

一步法实现 Al_2O_3 包覆：协同优化循环性能与倍率性能

李 帅¹, 黄胜壹¹, 杨国凤¹, 何永斌³, 陈绍军², 肖顺华¹

(1. 桂林理工大学化学与生物工程学院, 广西高校表面与界面电化学重点实验室, 广西电化学与磁化学功能材料重点实验室, 广西 桂林 541004; 2. 河源职业技术学院机电工程学院, 广东 河源 517000; 3. 柳州国轩电池有限公司, 广西 柳州 545616)

摘 要: $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NFM)作为钠离子电池正极材料, 虽具备环境友好、毒性低及原料丰度高等商业化潜力优势, 但其结构稳定性不足导致循环性能衰减、倍率性能较差, 制约了实际应用。针对这些问题, 本工作采用湿化学法结合高温固相法在 NFM 正极材料表面包覆 Al_2O_3 层, 通过包覆层抑制电极-电解质界面副反应并维持 Na^+ 扩散通道完整性, 同时提升材料循环稳定性与倍率性能。电化学测试显示, 以 Al_2O_3 包覆的 NFM 为正极材料的钠离子电池在 2 C (1 C=150 mA/g) 倍率下循环 150 次容量保持率达 82.77%, 在 5 C 倍率下循环 300 次容量保持率达 73.31%, 显著改善了循环稳定性。在 0.1~10.0 C 倍率范围内, NFM 包覆 Al_2O_3 层钠离子电池在 10 C 高倍率下放电容量达 $98.0 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ (NFM 钠离子电池仅为 $56.26 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$), 且当倍率回调至 0.1 C 时, 容量恢复至初始值的 92.1% ($137.16 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$), 材料的结构可逆性提升, 进而增强了器件的倍率性能。这些结果证实, Al_2O_3 包覆策略通过调控界面反应与离子传输, 充分激发了 NFM 正极材料的电化学潜能, 进而提升了钠离子电池的稳定性。

关键词: 层状氧化物正极材料; 钠离子电池; 氧化铝包覆; 电化学机制; 循环性能; 倍率性能

中图分类号: O646 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)07-2458-12

网络出版时间: 2026-06-02



随着全球能源结构转型和“双碳”目标的推进, 可再生能源和电动汽车产业快速发展, 它们对高性能电池提出了更高的要求。钠离子电池作为新型储能电池, 具有能量密度高、资源丰富、合成工艺简单等优点, 备受研究人员青睐。作为钠离子电池正极材料, 层状结构的 $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 由 Ni-Fe-Mn 合成, 尤其在加入 Fe、Mn 后, 其成本更低, 是一种绿色、新型储能材料^[1-4]。然而, $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料因自身的一些缺点, 如结构稳定性、循环稳定性、倍率性能及空气稳定性不佳等问题, 限制了其大规模商业应用^[5-6]。

材料包覆是克服这些缺点, 提升电池材料性能的有效手段之一^[7-9]。常用的金属氧化物涂层材料有 Al_2O_3 、 ZnO 、 MgO 以及 CeO 等^[10-12], 可缓解电极材料与电解液之间的副反应, 提高材料的结构稳定性, 维持材料的层状结构。Chang 等^[13]采用 Al_2O_3

包覆 $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$, 显著提高了材料的空气稳定性。包覆了 Al_2O_3 的材料在空气中存放 30 d 后表面的钠浓度远低于未包覆的样品, 说明 Al_2O_3 有效抑制了材料与空气的副反应。Kim 等^[14]发现用 Na_2MoO_4 包覆的 $\text{O3-NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料, 表现出优异的电化学性能。因此, 包覆策略作为提升电池材料性能的有效手段, 具有广阔的研究前景和应用价值。

本工作针对 $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NFM)正极材料结构稳定性不足、循环性能与倍率性能欠佳的问题, 提出用湿化学法结合高温固相法的一步烧结工艺实现 Al_2O_3 包覆改性, 其创新点与性能优势显著区别于已报道文献: 在制备工艺上, 摒弃了原子层沉积(ALD)、多层包覆后二次退火等复杂传统工艺^[13-14], 通过一步烧结简化流程, 既降低设备依赖与生产成本, 又避免多步工艺引发的界面

收稿日期: 2025-11-17。 修订日期: 2025-12-25。

基金项目: 国家自然科学基金(22362011, 22169007); 广东省普通高校创新团队项目(2025KCXTD091)。

第一作者: 李 帅(2002—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 肖顺华(1969—), 男, 博士, 教授;

陈绍军(1982—), 男, 硕士, 教授。

Received date: 2025-11-17. Revised date: 2025-12-25.

First author: LI Shuai (2002—), male, Master candidate.

E-mail: 2893327768@qq.com

Correspondent author: XIAO Shunhua (1969—), male, Ph.D., Professor.

CHEN Shaojun (1982—), male, Master, Professor.

E-mail: 1999014@glut.edu.cn; 277489319@qq.com

相容性问题,而 Chang 等^[13]采用 Al_2O_3 包覆 $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 仅聚焦空气稳定性提升,未涉及工艺简化与离子扩散调控;在改性机制上,本工作明确在高温条件下部分 Al^{3+} 扩散至 NFM 浅表层晶格形成强 Al-O 键(键能 $512 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),实现“物理包覆抑制界面副反应+浅表层掺杂拓宽层间距”的协同效应,填补了现有研究中“包覆与掺杂协同机制”的空白,相比 Feng 等^[15]通过 Al/Cu 协同调控微观结构仅优化离子传输、未明确包覆与掺杂协同机制的研究,本工作深化了对改性本质的理解;在性能调控上,本工作系统优化 Al_2O_3 包覆量至 1%(摩尔分数),使材料在 $0.1\sim 10.0 \text{ C}$ 宽倍率范围内表现稳定,在 10 C 高倍率下放电容量达 $98.0 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,远超 Y/Al 共掺杂(Li 等^[1], $65.6 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)、 TiO_2 包覆(Yu 等^[16], 不足 $60 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)等改性方案的高倍率性能。

与已报道的改性方案相比,本工作的性能优势尤为突出:在循环稳定性方面, 2 C 循环 150 次容量保持率 82.77%、 5 C 循环 300 次容量保持率 73.31%,显著高于 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 包覆(Zhao 等^[17], 1 C 循环 100 次容量保持率 77%)、 Ta 掺杂(Huang 等^[18], 1 C 循环 100 次容量保持率 75.9%)及 TiO_2 包覆(Yu 等^[16], 1 C 循环 100 次容量保持率 71%),且未改性 NFM 1 C 循环 150 次容量保持率仅 68.62%,本工作的 NFM-1A 提升至 80.77%,放电容量同步提升 23.40%;在倍率性能方面, 10 C 放电容量为未改性 NFM ($56.26 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)的 1.74 倍,倍率回调至 0.1 C 时容量恢复率达 92.1%;在实用价值方面,一步工艺搭配常规 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 前驱体,原料丰度高且成本更低,相比贵金属掺杂(Y、Ta)或复合涂层原料^[1, 18]更具规模化潜力,且循环后材料颗粒完整无裂纹,结构稳定。此外,通过 X 射线衍射仪(XRD)、X 射线光电子能谱仪(XPS)及透射电子显微镜(TEM)分析证实^[1, 19-20], Al_2O_3 包覆使 NFM 层间距拓宽, Na^+ 平均扩散系数提升至 $1.20\times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$,显著高于未改性 NFM($5.89\times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$),且循环后界面阻抗增长幅度远低于未改性样品,电化学阻抗谱(EIS)测试表明, 1 C 循环 150 次后 NFM-1A 的电荷转移阻抗(347.40Ω)显著低于未改性 NFM(544.48Ω)。这些结果证实, Al_2O_3 包覆策略通过调控界面反应与离子传输,充分激发了 NFM 正极材料的电化学潜能,为高性能钠离子电池正极材料的开发提供了兼具科学性与实用性的新路径^[3-4, 21]。

本工作采用湿化学法在 $\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 前驱体表面进行预包覆,再通过高温烧结在 NFM 材

料表面包覆 Al_2O_3 层,并系统研究不同摩尔比例 Al_2O_3 包覆对材料性能的影响。

1 实验

1.1 材料制备

实验所用的药品试剂: $\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 前驱体(宁波蓝理新能源科技,分析纯), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (阿拉丁,分析纯)以及无水 Na_2CO_3 (西陇科学,分析纯)。

NFM 材料的合成:将前驱体 $\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 和无水 Na_2CO_3 按摩尔比 1.000 : 0.525 均匀混合。在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ O_2 气氛中预烧 5 h 后,在 $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 15 h,得到 $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料,标记为 NFM。

