

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 663**

51 Int. Cl.:

C01G 23/00 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/485 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.11.2008 PCT/FI2008/050628**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.05.2010 WO10052362**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.11.2008 E 08875597 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.04.2017 EP 2358640**

54 Título: **Procedimiento de preparación de titanatos de metal alcalino**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.09.2017

73 Titular/es:

SACHTLEBEN PIGMENTS OY (100.0%)
Titaanitie
28840 Pori, FI

72 Inventor/es:

LAMMINMÄKI, RALF-JOHAN;
RAJAMÄKI, MARGIT y
KRUUNARI, MERJA

74 Agente/Representante:

SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro

ES 2 633 663 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de titanatos de metal alcalino

- 5 La invención se refiere a un procedimiento de preparación de titanatos de metal alcalino. En particular, la invención se refiere a un producto de titanato de litio que tiene una alta razón molar Li:Ti, y al uso del mismo.

Antecedentes de la invención

- 10 Se han estudiado ampliamente diversos titanatos de litio y sus propiedades debido al posible uso del material en aplicaciones en baterías. Se usa titanato de litio como material de electrodo anódico, puesto que se proporciona una alta densidad de energía con el mismo y es recargable. Normalmente, se usan baterías de litio en productos electrónicos de consumo y entretenimiento, tales como ordenadores, teléfonos móviles y cámaras.

- 15 Los iones de litio en el titanato de litio se depositan en una red cristalina de TiO_2 , formando una forma de $\text{Li}_x\text{-TiO}_2$ en una estructura de tipo anatasa octaédrica, de la manera más fácil. El objetivo es introducir tantos iones de litio como sea posible en la estructura, pero, sin embargo, su número está limitado por las interacciones coulombimétricas de repulsión entre los iones de litio en la estructura. Se ha sugerido que la cantidad máxima de Li en un cristal de tipo anatasa de TiO_2 es de $x=0,5-1$, dependiendo de la temperatura y el método de síntesis.

- 20 Se han preparado previamente titanatos de litio de diversas maneras; particularmente, a través de reacciones en estado sólido que tienen lugar a altas temperaturas de 200-1000°C. Normalmente, los productos así proporcionados se componen de titanato de tetralitio $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Además, se han preparado diversos titanatos que tienen una razón Li:Ti, tales como diversas estructuras de tipo $\text{Li}_x\text{-Ti}_y\text{O}_4$, en las que x:y varía dentro de 0,5-2 y, y por ejemplo, las estructuras de tipo Li_4TiO_4 y $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, así como $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_{12}$, mediante lo cual $x=3-5$ y $y=4-6$, y Li_2TiO_3 , por ejemplo. Es un hecho conocido que cuando la razón de litio con respecto a titanio aumenta hasta dos, tal como en la estructura de tipo Li_2TiO_3 , disminuye la capacidad de uso del material en aplicaciones en baterías o acumuladores. Esto se debe al hecho de que después de la primera descarga de la batería, se genera óxido, al que ya no puede volver el ión de Li. En cambio, se ha observado que una estructura de tipo LiTiO_2 , que tiene niveles de O_3 que permiten el movimiento de litio, es funcional, aunque su razón Li:Ti sigue siendo baja. Se dan a conocer otras posibles estructuras de tipo titanato de litio, por ejemplo, en las publicaciones ICDD 1998, ISSN 1084-3116, Powder Diffraction File, Release 1998: Datasets 1-48 más 70-85.

- 35 En el artículo de Zhang, D. *et al.*, J. Ind. Eng. Chem., vol. 13, n.º 1, 2007 págs. 92-96, se ha sintetizado LiTiO_2 nanocristalino mediante un procedimiento hidrotermal. En este procedimiento, se disolvió $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ en agua sometida a intercambio iónico y se mezcló la disolución con polvo de TiO_2 (Degussa P25). Se puso la mezcla en un autoclave y se calentó hasta 180°C, y hasta una presión correspondiente durante 24 horas, después de lo cual se enfrió al aire, se filtró y se lavó con agua y acetona. De esta manera, se proporcionó LiTiO_2 cúbico, siendo por tanto su parámetro de red de 4,14 Å, y su tamaño cristalino promedio fue de aproximadamente 30 nm. La razón Li:Ti del producto así obtenido es de uno como máximo, mediante lo cual el contenido de Li sigue siendo relativamente bajo. No puede usarse el procedimiento para ajustar de manera flexible el tamaño cristalino del producto generado. Además, las condiciones de producción, tales como las altas temperatura y presión, no son las mejores en cuanto a la seguridad, cuando se trabaja en un entorno industrial.

- 45 El artículo de Wagemaker, M. *et al.* J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 4323-4327 describe el efecto del tamaño de partícula sobre la inserción de litio en monocristales de tipo anatasa de TiO_2 . En el estudio, se dispersó polvo de TiO_2 en hexano, y se añadió n-butil-litio a la mezcla, mientras se agitaba lentamente. La agitación se continuó durante 3 días, después de lo cual la mezcla se filtró, se lavó con hexano y se secó. Todas las etapas de producción se llevaron a cabo en una cámara con argón. De esta manera, se obtuvo Li_xTiO_2 , en el que $x=0, 0,12, 0,4$ ó $0,8$. Además, se observó que junto con una disminución del tamaño cristalino, fue posible aumentar la cantidad de litio. Se introdujo la mayor cantidad de litio en la estructura cristalina de tipo TiO_2 , cuando el tamaño cristalino fue el más bajo posible, 7 nm, mediante lo cual la composición correspondía a la fórmula Li_1TiO_2 , y la estructura cristalina tenía una simetría tetragonal $|4|/amd$. En un producto según la descripción, la cantidad de Li sigue siendo baja, y no es fácil implementar las condiciones de producción a nivel industrial.

- 55 La memoria descriptiva de patente EP1409409 da a conocer la producción de titanato de tetralitio, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, cuyo tamaño de partícula puede ajustarse a dentro de 5 a 2000 nm, y su BET es de 1-400 m^2/g . En el método de producción, se forma una mezcla que contiene un compuesto de titanio y un compuesto de litio. Esta mezcla se evapora para formar la mezcla de compuesto de titanio y de compuesto de litio. La evaporación se lleva a cabo mediante secado por pulverización de la mezcla a una temperatura que es mayor que el punto de ebullición del medio de la mezcla, preferiblemente agua, es decir, superior a 100°C, pero todavía menor que la temperatura a la que tiene lugar esencialmente la reacción entre los compuestos de litio y de titanio. El compuesto de titanio puede ser oxocloruro de titanio o, según los ejemplos, cloruro de titanio, o un compuesto de titanio oxidado amorfo, tal como dióxido de titanio. El compuesto de litio puede ser cloruro de litio, oxocloruro de litio, nitrato de litio, hidróxido de litio o una mezcla de los mismos. La mezcla proporcionada mediante la evaporación se calcina para producir una reacción entre el litio y el titanio y para formar el producto de titanato de litio.

El resumen de la memoria descriptiva de patente JP09309727 (WPINDEX AN: 1998-071742 [07]) describe la producción de partículas de titanato de litio alargadas estructuradas en un material laminado a partir de ácido tánico y un compuesto de litio a partir de una disolución acuosa que contiene un compuesto de amonio a una temperatura de 50°C. La presencia de amoníaco tiene un efecto deseado en la morfología del compuesto que está precipitando, pero el amoníaco provoca fácilmente problemas técnicos de procedimiento, cuando se evapora fácilmente como amoníaco cuando se eleva el pH por encima de 7, y el nitrógeno contenido en la disolución usada forma un problema ambiental en el procesamiento adicional.

El fin de la presente invención es dar a conocer un producto de titanato de litio que tiene un alto contenido de litio.

Otro fin de la presente invención es proporcionar un procedimiento a baja temperatura para la producción de titanatos de metal alcalino a escala industrial, y para la producción de dicho producto de titanato de litio, en particular.

15 Sumario de la invención

El primer aspecto de la invención proporciona un producto de titanato de litio según la reivindicación 1. El segundo aspecto de la invención da a conocer un procedimiento de preparación de titanatos de metal alcalino según la reivindicación 3. El tercer aspecto de la invención proporciona una batería de litio según la reivindicación 14.

Los inventores de la presente invención han observado de manera sorprendente que usando suspensiones acuosas que contienen titanio, que se generan en la producción de dióxido de titanio, se proporciona un producto de titanato de metal alcalino, tal como titanato de litio, que contiene una gran cantidad de metal alcalino, tal como litio, de manera sencilla y eficaz y a baja temperatura, cuando se hace reaccionar la suspensión que contiene titanio a una temperatura por debajo de 100°C con un compuesto de metal alcalino, tal como hidróxido de litio.

La presente invención permite la producción de un nuevo producto que tiene un alto contenido de litio. Este producto es particularmente adecuado para las aplicaciones de almacenamiento de energía eléctrica, tales como baterías, en las que el alto contenido de litio que funciona como portador de carga es directamente proporcional a la capacidad de la batería para la carga de energía eléctrica. Además, el procedimiento según la invención usa condiciones de procesamiento y materias primas, que son adecuadas para la escala industrial y que son tan seguras y sencillas como sea posible. El procedimiento también permite la preparación de productos con baja energía de producción sin tener que usar altas temperaturas y/o presiones.

