

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 977 348**

21 Número de solicitud: 202390194

51 Int. Cl.:

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 10/054 (2010.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

31.08.2022

30 Prioridad:

29.11.2021 CN 202111433977

43 Fecha de publicación de la solicitud:

22.08.2024

Fecha de concesión:

18.12.2024

45 Fecha de publicación de la concesión:

27.12.2024

73 Titular/es:

**GUANGDONG BRUNP RECYCLING
TECHNOLOGY CO., LTD. (33.33%)
Block 2, 7 And 9, No.6, Zhixin Avenue
Leping Town, Sanshui District
528137 Foshan, Guangdong CN;
HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO.,
LTD. (33.33%) y
HUNAN BRUNP EV RECYCLING CO., LTD.
(33.33%)**

72 Inventor/es:

**YU, Haijun;
LI, Aixia;
XIE, Yinghao;
ZHANG, Xuemei;
LU, Zhixu y
LI, Changdong**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

54 Título: **Material de electrodo positivo de la batería de iones de sodio, y método de preparación para el mismo y uso del mismo**

57 Resumen:

La presente invención pertenece al campo técnico de las baterías de iones de sodio, y revela un material de electrodo positivo de la batería de iones de sodio, y un método de preparación para ello y el uso del mismo. La fórmula general del material de electrodo positivo de iones de sodio es $\text{Na}_a\text{M}_b\text{Ni}_c\text{P}_d\text{O}_2$, en donde M es al menos uno de cobalto, hierro y manganeso; y $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, y $1 - b - c < d < 1$. En el material de electrodo positivo de iones de sodio de la presente invención, parte de níquel y fósforo entran en las redes cristalinas de un material rico en sodio para ocupar sitios de sodio, de tal manera que no solo se reduce la disposición mixta de cationes, sino que también se aumenta el espaciado de las capas intermedias de los cristales, y la capacidad específica y el rendimiento del ciclo del material de electrodo positivo se mejoran; y la superficie del mismo se recubre aún más con un óxido de metal, de modo que se mejora la estabilidad y la seguridad del ciclo, y no solo se evita eficazmente un aumento de la impedancia total y se reduce una impedancia de transferencia durante la carga en un estado de desintercalación, sino que también se evita una reacción lateral de un electrolito y el material de electrodo positivo.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.
Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

ES 2 977 348 B2

DESCRIPCIÓN

Material de electrodo positivo de la batería de iones de sodio, y método de preparación para el mismo y uso del mismo

5

Campo de la invención

La presente divulgación pertenece al campo técnico de las baterías de iones de sodio y se refiere específicamente a un material de electrodo positivo para baterías de iones de sodio y a un método de preparación y aplicación de las mismas.

10

Antecedentes de la invención

Las baterías de iones de sodio han sido ampliamente utilizadas en el campo del almacenamiento de energía. Las baterías de iones de sodio tienen las ventajas de abundantes recursos, bajo precio y respeto al medio ambiente, y el elemento de sodio no sufrirá una reacción de aleación con el colector de corriente de aluminio, por lo que el electrodo negativo también puede usar aluminio barato en lugar de cobre como colector de corriente, lo que reduce aún más el costo del sistema. Sin embargo, el gran radio iónico y la lenta tasa cinética de los iones de sodio se han convertido en los principales factores que restringen el desarrollo de materiales de almacenamiento de sodio. La capacidad específica de los materiales de electrodos positivos ($80\text{-}150\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) sigue siendo muy inferior a la de los materiales de electrodos negativos (material de carbono: no menos de $250\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; material de aleación: $400 \sim 600\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$). Por lo tanto, el desarrollo de materiales de electrodos positivos intercalantes de sodio de alto rendimiento es la clave para mejorar la energía específica de las baterías de iones de sodio y avanzar en sus aplicaciones. CN 112563484A divulga un material de cátodo de batería de iones de sodio, caracterizado porque la fórmula química del material de cátodo de batería de iones de sodio es $\text{Na}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$; CN 110713215A divulga un método para preparar un material de cátodo ternario de núcleo en cáscara dopado con fósforo, que comprende la adición de níquel, cobalto, fósforo, álcali, fuentes R y el precursor $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Z}_y(\text{OH})_2$; y CN 111092220A divulga un material de electrodo positivo a base de manganeso modificado y dopado en fase masiva con elementos M de una batería de iones de sodio de tipo túnel y un método de preparación del mismo.