NFM-A 材料的合成:将 $\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 前驱体与不同摩尔分数(0.5%, 1.0%, 2.0%)的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 混合。具体过程:首先将 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于无水乙醇,常温搅拌分散均匀。随后加入前驱体,搅拌 10~15 min,超声处理 15~20 min,再持续搅拌 4~5 h。之后在 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 水浴下蒸干乙醇,并于 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘 12 h,得到含铝预包覆前驱体。接下来的制备方法与 NFM 材料一致。本工作研究的摩尔分数分别为 0.5%, 1.0% 和 2.0%,合成的改性 NFM 材料分别命名为样品 NFM-0.5A、样品 NFM-1A 和样品 NFM-2A。

1.2 电池制备

电极制备与电池组装:将活性物质、导电炭黑与聚偏氟乙烯(PVDF)按 8 : 1 : 1 的质量比混合。例如,活性物质 0.2 g,导电炭黑 0.025 g, PVDF 0.025 g,加入 1.0~1.5 mL *N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)调制成浆料,均匀涂覆于铝箔集流体上后,经 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥,冲裁为正极片,活性物质的单位面积质量约为 $0.05 \text{ g}/\text{cm}^2$ 。以钠金属片为对电极,玻璃纤维为隔膜, 1.0 mol/L NaClO_4 的碳酸乙烯酯(EC)/碳酸丙烯酯(PC)混合溶液(体积比 1 : 1)为电解液,并添加 5%(质量分数)氟代碳酸乙烯酯(FEC)。在氩气气氛手套箱(上海米开罗那工业智能科技股份有限公司, Super 1220/750/900 型)中进行组装,得到 CR2032 型纽扣半电池。

1.3 表征与测试方法

材料表征方法:利用 XRD((荷兰,帕纳科公司, Empyrean 型)分析样品的物相组成、晶体结构及晶格参数,使用 JADE 软件处理 XRD 数据。采用 XPS(美国, Thermo Fisher Scientific, Nexsa 型)表征样品的表面元素组成、化学态及分子结构信息。通

过扫描电子显微镜(SEM, 日本, 日立高新技术公司, SU-5000 型)观察分析材料的表面形貌。结合 SEM 的 X 射线能谱仪(EDS, 日本, HORIBA, Ltd., EMAX Evolution 型), 对样品微区成分进行点、线、面扫描分析, 实现元素的定性、定量测定及分布表征。通过 TEM(美国, Thermo Fisher Scientific, Talos F200S 型)以及 EDS(美国, Thermo Fisher Scientific, Super-X EDS 检测器)分析材料的微观结构与元素分布。

1.4 电化学性能测试方法

采用新威 BTS7.5X 电池测试系统(深圳新威电子有限公司, BTS-4000 型), 以正极标称比容量 $150 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ($1 \text{ C}=150 \text{ mA/g}$), 在 25°C 、电压窗口 $2.0\sim 4.1 \text{ V}$ 下测试循环性能和倍率性能。使用电化学工作站(上海辰华仪器有限公司, CHI660E 型), 在 $0.01 \text{ Hz}\sim 100 \text{ kHz}$ 频率范围、 5 mV 振幅下测试 EIS。电池经 0.1 C 活化 3 圈后, 在 $2.0\sim 4.1 \text{ V}$ 窗口内采用

恒电流间歇滴定技术(GITT)测定 Na^+ 扩散系数, 首先在恒流(0.1 C)充电 30 min , 随后静置 10 min 使电位弛豫, 重复此脉冲-弛豫过程至充电上限 4.1 V 。放电过程反之, 在 0.1 C 下充放电 3 圈后, 从 4.1 V 开始, 每次以 0.1 C 放电 10 min , 暂停 30 min , 重复放电直到最低电压为 2.0 V 。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

为了研究 Al_2O_3 包覆对 NFM 材料结构的影响, 对样品 NFM 与样品 NFM-1A 进行 XRD 测试分析, 如图 1 所示。由图 1a 可见, 两种材料的 XRD 谱中未出现杂峰, 其主要衍射峰与标准卡(PDF 25-0819)一致, 均为 $\text{O}3$ 型 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构, 空间群为 $R\bar{3}m$ [19, 22]。同时, 在 XRD 谱中观察到样品 NFM-1A 的主要特征峰(003)和(104)发生明显偏移, 表明在高

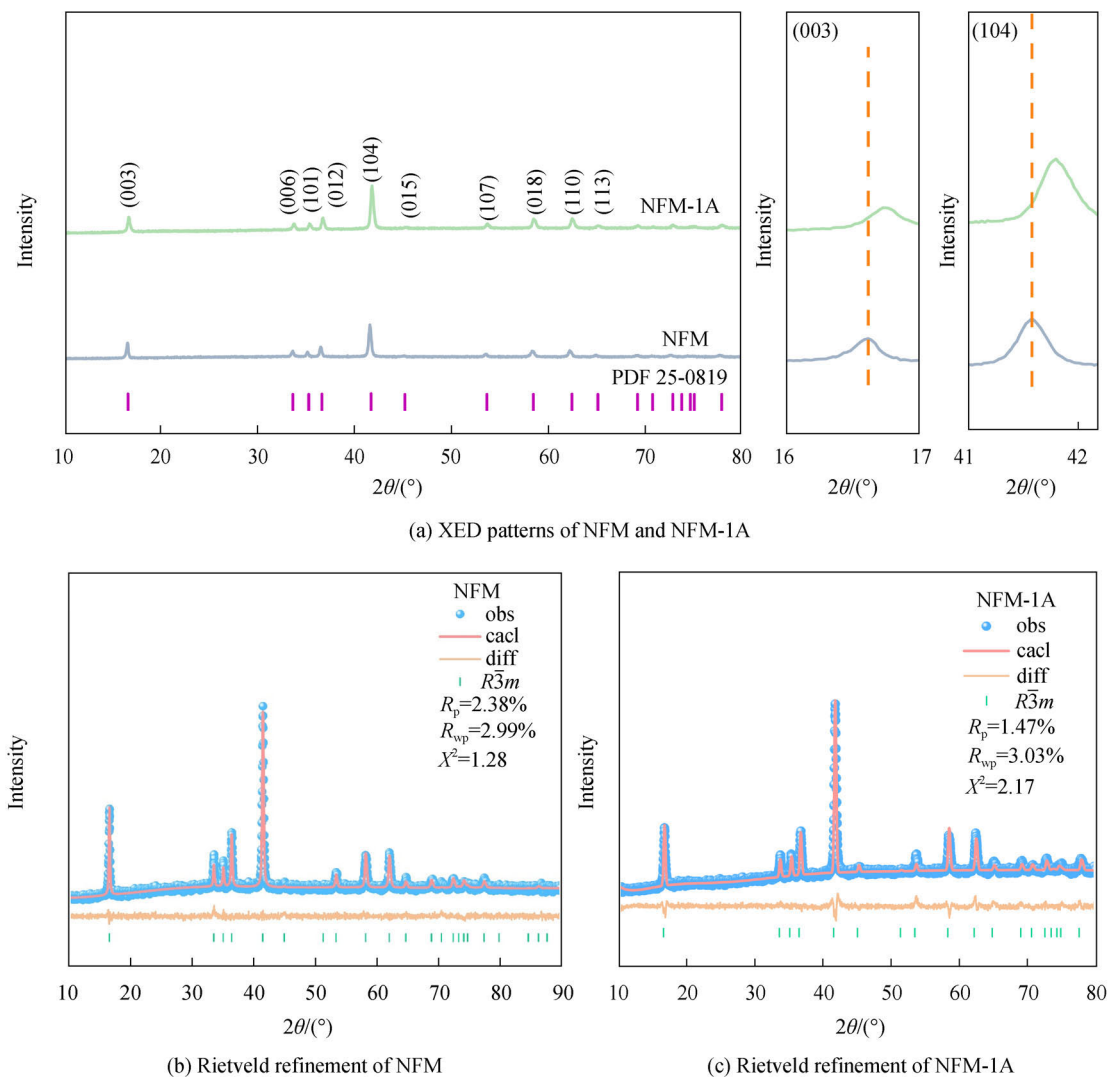


图 1 样品 NFM 与样品 NFM-1A 的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of NFM and NFM-1A samples

温条件下,有部分 Al^{3+} 掺杂到材料浅表层晶格内部。通过 Rietveld 精修 XRD 分析样品 NFM 及样品 NFM-1A 晶体结构,获得了相应的晶胞参数,如图 1b 和图 1c 及表 1 所示。样品 NFM 的晶格常数 a 、 c 和晶胞体积 V 分别为 $2.980 \text{ \AA}$ 、 $15.960 \text{ \AA}$ 和 $122.755 \text{ \AA}^3$; 样品 NFM-1A 的 a 、 c 和 V 值分别为 2.983 、 $15.988 \text{ \AA}$ 和 $123.160 \text{ \AA}^3$ 。 Al_2O_3 包覆材料的 a 、 c 和 V 值均增大,再次证明在包覆过程中部分 Al^{3+} 成功掺杂至浅表层晶格内部,拓宽了层间距,有利于改善材料的电化学性能^[23]。

表 1 样品 NFM 和样品 NFM-1A 的晶格参数

Table 1 Lattice parameters of NFM and NFM-1A samples

sample	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
NFM	2.980	15.960	122.755
NFM-1A	2.983	15.988	123.160

a and c is lattice constant; V is unite cell volume.