La figura 1 muestra un producto de titanato de litio según la invención, siendo su fórmula en forma de $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$, en el que, cuando x y y es de 1,1-1,8 y, al mismo tiempo, la razón molar $z:y$ es de 2,0-4,5 y el difractograma de rayos X de polvo en el intervalo de ángulo dos theta de 10-135°.

La figura 2 muestra los difractogramas de rayos X de polvo de productos de titanato de litio que tienen la fórmula $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$, en los que la razón molar $x:y$ es de 1,5, A (secado a 150°C) y B (secado a 200°C).

La figura 3 muestra los difractogramas de rayos X de polvo de productos de titanato de litio que tienen la fórmula $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$, en los que la razón molar $x:y$ es de 1,42 y 1,39 y, al mismo tiempo, la razón molar $z:y$ en ambas muestras es de 3,4, A (reacción a 25°C) y B (reacción a 60°C).

La figura 4 muestra los difractogramas de rayos X de polvo de productos con una razón Li:Ti de 0,82, que se prepararon a temperatura ambiente.

La figura 5 muestra los difractogramas de rayos X de polvo de productos con una razón Li:Ti de 0,82, que se prepararon a una temperatura de 60°C.

La figura 6 muestra los difractogramas de rayos X de polvo de productos con una razón Li:Ti de 2,0, que se prepararon a temperatura ambiente.

La figura 7 muestra los difractogramas de rayos X de polvo de productos con una razón Li:Ti de 2,0, que se prepararon a una temperatura de 60°C.

La figura 8 muestra los difractogramas de rayos X de polvo de productos con una razón Li:Ti de 1,5 y 2,0, que se prepararon en las condiciones de 50°C durante 40 min, y 60°C durante 90 min.

La figura 9 muestra el difractograma de rayos X de polvo de un compuesto de tipo $\text{Na}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$.

La figura 10 muestra los difractogramas de rayos X de polvo de un producto que se secó a temperatura ambiente (A) y a 60°C (B).

La figura 11 muestra el efecto de la temperatura de calcinación sobre el tamaño cristalino del producto.

Descripción detallada de la invención

5 Según su primer aspecto, la invención proporciona un producto de titanato de litio, cuya fórmula es en forma de $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$, en el que, cuando y es 1, la razón molar $x:y$ es de 1,1-1,8 y, al mismo tiempo, la razón molar $z:y$ es de 2,0-4,5 y en el que el tamaño cristalino de dicho titanato de litio es de desde 15 hasta 40 nm. La razón molar $x:y$ es preferiblemente de 1,3-1,8, la razón molar $x:y$ es lo más preferiblemente de 1,3-1,7, cuando y es 1. De manera correspondiente, para la razón de oxígeno-titanio, la razón molar $z:y$ es preferiblemente de 3,0-4,0, más preferiblemente de 3,1-3,9.

10 La razón molar puede determinarse de cualquier manera conocida midiendo el contenido de Li y Ti, por ejemplo, mediante un analizador ICP-OES, tal como Optima 4300DV de PerkinElmer o similar, y definiendo después de eso la cantidad de oxígeno en una muestra recocida basándose en la pesada. La pérdida por recocido se determina tal como sigue a continuación: se determina la humedad pesando una cantidad conocida de muestra, que se seca hasta peso constante a $110 \pm 3^\circ\text{C}$. La humedad de la muestra se calcula a partir de la pérdida de material. La cantidad conocida de muestra se somete a recocido a $1000 \pm 30^\circ\text{C}$. La pérdida por recocido de la muestra se calcula a partir de la pérdida de material observando la porción de humedad. La razón molar del producto puede ajustarse mediante la relación mutua de los reactivos que se usan en la producción.

20 El tamaño cristalino del titanato de litio según la fórmula es de 15-40 nm, preferiblemente de 20-30 nm.

Según un ejemplo, el área de superficie específica, BET, del producto obtenido es de 10-200 m^2/g , preferiblemente de 25-140 m^2/g , más preferiblemente de 25-100 m^2/g .

25 Según las condiciones de producción, pueden proporcionarse por ejemplo, estructuras cristalinas mixtas cúbicas o tetragonales. Para lograr una estructura cristalina tetragonal pura, el titanato de litio obtenido debe tratarse térmicamente.

30 El producto de titanato de litio es extremadamente puro, conteniendo únicamente cantidades minoritarias de impurezas; estas incluyen sodio, del que hay normalmente menos del 0,5% en peso, preferiblemente menos del 0,2% en peso, lo más preferiblemente el 0,15% en peso o menos; azufre, del que hay normalmente menos del 0,12% en peso, preferiblemente el 0,05% en peso o menos, más preferiblemente el 0,01% en peso o menos; y cloro, del que hay normalmente el 0,01% en peso o menos.

35 Puede afirmarse, basándose en la determinación mediante difracción de rayos X de polvo (XRD), que no pueden observarse picos de reflexión que se originan a partir del material fuente, tal como dióxido de titanio, en el producto final generado, cuyos picos demostrarían que todavía queda algo de material fuente. Supuestamente, la reacción para dar titanato de litio, por tanto, se ha completado. Preferiblemente, no pudieron observarse reflexiones provocadas por óxido de titanio de tipo anatasa o dióxido de titanio de tipo rutilo a partir de los resultados de XRD medidos. Por tanto, puede concluirse que la cantidad de dióxido de titanio de tipo anatasa o rutilo está al menos por debajo del 5% en peso, preferiblemente por debajo del 1% en peso.

40 En la difracción de rayos X de polvo, el producto de titanato de litio según la invención tiene preferiblemente reflexiones a ángulos de aproximadamente $43,7^\circ$, $63,4^\circ$, $80,1^\circ$, $96,1^\circ$ y $112,9^\circ$ 2 theta, en los que las variaciones dentro de la precisión de medición pueden ser de $\pm 0,5^\circ$, dependiendo del procesamiento de la muestra antes de la medición, la cristalinidad de la muestra y el rendimiento del equipo de medición. Las intensidades relativas de los picos son preferiblemente de aproximadamente el 100%, el 40%, el 15%, el 5% y el 10%, respectivamente. Se determina el difractograma de rayos X de polvo usando un tubo de Cu ($K\alpha$ de Cu), a 40 kV/40 mA, en el intervalo de ángulo dos theta de 10-135°, el espaciado de escala de $0,02^\circ$ y el tiempo por división de escala de 1,0 s. Además, se obtiene preferiblemente un difractograma de rayos X de polvo según la figura 1 a partir del producto de titanato de litio según la invención.

45 Según un ejemplo, el producto de titanato de litio tiene una distribución de volumen d_{50} de la medición de tamaño de partícula de 15 μm o menos, en el que d_{50} quiere decir, tal como se conoce bien, que el 50% de las partículas de la distribución de volumen tienen un diámetro más pequeño que el valor numérico en cuestión.

50 El producto de titanato de litio según la invención se prepara preferiblemente mediante una síntesis a baja temperatura a partir de una disolución acuosa, preferiblemente por debajo de 100°C , a la presión normal y en una atmósfera normal. Las condiciones y los productos químicos usados son particularmente adecuados para la producción industrial, y no se requieren precauciones excepcionales, tales como un gas protector inerte, cuando se procesan.

55 En el procedimiento según el segundo aspecto de la invención, se prepara titanato de metal alcalino a través de las siguientes etapas (i)-(iv):

65 i) se prepara una suspensión acuosa que contiene titanio, con la que

ii) se mezcla un compuesto de litio, mediante lo cual se genera una mezcla, y

5 iii) se permite que reaccione la mezcla así generada para dar titanato de litio a una temperatura de 20-100°C agitándola a la presión normal durante un máximo de 20 horas, después de lo cual

iv) se seca el producto de titanato de litio cristalino así proporcionado.

10 Según un ejemplo general, se prepara una suspensión acuosa que contiene titanio, tal como la suspensión de un compuesto de titanio, que reacciona con el compuesto de metal alcalino, formando titanato de metal alcalino, mientras que están en contacto entre sí durante un tiempo suficientemente largo, actuando el agua preferiblemente como medio. El mezclado es adecuado de manera que la dispersión así generada sigue siendo homogénea, y no tiene lugar sedimentación. La velocidad de mezclado puede ser, por ejemplo, de 20-200 rpm, según el tamaño de reactor y la mezcladora que se usan. Es esencial que el mezclado sea lo suficientemente bueno para que la
15 reacción se complete lo máximo posible. Para otros aspectos, el modo de mezclado no es crítico.

El medio de reacción es preferiblemente agua. El agua se origina esencialmente a partir de la suspensión del compuesto de titanio. Como medio, también puede usarse una disolución alcohólica, o pueden usarse aditivos en el medio, que mejoran la solubilidad de los materiales de partida, por ejemplo.

20 Según un ejemplo general, el compuesto de metal alcalino puede formarse estar formado por un único metal alcalino o puede ser una mezcla de varios compuestos de metal alcalino, o un compuesto mixto. El compuesto de metal alcalino es preferiblemente un compuesto de litio soluble, tal como sal de litio. Sin embargo, muchas sales tienen efectos perjudiciales en forma de impurezas, tales como residuos de sulfato, residuos de nitrógeno o residuos de cloruro. El compuesto de litio es más preferiblemente hidróxido de litio o carbonato de litio. El compuesto de litio es lo más preferiblemente hidróxido de litio, tal como $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, que tiene un precio razonable y una reactividad adecuada.