15

20

25

30

35

En la actualidad, todavía hay muchos problemas en el rendimiento de los materiales de electrodos positivos para las baterías de iones de sodio que necesitan ser mejorados. Cuando

los iones de sodio en el material de electrodo positivo se desintercalan, es susceptible al colapso de la estructura y al cambio del volumen. El electrolito reacciona con el material activo positivo, lo que resulta en una disminución de la capacidad específica, lo que afecta el rendimiento de la batería. La insuficiencia de las vacantes de oxígeno en el material del electrodo positivo conduce a la desintercalación del oxígeno de la red, afectando así la estructura cristalina.

Por lo tanto, es urgente estudiar un nuevo material de electrodo positivo modificado conjunto y un método de preparación del mismo, para mejorar el rendimiento inadecuado, como la capacidad específica y el rendimiento del ciclo, del material de electrodo positivo.

Breve descripción de la invención

La presente divulgación tiene como objetivo resolver al menos uno de los problemas técnicos antes mencionados existentes en la técnica anterior. Con este fin, la presente divulgación propone un material de electrodo positivo para la batería de iones de sodio y un método de preparación y aplicación del mismo, y el material de electrodo positivo de iones de sodio tiene una excelente capacidad específica y rendimiento del ciclo.

Para lograr el objetivo anterior, la presente divulgación adopta las siguientes soluciones técnicas:

Un material de electrodo positivo de iones de sodio con una fórmula general de $\text{Na}_a\text{M}_b\text{Ni}_c\text{P}_d\text{O}_2$; en el que M es al menos uno de cobalto, hierro y manganeso; y $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $1 - b - c < d < 1$.

Preferiblemente, el material de electrodo positivo de iones de sodio tiene una fórmula general de $\text{Na}_a\text{M}_b\text{Ni}_c\text{P}_d\text{O}_2$; en donde M es al menos uno de cobalto, hierro y manganeso; y $0,5 < a < 1$, $0 < b < 0,8$, $0 < c < 1$, $1 - b - c < d < 1$.

Preferiblemente, el material de electrodo positivo de iones de sodio es uno de $\text{Na}_{0,4}\text{MnNi}_{0,06}\text{P}_{0,04}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0,35}\text{CoNi}_{0,09}\text{P}_{0,06}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0,6}\text{FeNi}_{0,12}\text{P}_{0,08}\text{O}_2$ y $\text{Na}_{0,7}\text{MnNi}_{0,17}\text{P}_{0,13}\text{O}_2$.

Un método de preparación de un material de electrodo positivo de iones de sodio, que comprende los pasos de:

1) mezclar una solución de sal M y una solución de sal sódica, añadir un agente quelante, reaccionar y calcinar para obtener $\text{Na}_a\text{M}_b\text{O}_2$; y

(2) mezclar el $\text{Na}_a\text{M}_b\text{O}_2$ con un disolvente, añadir hipofosfito de níquel, reaccionar y calcinar para obtener el material de electrodo positivo de iones de sodio; en donde la solución de sal M es al menos una de una solución de sal de manganeso, una solución de sal de cobalto y una solución de sal de hierro.

Preferiblemente, la solución de sal de manganeso es al menos una de malato de manganeso, oxalato de manganeso y acetato de manganeso.

Preferiblemente, la solución de sal de cobalto es al menos una de acetato de cobalto, malato de cobalto y oxalato de cobalto.

Preferiblemente, la solución de sal de hierro es al menos una de citrato férrico, acetato férrico y oxalato férrico.

Preferiblemente, en el paso (1), antes de agregar el agente quelante, comprende además mezclar la solución de sal M y la solución de sal sódica y agregar la mezcla en un agente dispersante para la dispersión; y el agente dispersante es al menos uno de etanol, propanol y resina de formaldehído.

Preferiblemente, en el paso (1), el agente quelante es al menos uno de ácido etanodióico, ácido oxálico y ácido cítrico.

Preferiblemente, en el paso (1), una temperatura de la reacción es de $40 \sim 60^\circ\text{C}$, y una duración de la reacción es de $12 \sim 24$ h.