2.2 SEM 与 TEM 分析

为了解样品 NFM、样品 NFM-0.5A、样品

NFM-1A 以及样品 NFM-2A 的微观结构和元素分布情况,对这些样品进行 SEM 与 TEM 测试,如图 2 所示。图 2a~图 2d 分别为样品 NFM、样品 NFM-0.5A、样品 NFM-1A 及样品 NFM-2A 的 SEM 照片,图 2e~图 2g 为样品 NFM-0.5A、样品 NFM-1A 及样品 NFM-2A 的局部放大照片。根据 SEM 照片可见,样品 NFM-1A 与样品 NFM-2A 的包覆层更加均匀。图 2h 为样品 NFM-1A 的 SEM 照片和 EDS 元素分布分析。Ni、Fe、Mn 以及 Al 元素均匀分布在材料表面,表明材料表面成功包覆了 Al_2O_3 层。图 2i 和图 2j 为样品 NFM-1A 的 TEM 照片及其对应的 EDS 分析结果。样品 NFM-1A 表面与材料块体存在明显的分层现象,包覆层厚度约 15 nm 。图 2j 中,Al 主要富集在材料表面,有少部分 Al^{3+} 扩散至材料浅表层的晶格内部,形成强 $\text{Al}-\text{O}$ 键,使过渡金属层收缩,拓宽了层间距,有利于提高钠离子的扩散速率。同时,形成 $\text{Al}-\text{O}$ 键可以增强材料的结构稳定性,抑制充放电过程中的晶格畸变。

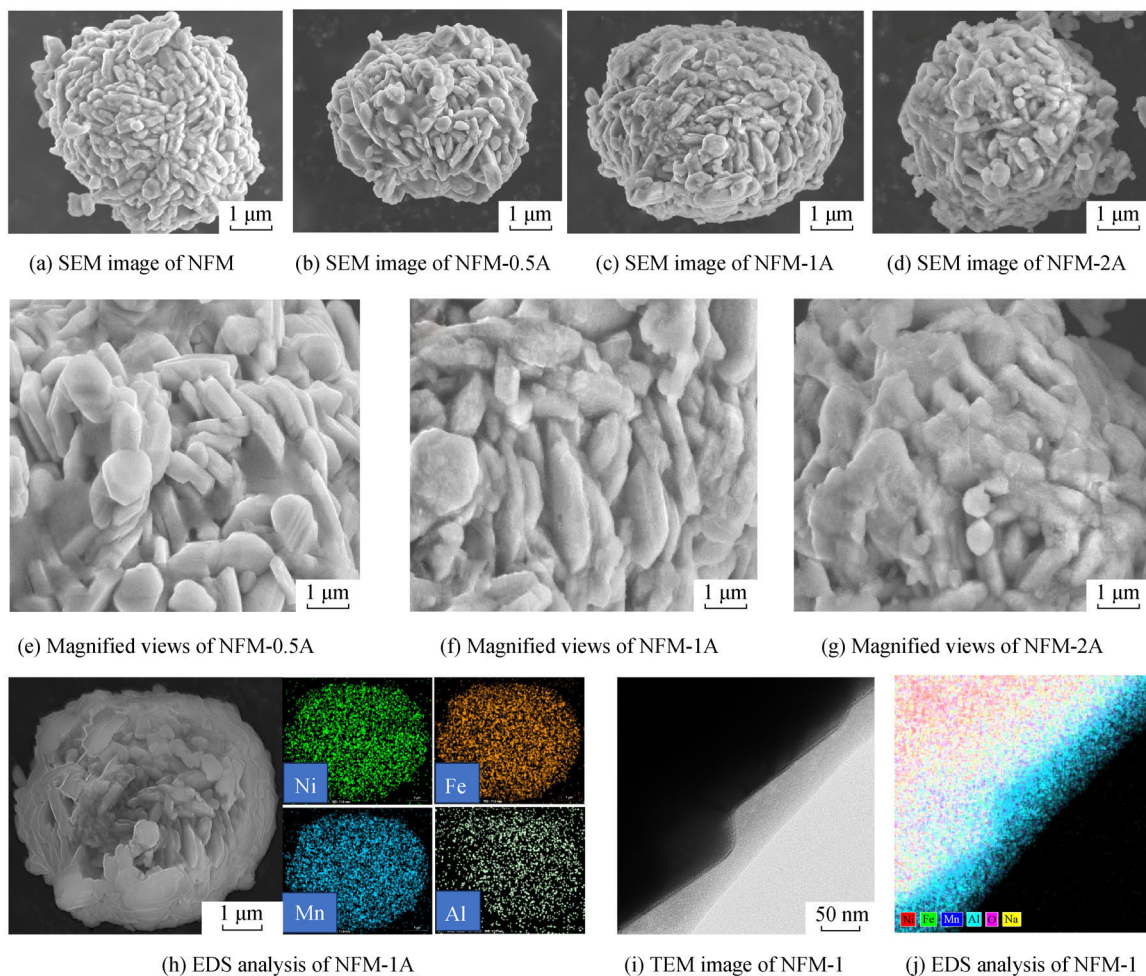


图 2 样品的 SEM 照片及相应 EDS 分析

Fig. 2 SEM images and corresponding EDS analysis of samples

2.3 XPS 分析

进一步采用 XPS 研究样品 NFM 与样品 NFM-1A 的表面金属元素的价态与电子态,如图 3a~图 3e 所示。样品 NFM 与样品 NFM-1A 中, $\text{Ni } 2p_{3/2}$ 的出峰位置分别为 854.54 eV 和 853.95 eV, $\text{Fe } 2p_{3/2}$ 的出峰位置为 710.81 eV 和 709.98 eV, 表明 Ni、Fe 分别为 +2、+3 价。图 3e 为样品 NFM-1A 的完整 XPS 谱, 可以观察到 Ni 2p、Fe 2p、Mn 2p、Al 2p、Na 1s、C 1s 以及 O 1s 的特征峰。

Mn 2p XPS 谱显示出多种氧化态, 其中, 样品 NFM 在 641.48 eV 和 653.19 eV 附近的峰对应 Mn^{3+} , 在 642.87 eV 和 654.36 eV 附近的峰对应 Mn^{4+} 。样

品 NFM-1A 在 640.49 eV 和 651.86 eV 附近的峰对应 Mn^{3+} , 在 641.90 eV 和 653.24 eV 附近的峰对应 Mn^{4+} [21, 24–26]。样品 NFM-1A 的结合能相对于样品 NFM 来说略有减小, 这可能是因为高温烧结的情况下有部分 Al^{3+} 迁移到材料晶格内部, 使材料的总体电荷平衡发生变化, 从而导致材料相关元素的结合能发生变动, 向较低的结合能方向移动。这种变化有助于稳定材料结构, 在一定程度上限制了充放电过程中的相变, 使容量损失更少[18]。图 3d 为样品 NFM-1A 的 Al 2p XPS 谱, 它在 73.08 eV 处出现 Al_2O_3 的结合能峰, 表明 Al_2O_3 成功包覆在材料表面[20]。