30 Según un ejemplo, el compuesto de metal alcalino se añade en la etapa (ii) en una razón molar metal alcalino (Me)-titanio (Ti) que corresponde aproximadamente a la razón molar pretendida de la estructura final; Me:Ti es preferiblemente de 1,1-2,0, preferiblemente de 1,1-1,9, más preferiblemente de 1,3-1,8, lo más preferiblemente de 1,3-1,7, mediante lo cual la razón molar Me:Ti pretendida del producto final es de aproximadamente 1,5. Cuando se requiere, se añade adicionalmente un medio, preferiblemente agua, a la mezcla para facilitar la agitación.

35 Según una realización preferida, el compuesto de metal alcalino es hidróxido de litio, mediante lo cual la razón molar Li:Ti del hidróxido de litio y la suspensión acuosa que contiene titanio, que se mezclan, es de 1,1-1,9, preferiblemente de 1,1-1,8, más preferiblemente de 1,3-1,8, lo más preferiblemente de 1,3-1,7, mediante lo cual puede recuperarse Li de manera tan eficaz como sea posible en una estructura, cuya razón Li:Ti pretendida es de aproximadamente 1,5.

40 Mantener alta la temperatura de reacción en la etapa (iii) acorta el tiempo de reacción requerido. Puede permitirse que reaccione la mezcla para dar titanato de metal alcalino a una temperatura que está por debajo de 100°C, preferiblemente de 75°C como máximo, más preferiblemente de 65°C como máximo, lo más preferiblemente de 55°C como máximo. La temperatura puede ser próxima a la temperatura ambiente, preferiblemente de al menos 20°C, más preferiblemente de al menos 30°C, lo más preferiblemente de al menos 40°C, mediante lo cual apenas se necesita ningún calentamiento independiente adicional, se consume una cantidad menor de energía y disminuyen los costes de producción. El tamaño cristalino también disminuye ligeramente, por ejemplo, hasta por debajo del
45 15%.

50 Según la cantidad, calidad, mezcla y temperatura de reacción de los compuestos de reacción, también es suficiente un tiempo de reacción menor de 20 horas, preferiblemente de 3 horas como máximo, más preferiblemente de 2 horas como máximo, lo más preferiblemente de 1 hora como máximo, tal como de 30 minutos como máximo. Mediante una optimización adecuada del tiempo y la temperatura, se alcanza el intervalo de funcionamiento más ventajoso energéticamente para el procedimiento, y se obtienen ahorros en los costes de producción.

55 Según una realización, se añade el compuesto de litio, preferiblemente hidróxido de litio, en forma sólida a la suspensión que contiene titanio, mediante lo cual se disuelve en el medio de la suspensión, tal como agua. Cuando se requiere, el compuesto de litio, tal como hidróxido de litio, puede disolverse en primer lugar en agua antes de combinarlo con la suspensión que contiene titanio.

60 Según una realización preferida, la suspensión acuosa que contiene titanio de la etapa (i) contiene titanato de sodio. La suspensión se compone más preferiblemente de esencialmente de titanato de sodio.

65 Puede prepararse titanato de sodio por medio de precipitaciones alcalinas o hidrolizando a partir de diversos compuestos de titanio conocidos, tales como haluros de titanio, alcoholes o compuestos de organotitanio, que, sin embargo, son generalmente materiales de partida difíciles de manejar y caros, incorporando posiblemente

impurezas al procedimiento.

Según un ejemplo, el titanato de sodio es cualquier titanato de sodio estable conocido que tiene propiedades que lo hacen adecuado para usarse en las condiciones según la invención. El titanato de sodio puede estar en forma de la fórmula $\text{Na}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$. X, y y z son más preferiblemente según se muestran en la tabla 1, tal como se conoce bien. En las mediciones de difracción de rayos X de polvo, se ha observado que el titanato de sodio según los ejemplos tiene lo más preferiblemente sus reflexiones características a ángulos de aproximadamente 10° , aproximadamente 24° , aproximadamente 28° y aproximadamente 48° 2 theta, tal como se muestra en la figura 9.

Según un ejemplo, el titanato de sodio está en forma de $\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20}$, $\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20}\cdot\text{H}_2\text{O}$ o $\text{Na}_{(4-x)}\text{H}_x\text{Ti}_9\text{O}_{20}$, en las que x representa la cantidad disuelta de iones de Na y OH.

Tabla 1.

	mín.	máx.	mín.	número de registro CAS	máx.	número de registro CAS
x	0,1	20	$\text{Na}_{0,23}\text{TiO}_2$	33-1295 22-1404	$\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$	76-0686
y	0,2	20	$\text{Na}_4\text{Ti}_{0,3}\text{O}_{2,6}$	28-1153	$\text{Na}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$	80-0467
z	2,0	30	NaTiO_2	16-0251	$\text{Na}_{16}\text{Ti}_{10}\text{O}_{28}$	76-0686

Según una realización, se prepara titanato de sodio a partir del dióxido de titanio hidratado que se proporciona mediante un procedimiento de sulfato en la producción de dióxido de titanio, procesándolo con álcali para dar una suspensión de titanato de sodio. El titanato de sodio se prepara más preferiblemente a partir de un concentrado de ilmenita por medio de ácido sulfúrico, hidrolizando el dióxido de titanio hidratado, que se elutria en agua hasta una densidad de 300-400 g/l para dar una suspensión de dióxido de titanio hidratado, que se lleva a ebullición con álcali a un pH que está por encima de 11, para dar una suspensión de titanato de sodio, de la que se retiran mediante lavado las sales de sulfato solubles y que se filtra. El titanato de sodio puede prepararse de la manera que se describe en más detalle en la patente EP444798 anterior del solicitante.

Según un ejemplo, se elutria titanato de sodio en agua para dar una suspensión con una densidad de 100-800 g/l, más preferiblemente 100-600 g/l, mediante lo cual se facilita el mezclado, dependiendo de la conformación o el tamaño de partícula del titanato de sodio que se muestra, lo más preferiblemente de 150-450 g/l, tal como de 150-350 g/l.

Según otra realización preferida, la suspensión acuosa que contiene titanio de la etapa (i) se prepara a partir del sulfato de titanilo proporcionado mediante el procedimiento de sulfato en la producción de dióxido de titanio, preferiblemente mediante una hidrólisis o precipitación con álcali. La suspensión acuosa que contiene titanio de la etapa (i) se prepara más preferiblemente a partir del sulfato de titanilo que se proporciona mediante el procedimiento de sulfato en la producción de dióxido de titanio a partir de un concentrado de ilmenita por medio de ácido sulfúrico, mediante una hidrólisis termal para dar dióxido de titanio hidratado, que se elutria en agua para dar una suspensión de dióxido de titanio hidratado con una densidad de 300-400 g/l. La suspensión acuosa que contiene titanio de la etapa (i) puede prepararse a partir de la suspensión de dióxido de titanio hidratado del modo descrito anteriormente, de la manera descrita en la patente EP444798 anterior del solicitante.

A partir del producto secado obtenido a partir de la etapa (iv), pueden medirse la estructura cristalina y el tamaño cristalino mediante una difracción de rayos X, y el área de superficie específica, el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula, así como los análisis químicos de los componentes más importantes, tales como Li y Ti, e impurezas, tales como Na, S y Cl, tal como se describió anteriormente. Un gran tamaño de partícula es ventajoso con respecto a la capacidad de procesamiento, puesto que la formación de polvo en ese caso es menor. Según la aplicación, puede ser necesario llevar a cabo recubrimiento con un material, por ejemplo, por lo que es preferible un tamaño de partícula pequeño.

Según una realización preferida, el producto de titanato terminado se seca a una temperatura por debajo de 250°C , más preferiblemente por debajo de 200°C , lo más preferiblemente por debajo de 155°C , tal como 110°C o menos. Para el secado, se usa un dispositivo conocido, tal como un horno rotatorio, secado por pulverización, secado a vacío, un horno de secado vertical o un horno de secado giratorio, que se conoce en el campo y que es el más adecuado para la escala y capacidad de producción respectivas.

El producto de titanato de metal alcalino secado proporcionado mediante el procedimiento descrito anteriormente se procesa de manera adicional preferiblemente tratándolo térmicamente a una temperatura de $500\text{-}1050^\circ\text{C}$, lo más preferiblemente a una temperatura de $700\text{-}900^\circ\text{C}$, tal como de $700\text{-}800^\circ\text{C}$, para cambiar su estructura cristalina. El titanato que se proporciona antes del tratamiento termal, preferiblemente titanato de litio, es esencialmente cúbico o, dependiendo de las condiciones de producción, parcialmente cúbico y parcialmente de otra forma cristalina. En el tratamiento térmico, el tamaño cristalino puede cambiarse esencialmente a otro, por ejemplo forma tetragonal. Cuando el producto de titanato se trata térmicamente, cambia preferiblemente a un titanato de tetralitio de forma de tipo espinela, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, a una temperatura de $700\text{-}800^\circ\text{C}$, siendo el tiempo de tratamiento superior a una hora,

preferiblemente de 1,5 horas o más.

Un ejemplo da a conocer un producto de titanato de litio, que está caracterizado porque se prepara según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 19 mediante el procedimiento descrito anteriormente.

Según el tercer aspecto de la invención, se proporciona una batería de litio que contiene cualquiera de los productos según la descripción anterior, tales como el producto según las reivindicaciones 1 ó 2. El producto así obtenido tiene la ventaja de una alta razón Li:Ti, mayor que la de la estructura de LiTiO_2 , que se ha descubierto que es activa; sin embargo, la razón sigue estando por debajo de dos, como en la estructura de Li_2TiO_3 , que se ha descubierto que es inactiva.

