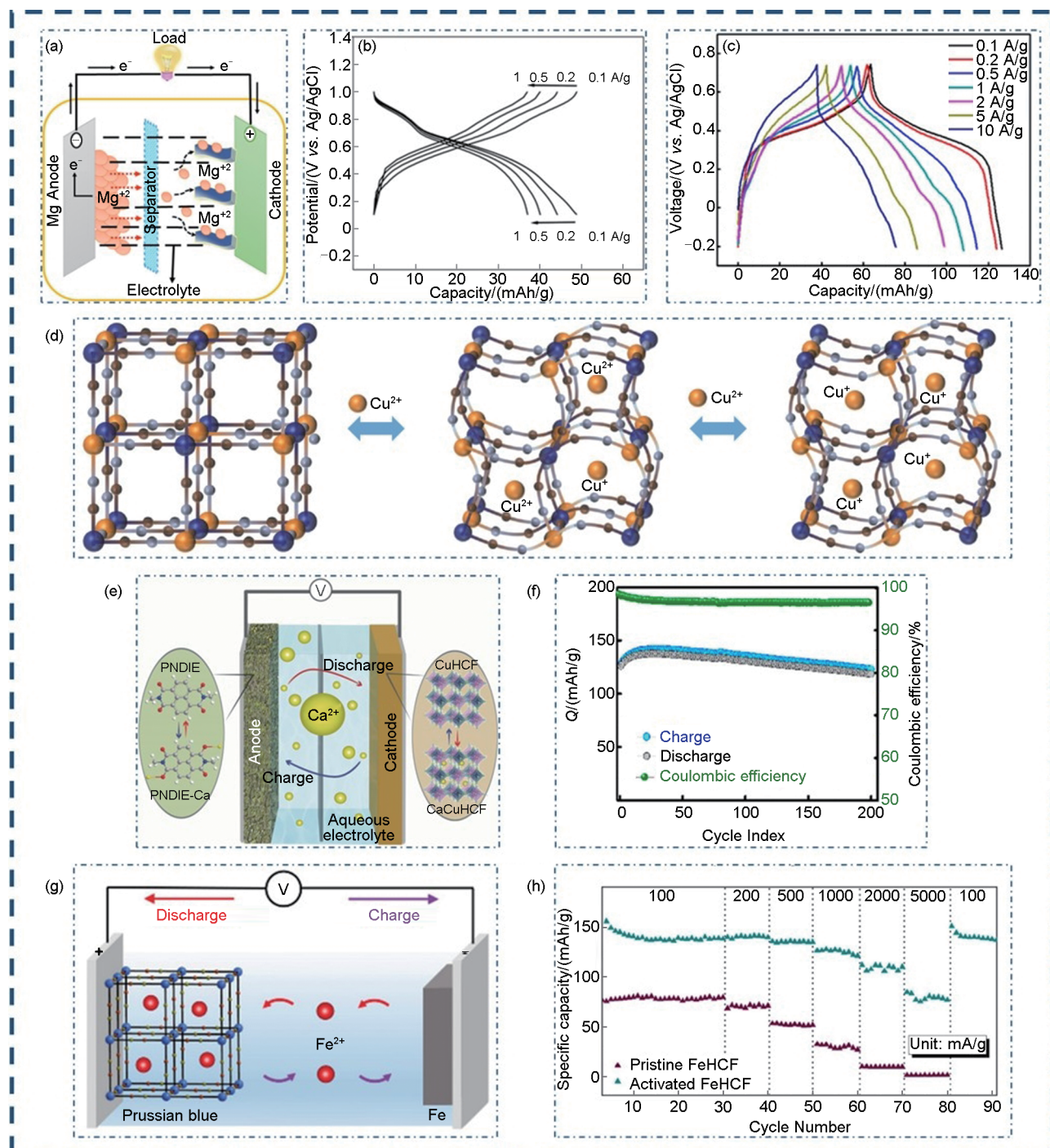


图7 (a) AMIBs^[85]工作原理；(b) CuFe-PBA^[89]的恒电流充放电（GCD）曲线；(c) PBN^[90]的GCD曲线；(d) Cu^{2+} 嵌入/脱出过程中晶体结构示意图^[98]；(e) ACalBs^[103]工作原理；(f) CuHCF//PANI@CC^[104]在0.8 A/g下的循环性能；(g) AFIBs^[105]工作原理；(h) FeHCF^[106]活化前后的倍率性能

Fig. 7 (a) Working mechanism of AMIBs^[85]; (b) The constant current charge-discharge (GCD) curve of CuFe-PBA^[89]; (c) The GCD curve of PBN^[90]; (d) Schematic illustration of the crystalline structure evolution under the (de)insertion of copper-ion^[98]; (e) Working mechanism of ACalBs^[103]; (f) long-term cycling performance of CuHCF // PANI@CC^[104] at the current rate of 0.8 A/g; (g) Working mechanism of AFIBs^[105]; (h) rate performance of FeHCF^[106] before and after activation

Mizuno 等人^[89]采用共沉淀法合成了 CuFe-PBA 材料, 化学式为 $K_{0.1}Cu[Fe(CN)_6]_{0.7} \cdot 3.6H_2O$, 在 1 mol/L $Mg(NO_3)_2$ 水溶液中验证了材料的可逆嵌入/脱出 Mg^{2+} 行为。在 0.1~1.0 V (vs. Ag/AgCl) 电压范围内, 该材料有相对平稳的充放电平台[图 7(b)]。在 0.1 A/g 条件下可逆比容量为 50 mAh/g; 当电流密度升高至 1 A/g 时, 比容量下降至 37 mAh/g, 相应的容量保持率为 74%, 材料表现出较好的倍率性能。此外, Chen 等人^[90]报道了化学组成为 $Na_{1.4}Ni_{1.3}Fe(CN)_6 \cdot 5H_2O$ 的 PBN 材料。在 0.1 A/g 下可达到约 65 mAh/g 的比容量, 并且在 0.3~0.5 V 范围内呈现出较为明显的电压平台[图 7(c)]。此外, 在高倍率下 (10 A/g), 其仍能释放 39 mAh/g 的比容量, 展示出较好的倍率性能。另外, 以 PBN 作为正极、聚酰亚胺作为负极, 1 mol/L $MgSO_4$ 水溶液作为电解液的 AMIBs 的工作电压可达 1.5 V, 在循环 5000 次之后性能依旧稳定。

3.3 水系铜离子电池

在水系多价金属离子电池中, 水系铜离子电池 (aqueous copper-ion batteries, ACuIBs) 具有以下特性。首先, 铜金属在自然界中储量丰富价格低廉且具有良好的导电性和稳定性, 其理论质量比容量为 844 mAh/g, 体积比容量为 7558 mAh/cm³^[91-92]。其次, 铜金属负极具有较高的氧化还原电位 (0.34 V vs. SHE), 此特性虽在一定程度上限制了电池的工作电压与能量密度, 但在水系电解液中却能有效抑制析氢反应 (HER), 促进均匀电沉积并抑制枝晶生长^[93-94]。此外, 由于铜离子最外层 s 电子与 3d 电子能级相近, 使其具有 Cu^{2+} 和 Cu^+ 两种稳定的价态。这一特性使其能够在 Cu^{2+} 和 Cu^+ 之间进行氧化还原反应, 为电极反应提供额外的电荷补偿, 从而提升电极材料的比容量^[95]。另外成熟的工业加工技术使得可以根据需要生产各种形式的铜金属负极^[96]。

Liang 等人^[97]选用 CuFe PBA 作为正极材料, 研究将铜金属作为酸性电池负极的可行性。在酸性电解液中, 铜负极的沉积/溶解的速度比在中性条件下快 400%, 且经过循环后表面无枝晶生成, 并能在 -0.56 V (vs. SHE) 的过电位下抑制 HER, 表现出优异的电化学稳定性。Zhang 等人^[98]合成六氰合铁酸铜 (CuHCF) 进行 Cu^{2+} 储存[图 7(d)], 在 CuHCF 中 Cu^{2+}/Cu^+ 氧化还原反应和 Cu^{2+} 嵌入/脱出

行为的协同效应, 显著提升了材料的比容量, 实现了 0.6 V 的反应电位。并提出使用锌金属作为 ACuIBs 的负极, 通过解耦电池设计, 成功构建了 2 V 高压水系电池。Jiang 等人^[99]采用一种基于结构自适应 Co-PBA 材料, 该材料在含 Cu^{2+} 的电解液中, 会发生一种自适应的结构转变, 从 Co-PBA 自发地转变为热力学更稳定的 CuCo-PBA, 表现出更高的工作电压、更好的结构稳定性。此外, 研究采用酸性 $CuSO_4$ 电解液, 将铜成核过电位从 63.9 mV 降至 25.6 mV, 有效提升铜沉积/溶解的可逆性, 抑制枝晶生长。Pang 等人^[100]通过简单共沉淀法合成了 $K_{0.52}V_{1.38}[Fe(CN)_6] \cdot 5.64H_2O$ (VHCF), 该材料具有 10~20 nm 的纳米尺寸, 218.03 m²/g² 的高比表面积和介孔结构, 为离子传输提供了有利条件。在酸性混合电解液体系中 H^+ 的嵌入不仅激活了框架中低自旋 Fe 的氧化还原反应, 还促进了 Cu^{2+} 的存储。同时, 酸性环境有效抑制了负极表面 Cu_2O 副产物的生成, 保证了铜沉积/溶解反应的高可逆性。该电池在 5 A/g 电流密度下表现出 56.6 mAh/g 的容量和 4213 W/kg 的功率密度, 在循环 2000 次循环后容量保持率为 63.8%。Wang 等人^[101]将前驱体 $Co_2Fe(CN)_6 \cdot 10.5H_2O$ 转化为具有更稳定立方相结构的 $CuCoFe(CN)_6$ 。从单斜晶系到立方晶系的相变, 伴随着晶格中配位水含量的减少, 为离子快速扩散提供了有利条件。测试中, $CuCoFe(CN)_6$ 在 0.5 C 电流密度下, 实现了 61.0 mAh/g 的初始放电比容量, 经 200 次循环后容量保持率为 97.2%。Zhang 等人^[102]使用共沉淀法合成了 FeHCF, 并将其作为 ACuIBs 的正极材料。当使用 1 mol/L $CuSO_4$ 作为电解液时, FeHCF 材料分别在 1 A/g 和 3 A/g 的电流密度下表现出 190 mAh/g 和 102 mAh/g 可逆比容量。

