



(12)

Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2023/071354**
in der deutschen Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2
IntPatÜbkG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2022 002 490.9**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/CN2022/109231**
(86) PCT-Anmeldetag: **29.07.2022**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **04.05.2023**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **14.03.2024**

(51) Int Cl.: **C01G 45/00** (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01)
H01M 10/054 (2010.01)

(30) Unionspriorität:
202111247001.2 **26.10.2021** **CN**

(71) Anmelder:
**GUANGDONG BRUNP RECYCLING
TECHNOLOGY CO., LTD., Foshan, Guangdong,
CN; HUNAN BRUNP EV RECYCLING CO., LTD.,
Changsha, Hunan, CN; HUNAN BRUNP
RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD., Changsha,
Hunan, CN**

(74) Vertreter:
**Westphal, Mussnug & Partner Patentanwälte mit
beschränkter Berufshaftung, 81541 München, DE**

(72) Erfinder:
**Yu, Haijun, Foshan, Guangdong, CN; Xie,
Yinghao, Foshan, Guangdong, CN; Li, Aixia,
Foshan, Guangdong, CN; Zhang, Xuemei, Foshan,
Guangdong, CN; Li, Changdong, Foshan,
Guangdong, CN**

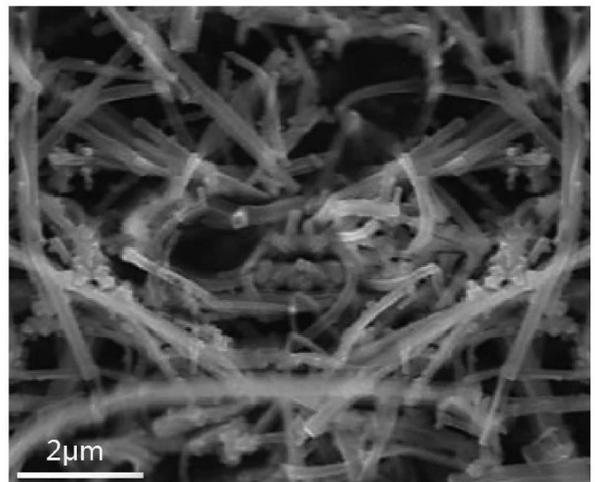
Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **HERSTELLUNGSVERFAHREN EINES KATHODENMATERIALS FÜR EINE AUF DOTIERTEM
MANGAN BASIERENDE NATRIUMIONENBATTERIE**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Offenbarung offenbart ein Herstellungsverfahren für ein Kathodenmaterial für eine auf dotiertem Mangan basierende Natriumionenbatterie, das aufweist: Lösen von einem oder beiden von Antimontrioxid und Wismuttrioxid mit einer Säure und dann Zugabe von zweiwertigem Mangansalz, um eine Mischmetallsalzlösung herzustellen; Zugabe der Mischmetallsalzlösung zu einer alkalischen Oxidationsmittellösung zur Reaktion, und nachdem die Reaktion beendet ist, Durchführen einer Fest-Flüssig-Trennung, um ein festes Material zu erhalten; und Trocknen des festen Materials und dann Mischen mit einer Natriumquelle und Sintern einer resultierenden Mischung, um das Kathodenmaterial für die auf dotiertem Mangan basierende Natriumionenbatterie zu erhalten. Da das Antimon- oder Wismutelement dotiert wird, verbessert die vorliegende Offenbarung die Skelettstruktur des Materials, unterdrückt die Phasenänderung des Materials während des Lade- und Entladeprozesses und kann die spezifische Kapazität, die Zyklusleistung und die Ratenfähigkeit des Materials erheblich verbessern. Durch tröpfchenweises Zugabe einer Mischmetallsalzlösung zu einer überschüssigen alkalischen Oxidationsmittellösung werden Mangationen zu Mangandioxid oxidiert, und Antimon oder Wismut werden mit Mangandioxid in Form von Natriumhexahydroxyantimonat oder Natriumwismutat mitgefällt, wodurch die Homogenität des Dotierungselements

des Materials sichergestellt und ein atomares Mischen zwischen den Elementen erreicht wird.



Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Die vorliegende Offenbarung gehört zum technischen Gebiet der Natriumionenbatterien und betrifft insbesondere ein Herstellungsverfahren eines Kathodenmaterials für eine auf dotiertem Mangan basierende Natriumionenbatterie.

HINTERGRUND

[0002] Natriumionenbatterien besitzen die Eigenschaften geringer Rohstoffkosten, üppiger Ressourcen und eines großen elektrochemischen Leistungspotenzials. Daher wird erwartet, dass sie auf dem Gebiet der groß angelegten Energiespeicherung eingesetzt werden und eine der wichtigen Forschungsrichtungen der Batterietechnologie der nächsten Generation darstellen.

[0003] Die steigende Nachfrage nach neuen Energiespeichersystemen und die kontinuierliche Expansion des Natriumionenbatteriemarktes haben die Forschung an hochleistungsfähigen Natriumionen-Elektrodenmaterialien immer wichtiger werden lassen. Das Kathodenmaterial ist ein Schlüsselfaktor, der die Energiedichte, die Lebensdauer und die Kosten von Batterien beeinflusst. Die Entwicklung hoch-effizienter Kathodenmaterialien ist für die Förderung der Kommerzialisierung von Natriumionenbatterien entscheidend.

[0004] Derzeit enthalten übliche Kathodenmaterialien für Natriumionenbatterien hauptsächlich geschichtete Übergangsmetalloxide, Preußischblau-Analoga, polyanionische Verbindungen und Tunneloxide. Im Vergleich zu Materialien wie etwa Preußischblau-Analoga, polyanionischen Verbindungen und Tunneloxiden weisen geschichtete Übergangsmetalloxide eine höhere spezifische Kapazität auf und erfüllen die Forderung nach hoher Energiedichte besser.

[0005] Allerdings weisen geschichtete Übergangsmetalloxide eine schlechte Zyklusleistung und eine geringe Kapazitätserhaltung auf, was weiter verbessert werden muss. Einige aktuelle Forschungsergebnisse zeigen, dass die durch den Phasenübergang und die Nebenreaktion zwischen dem Material und dem Elektrolyten verursachte Instabilität der Materialstruktur die Hauptgründe für die schlechte Zyklusleistung des Materials sind. Um diese Probleme zu lindern, wurden Elementdotierung, Oberflächenbeschichtung und ein neuartiges strukturelles Design als effektive Methoden, um die Zyklusleistung von Kathodenmaterialien zu verbessern, vorgeschlagen. Darunter ist der Prozess der Elementdotierung einfacher und effektiver als die beiden anderen Methoden, was die Produktionskosten und die Zeit erheb-

lich verringert. Durch die Dotierung anderer Elemente wird die Stabilität der Kristallstruktur verbessert, die Stabilität der Kathodenmaterialstruktur wird erhöht und die Zyklusleistung wird weiter verbessert.

[0006] Das Dotieren von Materialien weist jedoch mit folgenden Schwierigkeiten auf: (1) die Dotierungsphase stellt extrem hohe Anforderungen an die Stabilität der Prozesssteuerung; (2) die Auswahl von Dotierungselementen, die Prozessmethoden und die Parametersteuerung sind schwierig, um gleichförmige Dotierungseffekte zu erzielen; und (3) es gibt nur wenige Untersuchungen zu Dotierungstechniken, Dotierungselementen, Dotierungsmenge usw., was die Forschung und Entwicklung sowie die Industrialisierung schwierig gestaltet.

ÜBERBLICK

[0007] Die vorliegende Offenbarung zielt darauf ab, zumindest eines der technischen Probleme, die bei dem oben erwähnten Stand der Technik bestehen, zu lösen. Aus diesem Grund schlägt die vorliegende Offenbarung ein Herstellungsverfahren eines Kathodenmaterials für eine auf dotiertem Mangan basierende Natriumionenbatterie, das die Zyklusleistung des Kathodenmaterials für Natriumionenbatterien auf Manganbasis verbessern kann, vor.