En lo siguiente, la invención se describe en detalle por medio de ejemplos. El fin de los ejemplos no es limitar la invención.

Ejemplos

Se han determinado las razones de Li:Ti presentadas en los ejemplos en un modo de la técnica anterior pesando con precisión 100 g de la muestra que va a someterse a ensayo en un recipiente de Teflon y añadiendo 10 ml de ácido fluorhídrico concentrado de calidad para análisis. Se calienta el recipiente en un baño de arena hasta que la muestra se haya disuelto. Se diluye la disolución enfriada hasta 50 ml con agua desionizada. Para la determinación, se diluye 1:20 la muestra con ácido clorhídrico al 10% de calidad para análisis.

Se determinan las concentraciones de litio y de titanio de la muestra así preparada usando un analizador Optima 4300DV ICP-OES de PerkinElmer a las longitudes de onda de emisión de 670,784 nm, 610,362 nm y 460,308 nm para el litio y de 334,945 nm, 336,125 nm y 337,282 nm para el titanio.

Puede determinarse el tamaño de partícula de las partículas generadas usando un equipo aplicable, tal como el aparato Mastersizer 2000 de Malvern. Puede determinarse el área de superficie específica usando cualquier equipo que se conoce en el campo, tal como el aparato NOVA 3200 versión 6.11 de Quantachrome Corp. que se usa en las mediciones a continuación.

Ejemplo 1

Se inicia la producción de dióxido de titanio mediante el procedimiento de sulfato haciendo reaccionar concentrado de ilmenita con ácido sulfúrico. Se disuelve la torta de reacción sólida que se genera por medio de agua y ácidos residuales. Se retiran las impurezas y se cristaliza el sulfato de hierro. Se concentra la disolución que contiene titanio y se precipita el dióxido de titanio hidratado mediante hidrólisis. Se lava este material precipitado en varias etapas para hacer que esté libre de sales.

Se elutrian aproximadamente 10 toneladas de material precipitado de dióxido de titanio hidratado lavado, expresado como TiO_2 , con agua hasta una densidad de 300-400 g/l, siendo el objetivo de 350 g/l. Se alcaliniza fuertemente la suspensión así creada, $\text{pH} > 11$, añadiendo aproximadamente 15 toneladas de NaOH en forma de una disolución de NaOH 700 g/l a 60°C. Se eleva la temperatura de la suspensión hasta 95°C y se agita la suspensión a esta temperatura durante dos horas. Durante el tratamiento, el material de dióxido de titanio hidratado reacciona con la lejía, formando titanato de sodio sólido, del que se retiran iones sulfato lavando la suspensión con agua caliente durante tanto tiempo que ya no se encuentren sulfatos en el filtrado mediante precipitación con cloruro de bario.

Se elutria en agua la torta de filtración que contiene sodio libre de sulfatos de manera que la concentración de la suspensión, expresada como dióxido de titanio, sea de aproximadamente 200 g/l y se calienta hasta 60°C con agitación continua. Se ajusta entonces el pH de la suspensión hasta el valor objetivo de 6 añadiendo ácido clorhídrico concentrado (al 20% en peso). Se procesa la suspensión a 60°C con agitación continua durante 120 minutos. Se mantiene el pH a 6 en todo el tratamiento. Se filtra el precipitado y se lava con agua caliente.

Vuelve a elutriarse en agua el precipitado obtenido de manera que la concentración de la suspensión, expresada como dióxido de titanio, sea de aproximadamente 300 g/l. Se añade hidróxido de litio sólido ($\text{Li-OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) a la suspensión a 38,4 g / 50 g de TiO_2 , correspondiente a una razón molar Li/Ti de 1,5. Se añade agua según se requiera para facilitar el mezclado. Se calienta la suspensión hasta 50°C temperatura a la que se procesa con agitación continua durante 40 minutos. Se divide la suspensión en dos partes, secándose una parte a 150°C en un horno de secado vertical durante 120 minutos y la otra a 200°C en circunstancias correspondientes.

Se determinan la forma y el tamaño cristalinos de los polvos secados usando un aparato para XRD de Philips en el intervalo de ángulo dos theta de 10-70°. Según el análisis de difracción de rayos X, se formó el titanato de litio cristalino deseado con un tamaño cristalino promedio de aproximadamente 25 nm en ambas muestras, y no puede observarse ningún efecto de la temperatura de secado. Los picos característicos de anatasa no están presentes en las figuras 2A (150°C) o B (200°C).

Se procesa adicionalmente la muestra que se ha secado a 200°C lavándola con abundante agua y secándola a 105°C hasta que esté seca. Se determinan el tamaño de partícula y el área de superficie específica en una muestra sin lavar y las concentraciones de Li, Ti, S y Cl y difractograma de rayos X de polvo y área de superficie específica en una muestra lavada (tabla 2).

5

Tabla 2.

Análisis	200°C lavado	200°C sin lavar
Li, % en peso	6,6	
Ti, % en peso	38	
Li/Ti, moles	1,5	
Na, %	0,15	
S, %	0,01	
Cl, %	< 0,01	
Contenido de humedad, %	3,0	
Área de superficie específica [m ² /g]	67,0	37,8
Distribución de tamaño de partícula d ₅₀ [µm]		8,4
Distribución de tamaño de partícula d ₉₀ [µm]		42,0

Tal como muestra el ejemplo, el producto se genera a una baja temperatura de aproximadamente 50°C usando un tiempo de reacción corto y titanato de sodio como material de partida.

10

Ejemplo 2

Se produce titanato de litio tal como se describe en el ejemplo 1, excepto que la adición de hidróxido de litio está seguida por la división de la muestra en dos partes, agitándose la primera parte a temperatura ambiente durante la noche (durante aproximadamente 20 horas) y la segunda parte en un baño de agua a 60°C durante la noche, respectivamente. Se secan ambas muestras en un horno de secado giratorio a 200°C durante 120 minutos.

15

Como en el ejemplo 1, el análisis de difracción de rayos X demuestra la formación de titanato de litio cristalino con un tamaño cristalino promedio de aproximadamente 25 nm en ambas muestras. Los picos característicos de anatasa no están presentes en los diagramas. Según análisis químicos, estas muestras de tipo Li_xTi_yO_z tienen una razón molar Li:Ti de 1,42 y 1,39, respectivamente, siendo la razón molar z:y de 3,5 en ambas muestras. Los difractogramas para los productos se presentan en la figura 3A (25°C) y B (60°C).

20

Se procesa adicionalmente la muestra que se ha hecho reaccionar a 60°C lavándola con abundante agua y secándola a 105°C hasta que esté seca. Se determinan el tamaño de partícula y el área de superficie específica en una muestra sin lavar y las concentraciones de Li, Ti, S y Cl y difractograma de rayos X de polvo y el área de superficie específica en una muestra lavada (tabla 3).

25

Tabla 3

Análisis	hecho reaccionar a 60°C 200°C lavado	hecho reaccionar a 60°C 200°C sin lavar	hecho reaccionar a temperatura ambiente 200°C sin lavar
Li, % en peso	7,5		
Ti, % en peso	37		
Li/Ti, moles	1,4		
Na, %	0,45		
S, %	0,01		
Cl, %	< 0,01		
Contenido de humedad, %	2,8		
Área de superficie específica [m ² /g]	49,6	30,8	30,0
Distribución de tamaño de partícula d ₅₀ [µm]		6,04	10,63
Distribución de tamaño de partícula d ₉₀ [µm]		34,39	47,80

30

El producto que se hizo reaccionar a temperatura ambiente y el que se hizo reaccionar en Z proporcionaron difractogramas de rayos X de polvo idénticos. La elevación de la temperatura no potenció la formación del compuesto. Se observó un tiempo de procesamiento más largo para reducir ligeramente el tamaño del cristal de titanato de litio. El difractograma de rayos X de polvo produce un tamaño cristalino de 22 nm. No se encuentra ningún pico de anatasa en los diagramas. El ejemplo indica que se logra la reacción con titanato de sodio a una temperatura de tan sólo 25°C.

35

Ejemplo 3

Se elutria en agua el material de dióxido de titanio hidratado lavado del ejemplo 1 de manera que la concentración de la suspensión, expresada como dióxido de titanio, sea de aproximadamente 300 g/l. Se calienta la suspensión hasta 60°C y se ajusta el pH a 6,4 con hidróxido de sodio. Se procesa la suspensión a 60°C con agitación continua durante 120 minutos. Se mantiene constante el pH (6,4) en todo el tratamiento. Se filtra el precipitado y se lava con abundante agua caliente. Se seca a 105°C una pequeña cantidad de la torta obtenida. Según los análisis, la torta secada tenía una concentración de sodio de 68 mg/kg y una concentración de azufre del 0,11% en peso.

Vuelve a elutriarse en agua el resto de la torta hasta una densidad de 300 g/l. Se divide la suspensión en cuatro partes (muestras 1 a 4). Se añade hidróxido de litio sólido (LiOH·H₂O) a cada parte y se tratan según la tabla 4.

Tabla 4.