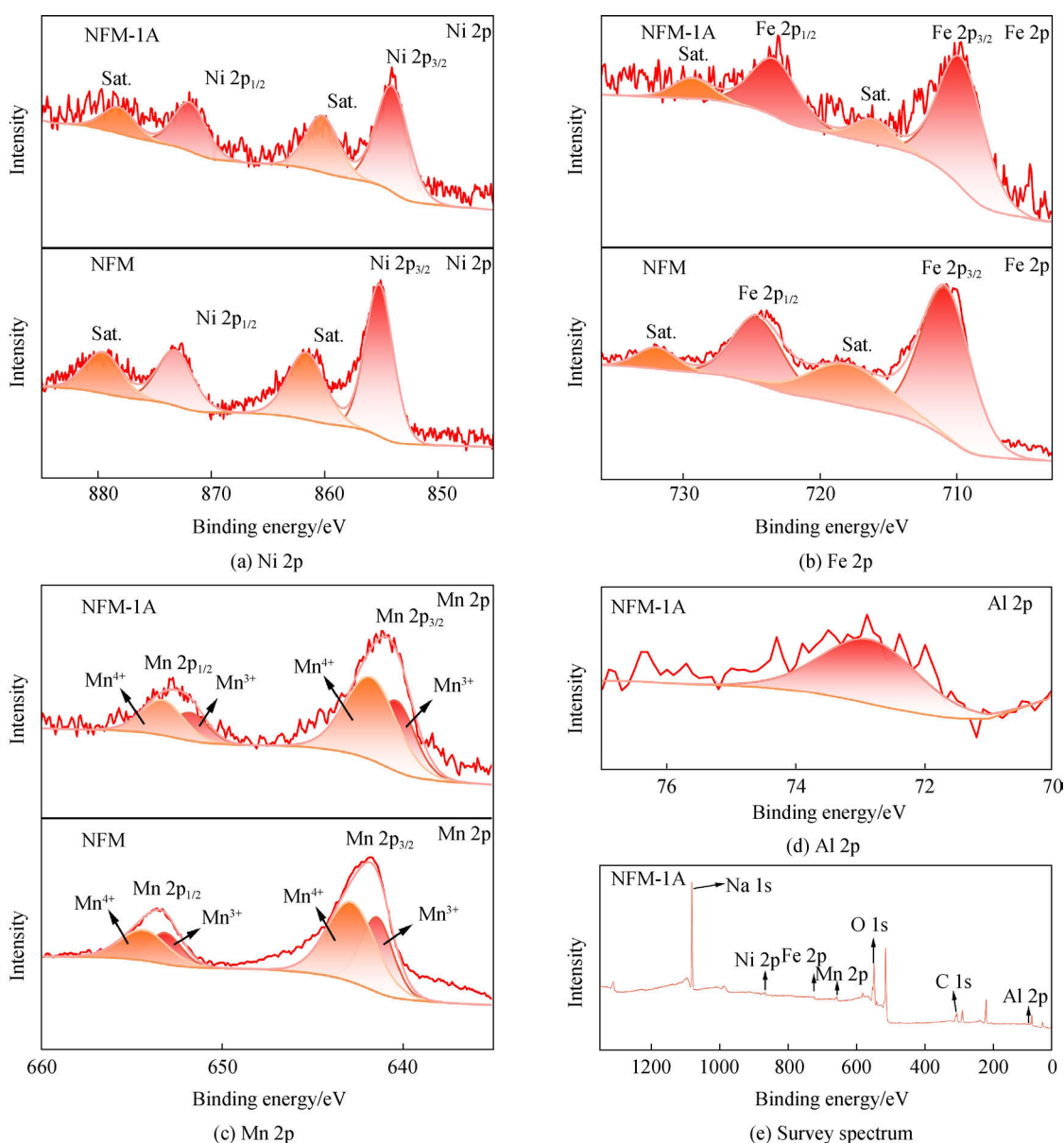


图 3 样品 NFM 与样品 NFM-1A 的 XPS 拟合谱
Fig. 3 XPS fitting spectra of NFM and NFM-1A samples

2.4 电化学性能分析

为了进一步研究 Al_2O_3 包覆对 NFM 材料电化学性能的影响, 在温度为 25°C , 电压范围 $2.0\sim 4.1\text{ V}$ 条件下对组装好的半电池进行充放电测试, 如图 4 所示。图 4a 为样品 NFM、样品 NFM-0.5A、样品 NFM-1A 以及样品 NFM-2A 电池在 0.1 C 下的首次充放电曲线。所有电池的充放电曲线相似, 样品 NFM、样品 NFM-0.5A、样品 NFM-1A 以及样品 NFM-2A 的首次放电容量分别为 140.53 、 143.34 、 145.99 、 $140.48\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 对应的库仑效率分别为 88.67% 、 86.06% 、 90.78% 和 87.62% , 说明适量的 Al_2O_3 包覆可以提高 NFM 材料的首次放电容量与首次库仑效率。

图 4b 为样品 NFM、样品 NFM-0.5A、样品

NFM-1A 以及样品 NFM-2A 电池在 1 C 的循环性能, 在 150 次循环后容量分别为 91.83 、 104.46 、 113.38 、 $99.80\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率分别是 68.62% 、 77.14% 、 80.77% 和 77.16% 。其中, 样品 NFM-1A 电池表现出最佳的循环性能, 表明适量的 Al_2O_3 包覆可以增强材料的结构稳定性, 减轻材料在充放电过程中的晶格畸变, 减少容量损失。同时, Al_2O_3 包覆层可以抑制界面副反应, 维持材料的层状结构, 从而有效提升 NFM 的容量保持率, 使材料获得更好的循环稳定性。当 Al_2O_3 的包覆量提高至 2% 时, 材料的容量、循环性能以及倍率性能相对于样品 NFM-1A 而言, 明显下降, 这可以归因于材料的 Al_2O_3 包覆层过厚, 阻碍了钠离子的扩散与迁移, 这一现象与已报道的相关文献一致^[11, 15]。

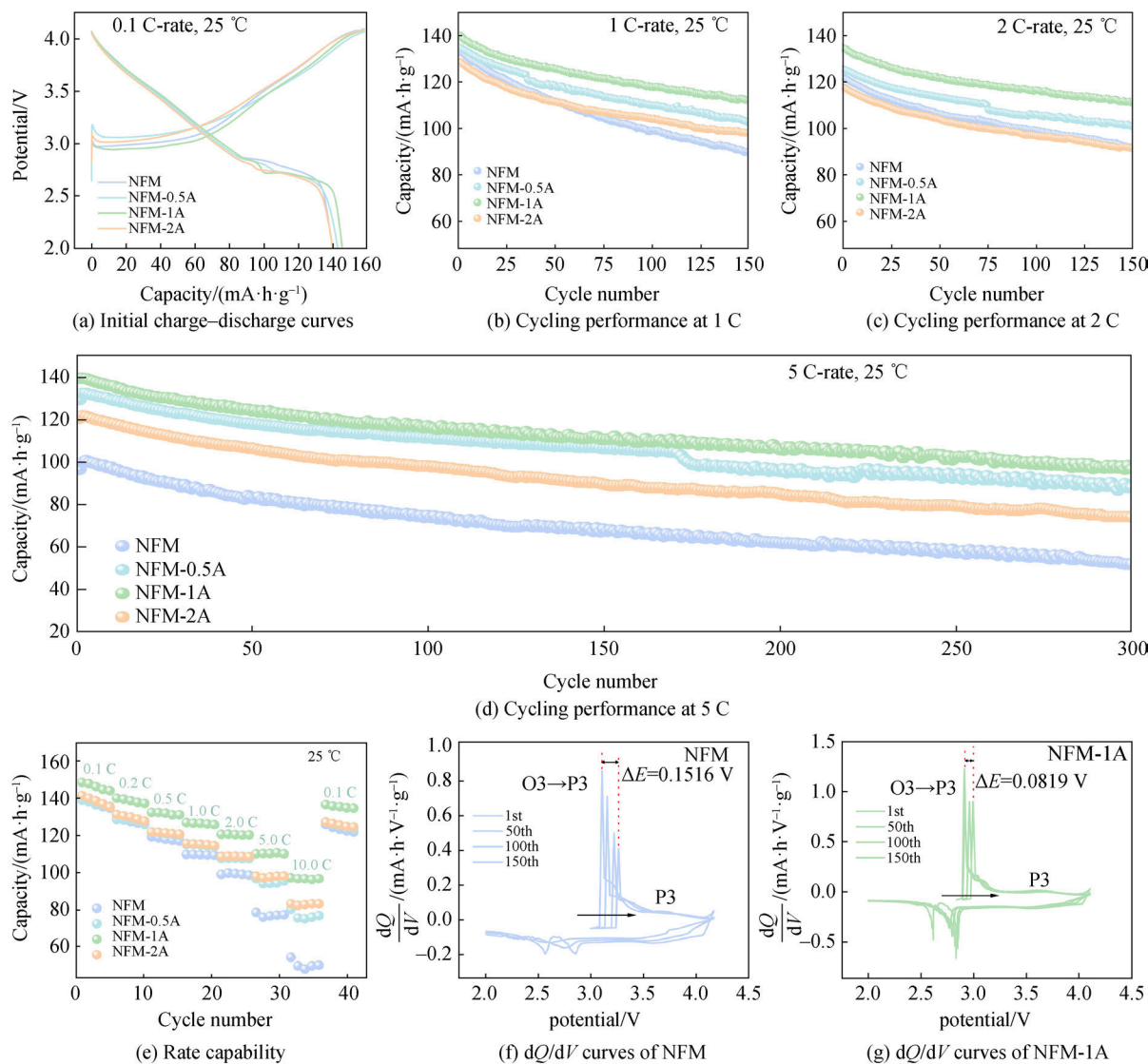


图 4 首次充放电曲线、不同倍率(1, 2, 5 C)下的循环性能、倍率性能及样品 NFM 与样品 NFM-1A 的微分电容曲线对比
Fig. 4 Initial charge-discharge curves, cycling performance at different rates (1, 2 C and 5 C), rate capability and comparison of dQ/dV curves for NFM and NFM-1A samples