[0008] Gemäß einem Aspekt der vorliegenden Offenbarung wird ein Herstellungsverfahren eines Kathodenmaterials für eine auf dotiertem Mangan basierende Natriumionenbatterie vorgeschlagen, das die folgenden Schritte aufweist:

S1: Lösen von einem oder beiden von Antimontrioxid und Wismuttrioxid mit einer Säure und dann Zugabe von zweiwertigem Mangansalz, um eine Mischmetallsalzlösung herzustellen;

S2: Zugabe der Mischmetallsalzlösung zu einer alkalischen Oxidationsmittellösung zur Reaktion, und, nachdem die Reaktion beendet ist, Durchführen einer Fest-Flüssig-Trennung, um ein festes Material zu erhalten; und

S3: Trocknen des festen Materials und dann Mischen des festen Materials mit einer Natriumquelle und Sintern einer resultierenden Mischung, um das Kathodenmaterial für die auf dotiertem Mangan basierende Natriumionenbatterie zu erhalten.

[0009] Bei einigen Ausführungsformen der vorliegenden Offenbarung ist die Säure in Schritt S1 eine oder mehrere von Weinsäure, Salzsäure, konzentrierter Schwefelsäure oder konzentrierter Salpetersäure.

[0010] Bei einigen Ausführungsformen der vorliegenden Offenbarung ist in Schritt S1 das zweiwertige

Mangansalz eines oder mehr von Mangansulfat, Manganchlorid und Mangannitrat; eine Gesamtkonzentration eines Metallions in der Mischmetallsalzlösung ist 0,1 mol/L bis 2,0 mol/L; ein Molverhältnis des Dotiermetalls zu Mangan in der Mischmetallsalzlösung ist (1-15): (85-99), und das Dotiermetall ist eines oder beide von Antimon und Wismut.

[0011] Bei einigen Ausführungsformen der vorliegenden Offenbarung ist die alkalische Oxidationsmittellösung in Schritt S2 eine Natriumhydroxidlösung, in der eines oder mehr von Natriumhypochlorit, Natriumchlorat und Natriumpermanganat gelöst sind. Natriumhypochlorit, Natriumchlorat und Natriumpermanganat werden als Oxidationsmittel in der alkalischen Oxidationsmittellösung ausgewählt, um ein Mischen anderer Ionen zu vermeiden und so die Reinheit des Produkts zu verbessern.

[0012] Bei einigen Ausführungsformen der vorliegenden Offenbarung beträgt in Schritt S2 eine Konzentration von Natriumhydroxid in der alkalischen Oxidationsmittellösung 0,1 mol/L bis 4,0 mol/L.

[0013] Bei einigen Ausführungsformen der vorliegenden Offenbarung wird in Schritt S2 die Mischmetallsalzlösung tröpfchenweise zugegeben, die alkalische Oxidationsmittellösung hat immer einen pH-Wert >10,5, und das Oxidationsmittel in der alkalischen Oxidationsmittellösung ist immer ausreichend. Die tröpfchenweise Zugabe der Mischmetallsalzlösung kann ein Auftreten von Nebenreaktionen verringern und ein Phänomen der unabhängigen Ausfällung von Mangandioxid vermeiden.

[0014] Bei einigen Ausführungsformen der vorliegenden Offenbarung wird in Schritt S2 eine Temperatur der Reaktion auf 2 °C bis 10 °C gesteuert, was eine Lösung des erzeugten Natriumhexahydroxyantimonats oder Natriumwismuts, um Kolloiden zu erzeugen, vermeidet.

[0015] Bei einigen Ausführungsformen der vorliegenden Offenbarung ist die Reaktion in Schritt S2 beendet, wenn das Zugeben der Mischmetallsalzlösung zu der alkalischen Oxidationsmittellösung angehalten wird.

[0016] Bei einigen Ausführungsformen der vorliegenden Offenbarung überschreitet in Schritt S3 eine Temperatur zum Trocknen des festen Materials 25 °C nicht.

[0017] Bei einigen Ausführungsformen der vorliegenden Offenbarung ist die Natriumquelle in Schritt S3 eine oder mehr von Natriumcarbonat, Natriumoxalat, Natriumacetat, Natriumhydroxid oder Natriumperoxid.