Preferiblemente, en el paso (1), la calcinación comprende primera calcinación y segunda calcinación, una temperatura de la primera calcinación es de $300 \sim 500^\circ\text{C}$ y una duración de la primera calcinación es de $2 \sim 4$ h; una temperatura de la segunda calcinación es de $800 \sim 1000^\circ\text{C}$, y una duración de la segunda calcinación es de $12 \sim 18$ h.

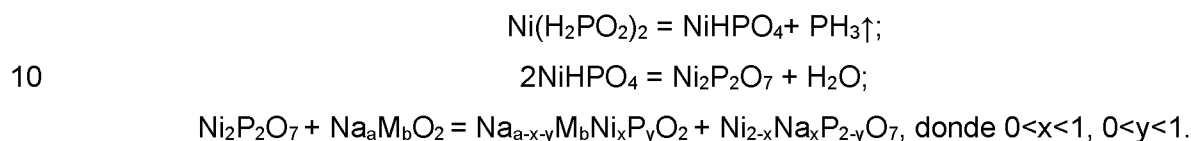
Preferiblemente, en el paso (2), la relación molar de $\text{Na}_a\text{M}_b\text{O}_2$ a hipofosfito de níquel es (1-4): 1.

Preferiblemente, en el paso (2), el disolvente es etanol.

Preferiblemente, en el paso (2), una temperatura de la reacción es de 40 ~ 60 °C, y una duración de la reacción es de 4 ~ 8 h.

- 5 Preferiblemente, en el paso (2), una temperatura de la calcinación es de 500 ~ 600 °C, y una duración de la calcinación es de 6 ~ 12 h.

La ecuación de reacción en el paso (2) es:



Una batería, que comprende el material de electrodo positivo de iones de sodio.

- 15 En comparación con la técnica anterior, la presente divulgación tiene los siguientes efectos beneficiosos:

1. En el material de electrodo positivo de iones de sodio $\text{Na}_a\text{M}_b\text{Ni}_c\text{P}_d\text{O}_2$ de la presente divulgación, parte del elemento de níquel y el elemento de fósforo entran en la red cristalina del material rico en sodio para ocupar posiciones de sodio, lo que no solo reduce la mezcla de cationes, pero también aumenta el espaciamiento de la capa de cristal y mejora la capacidad específica y el rendimiento del ciclo del material del electrodo positivo con una capacidad específica de hasta 174 mAh/g. Además, la superficie está recubierta con óxido de metal para mejorar la estabilidad y la seguridad del ciclo, lo que no solo evita eficazmente el aumento de la impedancia total y reduce la impedancia de transferencia de carga en el estado de desintercalación de sodio, pero también previene reacciones secundarias entre el electrolito y el material de electrodo positivo.

2. En el método de preparación de la presente divulgación, el hipofosfito de níquel generará PH_3 en condiciones de alta temperatura. PH_3 tiene una fuerte reducibilidad, puede causar la liberación de oxígeno activo del material de electrodo positivo de la batería y generar más vacantes de oxígeno. Las vacantes de oxígeno son beneficiosas para amortiguar la migración de O^{2-} durante el proceso de carga-descarga, inhibir la pérdida irreversible de oxígeno de la red, y proporcionar condiciones favorables para el siguiente paso de generación de $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

35

Breve descripción de los dibujos

La FIGURA 1 es una imagen SEM del material de electrodo positivo en el ejemplo 1 de la presente divulgación;

- 5 La FIGURA 2 son los patrones XRD de los materiales de electrodo positivo en el Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 1 de la presente divulgación.

Descripción detallada de la invención

- 10 El concepto de la presente divulgación y los efectos técnicos producidos por ella se describirán clara y completamente a continuación junto con los ejemplos, a fin de comprender plenamente el propósito, las características y los efectos de la presente divulgación. Obviamente, los ejemplos descritos son solo una parte de las realizaciones de la presente divulgación, en lugar de todas las realizaciones. Basándose en las realizaciones de la presente divulgación, otras
- 15 realizaciones obtenidas por los expertos en la técnica sin esfuerzos creativos están todas dentro del ámbito de protección de la presente divulgación.

Ejemplo 1

- 20 El material de electrodo positivo de iones de sodio de este ejemplo tiene una fórmula de $\text{Na}_{0,4}\text{MnNi}_{0,06}\text{P}_{0,04}\text{O}_2$.