Muestra	Cantidad de LiOH·H ₂ O añadida por 50 g de TiO ₂	Moles de Li/Ti	Tratamiento
1	21,5	0,82	agitación a temperatura ambiente durante la noche
2	21,5	0,82	agitación a 60°C durante la noche
3	52,5	2,0	agitación a temperatura ambiente durante la noche
4	52,6	2,0	agitación a 60°C durante la noche

Se filtran las muestras y se dividen adicionalmente las tortas obtenidas en dos partes, lavándose una parte con abundante agua y secándose a 200°C. Se seca la otra parte sin lavar a la misma temperatura. Se determinan los difractogramas de rayos X de todos los polvos de muestra en el intervalo de ángulo dos theta de 10-70°. Además, se determinan el área de superficie específica, el tamaño de partícula, análisis químicos de los componentes Li, Ti, Na; e imágenes de SEM y TEM de los polvos de muestra lavados y secados.

Se encuentra que el área de superficie específica es de 123 m²/g (anализador de sorción de gases de alta velocidad NOVA 3200, Quantachrome Corp.)

Parámetros de distribución de tamaño de partícula: d₅₀ = 1,5 μm, d₁₀ = 0,8 μm y d₉₀ = 2,7 μm.

Los análisis químicos producen el 9,1% en peso de Li; el 43,7% en peso de Ti y < 1,0% en peso de Na; Li/Ti = 1,42

Según los análisis de difracción de rayos X, las formas cristalinas fueron tal como se presentan en la tabla 5.

Tabla 5.

Muestra	Formas cristalinas	Figura
1 sin lavar	TiO ₂ (anatasa)	4 A
1 lavada	TiO ₂ (anatasa)	4 B
2 sin lavar	TiO ₂ (anatasa)	5 A
2 lavada	TiO ₂ (anatasa)	5 B
3 sin lavar	TiO ₂ (anatasa) + Li _x Ti _y O _z	6 A
3 lavada	TiO ₂ (anatasa) + Li _x Ti _y O _z	6 B
4 sin lavar	Li _x Ti _y O _z	7 A
4 lavada	Li _x Ti _y O _z	7 B

Este ejemplo indica que también se logra la reacción usando material de dióxido de titanio hidratado, pero esto requiere una temperatura de reacción ligeramente mayor que en el ejemplo anterior.

Ejemplo 4

Se elutria en agua el material de dióxido de titanio hidratado lavado descrito en el ejemplo 1 de manera que la concentración de la suspensión, expresada como dióxido de titanio, sea de aproximadamente 300 g/l. Se calienta la suspensión hasta 60°C y se ajusta su pH a 6,4 con hidróxido de sodio. Se agita la suspensión a 60°C durante 120 minutos. Se mantiene constante el pH (6,4) en todo el tratamiento. Se filtra el precipitado y se lava con abundante agua caliente. Se seca una pequeña cantidad de la torta de filtración a 105°C para el análisis. Según los análisis, la torta secada tenía una concentración de sodio de 91 mg/kg y una concentración de azufre del 0,081% en peso.

Vuelve a elutriarse en agua el resto de la torta hasta una densidad de 300 g/l. Se divide la suspensión obtenida en dos partes.

Se añade hidróxido de litio sólido (LiOH·H₂O) a la primera parte a 39,4 g/50 g de TiO₂ (razón molar Li/Ti de 1,5). Se agita la suspensión así creada a 50°C durante 40 minutos. Se seca la suspensión en un horno vertical a 200°C.

Se añade hidróxido de litio sólido ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) a la segunda parte a 52,5 g/50 g de TiO_2 (razón molar Li/Ti de 2,0). Se agita la suspensión así creada a 60°C durante 90 minutos. Se seca la suspensión en un horno vertical a 200°C.

5 Se miden los difractogramas de rayos X de polvo en los polvos secados en el intervalo de ángulo dos theta de 10-70°. Según los análisis de difracción de rayos X, solamente resultó evidente la forma cristalina Li-TiO_2 en ambas muestras (figura 8A (1,5) y B (2,0)).

Se lavan adicionalmente estas muestras que se secaron a 200°C con abundante agua y vuelven a secarse a 105°C. Se analizan el contenido de Li, Ti y Na de los polvos lavados y secados. Los resultados se presentan en la tabla 6.

10

Tabla 6.

	Parte 1 (% en peso)	Parte 2 (% en peso)
Li	8,5	9,3
Ti	38	38
Na	0,020	0,010
Li/Ti, moles	1,5	1,7
O/Li (moles)	3,6	3,6
Área de superficie específica [m^2/g]	126,8	111,5
Distribución de tamaño de partícula d_{50} [μm]	1,49	1,49
Distribución de tamaño de partícula d_{90} [μm]	2,43	2,44

Ejemplo 5

15 Se produce titanato de litio según el ejemplo 1, excepto que se añade hidróxido de litio sólido ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) a material de dióxido de titanio hidratado lavado, neutralizado a una razón molar Li/Ti de 1,5 y se agita la mezcla obtenida a 50°C durante 90 minutos.

20 Se seca parte del producto, sin lavar, a 60°C a la presión normal y otra parte a 25°C a vacío.

Se mide XRD en ambos productos después del secado (figuras 10A y B). Puede observarse a partir de los difractogramas de rayos X que todavía queda cierta cantidad de material de partida en la muestra secada a temperatura ambiente y la muestra secada a 60°C está casi libre de material de partida.

25 Se divide la muestra secada a 60°C en cuatro partes que luego se calcinan a 200°C, 300°C, 400°C y 500°C durante 90 minutos. Luego se mide XRD en la muestra calcinada (figuras 11A-D, respectivamente). Puede observarse a partir de los difractogramas de rayos X que las muestras contienen reflexiones características del titanato de litio cúbico según la invención. Además, resulta evidente un cambio incipiente en la estructura cristalina a mayores temperaturas.

30

REIVINDICACIONES

1. Producto de titanato de litio que tiene su fórmula en forma de $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$, en el que, cuando y es 1, la razón molar x:y es de 1,1-1,8, la razón molar x:y es preferiblemente de 1,3-1,8, la razón molar x:y es lo más preferiblemente de 1,3-1,7, mientras que la razón molar z:y es de 2,0-4,5, preferiblemente la razón molar z:y es de 3,0-4,0 y en el que el tamaño cristalino de dicho titanato de litio es de desde 15 hasta 40 nm.
2. Producto según la reivindicación 1, **caracterizado porque** sus reflexiones en una difracción de rayos X de polvo están a ángulos de aproximadamente $43,7^\circ$, $63,4^\circ$, $80,1^\circ$, $96,1^\circ$ y $112,9^\circ$ 2 theta, y tiene preferiblemente un difractograma de rayos X según la figura 1.
3. Procedimiento de preparación de titanato de litio, **caracterizado porque** comprende etapas, en el que
 - (i) se prepara una suspensión acuosa que contiene titanio, con la que
 - (ii) se mezcla un compuesto de litio, preferiblemente hidróxido de litio, mediante lo cual se forma una mezcla, y
 - (iii) se permite que reaccione la muestra generada para dar titanato de litio a una temperatura de 20-100°C agitándola a la presión normal durante un máximo de 20 horas, después de lo cual
 - (iv) se seca el producto de titanato de litio cristalino proporcionado.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado porque** se permite que reaccione dicha muestra para dar titanato de litio en la etapa (iii) a una temperatura de 75°C como máximo.
5. Procedimiento según la reivindicación 3 ó 4, **caracterizado porque**, en la etapa (ii), se añade el hidróxido metálico de litio en forma sólida a la suspensión acuosa que contiene titanio.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, **caracterizado porque** la suspensión acuosa que contiene titanio de la etapa (i) contiene titanato de sodio.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado porque** el titanato de sodio se prepara a partir del dióxido de titanio hidratado que se proporciona mediante el procedimiento de sulfato en la producción de dióxido de titanio, procesándolo con álcali para dar una suspensión de titanato de sodio.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado porque** el titanato de sodio se prepara a partir de un concentrado de ilmenita por medio de ácido sulfúrico hidrolizando dióxido de titanio hidratado, que se elutria en agua hasta una densidad de 300-400 g/l para dar una suspensión de dióxido de titanio hidratado, que se lleva a ebullición con álcali a un pH por encima de 11 para dar una suspensión de titanato de sodio, de la que se retiran mediante lavado las sales de sulfato solubles y que se filtra.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, **caracterizado porque** la suspensión acuosa que contiene titanio de la etapa (i) se prepara a partir de cloruro de titanilo, que se proporciona mediante el procedimiento de sulfato en la producción de dióxido de titanio, preferiblemente mediante hidrólisis o precipitación alcalina.
10. Procedimiento según las reivindicaciones 3 a 5 y 9, **caracterizado porque** la suspensión acuosa que contiene titanio de la etapa (i) se prepara a partir de cloruro de titanilo, que se proporciona a partir de un concentrado de ilmenita por medio de ácido sulfúrico mediante el procedimiento de sulfato en la producción de dióxido de titanio, mediante una hidrólisis termal para dar dióxido de titanio hidratado, que se elutria en agua para dar una suspensión de dióxido de titanio hidratado con una densidad de 300-400 g/l.
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 10, **caracterizado porque** el producto de titanato de litio, que se proporciona en la etapa (iv), se seca por debajo de 250°C, preferiblemente por debajo de 200°C, más preferiblemente por debajo de 155°C.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 11, **caracterizado porque** el titanato de litio secado, se procesa adicionalmente tratándolo térmicamente a una temperatura de 500-1050°C para hacer que la estructura cristalina sea tetragonal.
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 12, **caracterizado porque** la razón molar metal alcalino:Ti del hidróxido de litio y la suspensión acuosa que contiene titanio, que van a mezclarse, es de 1,1-2,0, preferiblemente de 1,1-1,9, más preferiblemente de 1,3-1,8, lo más preferiblemente de 1,3-1,7.
14. Batería de litio, **caracterizada porque** contiene el producto según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2.