图 4c 为样品 NFM、样品 NFM-0.5A、样品 NFM-1A、NFM-2A 电池在 2 C 电流密度下的 150 次循环性能。样品 NFM 在 2 C 下循环 150 次后, 其容量仅为 $92.25 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 保持率为 75.26%, 而样品 NFM-1A 循环 150 次后容量高达 $112.42 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率达到 82.77%。

图 4e 为半电池在 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、0.1 C 的倍率性能。包覆后的样品在倍率性能上也有所改善, 比样品 NFM 更为优异, 尤其是在高倍率(10 C)条件下。其中, 样品 NFM-1A 电池的倍率性能最为突出, 其在 10 C 下的放电容量约为 $98.0 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 远高于样品 NFM($56.26 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)。当所有器件再回到 0.1 C 时, 样品 NFM-1A 的容量最高, 达到 $137.16 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 为初始容量的 92.1%。这可以归因于 Al_2O_3 包覆提高了材料的结构稳定性, 使材料在大倍率下还能保持结构完整, 从而提高材料的倍率性能。此外, 强 Al—O 键的形成, 拓宽了层间距, 对倍率性能的提升产生了积极的影响。以上电化学测试表明, 包覆 1%(摩尔分数) Al_2O_3 可以使材料实现优异的循环稳定性与倍率性能。

为深入探究不同正极材料长循环过程的极化特性与相变行为, 选取半电池 1 C 循环中第 1、50、100 周及 150 周充放电曲线进行 dQ/dV 分析, 如图 4f 和图 4g 所示。在 2.0~4.1 V 电压范围内, 各个样

品存在 2 对氧化还原峰。在 2.90~3.22 V 的尖峰对应 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 的氧化还原峰, 在 3.50~3.70 V 有一对宽峰, 为 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ 的氧化还原电对^[15]。在充电过程中, O_3 型层状氧化物正极材料经历了 $\text{O}_{3\text{hex}} \rightarrow \text{P}_{3\text{hex}} \rightarrow \text{O}_{3\text{hex}}$ 系列相位变化, 这些变化对应 dQ_m/dV 曲线上的氧化还原峰。首先出现的尖锐的氧化峰, 表示从六边形 O_3 相位到六边形 P_3 相位的第一次相位转变^[27-28]。 ΔE 为第 150 周循环前后氧化峰电压偏移量, 样品 NFM 的 $\Delta E = 0.1516 \text{ V}$, 而样品 NFM-1A 仅为 0.0819 V , 表明 Al_2O_3 包覆可以显著抑制电压衰减。该结果证实包覆层可降低极化、减少 Na^+ 脱嵌不可逆容量损失。此外, 样品 NFM-1A 的氧化还原峰出现在更低的电压位置, 说明其脱钠过程能更快形成 P_3 相, 而 P_3 相的早期形成有助于提升钠离子迁移速率^[21, 28]。

2.5 GITT 分析

为了探究 Al_2O_3 包覆对材料钠离子扩散动力学的影响, 采用 GITT 进行测定, 结果如图 5a 和图 5b 所示。样品 NFM 和样品 NFM-1A 所呈现的函数曲线大致相同。两种样品的钠离子平均扩散系数(D_{Na^+}) 分别为 $5.89 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ 和 $1.20 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。计算方法如式(1)所示:

$$D_{\text{Na}^+} = \frac{4}{\pi \tau} \left[\left(\frac{m_{\text{B}} V_{\text{M}}}{M_{\text{B}} S} \right) \left(\frac{\Delta E_{\text{s}}}{\Delta E_{\text{r}}} \right) \right]^2 \left(\tau \ll L^2 / D \right) \quad (1)$$

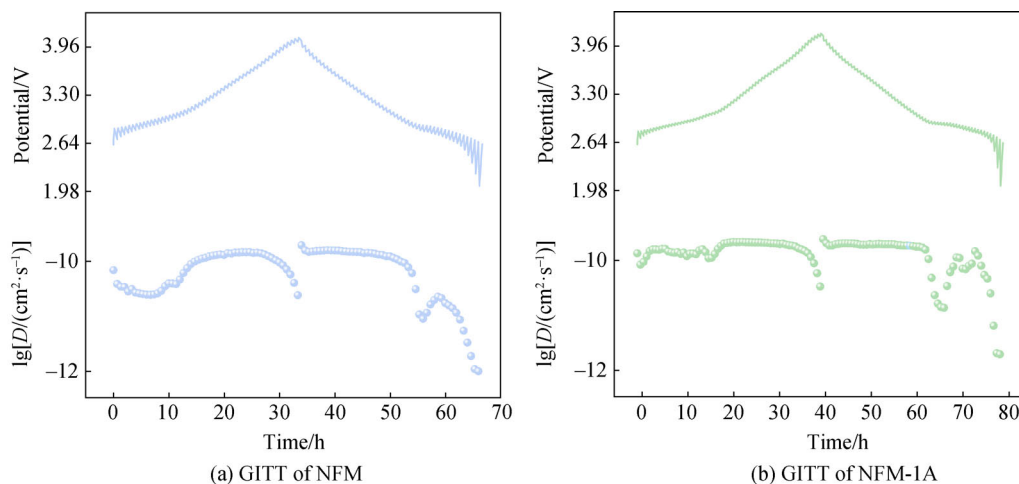


图 5 样品 NFM 和样品 NFM-1A 的 GITT 谱
Fig. 5 GITT maps of NFM and NFM-1A samples

其中: D_{Na^+} 为钠离子化学扩散系数($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); τ 为恒电流脉冲时间(s); m_{B} 为活性物质质量(g); V_{M} 为材料的摩尔体积($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$); M_{B} 为活性物质的摩尔质量($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$); S 为电极的几何表面积(cm^2); ΔE_{s} 为单

个滴定步的稳态电压变化(V); ΔE_{r} 为恒电流脉冲期间的电压变化(V); L 为电极厚度(cm)。而样品 NFM-1A 的钠离子平均扩散速率大于未包覆的样品 NFM, 这可能是因为高温条件下有少部分 Al^{3+} 掺

杂到材料浅表层的晶格内部, 形成强 Al—O 键, 使过渡金属层收缩, 拓宽了碱金属层, 促进了钠离子的传输速率, 导致 Na^+ 平均扩散系数增大, 从而改善了材料的倍率性能与循环性能^[15]。

2.6 材料失效分析

层状氧化物正极材料(如 $\text{O}_3\text{-NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) 的电极-电解质界面副反应是制约其循环稳定性与倍率性能的核心瓶颈, 该类副反应的产生具有多因素耦合特性, 且会随充放电循环的进行不断加剧^[7, 9]。

界面副反应的根源主要体现在 3 个方面: 一是材料表面的空气敏感特性引发的初始污染。NFM 材料暴露于空气环境中时, 表面活性 Na^+ 易与空气中的 H_2O 、 CO_2 发生反应, 生成 NaOH 、 Na_2CO_3 等碱性杂质^[7]。这些杂质不仅自身为绝缘相, 会直接增大界面阻抗, 还会催化黏结剂 PVDF 发生脱氟反应, 生成 NaF 等无机组分, 进一步加速电解液的消耗与劣化^[9]。二是高电压下过渡金属离子的溶解与电解液氧化分解。在高电压下, 正极材料晶格中的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 等高价过渡金属离子易发生迁移并暴露于材料表面, 这类高价离子具有强氧化性, 会触发碳酸酯基电解液(如 EC/PC)的氧化分解, 生成 ROCO_2Na 、 CO_2 等产物, 导致正极电解质界面(CEI)膜异常增厚且阻抗升高^[15]; 同时, 过渡金属离子的溶出会造成活性位点流失, 伴随晶格氧的不可逆流失, 引发材料体相结构的畸变与坍塌^[29]。三是电解液中酸性物质对正极的腐蚀作用。电解液中的电解质盐(如 NaClO_4)在水分作用下易水解生成 HF , HF 会直接腐蚀正极材料表面的晶格结构, 破坏层状排列, 加剧过渡金属离子溶出, 形成“腐蚀-溶出-结构退化”的恶性循环, 最终导致界面阻抗急剧上升^[7]。