3.4 水系钙离子电池

钙元素在地壳中的含量仅次于氧、硅、铝、铁, 位于第五位, 资源丰富且成本低廉^[107-108]。钙的氧化还原电位 (-2.87 V vs. SHE) 低于 Mg (-2.37 V vs. SHE), Zn (-0.76 V vs. SHE) 和 Al (-1.66 V vs. SHE), 因此, 理论上水系钙离子电池 (aqueous calcium-ion batteries, ACaIBs) 具有实现更高工作电压和能量密度的能力^[109-110]。此外, Ca^{2+} 相较于其他多价离子具有较小的电荷密度和较低的极化能力, 减小了它与电极材料结构之间

的静电作用,因此, Ca^{2+} 在电极材料中表现出更好的嵌入/脱出能力^[111-113]。与 Mg^{2+} 相同, Ca^{2+} 也可以在充放电过程中发生双电子转移,在正极活性位点有限的条件下能够提供更高的比容量^[114]。另外,ACaIBs的工作原理也与AZIBs类似^[115],如图7(e)所示。

Gheyhani 等人^[103]采用室温共沉淀法合成了CuHCF纳米颗粒,并将其作为正极、有机聚酰亚胺(PNDIE)作为负极以及 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液作为电解液构建ACaIBs。该电池在0.4 A/g下循环1000次后,容量保持率仍为88%。随后,Adil 等人^[104]通过湿化学共沉淀法制备的CuHCF纳米颗粒粒径约50 nm。将其制备成正极材料,并选用电导性能良好的聚苯胺包覆碳布(PANI@CC)为负极材料构建ACaIBs。研究发现此电化学储能体系的工作原理包括负极 NO_3^- 的掺杂/脱掺杂及正极 Ca^{2+} 的嵌入/脱出过程。在0.8 A/g的电流密度下,该电池实现了平均130 mAh/g的比容量,并且在经过200次循环后也能保持95%的容量[图7(f)]。

3.5 水系铁离子电池

铁金属是地球地壳中含量第四丰富的元素,同时也是储量最丰富的过渡金属^[116],这使铁金属在电池应用中具有极大的成本优势。其次,铁金属负极具有高的理论质量比容量960 mAh/g和体积比容量7557 mAh/cm³^[105]。此外,铁的氧化还原电位(-0.44 V vs. SHE),高于锌(-0.76 V vs. SHE),这在理论上使其在水性电解液中具有更好的稳定性^[117-118]。另一方面,铁的离子半径适中(Fe^{2+} 为0.78 Å, Fe^{3+} 为0.64 Å),这有利于其在正极材料中的快速迁移,从而提升反应动力学与整体储能性能。水系铁离子电池(aqueous iron-ion batteries, AFIBs)的工作机制与AZIBs类似^[119],如图7(g)所示。

Wu 等人^[105]采用铁基普鲁士蓝类似物(IPB)作为正极材料,验证了 Fe^{2+} 在固态正极材料中的可逆拓扑嵌入/脱出行为。基于此构建的IPB||Fe电池,在1 C(1 C对应60 mA/g)电流密度下表现出60 mAh/g的可逆比容量,即使在40 C的高电流密度下比容量也能保持约30 mAh/g。机理研究表明, Fe^{2+} 在嵌入/脱出过程中材料晶格参数仅发生微小变化(从10.18 Å收缩至10.15 Å,体积变化仅0.88%),从而保证了正极材料的结构稳定性,使

其在10 C倍率下循环1000次后容量保持率高达80%。Huang 等人^[120]通过元素掺杂策略,将Mg引入FeHCF成功制备出MgFeHCF材料。研究结果显示,部分 Mg^{2+} 占据了氮配位Fe的晶格位点,虽然引入的 Mg^{2+} 不参与氧化还原反应,但可以有效增强晶体框架的稳定性,并提高材料的电导率。此外,Mg的掺杂还显著降低了 Fe^{2+} 的迁移能垒(从1.32 eV降至0.89 eV),从而优化了反应动力学过程。与未掺杂的FeHCF相比,MgFeHCF在200 mA/g电流密度下,放电比容量高达96 mAh/g。即使在5 A/g的高电流密度下,仍能保持65 mAh/g的比容量,表现出优异的倍率性能。He 等人^[106]提出了一种电化学活化策略,以提升FeHCF正极材料的性能。该策略通过过充电处理在FeHCF材料表面原位构建FeOOH纳米层,该纳米层具备高比表面积和极强的 H^+ 吸附能力,能够成功诱导 H^+ 与 Fe^{2+} 共嵌入/脱出反应,从而大幅提升电化学性能。非原位XPS分析表明,在活化后的FeHCF材料中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 氧化还原完全可逆,而在未活化FeHCF材料中仅发生部分可逆反应。电化学测试表明,活化后的FeHCF材料在100 mA/g电流密度下的放电容量从60 mAh/g提升至151 mAh/g[图7(h)]。尽管比容量显著增加,但活化后的FeHCF材料总体积变化为3.16%,与未活化样品的体积变化(2.93%)相近。这表明比容量的提升主要来源于质子本身质量轻、迁移快的特性, H^+ 的嵌入/脱出过程并未引入明显的额外结构应力。

4 普鲁士蓝类正极材料在水系三价金属离子电池中的应用

铝是地壳中最丰富的金属元素(约占8.1%),资源丰富且易于获取,为水系铝离子电池(aqueous aluminum-ion batteries, AAIBs)的低成本和大规模应用带来显著优势^[121]。铝金属具有8046 mAh/cm³的体积比容量,是锂的四倍左右,同时,质量比容量约为2980 mAh/g,仅次于锂金属^[122-124],这有利于AAIBs实现高能量密度。此外,与其他二价金属电池相比, Al^{3+} 在充放电过程中可进行三电子转移,则在相同体积下AAIBs可以储存更多的能量^[125]。AAIBs的工作机制与AZIBs类似,工作示意图如图8(a)所示^[126]。

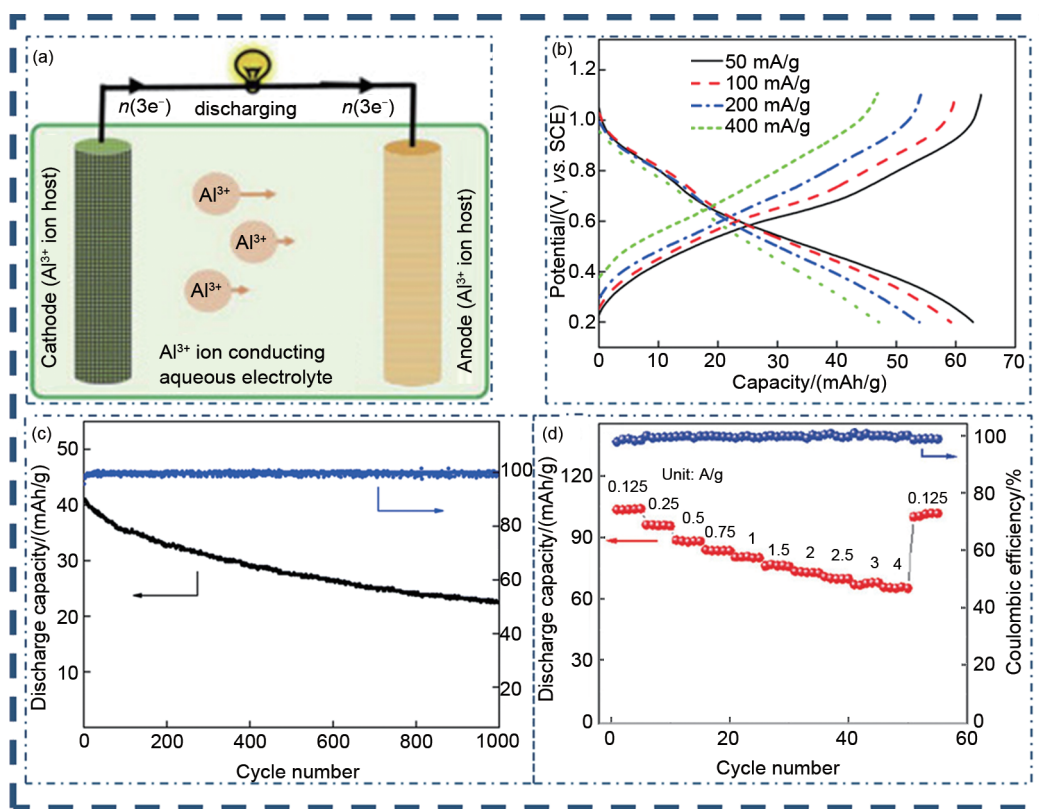


图8 (a) AAIBs^[126]工作原理; (b) CuHCF^[127]的GCD曲线; (c) CuHCF在0.4 A/g电流密度下的循环性能; (d) CoHCF^[129]的倍率性能

Fig. 8 (a) Working mechanism of AAIBs^[126]; (b) The GCD curve of CuHCF^[127]; (c) cycling performance of CuHCF at an current density of 0.4 A/g; (d) rate performance of CoHCF^[129]