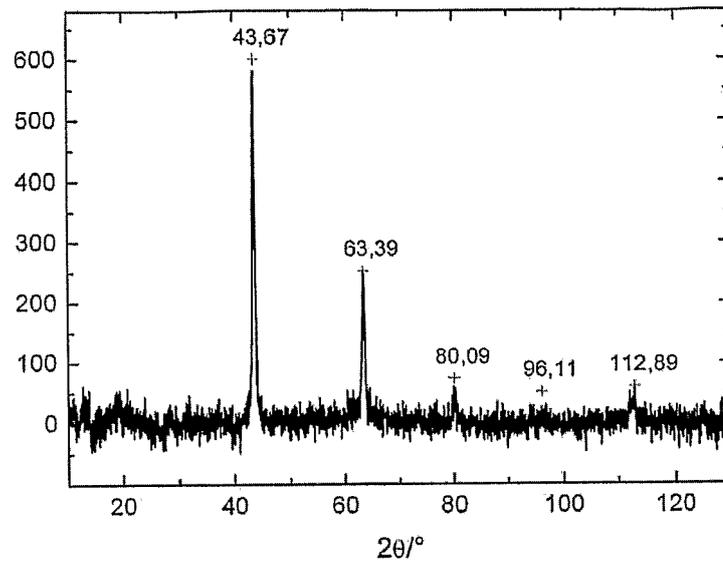


Fig. 1

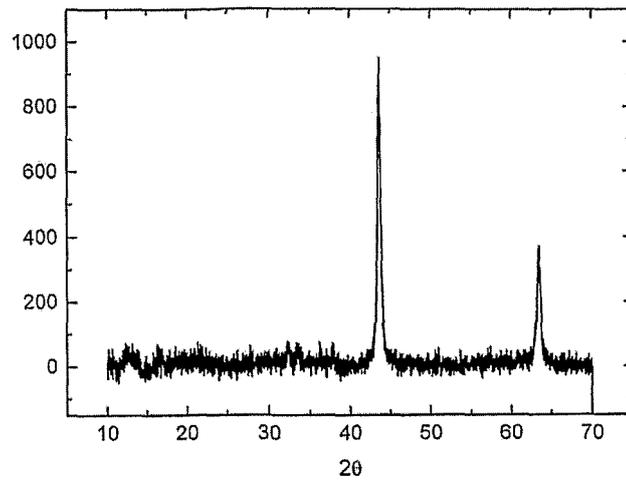


Fig. 2 A

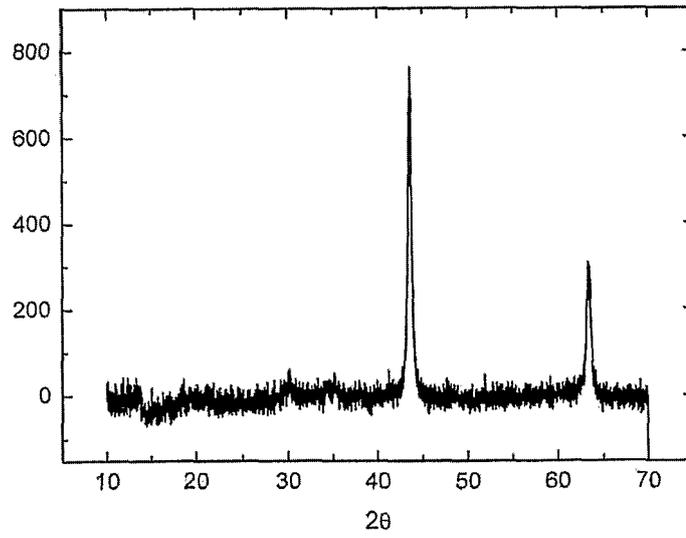


Fig. 2 B

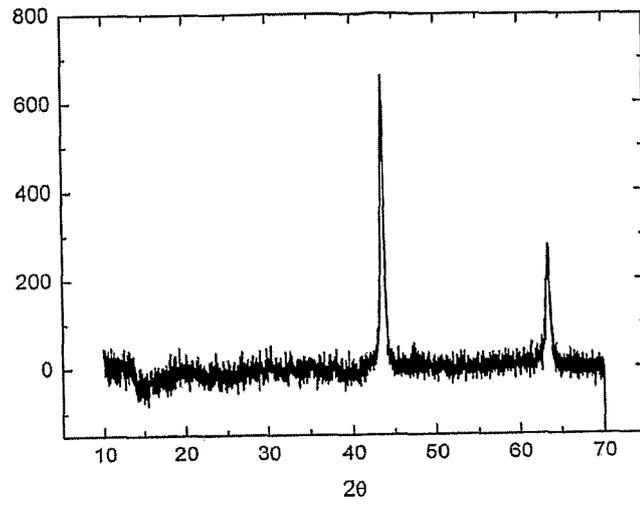


Fig. 3 A

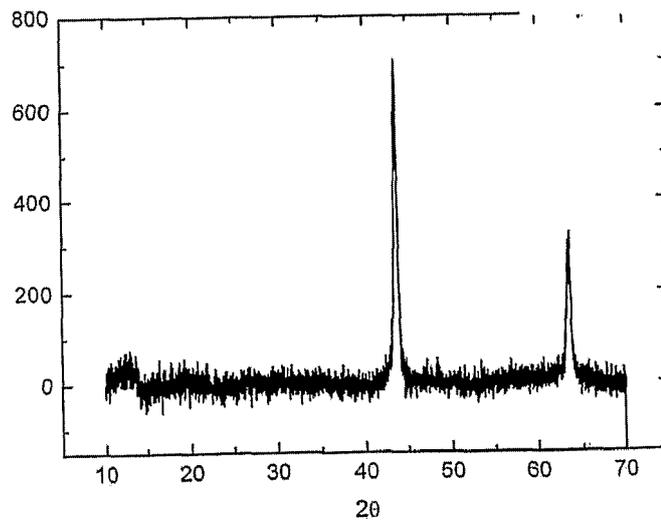


Fig. 3 B

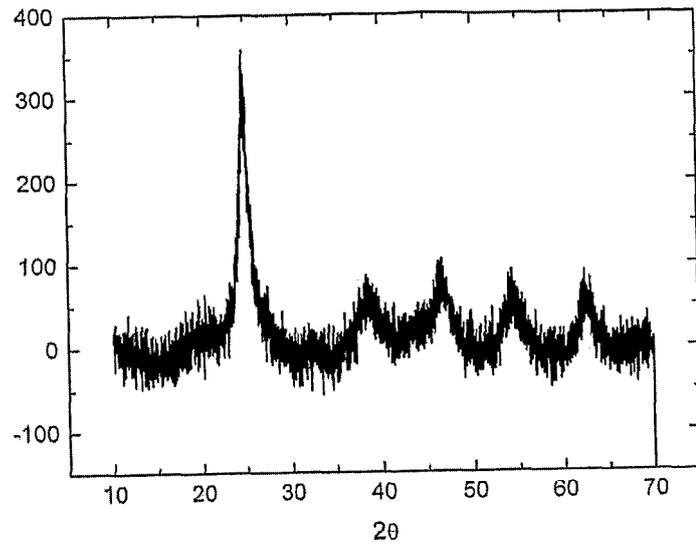


Fig. 4 A

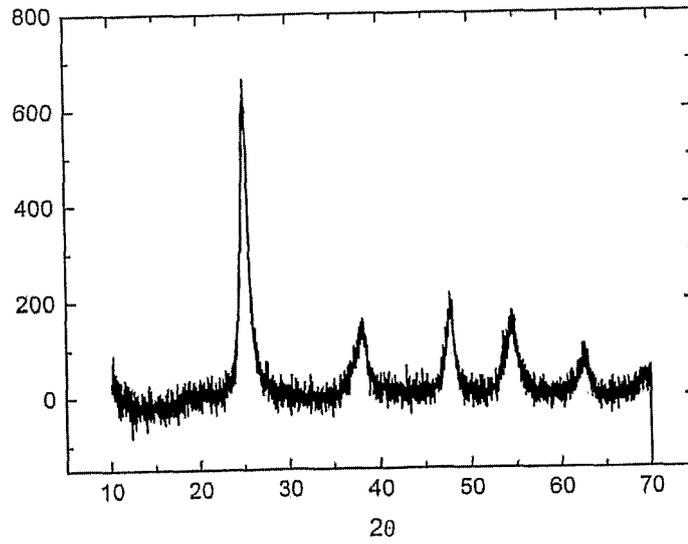


Fig. 4 B