针对上述界面副反应, 均匀包覆的 Al_2O_3 涂层通过物理屏障、杂质清除、结构稳定三重协同机制实现高效抑制^[11, 13]。第一, 物理隔离作用。致密且连续的 Al_2O_3 涂层可在活性材料与电解液之间构筑一道无机组分屏障, 直接阻断电解液与正极材料表面的接触路径, 既减少了 HF 对材料的腐蚀, 又抑制了过渡金属离子向电解液的溶出, 从源头降低副反应的发生概率^[11]。第二, 表面杂质清除作用。在 Al_2O_3 涂层的高温制备过程中, 涂层前驱体可与材料表面的 NaOH 、 Na_2CO_3 等碱性杂质发生化学反应, 将其转化为稳定的铝酸盐化合物, 消除引发副反应的活性位点, 显著降低界面初始反应活性^[13]。第三, 表面结构稳定作用。 Al_2O_3 涂层具有优异的力学性

能, 可有效缓冲充放电过程中 Na^+ 嵌入/脱出引发的晶格体积膨胀与收缩, 抑制材料表面的微裂纹产生, 避免因新鲜活性表面持续暴露于电解液中而引发的连锁副反应; 同时, Al^{3+} 可部分扩散至材料表层晶格, 形成强键合的 Al—O 键, 增强层状结构的稳定性, 减少晶格氧流失与相变风险^[15]。EIS 测试结果表明, 循环 150 次后, 未包覆样品的界面阻抗(R_f)高达 $344.39\ \Omega$, 而 Al_2O_3 包覆样品的 R_f 仅为 $262.80\ \Omega$, 充分证明涂层对界面稳定性的提升效果。

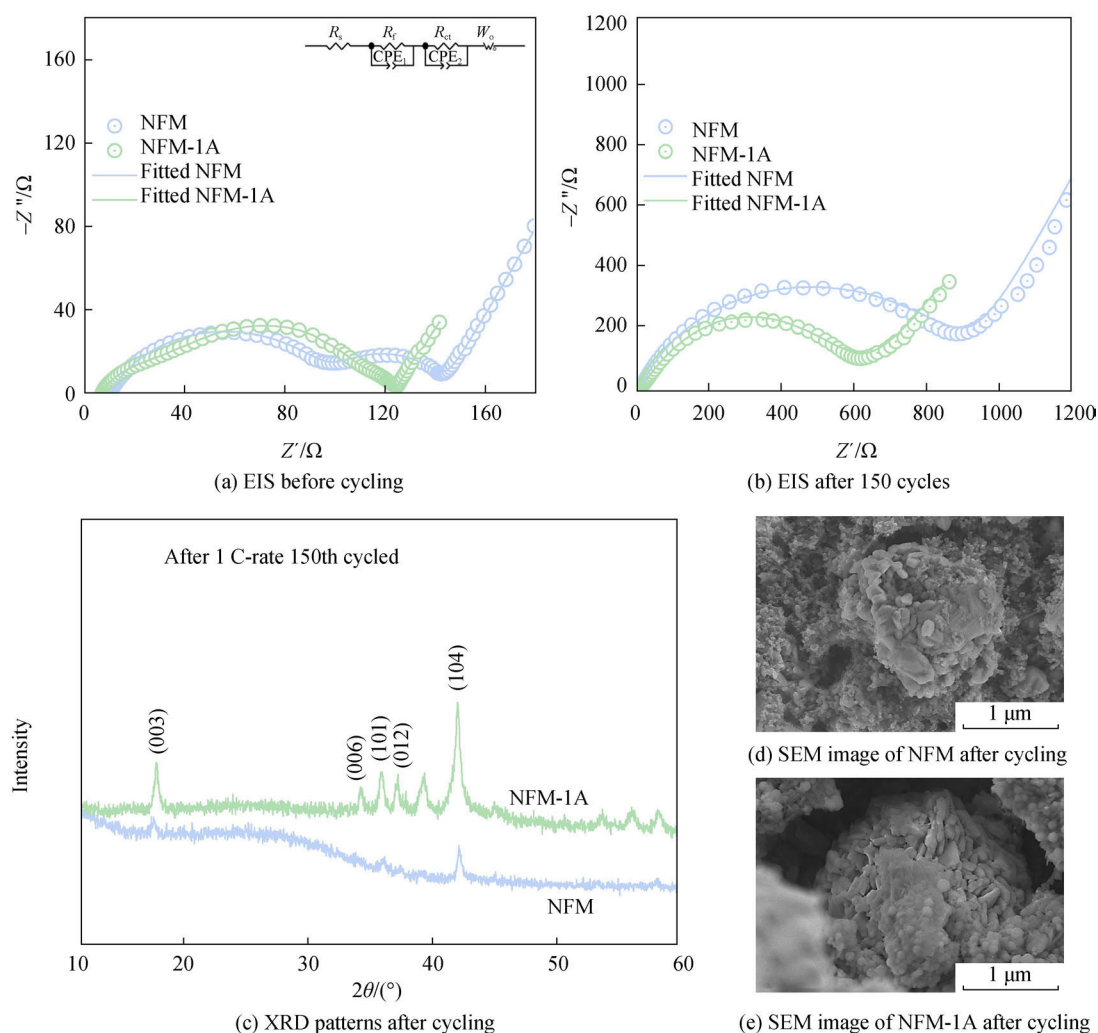
通过 EIS 研究了样品 NFM 和样品 NFM-1A 循环前后的阻抗变化。图 6a 和图 6b 为样品 NFM 与样品 NFM-1A 循环前后的奈奎斯特(Nyquist)谱, 表 2 为 NFM 与 NFM-1A 的阻抗参数。其中最高频区对应电解液电阻(R_s), 高频区和中高频区的半圆分别代表导电界面阻抗(R_f)和电荷转移阻抗(R_{ct}), 低频区的线性部分(W_o)与钠离子扩散阻抗相关。循环前样品 NFM 的阻抗显著高于样品 NFM-1A。图 6b 中, 1 C 循环 150 次后, 样品 NFM-1A 的阻抗更小。从表 2 可以得出, 循环前 NFM 和 NFM-1A 的 R_f 分别为 $90.49\ \Omega$ 和 $33.14\ \Omega$, 表明了 Al_2O_3 包覆使 R_f 减小。循环 150 次后, NFM-1A 的 R_{ct} 从 $91.76\ \Omega$ 增加到 $347.40\ \Omega$, 明显低于 NFM(R_{ct} 从 $41.68\ \Omega$ 增加到 $544.48\ \Omega$), 说明 Al_2O_3 包覆能有效抑制界面副反应, 提升材料的结构稳定性, 维持良好的晶格结构, 从而确保钠离子传输通道通畅^[29-30]。

表 2 NFM 和 NFM-1A 半电池在 150 次循环前后的阻抗参数
Table 2 Impedance parameters of NFM and NFM-1A before and after 150 cycles

Cathode	Before		After	
	R_f/Ω	R_{ct}/Ω	R_f/Ω	R_{ct}/Ω
NFM	90.49	41.68	344.39	544.48
NFM-1A	33.14	91.76	262.80	347.40

R_f is conductive interface resistance; R_{ct} is charge transfer resistance.

图 6c 为样品 NFM 与样品 NFM-1A 在 1 C 循环 150 次后的 XRD 谱。测试结果表明, 样品 NFM-1A 的主要特征峰(003)、(104)比样品 NFM 更强。样品 NFM-1A 的(006)、(101)以及(012)峰仍然显著, 而样品 NFM 的几乎消失。以上结果表明, Al_2O_3 包覆使材料在深度循环后仍能保持较好的结晶度与层状结构, 提高了材料的结构稳定性。图 6d 和图 6e 为 2 种样品循环后的 SEM 照片。样品 NFM 在 1 C 倍率下循环 150 次后, 其二次球形颗粒发生严重破碎。相比之下, 样品 NFM-1A 仍能保持完整的球形颗粒形貌, 且未见明显裂纹, 再次表明 Al_2O_3 包覆



CPE is constant phase element.