El método de preparación del material de electrodo positivo de iones de sodio de este ejemplo comprende los siguientes pasos específicos:

- 25 (1) 0,5 mol de solución de acetato de sodio y 1 mol de solución de acetato de manganeso se disolvieron en 100 mL de etanol, y se añadieron con 1 mol de ácido etanodiólico bajo mezcla. La mezcla se reaccionó en un ambiente de 40 °C durante 12 h, y luego se calcinó bajo una atmósfera de aire a 300 °C durante 2 h. Después de enfriar a temperatura ambiente, un
- 30 intermedio de $\text{Na}_{0,5}\text{MnO}_2$ fue sintetizado y calcinado bajo una atmósfera de aire a 800 °C durante 12 h. Después de enfriar a temperatura ambiente de forma natural, se obtuvo el producto final $\text{Na}_{0,5}\text{MnO}_2$.

- (2) 4 moles de $\text{Na}_{0,5}\text{MnO}_2$ fue añadido a 50 mL de etanol, y luego 1 mol de hipofosfito de níquel
- 35 fue añadido. La mezcla reaccionó a 40 °C durante 4 h hasta que todo el etanol se evaporó. La sustancia obtenida fue molida y calcinada bajo atmósfera Ar a 500 °C durante 6 h para

sintetizar el material de electrodo positivo para la batería de iones de sodio, $\text{Na}_{0,4}\text{MnNi}_{0,06}\text{P}_{0,04}\text{O}_2$.

Ejemplo 2

5

El material de electrodo positivo de iones de sodio de este ejemplo tiene una fórmula de $\text{Na}_{0,35}\text{CoNi}_{0,09}\text{P}_{0,06}\text{O}_2$.

El método de preparación del material de electrodo positivo de iones de sodio de este ejemplo
10 comprende los siguientes pasos específicos:

(1) 0,5 mol de solución de acetato de sodio y 1 mol de solución de acetato de cobalto se
disolvieron en 100 mL de etanol, y se añadieron con 1,2 mol de ácido etanodiólico bajo
mezclado. La mezcla se reaccionó en un ambiente a 45 °C durante 15 h, y luego se calcinó
bajo una atmósfera de aire a 350 °C durante 2,5 h. Después de enfriar a temperatura
15 ambiente, un intermedio de $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_2$ fue sintetizado y calcinado bajo una atmósfera de aire
a 800 °C durante 12 h. Después de enfriar a temperatura ambiente de forma natural, se obtuvo
el producto final $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_2$.

(2) 3 moles de $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_2$ fue añadido a 50 mL de etanol, y luego 1 mol de hipofosfito de níquel
20 fue añadido. La mezcla reaccionó a 40 °C durante 4 h hasta que todo el etanol se evaporó.
La sustancia obtenida fue molida y calcinada bajo atmósfera Ar a 500 °C durante 6 h para
sintetizar el material de electrodo positivo para la batería de iones de sodio,
 $\text{Na}_{0,35}\text{CoNi}_{0,09}\text{P}_{0,06}\text{O}_2$.

25 Ejemplo 3

El material de electrodo positivo de iones de sodio de este ejemplo tiene una fórmula de
 $\text{Na}_{0,6}\text{FeNi}_{0,12}\text{P}_{0,08}\text{O}_2$.

El método de preparación del material de electrodo positivo de iones de sodio de este ejemplo
30 comprende los siguientes pasos específicos:

(1) 0,8 mol de solución de acetato sódico y 1 mol de solución de citrato férrico se disolvieron
en 100 mL de etanol, y se añadieron con 1,5 mol de ácido etanodiólico bajo mezclado. La
35 mezcla se reaccionó en un ambiente a 50 °C durante 18 h, y luego se calcinó bajo una
atmósfera de aire a 300 °C durante 2 h. Después de enfriar a temperatura ambiente, un

intermedio de $\text{Na}_{0,8}\text{FeO}_2$ fue sintetizado y calcinado bajo una atmósfera de aire a $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante 16 h. Después de enfriarse a temperatura ambiente de forma natural, se obtuvo el producto final $\text{Na}_{0,8}\text{FeO}_2$.