[0018] Bei einigen Ausführungsformen der vorliegenden Offenbarung beträgt in Schritt S3 ein Molverhältnis des Natriumelements in der Natriumquelle zu dem Manganelement in dem festen Material x : 1, $0 < x \leq 1$.

[0019] Bei einigen Ausführungsformen der vorliegenden Offenbarung wird das Sintern in Schritt S3 bei einer Temperatur von 650 °C bis 950 °C durchgeführt; vorzugsweise dauert das Sintern 12 Stunden bis 24 Stunden.

[0020] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung hat die vorliegende Offenbarung zumindest die folgenden vorteilhaften Wirkungen.

1. Da das Material mit einem Antimon- oder Wismutelement dotiert wird, wird die Skelettstruktur des Materials gestärkt und die Phasenänderung des Materials während des Lade- und Entladeprozesses unterdrückt, was die spezifische Kapazität, die Zyklusleistung und die Ratenfähigkeit des Materials erheblich verbessern kann.

2. Durch tröpfchenweises Zugeben einer Mischmetallsalzlösung zu einer überschüssigen alkalischen Oxidationsmittellösung werden Mangationen zu Mangandioxiden oxidiert und Antimon oder Wismut werden mit Mangandioxiden in einer Form von Natriumhexahydroxyantimonat oder Natriumwismutat mitgefällt, wodurch die Homogenität des Dotierungselements des Materials sichergestellt und eine atomare Vermischung zwischen den Elementen erreicht wird.

3. Unter Ausnutzung der wasserunlöslichen Eigenschaft von Natriumhexahydroxyantimonat oder Natriumwismutat werden während der Mitfällung vorab Natriumionen eingebracht, um den Druck des nachfolgenden Sinterns mit der Natriumquelle zu verringern, und es muss nur eine kleine Menge der Natriumquelle entsprechend dem Verhältnis zugegeben werden, um ein erfolgreiches Sintern zu erreichen.

4. In dem durch Sintern hergestellten Kathodenmaterial für die Natriumionenbatterie sind sowohl Antimon als auch Wismut positive Pentavalente mit höheren Valenzen, so dass ihre Eigenschaften extrem stabil sind, was das Auftreten von Nebenreaktionen zwischen der Materialgrenzfläche und dem Elektrolyten während des Lade- und Entladeprozesses verhindern kann.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0021] Die vorliegende Offenbarung wird unten weiter in Verbindung mit den Zeichnungen und Beispielen beschrieben, in denen:

Fig. 1 ein REM-Bild des Kathodenmaterials für eine auf dotiertem Mangan basierende Natriumionenbatterie, die bei Beispiel 1 der vorliegenden Offenbarung hergestellt wurde, ist.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0022] Im Folgenden werden das Konzept der vorliegenden Offenbarung und die technischen Effekte, die durch die vorliegende Offenbarung hervorgerufen werden, in Verbindung mit den Beispielen klar und vollständig beschrieben, um den Zweck, die Merkmale und die Effekte der vorliegenden Offenbarung vollständig verstehen. Es ist offensichtlich, dass die beschriebenen Beispiele nur einen Teil der Beispiele der vorliegenden Offenbarung darstellen, und nicht alle. Alle anderen Beispiele, die durch Fachleute basierend auf den Beispielen der vorliegenden Offenbarung ohne irgendeine schöpferische Arbeit erhalten werden, fallen in den Umfang der vorliegenden Offenbarung.

Beispiel 1

[0023] Bei diesem Beispiel wurde ein Kathodenmaterial für eine auf dotiertem Mangan basierende Natriumionenbatterie hergestellt, und der spezifische Prozess war wie folgt:

(1) Antimontrioxid wurde in Salzsäure gelöst und Manganchlorid wurde zugegeben, um eine Mischmetallsalzlösung mit einer Gesamtkonzentration an Metallionen von 0,1 mol/L, in der ein Molverhältnis von Antimon zu Mangan 5: 95 betrug, herzustellen.