图6 电化学阻抗谱、循环后的 XRD 谱及循环后 NFM 和 NFM-1A 的 SEM 照片

Fig. 6 Electrochemical impedance spectra, XRD patterns after cycling, and SEM images of NFM and NFM-1A after cycling

可以保持材料的颗粒完整性, 提高材料的结构性。同时也说明 Al_2O_3 包覆层可有效抑制充放电过程中的剧烈相变与体积变化所引发的局部应力分布不均, 从而维持颗粒结构的完整性, 同时抑制电极-电解质界面副反应, 并防止因晶格坍塌导致的容量快速衰减。

3 结论

通过湿化学法结合高温固相法的一步烧结工艺, 成功制备 Al_2O_3 包覆的样品 NFM-0.5A、样品 NFM-1A 及样品 NFM-2A 复合材料, 系统揭示 Al_2O_3 包覆层对 NFM 正极材料电化学性能的提升机制。结果表明, 该包覆层通过有效抑制电极-电解质界面副反应、稳定材料本体结构并维持离子传输通道畅通, 显著强化材料循环稳定性与倍率性能。其中样品 NFM-1A 展现出最优综合性能。在循环稳

定性方面, 得益于包覆层对界面副反应的抑制, 在 1 C 循环 150 次、2 C 循环 150 次及 5 C 循环 300 次后容量保持率分别达到 80.77%(113.38 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)、82.77%(112.42 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)与 73.31%(92.20 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)。在倍率性能方面, 由于强 Al—O 键的形成, 拓宽了碱金属层, 优化了 Na^+ 迁移速率, 0.1~10.0 C 宽倍率范围内性能优异, 10 C 高倍率下仍保有 98.0 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 放电容量。在反应动力学方面, Na^+ 平均扩散系数增大, 有利于提高材料的倍率性能与循环性能。上述结果充分证明 Al_2O_3 表面包覆可有效提升 NFM 正极材料的循环稳定性与倍率性能。

参考文献:

- [1] LI N, WU K, LEE Y L, et al. A comprehensive study of the multiple effects of Y/Al substitution on O3-type $\text{NaNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{O}_2$ with improved cycling stability and rate capability for Na-ion battery applications[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(32): 16831–16839.

- [2] HWANG J Y, YOON C S, BELHAROUAK I, et al. A comprehensive study of the role of transition metals in O3-type layered $\text{Na}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ ($x = 1/3, 0.5, 0.6$, and 0.8) cathodes for sodium-ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(46): 17952–17959.
- [3] RAMESH A, TRIPATHI A, BALAYA P. A mini review on cathode materials for sodium-ion batteries[J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2022, 19(2): 913–923.
- [4] ALI RIZA S, XU R G, LIU Q, et al. A review of anode materials for sodium ion batteries[J]. *New Carbon Mater*, 2024, 39(5): 743–769.
- [5] ZHANG L, WANG C C, LIU Y C, et al. Suppressing interlayer-gliding and Jahn-Teller effect in P2-type layered manganese oxide cathode *via* Mo doping for sodium-ion batteries[J]. *Chem Eng J*, 2021, 426: 130813.
- [6] ZUO W H, QIU J M, LIU X S, et al. The stability of P2-layered sodium transition metal oxides in ambient atmospheres[J]. *Nat Commun*, 2020, 11: 3544.
- [7] KUANG Y X, WU Y X, ZHANG H Y, et al. Interface issues of layered transition metal oxide cathodes for sodium-ion batteries: Current status, recent advances, strategies, and prospects[J]. *Molecules*, 2024, 29(24): 5988.
- [8] WANG K, YAN P F, SUI M L. Phase transition induced cracking plaguing layered cathode for sodium-ion battery[J]. *Nano Energy*, 2018, 54: 148–155.
- [9] SHI C H, WANG L G, CHEN X A, et al. Challenges of layer-structured cathodes for sodium-ion batteries[J]. *Nanoscale Horiz*, 2022, 7(4): 338–351.
- [10] CHEN J, ZOU G Q, DENG W T, et al. Pseudo-bonding and electric-field harmony for Li-rich Mn-based oxide cathode[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(46): 2004302.
- [11] LIU Y H, FANG X, ZHANG A Y, et al. Layered P2- $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ as high-voltage cathode for sodium-ion batteries: The capacity decay mechanism and Al_2O_3 surface modification[J]. *Nano Energy*, 2016, 27: 27–34.
- [12] ZHOU Y, LI L S, WU Y S, et al. Recent advances in surface coatings of layered cathode materials for high-performance sodium-ion batteries[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2023, 26(8): e202200685.
- [13] CHANG Y J, XIE G H, ZHOU Y M, et al. Enhancing storage performance of P2-type $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ cathode materials by Al_2O_3 coating[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2022, 32(1): 262–272.
- [14] KIM M, CHOI M, CHOI W. Boosting the electrochemical performance and moisture stability of O3-type $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathodes using novel Na_2MoO_4 coatings prepared *via* a polyvinylpyrrolidone-anchored complex coating process[J]. *J Mater Chem A*, 2024, 12(5): 3133–3141.
- [15] FENG S, ZHENG C J, SONG Z Y, et al. Boosting fast ionic transport and stability of O3- $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode *via* Al/Cu synergistically modulating microstructure for high-rate sodium-ion batteries[J]. *Chem Eng J*, 2023, 475: 146090.
- [16] YU Y, KONG W J, LI Q Y, et al. Understanding the multiple effects of TiO_2 coating on $\text{NaMn}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ cathode material for Na-ion batteries[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, 3(1): 933–942.
- [17] ZHAO S Y, SHI Q H, QI R J, et al. $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ modified O3-type $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ as high rate and air stable cathode for sodium-ion batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2023, 441: 141859.
- [18] HUANG S, SUN Y, YUAN T, et al. Mitigating voltage decay of O3- $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ layered oxide cathode for sodium-ion batteries by incorporation of 5d metal tantalum[J]. *Carbon Neutralization*, 2024, 3(4): 584.
- [19] XIE Y Y, WANG H, XU G L, et al. In operando XRD and TXM study on the metastable structure change of $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ under electrochemical sodium-ion intercalation[J]. *Adv Energy Mater*, 2016, 6(24): 1601306.
- [20] ZHANG Z Q, LAI X X, FAN K B, et al. $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ of Al_2O_3 -coating cathode for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Bull Mater Sci*, 2024, 47(3): 165.
- [21] HONG N Y, LI J W, GUO S H, et al. An in situ dual-modification strategy for O3- $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ towards high-performance sodium-ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2023, 11(35): 18872–18880.
- [22] LIU G L, XU W L, WU J H, et al. Unlocking high-rate O3 layered oxide cathode for Na-ion batteries *via* ion migration path modulation[J]. *J Energy Chem*, 2023, 83: 53–61.
- [23] DAI L L, GUO Z Y, WANG Z, et al. Defensive and ion conductive surface layer enables high rate and durable O3-type $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ sodium-ion battery cathode[J]. *Small*, 2024, 20(2): e2305019.
- [24] LI T T, ZHANG N, LIU B C, et al. Unlocking the critical role of cations doping in MnO_2 cathode with enhanced reaction kinetics for aqueous zinc ion batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2025, 35(20): 2423755.
- [25] CHANG H, GUO Y F, LIU X, et al. Dual MOF-derived Fe/N/P-tridoped carbon nanotube as high-performance oxygen reduction catalysts for zinc-air batteries[J]. *Appl Catal B Environ*, 2023, 327: 122469.
- [26] WEI T T, LIU X, YANG S J, et al. Regulating the electrochemical activity of Fe-Mn-Cu-based layer oxides as cathode materials for high-performance Na-ion battery[J]. *J Energy Chem*, 2023, 80: 603–613.
- [27] SONG T F, CHEN L, GASTOL D, et al. High-voltage stabilization of O3-type layered oxide for sodium-ion batteries by simultaneous tin dual modification[J]. *Chem Mater*, 2022, 34(9): 4153–4165.
- [28] YU J X, YU H F, ZHOU L L, et al. Trace Ti/Mg Co-doped O3-type layered oxide cathodes with enhanced kinetics and stability for sodium-ion batteries[J]. *Appl Surf Sci*, 2024, 649: 159121.
- [29] KUMAR V K, GHOSH S, GHOSH S, et al. Enhanced electrochemical performance of O3-type $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathodes for sodium-ion batteries *via* Al-doping[J]. *J Alloys Compd*, 2022, 924: 166444.
- [30] LIU J F, QIN W C, YANG Z H, et al. Enhanced structural and cycling stability of O3-type $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{O}_2$ cathode by Al replacement of Mn studied in half cell/full sodium-ion batteries[J]. *J Alloys Compd*, 2023, 933: 167714.