- 5 (2) 2 moles de $\text{Na}_{0,8}\text{FeO}_2$ fue añadido a 50 mL de etanol, y luego 1 mol de hipofosfito de níquel fue añadido. La mezcla reaccionó a $50\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 h hasta que todo el etanol se evaporó. La sustancia obtenida fue molida, y calcinada bajo atmósfera Ar a $560\text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 h para sintetizar el material de electrodo positivo para la batería de iones de sodio, $\text{Na}_{0,6}\text{FeNi}_{0,12}\text{P}_{0,08}\text{O}_2$.

10

Ejemplo 4

El material de electrodo positivo de iones de sodio de este ejemplo tiene una fórmula de $\text{Na}_{0,7}\text{MnNi}_{0,17}\text{P}_{0,13}\text{O}_2$.

15

El método de preparación del material de electrodo positivo de iones de sodio de este ejemplo comprende los siguientes pasos específicos:

- (1) 1 mol de solución de acetato de sodio y 1 mol de solución de acetato de manganeso se disolvieron en 100 mL de etanol, y se añadieron con 2 moles de ácido etanodiólico bajo mezclado. La mezcla se reaccionó en un ambiente a $50\text{ }^\circ\text{C}$ durante 18 h, y luego se calcinó bajo una atmósfera de aire a $300\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h. Después de enfriar a temperatura ambiente, un intermedio de NaMnO_2 fue sintetizado y calcinado bajo una atmósfera de aire a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ durante 18 h. Después de enfriar a temperatura ambiente de forma natural, se obtuvo el producto final NaMnO_2 .

25

- (2) 1 mol de NaMnO_2 fue añadido a 50 mL de etanol, y luego 1 mol de hipofosfito de níquel fue añadido. La mezcla reaccionó a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 8 h hasta que todo el etanol se evaporó. La sustancia obtenida fue molida y calcinada bajo atmósfera Ar a $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h para sintetizar el material de electrodo positivo para la batería de iones de sodio, $\text{Na}_{0,7}\text{MnNi}_{0,17}\text{P}_{0,13}\text{O}_2$.

30

Ejemplo comparativo 1

- 35 El material de electrodo positivo de iones de sodio de este ejemplo comparativo tiene una fórmula de $\text{Na}_{0,5}\text{MnO}_2$.

El método de preparación del material de electrodo positivo de iones de sodio de este ejemplo comparativo comprende los siguientes pasos específicos:

- 5 (1) 0,5 mol de solución de acetato de sodio y 1 mol de solución de acetato de manganeso se disolvieron en 100 mL de etanol, y se añadieron con 1 mol de ácido etanodiico bajo mezclado. La mezcla se reaccionó en un ambiente de 40 °C durante 12 h, y luego se calcinó bajo una atmósfera de aire a 300 °C durante 2 h. Después de enfriar a temperatura ambiente, un intermedio de $\text{Na}_{0,5}\text{MnO}_2$ fue sintetizado y calcinado bajo una atmósfera de aire a 800 °C
- 10 durante 12 h. Después de enfriar a temperatura ambiente de forma natural, se obtuvo el producto final $\text{Na}_{0,5}\text{MnO}_2$.

Análisis de los Ejemplos 1-4 y Ejemplo Comparativo 1:

- 15 El material del electrodo positivo de iones de sodio, el agente conductor negro de carbono y el politetrafluoroetileno se mezclaron y disolvieron en agua desionizada en una relación de masa de 80:10:10 para preparar una mezcla, que luego fue recubierta sobre papel de aluminio para formar lámina de electrodo. La lámina del electrodo se colocó en una caja de secado para secar a 80 °C durante 12 h, y se estampó en un disco con un dado. El disco fue cortado
- 20 en una lámina de contra electrodo con un diámetro de 10 mm. 1,0 mol/L de NaClO_4 se añadió al carbonato como electrolito, Celgard2400 se utilizó como separador y la batería se ensambló en una guantera de vacío bajo atmósfera de argón. El rendimiento del ciclo se probó con una estación de trabajo electroquímica, y la prueba se realizó a una densidad de corriente de 150 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ y una tasa de 2C.