(2) Eine gemischte Lösung aus Natriumhydroxid mit einer Konzentration von 1,0 mol/L und Natriumhypochlorit mit einer Konzentration von 0,3 mol/L wurde als alkalische Oxidationsmittellösung hergestellt.

(3) Die Mischmetallsalzlösung wurde der alkalischen Oxidationsmittellösung zur Reaktion tröpfchenweise zugegeben, und eine Temperatur des Reaktionssystems wurde auf 2 °C bis 10 °C gesteuert. Es wurde immer sichergestellt, dass die alkalische Oxidationsmittellösung einen pH-Wert $\geq 10,5$ hatte und das Oxidationsmittel immer ausreichend war. Nachdem die Reaktion beendet war, wurde eine Fest-Flüssig-Trennung durchgeführt, um ein festes Material zu erhalten.

(4) Nachdem es bei niedriger Temperatur getrocknet wurde, wurde das feste Material mit

Natriumoxalat in einem Molverhältnis von Natriumelement zu Manganelement von 0,39: 1 gemischt und dann für 24 Stunden bei 650 °C gehalten. Nachdem die Reaktion beendet war, wurde das Kathodenmaterial für die auf dotiertem Mangan basierende Natriumionenbatterie mit einer chemischen Formel $\text{Na}_{0,44}\text{Sb}_{0,05}\text{Mn}_{0,95}\text{O}_{2,15}$ erhalten.

[0024] Das Kathodenmaterial für die auf dotiertem Mangan basierende Natriumionenbatterie wurde zu einer Natriumionen-Halbzelle, die einen Spannungsbereich von 2,0 V bis 3,8 V bei einer Rate von 0,8 C, eine anfängliche spezifische Kapazität von bis zu 135,3 mAh/g, eine spezifische Kapazität von 131,2 mAh/g nach 100 Lade- und Entladezyklen und eine Kapazitätserhaltungsrate von 96,97% aufwies, zusammengesetzt.

Beispiel 2

[0025] Bei dem Beispiel wurde ein Kathodenmaterial für eine auf dotiertem Mangan basierende Natriumionenbatterie hergestellt, und der spezifische Prozess war wie folgt:

(1) Wismuttrioxid wurde mit Weinsäure gelöst und Manganchlorid wurde zugegeben, um eine Mischmetallsalzlösung mit einer Gesamtkonzentration an Metallionen von 0,2 mol/L, bei der das Molverhältnis von Wismut zu Mangan 5: 95 betrug, herzustellen.

(2) Eine gemischte Lösung aus Natriumhydroxid mit einer Konzentration von 2,0 mol/L und Natriumhypochlorit mit einer Konzentration von 0,5 mol/L wurde als alkalische Oxidationsmittellösung hergestellt.

(3) Die Mischmetallsalzlösung wurde der alkalischen Oxidationsmittellösung zur Reaktion tröpfchenweise zugegeben, und eine Temperatur des Reaktionssystems wurde auf 2 °C bis 10 °C gesteuert. Es wurde immer sichergestellt, dass die alkalische Oxidationsmittellösung einen pH-Wert $\geq 10,5$ hatte und das Oxidationsmittel immer ausreichend war. Nachdem die Reaktion beendet war, wurde eine Fest-Flüssig-Trennung durchgeführt, um ein festes Material zu erhalten.

(4) Nachdem es bei niedriger Temperatur getrocknet wurde, wurde das feste Material mit Natriumoxalat gemäß einem Molverhältnis von Natriumatom zu Manganatom von 0,39: 1 gemischt und dann für 20 Stunden bei 700 °C gehalten. Nachdem die Reaktion beendet war, wurde das Kathodenmaterial für die auf dotiertem Mangan basierende Natriumionenbatterie mit einer chemischen Formel $\text{Na}_{0,44}\text{Bi}_{0,05}\text{Mn}_{0,95}\text{O}_{2,15}$ erhalten.