作者贡献声明：

李 帅：论文构思、设计研究方法和实验方案、撰写初稿、分析/综合数据并推导结论

黄胜壹：调查研究、数据管理、软件使用

杨国凤：验证、绘制图表

何永斌：提供资源、获取资助

陈绍军：项目管理、审阅与修订

肖顺华：监督指导、审阅与修订

Preparation of Al₂O₃ Coating for Sodium-ion Batteries *via* One-step Approach

LI Shuai¹, HUANG Shengyi¹, YANG Guofeng¹, HE Yongbin³, CHEN Shaojun², XIAO Shunhua¹

(1. Guangxi Colleges and Universities Key Laboratory of Surface and Interface Electrochemistry, Guangxi Key Laboratory of Electrochemical and Magnetochemical Functional Materials, College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, Guangxi, China; 2. College of Mechanical and Electrical Engineering, Heyuan Polytechnic, Heyuan 517000, Guangdong, China; 3. Liuzhou Gotion Battery Co.Ltd, Liuzhou 545616, Guangxi, China)

Extended Abstract

Introduction Sodium-ion batteries (SIBs) have attracted much attention as a promising alternative to lithium-ion batteries due to the abundance and low cost of sodium resources. Among various cathode materials, layered oxide NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O₂ (NFM) offers some advantages such as environmental friendliness, low toxicity, and high theoretical capacity. However, its practical application is severely hindered by structural instability, poor cycling stability, and inferior rate capability, which originate mainly from undesirable electrode–electrolyte interfacial side reactions, irreversible phase transitions during Na⁺ insertion/extraction, and sluggish Na⁺ diffusion kinetics. Surface coating is considered as an effective strategy to address these issues. In particular, Al₂O₃ coatings can suppress parasitic reactions and stabilize the layered structure. Nevertheless, conventional coating methods often involve complex, multi-step processes such as atomic layer deposition (ALD) or post-annealing, which are costly and less scalable. In this work, we developed a facile one-step wet-chemical route combined with solid-state calcination to obtain an Al₂O₃ coating on NFM. The aim was to simultaneously enhance the cycling stability and rate capability *via* forming a protective layer, while enabling partial Al³⁺ doping into the near-surface lattice. In addition, the underlying mechanism was also investigated.

Methods The pristine NFM material was synthesized *via* mixing Ni_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}(OH)₂ precursor with Na₂CO₃ (molar ratio 1.000 : 0.525), followed by pre-sintering at 500 °C for 5 h, and then calcined in O₂ atmosphere at 850 °C for 15 h. For Al₂O₃ coating, different molar fractions (0.5%, 1.0%, and 2.0%) of Al(NO₃)₃·9H₂O were dissolved in ethanol, and the precursor was added. The mixture was stirred, ultrasonicated, and then dried at 70 °C and then at 120 °C. The obtained Al-precoated precursor was calcined under the same conditions as the pristine NFM, obtaining the samples denoted as NFM-0.5A, NFM-1A, and NFM-2A, respectively.

CR2032 coin-type half-cells were assembled in an argon-filled glove box (Mikrouna Super 1220/750/900, China) using sodium metal as a counter electrode, glass fiber as a separator, and 1.0 mol/L NaClO₄ in ethylene carbonate (EC)/propylene carbonate (PC) (1 : 1 by volume) with 5% (in mass fraction) fluoroethylene carbonate (FEC) as an electrolyte. The working electrode consisted of 80% (in mass fraction) active material, 10% (in mass fraction) carbon black, and 10% (in mass fraction) polyvinylidene fluoride (PVDF) in N-methyl-2-pyrrolidone (NMP, *ca.* 1.0–1.5 mL).

The crystal structure was characterized by X-ray diffraction (XRD) with Rietveld refinement. The surface morphology and element distribution were determined by scanning electron microscopy (SEM) with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and transmission electron microscopy (TEM). The surface chemical states were analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The electrochemical performance (*i.e.*, the cycling stability at various rates (*i.e.*, 1, 2, and 5 C) and the rate capability from 0.1 C to 10.0 C) were evaluated by a battery test system. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was performed at 0.01–100.00 kHz with an amplitude of 5 mV. The Na⁺ diffusion coefficient was determined by galvanostatic intermittent titration technique (GITT).

Results and discussion The XRD patterns of pristine NFM and NFM-1A show no impurity peaks, both exhibiting an O3-type α-NaFeO₂ layered structure with a space group $R\bar{3}m$. The peaks (003) and (104) of NFM-1A shift slightly, and the Rietveld refinement reveals increased lattice parameters *a*, *c*, and cell volume (from 2.980 Å, 15.960 Å, and 122.755 Å³ for NFM to 2.983 Å, 15.988 Å, and 123.160 Å³ for NFM-1A), indicating partial Al³⁺ doping into the near-surface lattice, which expands the interlayer spacing and facilitates Na⁺ transport.

The SEM images show that NFM-1A and NFM-2A have a uniform coating layer. The TEM images and EDS spectra indicate a distinct Al₂O₃ coating layer with a thickness of approximately 15 nm on the NFM surface, and a small amount of Al³⁺ diffuses into the shallow lattice, forming strong Al–O bonds. The XPS analysis further shows the presence of Al₂O₃ on the surface, as evidenced by the Al 2p peak at 73.08 eV. The binding energies of Ni 2p, Fe 2p, and Mn 2p in NFM-1A shift slightly to lower values, compared with pristine NFM, which is attributed to a charge compensation from Al³⁺ incorporation, thus stabilizing the structure.

The results of electrochemical tests demonstrate that the NFM-1A electrode exhibits the optimum overall performance. The initial discharge capacities at 0.1 C are 140.53, 143.34, 145.99 mA·h·g^{−1}, and 140.48 mA·h·g^{−1} for NFM, NFM-0.5A, NFM-1A, and NFM-2A, respectively, with the corresponding Coulombic efficiencies of 88.67%, 86.06%, 90.78%, and 87.62%. After 150 cycles at 1 C, the discharge capacities are 91.83, 104.46, 113.38 mA·h·g^{−1}, and 99.80 mA·h·g^{−1}, with the capacity retentions of 68.62%, 77.14%, 80.77%, and 77.16%, respectively. At a higher rate of 2 C, NFM-1A retains 82.77% of its initial capacity after 150 cycles (112.42 mA·h·g^{−1}), and at 5 C, it retains 73.31% after 300 cycles (92.20 mA·h·g^{−1}). The results of rate capability test show that NFM-1A delivers a discharge capacity of 98.0 mA·h·g^{−1} at 10 C, far exceeding that of pristine NFM (56.26 mA·h·g^{−1}). When the rate is 0.1 C, NFM-1A recovers 92.1% of its initial capacity (137.16 mA·h·g^{−1}), demonstrating the excellent structural reversibility.

The GITT measurements reveal that the average Na^+ diffusion coefficient of NFM-1A ($1.20 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$) is approximately twice greater than that of pristine NFM ($5.89 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$), confirming that the Al_2O_3 coating with partial Al^{3+} doping broadens the Na^+ transport channels. The EIS analysis shows that after 150 cycles, the charge transfer resistance (R_{ct}) of NFM-1A ($347.40 \ \Omega$) is significantly lower than that of pristine NFM ($544.48 \ \Omega$), and the conductive interface resistance (R_f) is also reduced ($262.80 \ \Omega$ vs. $344.39 \ \Omega$). The post-cycling XRD patterns and SEM images indicate that NFM-1A maintains better crystallinity and intact spherical particle morphology without cracks, whereas pristine NFM exhibits severe particle fragmentation. These results confirm that the Al_2O_3 coating effectively suppresses interfacial side reactions, stabilizes the layered structure, and preserves the integrity of secondary particles during prolonged cycling.

Conclusions An Al_2O_3 -coated NFM cathode material was prepared by a one-step wet-chemical method and subsequent solid-state calcination. The optimal coating amount was 1% (in mole fraction) (NFM-1A). The Al_2O_3 coating acted as a physical barrier to suppress electrode–electrolyte interfacial side reactions and, simultaneously, partial Al^{3+} doping into the near-surface lattice formed strong Al–O bonds, expanded the interlayer spacing, and enhanced Na^+ diffusion kinetics. Consequently, NFM-1A exhibited significantly improved cycling stability (*i.e.*, retention after 150 cycles of 80.77% at 1 C, 82.77% at 2 C, and 73.31% at 5 C) and outstanding rate capability (*i.e.*, $98.0 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ at 10 C with capacity recovery of 92.1%). This work could provide a simple and scalable strategy for developing high-performance layered oxide cathodes for sodium-ion batteries.

Keywords layered oxide cathode material; sodium-ion battery; alumina coating; electrochemical mechanism; cycling performance; rate capability