

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 682 200**

51 Int. Cl.:

C01G 53/00 (2006.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.07.2014 PCT/JP2014/069238**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.01.2015 WO15008863**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.07.2014 E 14826634 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.05.2018 EP 3023391**

54 Título: **Oxihidróxido compuesto a base de níquel-manganeso, método de producción del mismo y su uso**

30 Prioridad:

18.07.2013 JP 2013149435

02.12.2013 JP 2013249314

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

19.09.2018

73 Titular/es:

TOSOH CORPORATION (100.0%)

4560, Kaisei-cho

Syunan-shi, Yamaguchi 746-8501, JP

72 Inventor/es:

FUJII, YASUHIRO y

IDE, NOZOMI

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 682 200 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

Oxihidróxido compuesto a base de níquel-manganeso, método de producción del mismo y su uso

5 Campo técnico de la invención

La presente invención se refiere a un oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso, a su método de producción y a su aplicación. Particularmente, se refiere a un oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso, su método de producción, un método de producción para un óxido compuesto de litio-níquel-manganeso que usa el oxihidróxido compuesto, y el uso del óxido compuesto como cátodo de una batería secundaria de litio.

Estado de la técnica

15 Una estructura de espinela de óxido compuesto de litio-níquel-manganeso llama la atención como un material activo de cátodo para una batería secundaria de litio de clase 5 V.

Un óxido compuesto de litio-níquel-manganeso tiene una estructura de superretícula en la que el níquel y el manganeso se alinean regularmente.

20 Como método para producir un óxido compuesto de litio-níquel-manganeso, se pueden mencionar un método de reacción en fase sólida para mezclar una fuente de níquel y una fuente de manganeso y hacer combustir la mezcla, o un método de producción que utiliza un hidróxido compuesto o un oxihidróxido compuesto que contiene níquel y manganeso como precursor. Un hidróxido compuesto o un oxihidróxido compuesto que contiene níquel o manganeso, en el que los metales están distribuidos de manera más uniforme, se considera como un precursor preferido asumiendo una alineación regular del níquel y el manganeso.

30 Por ejemplo, como precursor del óxido compuesto de litio-níquel-manganeso, se ha divulgado un hidróxido compuesto de níquel-manganeso obtenido por un método de precipitación conjunta bajo una atmósfera inerte (Documento 1 de patente y Documento 1 no de patente). El documento JP-A-2005-194106 también divulga la preparación de un oxihidróxido compuesto de níquel manganeso de una estructura de tipo espinela.

Documentos del estado de la técnica

Documento de patente

35 Documento 1 de patente: JP-A-2011-153067

Documento no de patente

40 Documento 1 no de patente: F. Zhou y col., Chem. Mater. 2010, 22, 1015-1021

Divulgación de la invención

Problema técnico

45 En el Documento 1 de patente, se señala un problema de manera que cuando un hidróxido metálico compuesto a base de níquel-manganeso-hierro se almacena durante un largo período de tiempo como una torta húmeda preparada por separación sólido-líquido de una suspensión de precipitación conjunta, se forma óxido de manganeso (Mn_3O_4) como un subproducto. Además, se señala un problema tal que si un hidróxido de metal compuesto que contiene Mn_3O_4 como un subproducto y un compuesto de litio se mezclan combusten, el producto formado de óxido de metal compuesto de litio tiene una composición no uniforme, y el rendimiento de una batería usando tal óxido de metal compuesto de litio es insuficiente.

55 Además, el documento 1 no de patente divulga que el óxido de manganeso (Mn_3O_4) se forma como un subproducto cuando se seca una torta húmeda del hidróxido compuesto de níquel-manganeso $Ni_xMn_{1-x}(OH)_2$ en el que $x \leq 1/3$.

Como se mencionó anteriormente, un hidróxido compuesto de níquel-manganeso que tiene un contenido de manganeso relativamente alto es inestable al aire, y en dicho hidróxido compuesto, el componente Mn se segrega a pesar de que es una precipitación conjunta.

60 El objeto de la presente invención es proporcionar un oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso que es una composición del compuesto de níquel y manganeso, que es estable al aire y en la que el componente de manganeso no se segregará, por ejemplo, en las etapas de precipitación conjunta, lavado y secado.

Además, otro objeto de la presente invención es proporcionar un método de producción para un óxido compuesto de litio-níquel-manganeso usando el oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso y el uso del óxido compuesto de litio-níquel-manganeso como cátodo de una batería secundaria de litio.