[0026] Das Kathodenmaterial für die auf dotiertem Mangan basierende Natriumionenbatterie wurde zu einer Natriumionen-Halbzelle, die einen Spannungsbereich von 2,0 V bis 3,8 V bei einer Rate von 0,8 C, eine anfängliche spezifische Kapazität von bis zu 134,6 mAh/g, eine spezifische Kapazität von 131,5 mAh/g nach 100 Lade- und Entladezyklen und eine Kapazitätserhaltungsrate von 97,70% aufwies, zusammengesetzt.

Beispiel 3

[0027] Bei dem Beispiel wurde ein Kathodenmaterial für eine auf dotiertem Mangan basierende Natriumionenbatterie hergestellt, wobei der spezifische Prozess wie folgt war.

(1) Antimontrioxid und Wismuttrioxid wurden mit Salzsäure gelöst und Manganchlorid wurde zugegeben, um eine Mischmetallsalzlösung mit einer Gesamtkonzentration an Metallionen von 0,3 mol/L, in der ein Molverhältnis von Antimon, Wismut und Mangan 5: 5: 90 betrug, herzustellen.

(2) Eine gemischte Lösung aus Natriumhydroxid mit einer Konzentration von 4,0 mol/L und Natriumhypochlorit mit einer Konzentration von 1,0 mol/L wurde als alkalische Oxidationsmittellösung hergestellt.

(3) Die Mischmetallsalzlösung wurde der alkalischen Oxidationsmittellösung zur Reaktion tröpfchenweise zugegeben, und die Temperatur des Reaktionssystems wurde auf 2 °C bis 10 °C gesteuert. Es wurde immer sichergestellt, dass die alkalische Oxidationsmittellösung einen pH-Wert $\geq 10,5$ hatte und das Oxidationsmittel immer ausreichend war. Nachdem die Reaktion beendet war, wurde eine Fest-Flüssig-Trennung durchgeführt, um ein festes Material zu erhalten.

(4) Nachdem es bei niedriger Temperatur getrocknet wurde, wurde das feste Material mit Natriumperoxid gemäß einem Molverhältnis von Natriumatom zu Manganatom von 0,39: 1 gemischt und dann für 18 Stunden bei 900 °C gehalten. Nachdem die Reaktion beendet war, wurde das Kathodenmaterial für die auf dotiertem Mangan basierende Natriumionenbatterie mit einer chemischen Formel $\text{Na}_{0,44}\text{Sb}_{0,05}\text{Bi}_{0,05}\text{Mn}_{0,90}\text{O}_{2,15}$ erhalten.

[0028] Das Kathodenmaterial für die auf dotiertem Mangan basierende Natriumionenbatterie wurde zu einer Natriumionen-Halbzelle, die einen Spannungsbereich von 2,0 V bis 3,8 V bei einer Rate von 0,8 C, eine anfängliche spezifische Kapazität von bis zu 138,7 mAh/g, eine spezifische Kapazität von 132,3 mAh/g nach 100 Lade- und Entladezyklen und eine Kapazitätserhaltungsrate von 95,39% aufwies, zusammengesetzt.

[0029] Die Beispiele der vorliegenden Offenbarung wurden oben in Verbindung mit den Zeichnungen ausführlich beschrieben. Die vorliegende Offenbarung ist jedoch nicht auf die oben genannten Beispiele beschränkt, und es können innerhalb der Kenntnisse, die Fachleute besitzen, verschiedene Modifikationen vorgenommen werden, ohne vom Zweck der vorliegenden Offenbarung abzuweichen. Darüber hinaus können die Beispiele der vorliegenden Offenbarung und die Merkmale bei den Beispielen miteinander kombiniert werden, sofern sie sich nicht widersprechen.

Patentansprüche

1. Herstellungsverfahren eines Kathodenmaterials für eine auf dotiertem Mangan basierende Natriumionenbatterie, das folgende Schritte aufweist: S1: Lösen von einem oder beiden von Antimontrioxid und Wismuttrioxid mit einer Säure und dann Zugeben von zweiwertigem Mangansalz, um eine Mischmetallsalzlösung herzustellen; S2: Zugeben der Mischmetallsalzlösung zu einer alkalischen Oxidationsmittellösung zur Reaktion, und nachdem die Reaktion beendet ist, Durchführen einer Fest-Flüssig-Trennung, um ein festes Material zu erhalten; und S3: Trocknen des festen Materials und dann Mischen mit einer Natriumquelle und Sintern einer resultierenden Mischung, um das Kathodenmaterial für die auf dotiertem Mangan basierende Natriumionenbatterie zu erhalten.