Liu 等人^[127]合成了化学式为 $\text{KCu}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的 CuHCF 纳米颗粒, 该材料中含有 31.4% 的晶格水, 可以缓解 Al^{3+} 与配体间的库仑作用, 从而提高倍率性能。该材料在 0.05 A/g 电流密度下提供 62.9 mAh/g 的比容量[图 8(b)], 在 0.4 A/g 条件下可以循环 1000 次, 尽管容量保持率降为 54.9%, 但库仑效率仍为 100%[图 8(c)]。Ru 等人^[128]通过一步水热法和低温煅烧过程, 合成了具有纳米立方结构的 $\text{K}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ 。该材料在 0.1 A/g 的电流密度下表现出 50 mAh/g 的可逆放电比容量, 在循环 1600 次后容量保持率为 76%。此外, Yuan 等人^[129]合成的立方相 CoHCF 材料, 可以在高电位下输出 103.5 mAh/g[图 8(d)] 的比容量。通过构建 CoHCF||Al 全电池, 平均放电电压为 1.56 V, 能量密度为 155 Wh/kg (0.05 A/g), 经过循环 1200 次后容量保持率仍在 94.7%。Gao 等人^[130]以化学式为 $\text{K}_{0.02}\text{Ni}_{1.45}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2.6\text{H}_2\text{O}$ 的 KNHCF 作为正极材料, 研究了其 Al^{3+} 存储行为。该材料在 20 mA/g 的电流密度下初始比容量为 46.5 mAh/g, 经过 500 次

循环后整体容量仍保持相对稳定。Feng 等人^[131]采用酸辅助合成方法成功制备了 VFePBA 材料。理论计算表明, 该材料中 Al^{3+} 迁移能垒较低为 0.586 eV, 表明在 VFePBA 材料中存在高效的离子传输通道。并且基于 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ 、 $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 双活性位点对容量的共同贡献, 该材料组装的电池在 0.1 A/g 电流密度下可实现 161.37 mAh/g 的高比容量, 且在 500 次循环后容量仍保持在 100 mAh/g, 展现出良好的循环稳定性。

表 1 汇总了不同 PBAs 材料在水系多价离子电池体系中的电化学性能。

5 全电池体系设计

水系多价金属离子全电池的综合性能不仅取决于电极材料本身, 更受到其与电解液、隔膜等组件之间的协同作用影响。本部分将从电解液工程、隔膜功能化以及正负极容量匹配这三个关键环节进行系统阐述。

表 1 不同PBAs体系的电化学性能

Table 1 The electrochemical performance of different PBAs systems

PBA 类型	金属离子	电解液	倍率性能	循环性能		参考文献
			比容量（电流密度）	循环次数（容量保持率）	电流密度	
CuHCF	Zn ²⁺	1 mol/L ZnSO ₄	56 mAh/g（0.02 A/g）	20（77%）	0.02 A/g	[78]
H-PBMN	Zn ²⁺	3 mol/L Zn(CF ₃ SO ₃) ₂	138.4 mAh/g（0.05 A/g）	—	—	[74]
Na ₂ MnFe(CN) ₆ @PPy	Zn ²⁺	1 mol/L NaCF ₃ SO ₃ + Zn(CF ₃ SO ₃) ₂	55 mAh/g（0.2 A/g）	150（86.5%）	0.2 A/g	[79]
β-CD-VOHCF	Zn ²⁺	3 mol/L Zn(CF ₃ SO ₃) ₂	204.1 mAh/g（0.2 A/g）	4000（93.3%）	5.0 A/g	[75]
SnHCF/PANI	Zn ²⁺	ZnSO ₄	136.8 mAh/g（0.5 A/g）	2500（39.7%）	2.0 A/g	[80]
CuFe-PBA	Mg ²⁺	1 mol/L Mg(NO ₃) ₂	50 mAh/g（0.1 A/g）	—	—	[89]
PBN	Mg ²⁺	1 mol/L MgSO ₄	65 mAh/g（0.1 A/g）	2000（—）	1.0 A/g	[90]
CuHCF	Cu ²⁺	1 mol/L CuSO ₄	143 mAh/g（1.0 A/g）	1200（54%）	4.0 A/g	[98]
CuCoFe(CN) ₆	Cu ²⁺	0.5 mol/L CuCl ₂	61.0 mAh/g（0.5 C）	1000（86.5%）	15 C	[101]
FeHCF	Cu ²⁺	1 mol/L CuSO ₄	190 mAh/g（1.0 A/g）	600（—）	3.0 A/g	[102]
CuHCF	Ca ²⁺	2.5 mol/L Ca(NO ₃) ₂	—	2000（88%）	5 C	[103]
CuHCF	Ca ²⁺	2.5 mol/L Ca(NO ₃) ₂	50 mAh/g（0.3 A/g）	1000（94%）	0.3 A/g	[104]
MgFeHCF	Fe ²⁺	0.5 mol/L FeSO ₄	96mAh/g（0.2 A/g）	500（70.9%）	1.0 A/g	[120]
FeHCF	Fe ²⁺	0.5 mol/L FeSO ₄	151mAh/g（0.1 A/g）	500（93%）	0.1 A/g	[106]
KCu[Fe(CN) ₆]·8H ₂ O	Al ³⁺	0.5 mol/L Al ₂ (SO ₄) ₃	62.9 mAh/g（0.05 A/g）	1000（54.9%）	0.4 A/g	[127]
K ₂ CoFe(CN) ₆	Al ³⁺	1 mol/L Al(NO ₃) ₃	50 mAh/g（0.1 A/g）	1600（76%）	0.1 A/g	[128]
CoHCF	Al ³⁺	3 mol/L AlCl ₃	103.5 mAh/g（0.125 A/g）	1000（97.5%）	0.25 A/g	[129]
KNHCF	Al ³⁺	5 mol/L Al(OTf) ₃ /5 mol/L Al(CF ₃ SO ₃) ₃	46.5 mAh/g（0.02 A/g）	500（—）	0.02 A/g	[130]
VFePBA	Al ³⁺	1 mol/L Al(NO ₃) ₃	103.32 mAh/g（0.1 A/g）	500（78.4%）	0.5 A/g	[131]

5.1 电解液工程

在PBAs基水系多价离子电池的开发中，电解液设计及调控至关重要。作为连接正负两极并进行离子传导与界面反应的媒介^[132]，电解液各组分会直接影响溶液中离子的溶剂化结构、迁移速率、电化学稳定区间以及电极-电解液界面的化学稳定性，进而影响电池的倍率特性、循环寿命等整体表现^[133-134]。

根据不同金属离子体系的特点，电解液的设计需要做不同处理：对于锌离子体系的电解液，通常选用中性或弱酸性的ZnSO₄或Zn(CF₃SO₃)₂溶液，以达到抑制枝晶生长和防护腐蚀的目的^[135-136]；对于镁/钙离子体系的电解液，往往选取MgSO₄和Ca(NO₃)₂等盐溶液并辅以浓度调控，以改善离子迁移速率慢的问题；对于铜离子体系来说，则需保持一定的酸性条件才能让电化学过程顺利进行；对于铝离子体系而言，则更偏向于使用高浓度溶液，促进Al³⁺的脱溶剂化过程。

为解决水性电解液对PBAs电极的长期循环稳定性带来的问题，Suo等人^[137]在水性电解液中引入大量锂盐，从而制备出了“水溶盐”电解液(WISE)，但生产成本增加限制了其在大规模储能

中的实际应用。随后“电解液添加剂”及“水合共晶电解液”等策略被广泛研究^[138]。例如，在电解液中引入甘油能够有效缓解钒基普鲁士蓝（VM-PBAs）正极材料中钒离子的溶出及晶体结构衰退。Yang等人^[139]配置了一系列不同甘油含量的水-甘油混合电解液，通过调节甘油占比（20%、40%、50%）实现对电解液物理化学性质的精细调控。甘油分子中含有的多个羟基可与水形成较强的氢键作用，削弱水自身原有的氢键网络，显著降低水的反应活性，从而从根源上抑制钒离子的溶解。同时，适宜的甘油黏度（纯甘油约为1500 mPa·s）在减缓钒离子扩散、减少活性物质损失的同时，也有助于调节锌离子的扩散过程，抑制锌枝晶的生长。在以3 mol/L Zn(OTf)₂为基础电解质的体系中，通过精准调控甘油与水的配比，实现了电解液黏度与离子传输速率的较好平衡。当甘油含量为40%（对应样品标记为GE-4）时，电解液综合表现最佳，既能保持较高的离子电导率，又可显著抑制钒的溶出，从而大幅提升了电池的循环稳定性和倍率性能。采用该优化电解液组装的VM-PBAs//Zn全电池，在1 A/g的电流密度下循环1000周后，容量保持率仍可维持在73%左右。另外，Zhu等人^[140]采

用了由 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与乙酰胺配制而成的水合共晶电解液, 并以 PTCDA 作为负极、CuHCF 作为正极组装了全电池。该电解液中适量的结晶水保证了体系具备较高的离子电导率, 同时乙酰胺通过分子间氢键作用有效抑制了 PTCDA 材料在水环境中的溶解。基于此电解液组装的全电池实现了 52.2 Wh/kg 的能量密度。另外, 大多数研究均表明, 使用盐浓度更高的电解液会显著提高 PBAs 电极材料的稳定性。例如研究对比了 NiHCF 在不同电解液中的电化学行为^[141], 发现 Zn^{2+} 在少量水的水系电解液中表现出更稳定的存储活性; 而在稀释的水溶液中的可逆性较差, 会加剧过渡金属溶解, 导致 NiHCF 结构坍塌。与之相对, 在高浓度水系电解液中, NiHCF 可实现长达 1600 次的稳定循环, 这验证了界面工程在多价离子体系中的重要性。