5 Solución al problema

Los presentes inventores han llevado a cabo extensos estudios sobre un precursor de un óxido compuesto de litio-níquel-manganeso. Como resultado, han encontrado que un oxihidróxido que tiene una estructura específica análoga a la estructura de un hidróxido es estable al aire incluso cuando tiene una composición química de Mn relativamente alta, y cuando se almacena durante un tiempo prolongado o cuando se seca, el óxido de manganeso (Mn_3O_4) no se formará como un subproducto, y además, el componente Mn no se segregará en él, y tiene una alta dispersibilidad del elemento metálico. Los presentes inventores han descubierto que una batería secundaria de litio que utiliza como cátodo un óxido compuesto de litio-níquel-manganeso obtenido a partir del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso como precursor tiene una baja meseta de potencial de 4 V y tiene un alto rendimiento particularmente en la densidad de energía y se logró la presente invención.

Es decir, la presente invención proporciona lo siguiente.

(1) Un oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso que tiene una fórmula de composición química representada por $Ni_{(0,25+\alpha)-x}M1_xMn_{(0,75-\alpha)-y}M2_yOOH$ (en la que cada uno de M1 y M2 que son independientes entre sí, es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en Mg, Al, Ti, V, Cr, Fe, Co, Cu, Zn y Zr, $0 \leq x \leq 0,1$, $0 \leq y \leq 0,25$, y $-0,025 \leq \alpha \leq 0,025$) y que tiene una estructura cristalina hexagonal de tipo hidróxido de cadmio.

(2) El oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso de acuerdo con el punto (1) anterior, en el que α es 0.

(3) El oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso de acuerdo con los puntos (1) o (2) anteriores, en el que la valencia promedio de Ni, Mn, M1 y M2 es de 2,8 a 3,1.

(4) El oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso de acuerdo con cualquiera de los puntos (1) a (3) anteriores, que tiene un tamaño de partícula promedio de 5 a 20 μm .

(5) Un método para producir el oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso como se define en cualquiera de los puntos (1) a (4) anteriores, que comprende mezclar la siguiente solución acuosa salina metálica, una solución acuosa de soda cáustica y el siguiente agente oxidante a un pH de 8,5 a 10 para obtener una solución acuosa mezclada y precipitar el oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso en la solución acuosa mezclada:

solución acuosa salina metálica: una solución acuosa salina metálica que contiene níquel y manganeso o una solución acuosa salina metálica que contiene níquel y manganeso y que contiene además al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en Mg, Al, Ti, V, Cr, Fe, Co, Cu, Zn y Zr;

agente oxidante: un gas que contiene oxígeno o una solución acuosa de peróxido de hidrógeno.

(6) El método de producción de acuerdo con el punto (5) anterior, en el que se añade adicionalmente un agente complejante.

(7) El método de producción de acuerdo con el punto (6) anterior, en el que el agente complejante es amoníaco, una sal de amonio o un aminoácido.

(8) Un método para producir un óxido compuesto de litio-níquel-manganeso, que comprende mezclar el oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso como se define en cualquiera de los puntos (1) a (4) anteriores con un compuesto de litio y someter la mezcla a tratamiento térmico.

(9) Uso del óxido compuesto de litio-níquel-manganeso producido en el punto (8) anterior como material activo del cátodo de una batería secundaria de litio.

55 Efectos ventajosos de la invención

El oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso de la presente invención es estable al aire, el óxido de manganeso (Mn_3O_4) no se formará como un subproducto cuando se almacena durante un largo tiempo o cuando se seca, y además, el componente Mn no se segregará en él, tiene alta dispersibilidad del elemento metálico y es útil como precursor de un óxido compuesto de litio-níquel-manganeso utilizado como cátodo de una batería secundaria de litio.