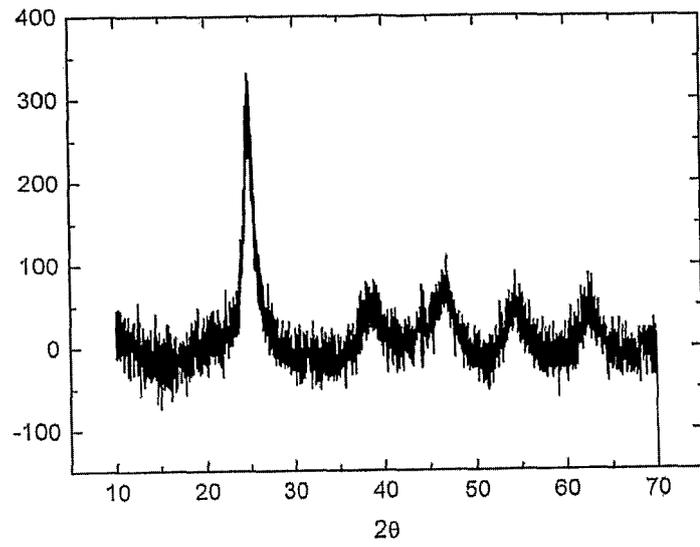


Fig. 5 A

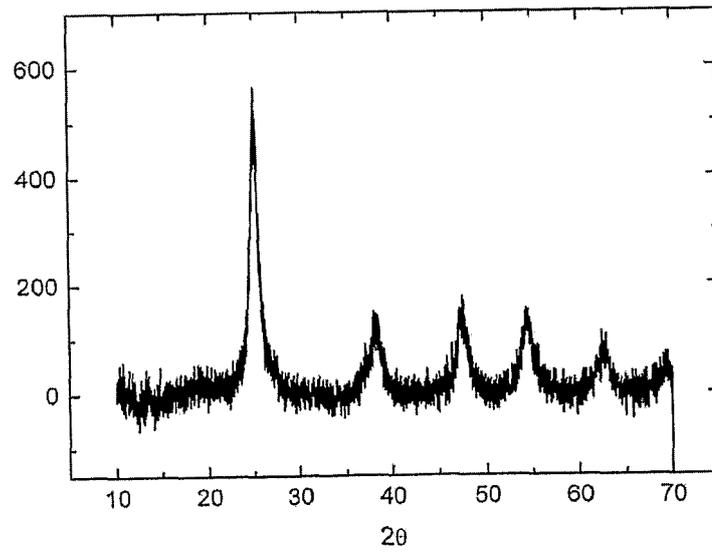


Fig. 5 B

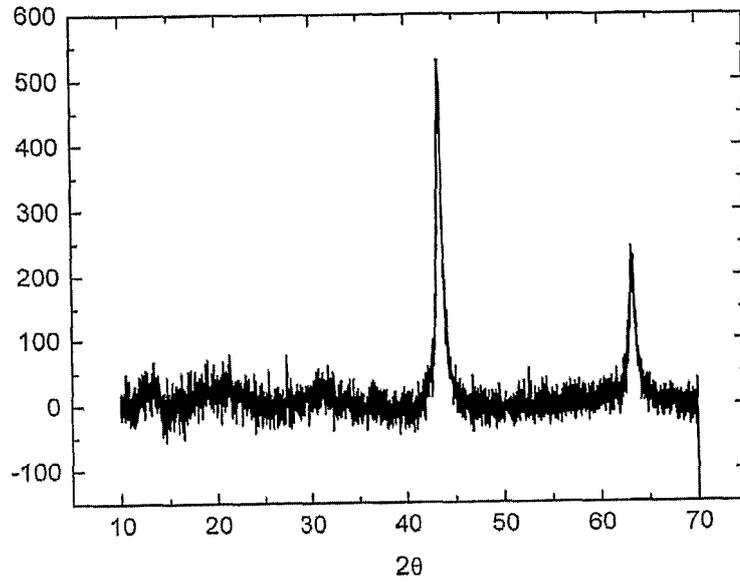


Fig. 6 A

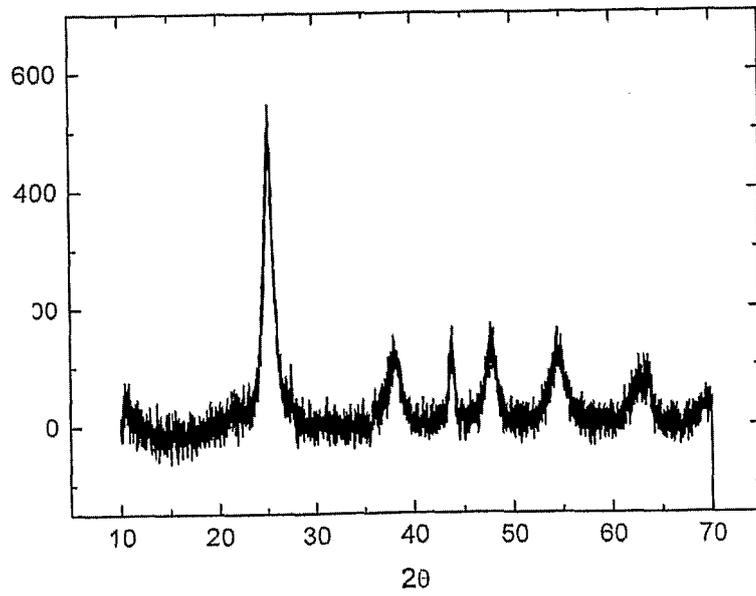


Fig. 6 B

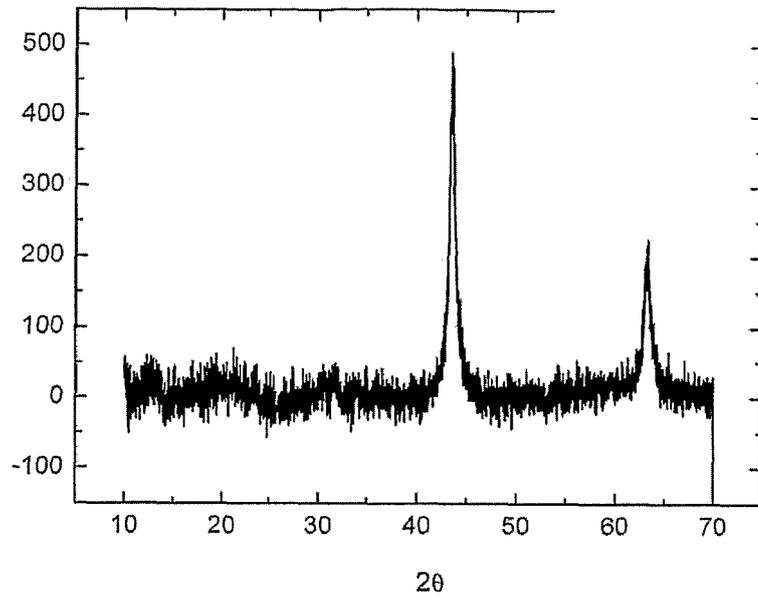


Fig. 7 A

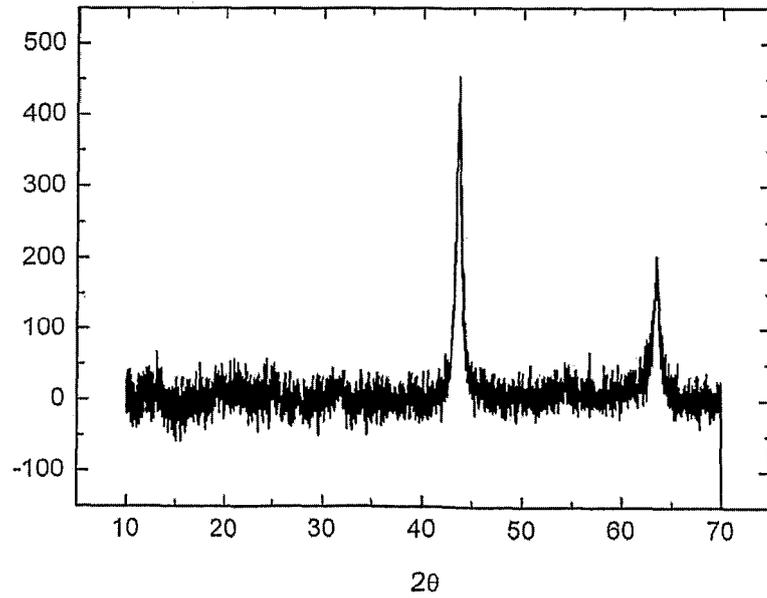


Fig. 7 B

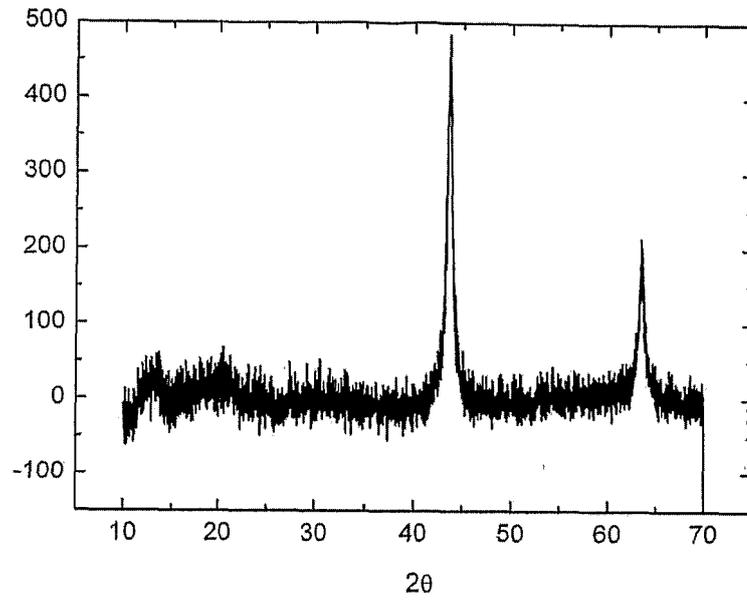


Fig. 8 A

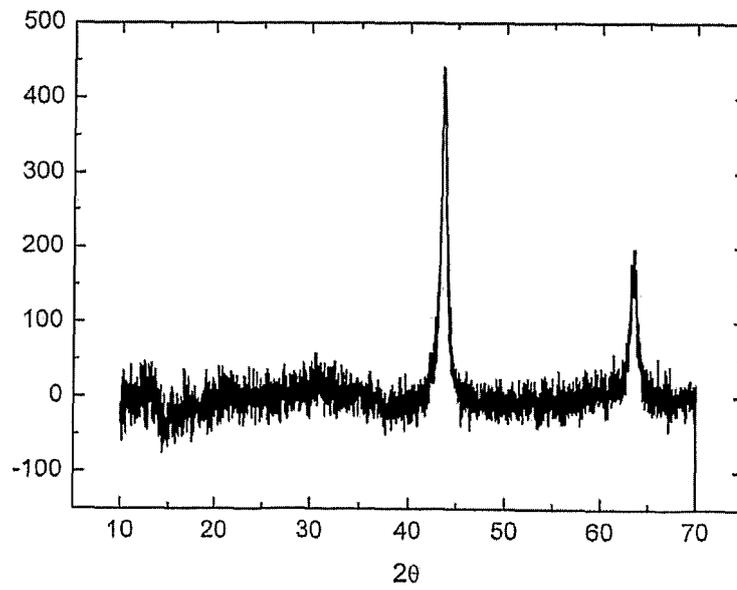