总之, 电解液工程与 PBAs 材料设计的协调优化, 有利于提升水系多价金属离子电池体系的整体性能。后续应该更加关注电解液组分与电极界面的精细调整, 同时结合多尺度仿真与先进表征等方法, 为推动高性能、长寿命水系电池体系的发展提供新的思路。

5.2 隔膜的选择与功能化

在水系多价金属离子电池系统中, 隔膜作为核心部件之一, 已经由最初的物理分隔扩展到能够调控离子传输并稳定界面的“功能元件”。隔膜的选择与设计直接影响全电池的库仑效率、循环稳定性。目前常用的隔膜主要有玻璃纤维膜与聚丙烯膜两大类。玻璃纤维膜表面亲液性能较好, 孔径分布较佳, 但由于其机械强度较差, 对于长期使用会产生一定影响。通过对纤维素、壳聚糖等天然高分子材料进行亲水性修饰, 可获得功能性隔膜材料。能够在保持良好离子传输能力的同时, 显著增强力学性能和与电极的界面相容效果。为优化电池性能, 研究者提出了多种隔膜改良策略: 如对表面进行亲水处理, 以增强电解液浸润, 从而降低界面阻抗; 或在隔膜上涂覆 ZnO 、 TiO_2 等纳米级绝缘涂层, 以及构建具有梯度孔径的 Janus 非对称结构, 以此引导离子均匀流动, 有效抑制枝晶的产生。其中, 硝化纤维素隔膜因具有均匀的孔径分布, 表现出优异的离子传导作用。Chandra 等^[60]研究表明, 使用该隔膜可以使锌沉积的晶体取向指数 $I(002)/I(100)$ 提升至 1.609, 明显高于纤维素 (1.01) 以及滤纸

(0.737), 有利于促进锌电沉积时沿(002)晶面方向优先析出。这种取向调控源于隔膜对离子的均匀分布作用, 同时硝化纤维素中强极性的 N—C 键与水分子作用可以降低水的反应活性, 形成类似固态电解质界面, 抑制了副反应的发生和枝晶的生长, 电池中具有超过 5000 次的稳定循环。

后续可以通过开发具有自适应响应能力和多级孔道结构的智能隔膜来促进水系多价金属离子电池实现高安全、长寿命的发展。

5.3 正负极容量匹配与荷电状态平衡

水系多价离子全电池的性能及寿命长短, 在很大程度上依赖于正负极之间的容量匹配、荷电状态 (SOC) 平衡, 这对电池的能量效率和循环稳定性具有决定性影响。

为提高全电池的循环性能, 往往采取负极容量 (N) 大于正极容量 (P) 的设计, 即满足 $N/P > 1$ 。特别是对于水系多价离子体系来说, 由于种种副反应的存在, 为了更好地提高循环稳定性, 原则上认为 $N/P \geq 1.5$ 是比较合适的方法, 这样做主要是因为过量的负极容量对由于析氢、腐蚀等副反应导致不可逆损耗具有一定的缓解作用; 充足的负极材料有利于促使金属离子的沉积或嵌入均匀化而避免发生枝晶生长现象; 同时, 也能为正极材料在长期循环中可能出现的结构衰退提供必要的容量补偿。这一方式同样需要注意与电解液相适配, 从而提升全电池的综合性能。Deng 等人^[142]基于 KZnHCF 正极质量比容量 (68 mAh/g) 和 $\text{Ti}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (TOP) 负极质量比容量 (124.6 mAh/g), 通过计算理想的正负极活性物质质量比应约为 1.83 : 1。但在实际设计中, 为提供更充分的缓冲空间, 该实验采用了 2.2 : 1 的质量比。确保了充放电末端 SOC 的平衡, 使电池的容量仅依靠正负极的可逆嵌入脱出离子完成, 从而避免了金属析出带来的枝晶生长及副反应等问题, 进而保证了电池的安全性和使用寿命。另外, TOP 负极具有极低的平均嵌锌电势 ($0.07 \text{ V vs. Zn}^{2+}/\text{Zn}$) 与 KZnHCF 正极的工作电势 (约 1.75 V) 的协同作用, 使全电池的工作电压可以达到 1.6 V 左右, 按照正负极总质量来计算, 该电池的能量密度达到 51.4 Wh/kg 。在 1 A/g 的电流密度下, 经过 5000 次循环后依然稳定。

综上所述, 电解液工程、隔膜功能化设计以及正负极容量匹配策略是决定水系多价金属离子电池

综合性能优劣的关键。这些组件通过精密的界面相互作用及功能互补共同决定着电池的能量密度、倍率性能、循环寿命及安全性能。

6 多价金属离子在PBAs中的迁移行为与插层机理比较分析

基于上文对各金属离子体系的讨论, 本节将从材料结构本质出发, 系统比较 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 六类金属离子在 PBAs 材料中的迁移行为、插层机制及稳定性差异, 揭示其内在联

系, 为 PBAs 材料的性能设计提供理论指导。

6.1 通用嵌入机制与位点选择

金属离子的迁移与存储依赖于 PBAs 的三维开放结构及由氰根桥连金属离子构成的周期性通道。以 FeHCF 为例^[143], 晶格中存在多种间隙位点, 如体心处的 $8c$ 位点、面心处的 $24d$ 位点等[图 9(a)]。金属离子的半径大小是决定其占据这些位点的关键因素。半径较大的金属离子(如 K^+) 倾向于进入空间自由度较高的 $8c$ 位点以降低晶格应变; 而对于半径较小的多价金属离子(如 Zn^{2+} 、 Al^{3+}) 则更易进入 $24d$ 等位点, 利用其较强的配位作用稳定结构。

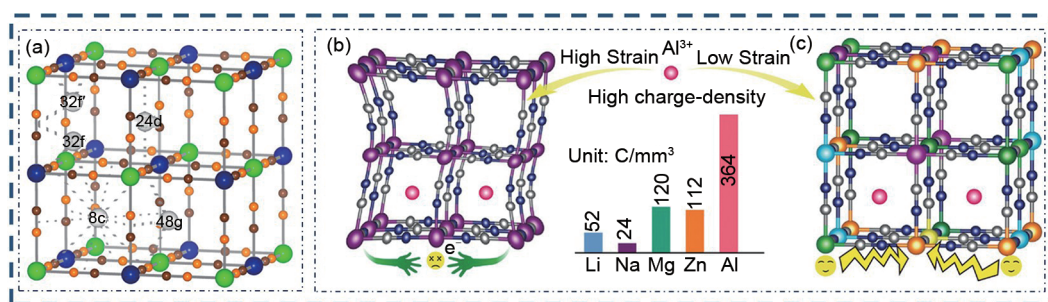


图9 (a) FeHCF ^[143]的晶体结构以及可能存在的间隙位点(呈白色)。蓝色为高自旋态的铁; 绿色为低自旋态的铁; 棕色为氮; 橙色为碳; (b) PBAs 的结构示意图; (c) 具有坚固结构和多电子路径的高熵普鲁士蓝类似物(HEPBA)^[145]材料
Fig. 9 (a) FeHCF ^[143] and possible interstitial sites (white color). Blue, high-spin Fe; green, low-spin Fe; brown, nitrogen; orange, carbon; (b) PBAs structure and (c) high- entropy Prussian blue analog (HEPBA)^[145] materials with robust structure and multiple electron paths

另外, 在合成过程中形成的 $[\text{M}^{\text{b}}(\text{CN})_6]$ 空位可能成为暂时性的离子吸附位点, 而过渡金属离子八面体配位体之间的间隙空间虽然可以通过弱相互作用容纳一些离子, 但因其结合能较低, 导致层间插层稳定性较差。在离子迁移中, 离子会与通道中的氰基配位体发生动态配位作用, 进而形成一系列的键合-解离过程, 实现可逆的嵌入和脱出。

6.2 离子价态主导的差异化行为

金属离子的价态是导致其存储行为产生根本差异的核心因素。二价金属离子需要考虑离子尺寸与通道的适应性以及循环过程产生的体积应变。其中, Zn^{2+} 离子半径适中且溶剂化作用较弱, 因此, 在 PBAs 中表现出快速扩散动力学。结合前文 3.1 节可知, 在 0.2 A/g 的电流密度下, $\beta\text{-CD-VOHCF}$ 材料的容量可达 204.1 mAh/g , 倍率性能优异。此外, PBAs 在充电和放电过程中会产生相的转变, 在存储 Zn^{2+} 时, 锰基普鲁士蓝 $\text{K}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$ 材料会诱导并强化 Mn 的 Jahn-Teller 效应, 进而触发从单斜相到菱方相 ($\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$) 的相转变, 转变后的

新相更加有利于 Zn^{2+} 的存储, 从而在 300 次循环后仍保持容量无衰减^[144]。

相比之下, Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等金属离子因与通道匹配度不佳, 迁移能垒较高, 动力学相对缓慢。PBAs 材料的优化策略应侧重于形貌与结构调控(如构建中空结构缓冲应变)及元素掺杂(如引入 Mn、Ni 等活性或惰性金属以稳定晶格), 以获得更好的性能。三价金属离子面临的问题更严重, 由于其含有较高的电荷密度, 导致在骨架中容易产生较强的静电力作用。虽然这是嵌入过程的主要驱动力, 但也造成了离子扩散受阻、迁移能垒显著高于二价金属离子的难题, 并容易引发不可逆相变或者结构坍塌。如 4.1 节所描述, Al^{3+} 在 KNHCF 中的迁移缓慢, 容量衰减较快。对该体系的改性可以通过降低迁移势垒与强化框架稳定性来进行。例如, 在钒基普鲁士蓝中掺铁形成的 VFePBA 具有较窄带隙 (0.479 eV) 与较低的 Al^{3+} 迁移能垒 (0.586 eV), 从而显著提升离子传输效率^[131]。此外, 具有“晶格呼吸”效应的高熵普鲁士蓝类似物^[145], 由于可以通