25

Tabla 1: Datos de efecto de los Ejemplos 1-4 y Ejemplo comparativo 1

Tipo de muestra	Capacidad específica en la primera carga-descarga mAh/g	Tasa de retención de capacidad después de 100 ciclos de batería cargada a 1C (%)	Tasa de retención de capacidad después de 200 ciclos de batería cargada a 1C (%)
$\text{Na}_{0,5}\text{MnO}_2$	142	90,5	80,4
Ejemplo 1	158	96,2	90,2
Ejemplo 2	162	95,8	90,3
Ejemplo 3	182	95,3	89,7

Ejemplo 4	174	95,6	91,8
-----------	-----	------	------

Con referencia a las FIGURAS 1-2, la FIGURA 1 es una imagen SEM del material de electrodo positivo en el ejemplo 1 de la presente divulgación; se puede ver en la FIGURA 1 que el material de electrodo positivo de la batería preparada estaba en forma de bloque; la FIGURA 2 son los patrones XRD de los materiales del electrodo positivo preparados en el Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 1 de la presente divulgación; se puede ver en la FIGURA 2 que el elemento de níquel y el elemento de fósforo fueron dopados en el material de electrodo positivo de la batería.

- 10 Las realizaciones de la presente divulgación se han descrito en detalle anteriormente junto con los dibujos. Sin embargo, la presente divulgación no se limita a las realizaciones antes mencionadas, y se pueden hacer varias modificaciones sin apartarse del propósito de la presente divulgación dentro del alcance del conocimiento poseído por aquellos expertos en la técnica. Además, en el caso de que no haya conflicto, las realizaciones de la presente divulgación y las características en las realizaciones pueden combinarse entre sí.
- 15

REIVINDICACIONES

1. Un material de electrodo positivo de iones de sodio con una fórmula general de $\text{Na}_a\text{M}_b\text{Ni}_c\text{P}_d\text{O}_2$; donde M es al menos uno de cobalto, hierro y manganeso; y $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $1 - b - c < d < 1$.
5
2. El material del electrodo positivo de iones de sodio de acuerdo con la reivindicación 1, donde el material del electrodo positivo de iones de sodio es uno de $\text{Na}_{0,4}\text{MnNi}_{0,06}\text{P}_{0,04}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0,35}\text{CoNi}_{0,09}\text{P}_{0,06}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0,6}\text{FeNi}_{0,12}\text{P}_{0,08}\text{O}_2$ y $\text{Na}_{0,7}\text{MnNi}_{0,17}\text{P}_{0,13}\text{O}_2$.
10
3. Un método de preparación del material de electrodo positivo de iones de sodio de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-2, que comprende pasos de:
 - 1) mezclar una solución de sal M y una solución de sal sódica, añadir un agente quelante, reaccionar y calcinar para obtener $\text{Na}_a\text{M}_b\text{O}_2$; y
15
 - (2) mezclar el $\text{Na}_a\text{M}_b\text{O}_2$ con un disolvente, añadir hipofosfito de níquel, reaccionar y calcinar para obtener el material de electrodo positivo de iones de sodio; en donde la solución de sal M es al menos una de una solución de sal de manganeso, una solución de sal de cobalto y una solución de sal de hierro.
20
4. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 3, donde la solución de sal de manganeso es al menos uno de malato de manganeso, oxalato de manganeso y acetato de manganeso; y la solución de sal de cobalto es al menos uno de acetato de cobalto, malato de cobalto y oxalato de cobalto.
25
5. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 3, donde la solución de sal de hierro es al menos uno de citrato férrico, acetato férrico y oxalato férrico.
6. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 3, donde en el paso (1), antes de agregar el agente quelante, comprende además mezclar la solución de sal M y la solución de sal de sodio y agregar la mezcla en un agente dispersante para la dispersión; y el agente de dispersión es al menos uno de etanol, propanol y resina de formaldehído.
30
7. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 3, donde en el paso (1), el agente quelante es al menos uno de ácido etanodióico, ácido oxálico y ácido cítrico.
35

8. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 3, donde en el paso (1), la calcinación comprende primera calcinación y segunda calcinación, una temperatura de la primera calcinación es de 300 ~ 500 °C y una duración de la primera calcinación es de 2 ~ 4 h; una temperatura de la segunda calcinación es de 800 ~ 1000 °C, y una duración de la segunda calcinación es de 12 ~ 18 h.

9. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 3, donde en el paso (2), una relación molar de $\text{Na}_a\text{M}_b\text{O}_2$ a hipofosfito de níquel es (1-4): 1.