2. Herstellungsverfahren nach Anspruch 1, wobei in Schritt S1 die Säure eine oder mehr von Weinsäure, Salzsäure, konzentrierter Schwefelsäure oder konzentrierter Salpetersäure ist.

3. Herstellungsverfahren nach Anspruch 1, wobei in Schritt S1 das zweiwertige Mangansalz eines oder mehr von Mangansulfat, Manganchlorid oder Mangannitrat ist; und eine Gesamtkonzentration von Metallionen in der Mischmetallsalzlösung 0,1 mol/L bis 2,0 mol/L ist.

4. Herstellungsverfahren nach Anspruch 1, wobei in Schritt S2 die alkalische Oxidationsmittellösung eine Natriumhydroxidlösung, in der eines oder mehr von Natriumhypochlorit, Natriumchlorat und Natriumpermanganat gelöst sind, ist.

5. Herstellungsverfahren nach Anspruch 4, wobei in Schritt S2 eine Konzentration von Natriumhydroxid in der alkalischen Oxidationsmittellösung 0,1 mol/L bis 4,0 mol/L beträgt.

6. Herstellungsverfahren nach Anspruch 1, wobei in Schritt S2 die Mischmetallsalzlösung tröpfchenweise zugegeben wird, die alkalische Oxidationsmittellösung immer einen pH-Wert $\geq 10,5$ auf-

weist und ein Oxidationsmittel in der alkalischen Oxidationsmittellösung immer ausreichend ist.

7. Herstellungsverfahren nach Anspruch 1, wobei in Schritt S2 eine Temperatur der Reaktion auf 2 °C bis 10 °C gesteuert wird.

8. Herstellungsverfahren nach Anspruch 1, wobei in Schritt S3 die Natriumquelle eines oder mehr von Natriumcarbonat, Natriumoxalat, Natriumacetat, Natriumhydroxid oder Natriumperoxid ist.

9. Herstellungsverfahren nach Anspruch 1, wobei in Schritt S3 ein Molverhältnis des Natriumelements in der Natriumquelle zu dem Manganelement im festen Material $x:1$ ist, wobei $0 < x \leq 1$.

10. Herstellungsverfahren nach Anspruch 1, wobei in dem Schritt S3 das Sintern bei einer Temperatur von 650-950 °C durchgeführt wird; vorzugsweise dauert das Sintern 12 Stunden bis 24 Stunden.

Es folgt eine Seite Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

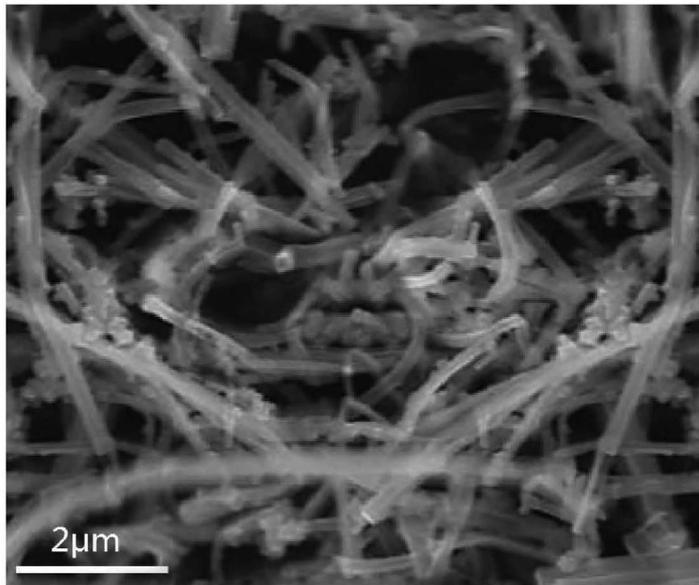


FIG. 1