过可逆的晶格伸缩有效吸收与耗散应力,也实现了铝离子的稳定循环[图9(b)]。

通过系统分析建立基于不同金属离子价态的PBAs材料设计原则。对二价金属离子体系,重点在于同时实现离子传输通道和缓冲应变能力的最优匹配;而对三价金属离子体系,则主要注重对强静电破坏效应的抑制作用。上述基于金属离子价态的机理分析,有助于指导今后针对特定储能要求的高性能PBAs正极材料的设计。同时,对于未来研究来说,应结合先进的表征技术和理论计算手段深入揭示多价金属离子在PBAs框架中的动态嵌入/脱出过程,为设计新一代高性能水系多价离子电池提供更精准的指导。

7 结论与展望

本文综述了PBAs作为六类AMMBs正极材料的研究进展,总结了PBAs结构特性、电化学性能和改性策略。由于PBAs具有开放的框架结构、丰富的活性位点、较大的离子扩散通道以及可调控的元素组成,因而在水系多价金属离子储能领域具备潜在的应用优势。然而,由于传统合成方法的限制导致PBAs存在晶体空位缺陷高、结晶水含量高、导电性差等问题,导致PBAs实际比容量偏低、倍率性能不佳及结构稳定性差,不利于实际应用。尤其是在长期循环过程中,易发生相变或晶体坍塌等不可逆现象,使得容量迅速衰减。因此,近年来研究者围绕结构稳定性、导电性及反应动力学等方面进行调节,并提出了一系列有效的调控策略。目前在元素掺杂与界面工程、缺陷调控、形貌结构与纳米尺寸构建、导电复合等方面已取得一定的进展,可以有效缓解结构畸变、电子/离子迁移受阻等问题,显著改善了材料的电化学响应。但是在实现性能提升的同时,也要注意加工的工艺与成本,以推动材料向产业化应用迈进。

基于当前研究现状与存在挑战,未来研究应从基础机制、材料工程、全电池系统及新兴方向等多个层面展开深入探索。

(1) 深化多价离子存储机制认识

目前对多价离子(如 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+})在PBAs材料中的嵌入/脱出机理、结晶水作用机制及相变过程等了解并不充分。需综合运用原位表征技术(如XAS、Raman、HRTEM)、

理论计算模拟(如密度泛函理论、分子动力学)等方法从原子/电子层面出发,在PBAs中原位跟踪离子迁移路径,离子配位环境的动态变化及其产生的结构响应,为材料设计提供理论指导。

(2) 发展可控制备策略

现有合成方法难以做到对PBAs的结晶度、空位及水含量的精确调节。因此需要采用一些新型合成策略(如固态法、电化学沉积)来实现对形貌与缺陷的精细调控。同时,应发展出更加绿色环保、低能耗、可规模化生产的合成路径。

(3) 优化电极结构设计

为克服PBAs材料自身导电性差、循环体积变化大的短板,需要进一步发展电极结构工程。可通过构建三维导电网络(如与碳纳米管、石墨烯复合)、设计核壳或多级中空结构、引入弹性缓冲层等方法,协同提升电极的电子/离子传导能力和结构稳定性,并针对 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 等不同体系优化其动力学适配性。

(4) 加强全电池系统匹配研究

当前研究多集中于正极材料本身,未来可向着电极-电解液-隔膜协同设计方向出发,进一步寻找和PBAs相匹配的不同电解液体系(如“添加剂”、水合共晶电解液)以及研发功能性的电解质添加剂(如成膜剂、缓蚀剂),用于稳定电极-电解液界面,抑制活性金属的溶解和副反应。与此同时,也可以借助搭建人工固态电解质膜和具有响应功能的隔膜材料,实现对界面微环境的有效调控。另外,应推动软包电池等实际器件的制备与测试,从全电池层面对其能量密度、循环寿命以及安全性等进行全面评价,使PBAs基水系电池能够更快从实验室走向实用化。

(5) 拓展新型PBAs材料体系与应用场景

除了传统过渡金属PBAs之外,还可以探索高熵及超熵PBAs以及异质结构等新型体系,拓展其应用于新兴体系中(如 In^{3+} 、 Ce^{3+})的前景;并且可以充分挖掘其在柔性器件、微型储能以及分布式储能(如备用电源、公共交通)等方面的应用前景,推动材料研究与实际需求的接轨。

(6) 构建“理论-实验-数据”闭环驱动的智能设计体系

构建理论建模与实验观测相互反馈的研究闭环,充分利用机器学习加速新材料的开发与优化,

例如预测熵结构对多价金属离子的存储能力和晶格应变效应,并在全电池体系下开展综合验证,实现水系多价金属离子电池获得更高能量密度以及更长循环寿命的目标。

(7) 开展面向产业化的多方合作研究

为了使PBAs基水系电池面向规模化应用,需要在电化学、材料工程、器件制造等方面综合考量,系统解决材料成本、工艺兼容性、循环寿命和安全性能等问题,将PBAs基水系电池从实验室推向产业界,成为一种可替代当前储能技术的有竞争力的方案。

通过在上述方向的持续探索,有望推动PBAs基水系电池实现从材料创新到系统应用的跨越,为发展高性能、低成本、安全可靠的新型储能技术提供有力支撑。

参考文献

- [1] GAO Y J, YU Q Y, YANG H Z, et al. The enormous potential of sodium/potassium-ion batteries as the mainstream energy storage technology for large-scale commercial applications[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(39): e2405989. DOI: 10.1002/adma.202405989.
- [2] ZHU Z X, JIANG T L, ALI M, et al. Rechargeable batteries for grid scale energy storage[J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122(22): 16610-16751. DOI:10.1021/acs.chemrev.2c00289.
- [3] LIU M, AO H, JIN Y, et al. Aqueous rechargeable sodium ion batteries: Developments and prospects[J]. *Materials Today Energy*, 2020, 17: 100432. DOI:10.1016/j.mtener.2020.100432.
- [4] KIM H, HONG J, PARK K Y, et al. Aqueous rechargeable Li and Na ion batteries[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(23): 11788-11827.
- [5] LI Y T, ZHAO C R, XU Y F, et al. High capacity and temperature adaptive aqueous zinc ion batteries through Ca^{2+} intercalated into $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ cathode materials[J]. *Nano Research Energy*, 2025, 4(3): e9120173. DOI:10.26599/nre.2025.9120173.
- [6] MA X F, LI H Y, REN W W, et al. A critical review of vanadium-based electrode materials for rechargeable magnesium batteries[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 153: 56-74. DOI:10.1016/j.jmst.2022.12.052.
- [7] DENG C B, LI Y Q, HUANG J Q. Building smarter aqueous batteries[J]. *Small Methods*, 2024, 8(6): e2300832. DOI:10.1002/smt.202300832.
- [8] 黄小荣, 刘健达, 芦大伟, 等. 富镍三元正极材料的失效机理及改性策略[J]. *储能科学与技术*, 2026, 15(1): 129-151.
HUANG X R, LIU J D, LU D W, et al. Failure mechanisms of nickel-rich ternary cathode materials and modification strategies[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2026, 15(1): 129-151.
- [9] LIU H Y, WANG J G, HUA W, et al. Navigating fast and uniform zinc deposition *via* a versatile metal-organic complex interphase[J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(5): 1872-1881.
- [10] LV Y Q, SUN J L, KANG F Y, et al. Modulating polymerization of aromatic polyimides on carbon nanotubes for high-performance organic potassium-ion batteries[J]. *Science Bulletin*, 2024, 69(21): 3340-3344. DOI:10.1016/j.scib.2024.09.003.
- [11] SUN J L, DU Y C, LIU Y J, et al. Recent advances in potassium metal batteries: Electrodes, interfaces and electrolytes[J]. *Chemical Society Reviews*, 2025, 54(5): 2543-2594.
- [12] ZHOU W J, ZHANG M, KONG X Y, et al. Recent advance in ionic-liquid-based electrolytes for rechargeable metal-ion batteries[J]. *Advanced Science*, 2021, 8(13): 2004490. DOI: 10.1002/adv.202004490.
- [13] MIAO L, SONG Z Y, DU W Y, et al. Advances in organic cathode materials for aqueous multivalent metal-ion storage[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2023, 7(14): 2731-2749.
- [14] WANG H M, CHEN S S, FU C L, et al. Recent advances in conversion-type electrode materials for post lithium-ion batteries[J]. *ACS Materials Letters*, 2021, 3(7): 956-977. DOI: 10.1021/acsmaterialslett.1c00043.
- [15] HUANG M, WANG X P, LIU X, et al. Fast ionic storage in aqueous rechargeable batteries: From fundamentals to applications[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(9): 2105611. DOI: 10.1002/adma.202105611.
- [16] ZHANG F L, ZHANG W C, WEXLER D, et al. Recent progress and future advances on aqueous monovalent-ion batteries towards safe and high-power energy storage[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(24): 2107965. DOI: 10.1002/adma.202107965.
- [17] LI L, ZHANG Q C, HE B, et al. Advanced multifunctional aqueous rechargeable batteries design: From materials and devices to systems[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(5): 2104327. DOI: 10.1002/adma.202104327.
- [18] RUAN P C, LIANG S Q, LU B G, et al. Design strategies for high-energy-density aqueous zinc batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(17): e202200598. DOI: 10.1002/anie.202200598.
- [19] JIANG M W, HOU Z D, REN L B, et al. Prussian blue and its analogues for aqueous energy storage: From fundamentals to advanced devices[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 50: 618-640. DOI:10.1016/j.ensm.2022.06.006.
- [20] YAN Y C, LI P, WANG Y Q, et al. Molecular engineering of N-heteroaromatic organic cathode for high-voltage and highly stable zinc batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(21): 2312332. DOI:10.1002/adfm.202312332.
- [21] 张李帅, 张艺菲, 马伊扬, 等. 铁基普鲁士蓝类似物钠离子电池正极材料研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2025, 14(2): 525-543. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2024.0663.
ZHANG L S, ZHANG Y F, MA Y Y, et al. Research progress on sodium-ion battery cathode materials based on iron-based Prussian blue analogues[J]. *Energy Storage Science and*