10. Una batería, que comprende el material del electrodo positivo de iones de sodio de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-2.

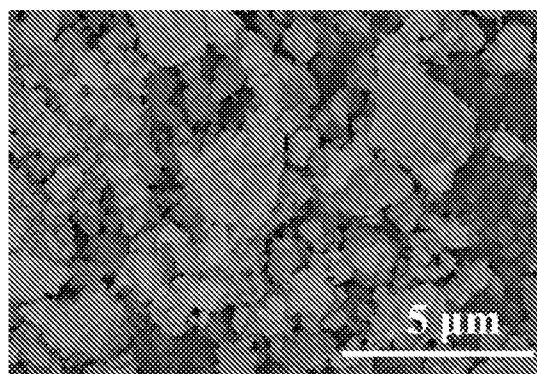


FIGURA 1

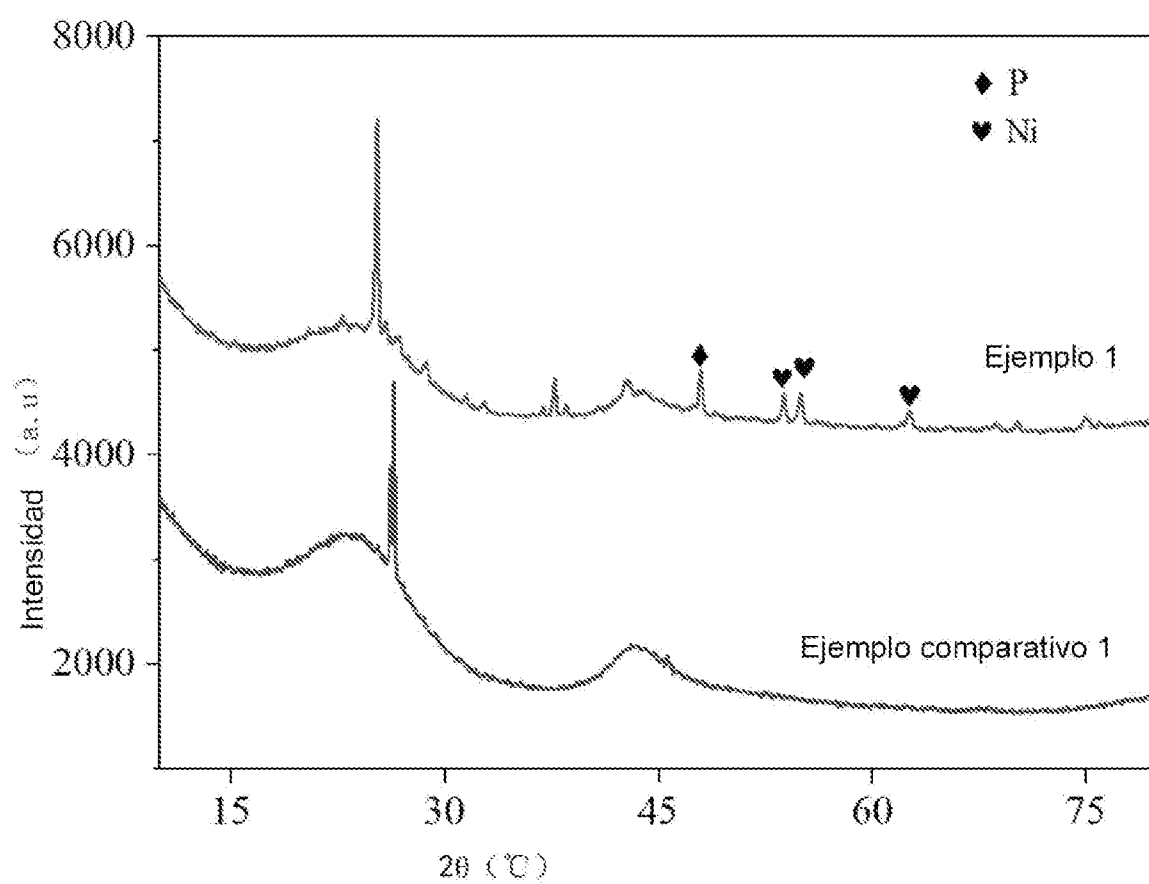


FIGURA 2