Fig. 8 B

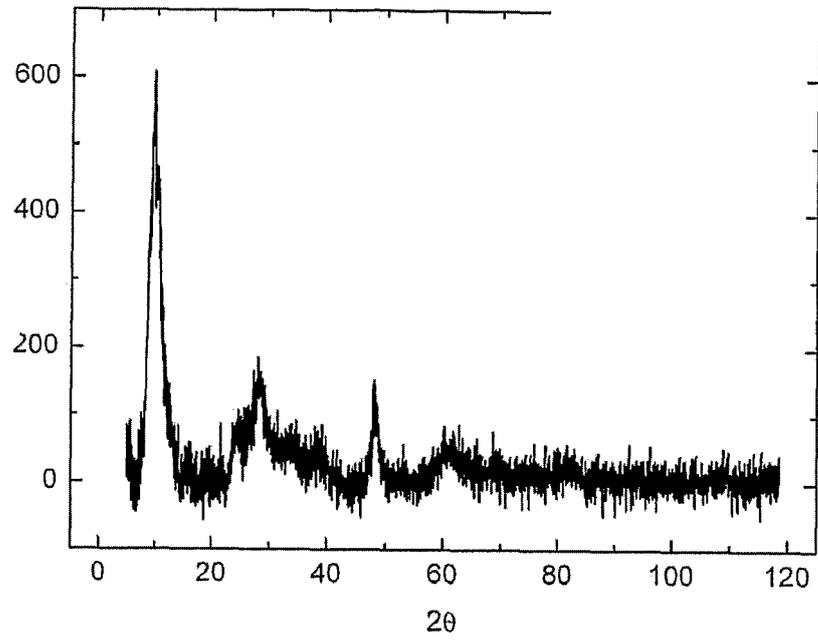


Fig. 9

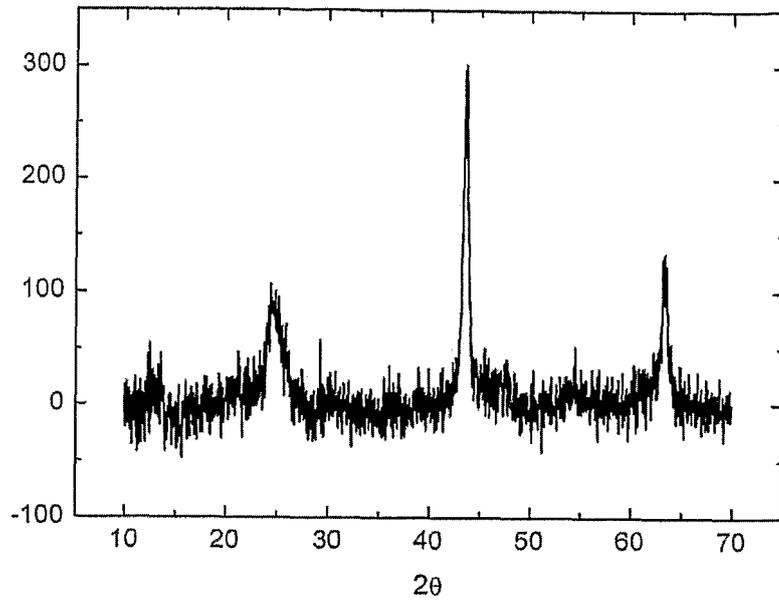


Fig. 10 A

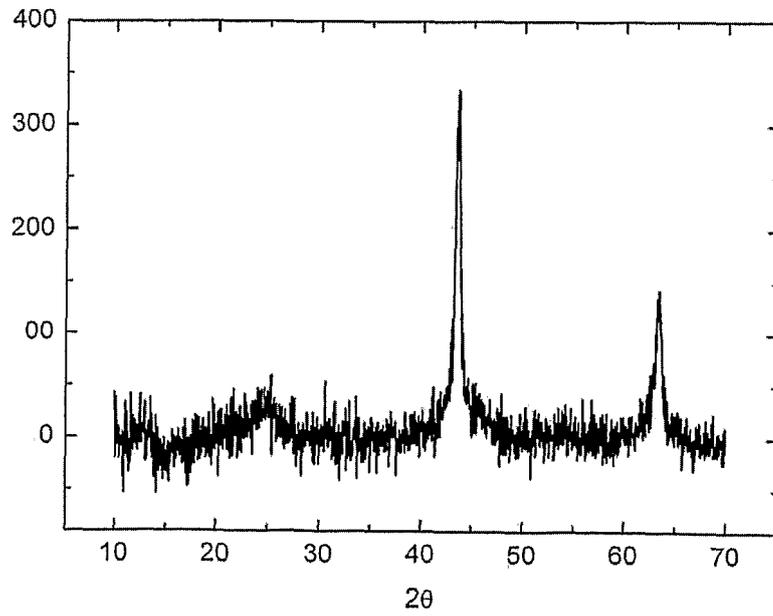


Fig. 10 B

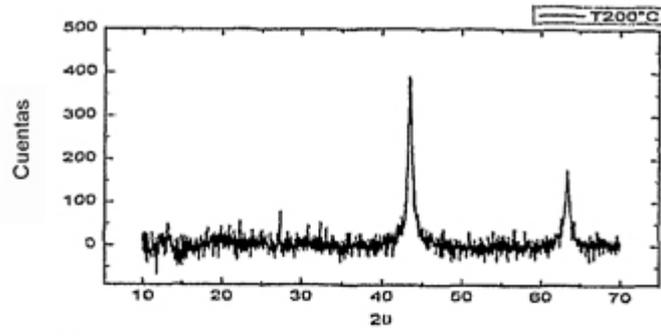


Fig. 11 A

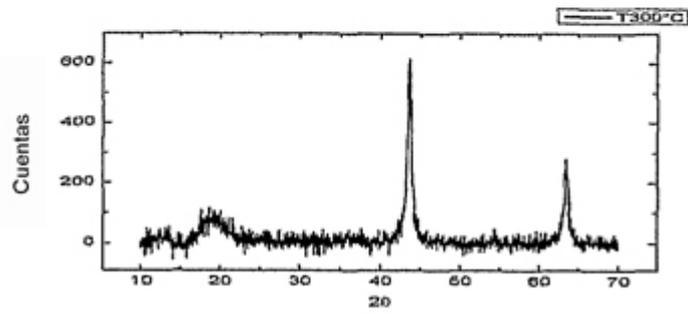


Fig. 11 B

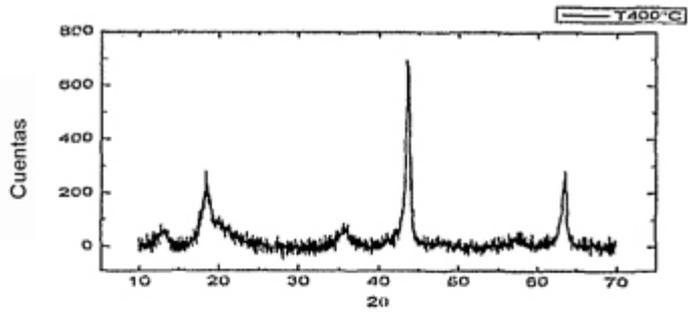


Fig. 11 C

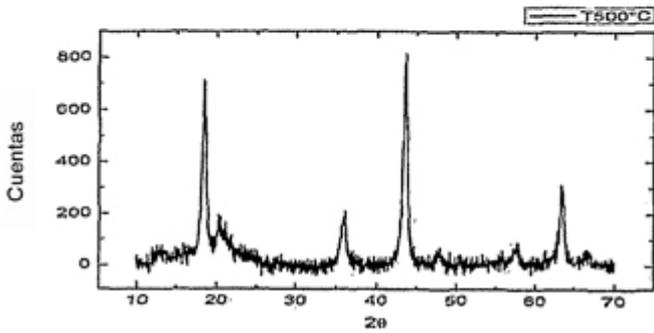


Fig. 11 D