- Technology, 2025, 14(2): 525-543. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2024.0663.
- [22] 林炜琦, 卢巧瑜, 陈宇鸿, 等. 低温钠离子电池正极材料研究进展[J]. 储能科学与技术, 2024, 13(7): 2348-2360. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2024.0380.
- LIN W Q, LU Q Y, CHEN Y H, et al. Advances in cathode materials for low-temperature sodium-ion batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2024, 13(7): 2348-2360. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2024.0380.
- [23] XIE B X, SUN B Y, GAO T Y, et al. Recent progress of Prussian blue analogues as cathode materials for nonaqueous sodium-ion batteries[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2022, 460: 214478. DOI:10.1016/j.ccr.2022.214478.
- [24] ANIL KUMAR Y, SANA S S, RAMACHANDRAN T, et al. From lab to field: Prussian blue frameworks as sustainable cathode materials[J]. Dalton Transactions, 2024, 53(26): 10770-10804.
- [25] PENG J, ZHANG W, LIU Q N, et al. Prussian blue analogues for sodium-ion batteries: Past, present, and future[J]. Advanced Materials, 2022, 34(15): 2108384. DOI: 10.1002/adma.202108384.
- [26] STERZINGER J, STRENG R, CHEN S, et al. Degradation mechanisms of Prussian blue analogues and state-of-the-art approaches for stability optimization: A review[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2025, 129(15): 7135-7153.
- [27] 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]. Chemistry of Materials, 2019, 31(15): 5933-5942.
- [28] SHU W L, LI J X, ZHANG G W, et al. Progress on transition metal ions dissolution suppression strategies in Prussian blue analogs for aqueous sodium-/ potassium-ion batteries[J]. Nano-Micro Letters, 2024, 16(1): 128. DOI: 10.1007/s40820-024-01355-y.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] LI Q Y, XU C M, LIANG Y R, et al. Reforming magnet waste to Prussian blue for sustainable sodium-ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(42): 47747-47757.
- [32] WANG Z H, HUANG Y X, CHU D T, et al. Continuous conductive networks built by Prussian blue cubes and mesoporous carbon lead to enhanced sodium-ion storage performances[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(32): 38202-38212.
- [33] JEONG H, JO C. Structure-controlled Prussian blue analog as a cathode material for long-life seawater batteries[J]. ECS Meeting Abstracts, 2023, MA2023-02(4): 688. DOI: 10.1149/ma2023-024688mtgabs.
- [34] 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]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(2): 2000943. DOI:10.1002/aenm.202000943.
- [35] JIANG L W, LU Y X, ZHAO C L, et al. Building aqueous K-ion batteries for energy storage[J]. Nature Energy, 2019, 4(6): 495-503. DOI:10.1038/s41560-019-0388-0.
- [36] MORITOMO Y, URASE S, SHIBATA T. Enhanced battery performance in manganese hexacyanoferrate by partial substitution[J]. Electrochimica Acta, 2016, 210: 963-969. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.05.205.
- [37] WANG J, MI C H, NIE P, et al. Sodium-rich iron hexacyanoferrate with nickel doping as a high performance cathode for aqueous sodium ion batteries[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2018, 818: 10-18. DOI:10.1016/j.jelechem.2018.04.011.
- [38] TANG Y W, MA G Q, LI J H, et al. Cobalt hexacyanoferrate cathode with stable structure and fast kinetics for aqueous zinc-ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2025, 17(4): 6560-6567.
- [39] WANG R Y, WESSELLS C D, HUGGINS R A, et al. Highly reversible open framework nanoscale electrodes for divalent ion batteries[J]. Nano Letters, 2013, 13(11): 5748-5752.
- [40] NI G, XU X W, HAO Z, et al. Tuning the electrochemical stability of zinc hexacyanoferrate through manganese substitution for aqueous zinc-ion batteries[J]. ACS Applied Energy Materials, 2021, 4(1): 602-610.
- [41] ZENG Y X, XU J Z, WANG Y, et al. Formation of CuMn Prussian blue analog double-shelled nanoboxes toward long-life Zn-ion batteries[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61(48): e202212031. DOI:10.1002/anie.202212031.
- [42] ZHOU J, WANG Y J, WANG Z H, et al. Co/Mn ratio-regulated hexacyanoferrates as a long-life and high-rate cathode for aqueous Zn-ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 976: 173158. DOI:10.1016/j.jallcom.2023.173158.
- [43] WANG J G, ZHANG Z Y, ZHANG X Y, et al. Cation exchange formation of Prussian blue analogue submicroboxes for high-performance Na-ion hybrid supercapacitors[J]. Nano Energy, 2017, 39: 647-653. DOI:10.1016/j.nanoen.2017.07.055.
- [44] NAI J W, ZHANG J T, LOU X W D. Construction of single-crystalline Prussian blue analog hollow nanostructures with tailorable topologies[J]. Chem, 2018, 4(8): 1967-1982. DOI: 10.1016/j.chempr.2018.07.001.
- [45] QIAN J F, WU C, CAO Y L, et al. Prussian blue cathode materials for sodium-ion batteries and other ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(17): 1702619. DOI: 10.1002/aenm.201702619.
- [46] LIU B Q, ZHAO R Y, ZHANG Q, et al. Ultrafine manganese hexacyanoferrate with low defects regulated by potassium polyacrylate for high-performance aqueous Zn-ion batteries[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 72: 108535. DOI: 10.1016/j.est.2023.108535.
- [47] XU L Y, YE X M, XIAO X M, et al. One-step coprecipitation

- synthesis of titanium hexacyanoferrate nanosheet-assembled hierarchical nanoflowers for aqueous zinc-ion batteries[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(21): 19997-20005.
- [48] ZENG Y X, LU X F, ZHANG S L, et al. Construction of Co-Mn Prussian blue analog hollow spheres for efficient aqueous Zn-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(41): 22189-22194. DOI:10.1002/anie.202107697.
- [49] KONG Y L, XIAO Y W, ZHANG S T, et al. Open-framework aluminum hexacyanoferrate as a cathode material for high voltage aqueous zinc-ion batteries: Effect of Al^{3+} cations on three-phase transition of $\text{AlFe}(\text{CN})_6$ [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2023, 10(24): 7274-7284.
- [50] XUE Y T, ZHOU H, JI Z Y, et al. *In-situ* coupling of N-doped carbon dots with manganese hexacyanoferrate as a cathode material for aqueous zinc-ion batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 633: 157580. DOI:10.1016/j.apsusc.2023.157580.
- [51] CHANDRA REDDY NIRAGATTI S, THUPAKULA VENKATA MADHUKAR S, KIM J, et al. Highly stable polyvinylpyrrolidone-encapsulated potassium-rich manganese hexacyanoferrate as cathode materials for aqueous zinc ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2024, 613: 234852. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2024.234852.
- [52] YANG G Z, LIANG Z H, LI Q, et al. Epitaxial core-shell MnFe Prussian blue cathode for highly stable aqueous zinc batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2023, 8(10): 4085-4095.
- [53] LI W J, CHOU S L, WANG J Z, et al. Multifunctional conducting polymer coated $\text{Na}_{1+x}\text{MnFe}(\text{CN})_6$ cathode for sodium-ion batteries with superior performance via a facile and one-step chemistry approach[J]. *Nano Energy*, 2015, 13: 200-207. DOI: 10.1016/j.nanoen.2015.02.019.
- [54] LEONG K W, PAN W D, WANG Y F, et al. Reversibility of a high-voltage, Cl-regulated, aqueous Mg metal battery enabled by a water-in-salt electrolyte[J]. *ACS Energy Letters*, 2022, 7(8): 2657-2666.
- [55] LING Y, HE B, HAN L J, et al. Two-electron redox chemistry enables potassium-free copper hexacyanoferrate as high-capacity cathode for aqueous Mg-ion battery[J]. *InfoMat*, 2024, 6(6): e12549. DOI:10.1002/inf2.12549.
- [56] 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.
- [57] XIONG T, ZHANG Y X, LEE W S V. Defective engineering as a promising strategy for advanced aqueous Zn ion batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2025, 10(7): 3287-3305.
- [58] IMANISHI N, MORIKAWA T, KONDO J, et al. Lithium intercalation behavior into iron cyanide complex as positive electrode of lithium secondary battery[J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 79(2): 215-219. DOI: 10.1016/S0378-7753(99)00061-0.
- [59] ZHANG H, GAO Y, PENG J, et al. Prussian blue analogues with optimized crystal plane orientation and low crystal defects toward 450 Wh kg^{-1} alkali-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(27): e202303953. DOI: 10.1002/anie.202303953.
- [60] CAO T, ZHANG F, CHEN M J, et al. Cubic manganese potassium hexacyanoferrate regulated by controlling of the water and defects as a high-capacity and stable cathode material for rechargeable aqueous zinc-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(23): 26924-26935.
- [61] LIU J Y, SHEN Z R, LU C Z. Research progress of Prussian blue and its analogues for cathodes of aqueous zinc ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(5): 2647-2672.
- [62] LI Y X, ZHAO J X, HU Q, et al. Prussian blue analogs cathodes for aqueous zinc ion batteries[J]. *Materials Today Energy*, 2022, 29: 101095. DOI:10.1016/j.mtener.2022.101095.
- [63] 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.
- [64] ZHOU L, WU C S, YU F, et al. Dislocation effect boosting the electrochemical properties of Prussian blue analogues for 2.6 V high-voltage aqueous zinc-based batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(36): 47454-47463.
- [65] SHANG W, LIU Y, LIU Y N, et al. Lattice distortion confinement induced by cationic vacancy for ambient temperature durable aluminum-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(32): 2422805. DOI:10.1002/adfm.202422805.
- [66] CHANDRA REDDY NIRAGATTI S, THUPAKULA VENKATA MADHUKAR S, KIM J, et al. Influence of separator and bimetallic doping on Zn^{2+} ion storage properties of Prussian blue analogues for aqueous zinc-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2023, 587: 233716. DOI:10.1016/j.jpowsour.2023.233716.
- [67] WANG D H, LV H M, HUSSAIN T, et al. A manganese hexacyanoferrate framework with enlarged ion tunnels and two-species redox reaction for aqueous Al-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2021, 84: 105945. DOI:10.1016/j.nanoen.2021.105945.
- [68] ZONG Y, HE H W, WANG Y Z, et al. Functionalized separator strategies toward advanced aqueous zinc-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(20): 2300403. DOI: 10.1002/aenm.202300403.
- [69] SHI X D, ZHOU C C, YANG F H, et al. Spontaneous interface layer engineering of $\text{Ag}_2\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ cathode via anodic oxidation strategy toward high-performance aqueous zinc-ion batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2024, 9(3): 1063-1072.
- [70] LIN L, LIN Z R, ZHU J Q, et al. A semi-conductive organic cathode material enabled by extended conjugation for rechargeable aqueous zinc batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2023, 16(1): 89-96.
- [71] MIAO L, LV Y K, ZHU D Z, et al. Recent advances in zinc-ion hybrid energy storage: Coloring high-power capacitors with battery-level energy[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(7): 107784. DOI:10.1016/j.cclet.2022.107784.
- [72] GAO H Y, XIE J F, ZHANG S R, et al. Non-metal anion doping

- construction of the durable cathode with optimized oxygen vacancies in aqueous zinc-ion batteries[J]. *Nano Research Energy*, 2025, 4(4): e9120182. DOI:10.26599/nre.2025.9120182.
- [73] JIA X X, LIU C F, NEALE Z G, et al. Active materials for aqueous zinc ion batteries: Synthesis, crystal structure, morphology, and electrochemistry[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(15): 7795-7866. DOI:10.1021/acs.chemrev.9b00628.
- [74] SU Z H, HUANG J H, WANG R H, et al. Co-substitution in a Prussian blue analog with a hollow heterostructure for ultrahigh capacity and rate capability aqueous Zn^{2+} batteries[J]. *Chemical Communications*, 2022, 58(58): 8065-8068.
- [75] HU B B, LI D S, LI M X, et al. Dual active sites along with hydrophobic structure modulation of vanadium hexacyanoferrate for aqueous Zn-ion batteries[J]. *Inorganic Chemistry*, 2025, 64(12): 6042-6052.
- [76] ZHU Y H, LIANG G J, CUI X, et al. Engineering hosts for Zn anodes in aqueous Zn-ion batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2024, 17(2): 369-385.
- [77] 王鹏, 张桂林, 唐晶晶, 等. 水系锌离子电池正极材料研究进展[J]. *有色设备*, 2024, 38(3): 1-9. DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2024.03.001.
- WANG P, ZHANG G L, TANG J J, et al. Advances of cathode materials in aqueous zinc-ion batteries[J]. *Non-ferrous Metallurgical Equipment*, 2024, 38(3): 1-9. DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2024.03.001.
- [78] JIA Z J, WANG B G, WANG Y. Copper hexacyanoferrate with a well-defined open framework as a positive electrode for aqueous zinc ion batteries[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2015, 149: 601-606. DOI:10.1016/j.matchemphys.2014.11.014.
- [79] RUAN Y S, CHEN L N, CUI L M, et al. PPy-modified Prussian blue cathode materials for low-cost and cycling-stable aqueous zinc-based hybrid battery[J]. *Coatings*, 2022, 12(6): 779. DOI:10.3390/coatings12060779.
- [80] XUE Y T, ZHOU H, SUO X S, et al. Polyaniline-modified amorphous tin-based Prussian blue analogue as cathodes for long-life aqueous zinc ion batteries[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 98: 113140. DOI:10.1016/j.est.2024.113140.
- [81] ZHOU Y X, LU X P, LIN G H, et al. Towards high-performance aqueous Mg batteries: Insights into corrosion mitigation through material and electrolyte design[J]. *Corrosion Science*, 2025, 253: 113016. DOI:10.1016/j.corsci.2025.113016.
- [82] WEI C L, TAN L W, ZHANG Y C, et al. Towards better Mg metal anodes in rechargeable Mg batteries: Challenges, strategies, and perspectives[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 52: 299-319. DOI:10.1016/j.ensm.2022.08.014.
- [83] SHEN Y L, ZHANG Q H, WANG Y J, et al. A pyrite iron disulfide cathode with a copper current collector for high-energy reversible magnesium-ion storage[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(41): 2103881. DOI:10.1002/adma.202103881.
- [84] BLÁZQUEZ J A, MAÇA R R, LEONET O, et al. A practical perspective on the potential of rechargeable Mg batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2023, 16(5): 1964-1981.
- [85] REDDYGUNTA K K R, KUMAR B D. Moving toward high-energy rechargeable Mg batteries: Status and challenges[J]. *International Journal of Energy Research*, 2022, 46(15): 22285-22313. DOI:10.1002/er.8647.
- [86] YE X M, XIAO X M, WU Z J, et al. Recent advances in rechargeable aqueous magnesium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(35): 23337-23363.
- [87] LIU F F, WANG T T, LIU X B, et al. Challenges and recent progress on key materials for rechargeable magnesium batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(2): 2000787. DOI: 10.1002/aenm.202000787.
- [88] DAS A, BALAKRISHNAN N T M, SREERAM P, et al. Prospects for magnesium ion batteries: A comprehensive materials review[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2024, 502: 215593. DOI: 10.1016/j.ccr.2023.215593.
- [89] MIZUNO Y, OKUBO M, HOSONO E, et al. Electrochemical Mg^{2+} intercalation into a bimetallic CuFe Prussian blue analog in aqueous electrolytes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(42): 13055-13059.
- [90] CHEN L, BAO J L, DONG X, et al. Aqueous Mg-ion battery based on polyimide anode and Prussian blue cathode[J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(5): 1115-1121. DOI: 10.1021/acsenenergylett.7b00040.
- [91] CAI H X, BI S S, WANG R, et al. A lattice-matching strategy for highly reversible copper-metal anodes in aqueous batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(32): e202205472. DOI:10.1002/anie.202205472.
- [92] DUAN Z A, ZHAO J J, QI Y D, et al. An aqueous copper battery enabled by $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ and $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ redox conversion chemistry[J]. *Chemical Communications*, 2022, 58(72): 10076-10079.
- [93] DAI C L, HU L Y, CHEN H, et al. Enabling fast-charging selenium-based aqueous batteries via conversion reaction with copper ions[J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 1863. DOI: 10.1038/s41467-022-29537-5.
- [94] YAN H H, YANG Z W, XU C W, et al. Controllable C-N site assisting observable potential difference for homogeneous copper deposition in aqueous Cu-S batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 48: 74-81. DOI:10.1016/j.ensm.2022.03.009.
- [95] SHI X L, QI H Q, LIU Z B, et al. Copper foam-supported Cu_xO nanorod array electrode without binder: Synergistic effects of Cu^0 , Cu^+ , and Cu^{2+} during $\cdot\text{O}_2$ generation and sulfamethoxazole degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 483: 149128. DOI:10.1016/j.cej.2024.149128.
- [96] ZHU S, WANG Q, NI J F. Aqueous transition-metal ion batteries: Materials and electrochemistry[J]. *EnergyChem*, 2023, 5(3): 100097. DOI:10.1016/j.enchem.2022.100097.
- [97] LIANG G J, MO F N, YANG Q, et al. Commencing an acidic battery based on a copper anode with ultrafast proton-regulated kinetics and superior dendrite-free property[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(52): 1905873. DOI: 10.1002/adma.201905873.
- [98] ZHANG J S, WANG Y A, LI Y T, et al. A 2-volt aqueous battery

- enabled by synergistic effect of $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ redox and intercalation/deintercalation in copper hexacyanoferrate cathodes[J]. *Energy Storage Materials*, 2025, 75: 104088. DOI:10.1016/j.ensm.2025.104088.
- [99] JIANG X Y, PANG Q, MA R X, et al. Self-adaptive cobalt-based Prussian blue analog cathode for high-performance aqueous copper metal battery[J]. *Advanced Functional Materials*, 2026, 36 (11): e15143. DOI:10.1002/adfm.202515143.
- [100] PANG Q, MA P P, XU X P, et al. Proton-cooperated copper-ion storage in vanadium hexacyanoferrate cathode enables high-performance aqueous copper metal battery[J]. *Journal of Energy Storage*, 2025, 139: 118813. DOI:10.1016/j.est.2025.118813.
- [101] WANG J H, QIU C Y, ZHAO S Y, et al. Ultra-stable Cu-ion-exchanged cobalt hexacyanoferrate(ii) in aqueous copper-ion storage[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2024, 11(4): 1108-1116.
- [102] ZHANG J S, LIU L X, WANG Y A, et al. High-performance aqueous copper-ion batteries based on iron hexacyanoferrate cathodes for enhanced energy storage[J]. *Nanoscale*, 2025, 17 (15): 9213-9221.
- [103] GHEYTANI S, LIANG Y L, WU F L, et al. An aqueous Ca-ion battery[J]. *Advanced Science*, 2017, 4(12): 1700465. DOI:10.1002/advs.201700465.
- [104] ADIL M, SARKAR A, ROY A, et al. Practical aqueous calcium-ion battery full-cells for future stationary storage[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(10): 11489-11503.
- [105] WU X Y, MARKIR A, XU Y K, et al. A rechargeable battery with an iron metal anode[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(20): 1900911. DOI:10.1002/adfm.201900911.
- [106] HE Z, WANG G, YU R H, et al. Enhancing proton co-intercalation in iron ion batteries cathodes for increased capacity[J]. *ACS Nano*, 2024, 18(26): 17304-17313. DOI:10.1021/acsnano.4c05561.
- [107] PAN H C, WANG C F, QIU M L, et al. Mo doping and electrochemical activation co-induced vanadium composite as high-rate and long-life anode for Ca-ion batteries[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2024, 7(5): e12690. DOI:10.1002/eem2.12690.
- [108] SEONG S, LEE H, LEE S, et al. Application of TiS_2 as an active material for aqueous calcium-ion batteries: Electrochemical calcium intercalation into TiS_2 from aqueous solutions[J]. *Batteries*, 2023, 9(10): 500. DOI:10.3390/batteries9100500.
- [109] STIEVANO L, DE MEATZA I, BITENC J, et al. Emerging calcium batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 482: 228875. DOI:10.1016/j.jpowsour.2020.228875.
- [110] LI R J, YU J Y, CHEN F Y, et al. High-power and ultrastable aqueous calcium-ion batteries enabled by small organic molecular crystal anodes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(30): 2214304. DOI:10.1002/adfm.202214304.
- [111] JI B F, HE H Y, YAO W J, et al. Recent advances and perspectives on calcium-ion storage: Key materials and devices [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(2): 2005501. DOI:10.1002/adma.202005501.
- [112] WANG C F, LI R, ZHU Y C, et al. A pyrazine-pyridinamine covalent organic framework as a low potential anode for highly durable aqueous calcium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(1): 2302495. DOI:10.1002/aenm.202302495.
- [113] LIU Z X, QIN L P, CAO X X, et al. Ion migration and defect effect of electrode materials in multivalent-ion batteries[J]. *Progress in Materials Science*, 2022, 125: 100911. DOI:10.1016/j.pmatsci.2021.100911.
- [114] ZHANG S Q, ZHU Y L, REN S Y, et al. Covalent organic framework with multiple redox active sites for high-performance aqueous calcium ion batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(31): 17309-17320. DOI:10.1021/jacs.3c04657.
- [115] TAGHAVI-KAHAGH A, ROGHANI-MAMAQANI H, SALAMI-KALAJAHI M. Powering the future: A comprehensive review on calcium-ion batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2024, 90: 77-97. DOI:10.1016/j.jechem.2023.10.043.
- [116] FANG Y J, CHEN Z X, XIAO L F, et al. Recent progress in iron-based electrode materials for grid-scale sodium-ion batteries [J]. *Small*, 2018, 14(9): 1703116. DOI:10.1002/sml.201703116.
- [117] XU Y K, WU X Y, SANDSTROM S K, et al. Fe-ion bolted $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as an aqueous Fe-ion battery electrode[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(49): 2105234. DOI:10.1002/adma.202105234.
- [118] HE Z, XIONG F, TAN S, et al. Iron metal anode for aqueous rechargeable batteries[J]. *Materials Today Advances*, 2021, 11: 100156. DOI:10.1016/j.mtadv.2021.100156.
- [119] YUE J S, CHEN S, YANG J J, et al. Multi-ion engineering strategies toward high performance aqueous zinc-based batteries[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(2): 2304040. DOI:10.1002/adma.202304040.
- [120] HUANG G, LAO Z F, HE Z, et al. Mg-substituted Prussian blue as a low-strain cathode material for aqueous Fe-ion batteries [J]. *Chemical Communications*, 2023, 59(27): 4067-4070.
- [121] 曾杉杉, 王同波, 梁李斯, 等. 高性能铝电池负极设计: 挑战与策略 [J]. *化学进展*, 2025, 37(6): 827-842.
- ZENG S S, WANG T B, LIANG L S, et al. Anode design for high-performance aluminum batteries: Challenges and strategies[J]. *Progress in Chemistry*, 2025, 37(6): 827-842.
- [122] LUO H, WANG L P, REN P H, et al. Atomic engineering promoted electrooxidation kinetics of manganese-based cathode for stable aqueous zinc-ion batteries[J]. *Nano Research*, 2022, 15(9): 8603-8612. DOI:10.1007/s12274-022-4689-4.
- [123] WANG B, TANG Y, DENG T, et al. Recent progress in aqueous aluminum-ion batteries[J]. *Nanotechnology*, 2024, 35(36): 362004. DOI:10.1088/1361-6528/ad555c.
- [124] YUAN X L, LIN Z F, DUAN Y C, et al. Research progress, challenges, and prospects of high energy density aqueous

- aluminum-ion batteries: A mini-review[J]. *Batteries & Supercaps*, 2024, 7(9): e202400263. DOI: 10.1002/batt.202400263.
- [125] JIA B E, THANG A Q, YAN C S, et al. Rechargeable aqueous aluminum-ion battery: Progress and outlook[J]. *Small*, 2022, 18(43): 2107773. DOI:10.1002/sml.202107773.
- [126] LAHAN H, DAS S K. Al^{3+} ion intercalation in MoO_3 for aqueous aluminum-ion battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 413: 134-138. DOI:10.1016/j.jpowsour.2018.12.032.
- [127] LIU S, PAN G L, LI G R, et al. Copper hexacyanoferrate nanoparticles as cathode material for aqueous Al-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(3): 959-962.
- [128] RU Y, ZHENG S S, XUE H G, et al. Potassium cobalt hexacyanoferrate nanocubic assemblies for high-performance aqueous aluminum ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122853. DOI:10.1016/j.cej.2019.122853.
- [129] YUAN X H, YUAN X L, ZHANG S S, et al. An aqueous rechargeable Al-ion battery based on cobalt hexacyanoferrate and Al metal[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(3): 2302712. DOI:10.1002/aenm.202302712.
- [130] GAO Y N, YANG H Y, WANG X R, et al. The compensation effect mechanism of Fe-Ni mixed Prussian blue analogues in aqueous rechargeable aluminum-ion batteries[J]. *ChemSusChem*, 2020, 13(4): 732-740. DOI:10.1002/cssc.201903067.
- [131] FENG W C, LI B M, YUAN G Q, et al. High performance aluminum ion batteries enabled by the coordination between vanadium-based PBAs cathode and aqueous eutectic electrolyte[J]. *Advanced Science*, 2025, 12(42): e11274. DOI: 10.1002/advs.202511274.
- [132] SIRENGO K, BABU A, BRENNAN B, et al. Ionic liquid electrolytes for sodium-ion batteries to control thermal runaway[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 81: 321-338. DOI: 10.1016/j.jechem.2023.02.046.
- [133] OJWANG D O, HÄGGSTRÖM L, ERICSSON T, et al. Guest water hinders sodium-ion diffusion in low-defect Berlin green cathode material[J]. *Dalton Transactions*, 2022, 51(38): 14712-14720.
- [134] MADDAR F M, WALKER D, CHAMBERLAIN T W, et al. Understanding dehydration of Prussian white: From material to aqueous processed composite electrodes for sodium-ion battery application[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(29): 15778-15791.
- [135] GE H Y, FENG X L, LIU D P, et al. Recent advances and perspectives for Zn-based batteries: Zn anode and electrolyte[J]. *Nano Research Energy*, 2023, 2: e9120039. DOI:10.26599/nre.2023.9120039.
- [136] ZHOU C C, XU Z M, NAN Q, et al. Spatial confinement effect of mineral-based colloid electrolyte enables stable interface reaction for aqueous zinc-manganese batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2025, 15(7): 2405387. DOI: 10.1002/aenm.202405387.
- [137] SUO L M, BORODIN O, GAO T, et al. "Water-in-salt" electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries[J]. *Science*, 2015, 350(6263): 938-943. DOI: 10.1126/science.aab1595.
- [138] 潘立宁, 汪海滨, 方翔, 等. 双功能电解液添加剂对钴酸锂高电压锂离子电池性能的影响[J]. *储能科学与技术*, 2025, 14(9): 3279-3289.
- PAN L N, WANG H B, FANG X, et al. The effect of bifunctional electrolyte additive(cyanomethyl ptoluenesulfonate) on the performance of lithium cobalt oxide high-voltage lithium-ion batteries[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2025, 14(9): 3279-3289.
- [139] YANG B, SHI Y X, SONG G J, et al. Bimetallic design based on the nucleation rate of Prussian blue analogues for enhanced aqueous zinc ion batteries with glycerol-water hybrid electrolytes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(27): e202425391. DOI:10.1002/anie.202425391.
- [140] ZHU Y P, GUO X R, LEI Y J, et al. Hydrated eutectic electrolytes for high-performance Mg-ion batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(3): 1282-1292.
- [141] LI Z X, LIU T T, MENG R J, et al. Insights into the structure stability of Prussian blue for aqueous zinc ion batteries[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2021, 4(1): 111-116. DOI: 10.1002/eem2.12108.
- [142] DENG W J, HUANG Z Y, ZHOU Z Q, et al. A near 0 V and low-strain intercalative anode for aqueous zinc-ion batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2023, 8(7): 3171-3179. DOI: 10.1021/acseenergylett.3c00985.
- [143] 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]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(41): 21158-21165. DOI: 10.1021/jp4078689.
- [144] DENG W J, LI Z G, YE Y K, et al. Zn^{2+} induced phase transformation of $\text{K}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$ boosts highly stable zinc-ion storage[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(31): 2003639. DOI:10.1002/aenm.202003639.
- [145] DU K, LIU Y J, ZHAO Y Q, et al. High-entropy Prussian blue analogues enable lattice respiration for ultrastable aqueous aluminum-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(30): 2404172. DOI:10.1002/adma.202404172.