Breve descripción de los dibujos

65 La Figura 1 es un patrón de XRD del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso en el Ejemplo 1.

- La Figura 2 es un patrón de XRD del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso en el Ejemplo 2.
- La Figura 3 es un patrón de XRD del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso en el Ejemplo 3.
- 5 La Figura 4 es un patrón de XRD del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso en el Ejemplo 4.
- La Figura 5 es un patrón de XRD del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso en el Ejemplo 5.
- 10 La Figura 6 es un patrón de XRD del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso en el Ejemplo 6.
- La Figura 7 es un patrón de XRD del óxido compuesto de litio-níquel-manganeso en el Ejemplo 7 (las flechas en el dibujo representan picos de superredes).
- 15 La Figura 8 es un patrón de XRD del óxido compuesto de litio-níquel-manganeso en el Ejemplo 8 (las flechas en el dibujo representan picos de superredes).
- La Figura 9 es un patrón de XRD del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso en el Ejemplo 9.
- 20 La Figura 10 es un patrón de XRD del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso en el Ejemplo 10.
- La Figura 11 es un patrón de XRD del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso en el ejemplo 11.
- La Figura 12 es un patrón de XRD del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso en el Ejemplo 12.
- 25 La Figura 13 es un patrón de XRD del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso sustituido con magnesio en el Ejemplo 13.
- La Figura 14 es un patrón de XRD del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso sustituido con hierro en el Ejemplo 14.
- 30 La Figura 15 es un patrón de XRD del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso sustituido con cobalto en el Ejemplo 15.
- La Figura 16 es un patrón de XRD del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso sustituido con cobre en el Ejemplo 16.
- 35 La Figura 17 es un patrón de XRD de la composición del compuesto de níquel-manganeso en el Ejemplo Comparativo 1.
- 40 La Figura 18 es un patrón de XRD de la composición del compuesto de níquel-manganeso en el Ejemplo Comparativo 2.
- La figura 19 es un patrón de XRD de la composición del compuesto de níquel-manganeso en el Ejemplo Comparativo 3.
- 45 La Figura 20 es una fotomicrografía electrónica de barrido del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso en el Ejemplo 1.
- La Figura 21 es una curva de distribución del tamaño de partícula del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso en el Ejemplo 1.
- 50 La Figura 22 es una fotomicrografía electrónica de barrido del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso en el Ejemplo 5.
- 55 La Figura 23 es una fotomicrografía electrónica de barrido del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso en el Ejemplo 6.
- La Figura 24 es una fotomicrografía electrónica de barrido del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso en el Ejemplo 11.
- 60 La Figura 25 es una fotomicrografía electrónica de barrido del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso en el Ejemplo 12.
- La Figura 26 es una fotomicrografía electrónica de barrido del óxido compuesto de litio-níquel-manganeso en el Ejemplo 7.
- 65

La Figura 27 es una curva de carga y descarga (de 2 a 4 ciclos) del óxido compuesto de litio-níquel-manganeso en el Ejemplo 7.

La Figura 28 es un diagrama que ilustra el rendimiento del ciclo de carga y descarga en el Ejemplo 7 (1 a 30 ciclos).

La Figura 29 es una fotomicrografía electrónica de barrido del óxido compuesto de litio-níquel-manganeso en el Ejemplo 8.

La Figura 30 es una curva de carga y descarga (de 2 a 4 ciclos) del óxido compuesto de litio-níquel-manganeso en el Ejemplo 8.

La Figura 31 es un diagrama que ilustra el rendimiento del ciclo de carga y descarga en el Ejemplo 8 (1 a 30 ciclos).

Descripción de formas de realización

El oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso de la presente invención tiene una fórmula de composición química representada por $Ni_{(0,25+\alpha)-x}M1_xMn_{(0,75-\alpha)-y}M2_yOOH$ (en la que cada uno de M1 y M2 que son independientes entre sí, es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en Mg, Al, Ti, V, Cr, Fe, Co, Cu, Zn y Zr, $0 \leq x \leq 0,1$; $0 \leq y \leq 0,25$, y $-0,025 \leq \alpha \leq 0,025$).

En la fórmula de composición química anterior, $Ni+M1 = 0,25 \pm 0,025$ y $Mn+M2 = 0,75 \pm 0,025$, y si están fuera de tales intervalos, la fórmula de composición química se desvía de las valencias formales de Ni^{2+} y Mn^{4+} , y la capacidad de la batería cerca de 5 V (con base en el ánodo metálico de Li) disminuye. Particularmente, $Ni+M1$ es preferiblemente $0,25 \pm 0,01$, y $Mn+M2$ es preferiblemente $0,75 \pm 0,01$.

Además, en la fórmula de composición química de anterior, α es $-0,025 \leq \alpha \leq 0,025$, y si α está dentro de dicho rango, la fórmula de composición química se desvía de las valencias formales de Ni^{2+} y Mn^{4+} , y la capacidad de la batería cerca de 5 V (con base en el ánodo metálico de Li) disminuye. α es preferiblemente 0 ($Ni: Mn = 0,25:0,75$ (relación molar)).

El oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso de la presente invención exhibe efectos suficientes incluso si no hay un metal diferente ($x = 0$ e $y = 0$), sin embargo, mediante la sustitución con metales diferentes (M1, M2), se puede esperar una mejora en el desempeño de la batería particularmente en la estabilidad del ciclo de carga y descarga y un efecto para suprimir la elución de Mn. Sin embargo, si la cantidad de los metales diferentes es demasiado grande, el grado de organización de la alineación ordenada de Ni-Mn en el subretículo de espinela disminuye, y la capacidad de la batería cerca de 5 V (con base en el ánodo metálico de Li) disminuye. En consecuencia, se prefiere que $0 \leq x \leq 0,1$ y $0 \leq y \leq 0,25$, y es más preferido que $0 \leq x \leq 0,05$ o $0 \leq y \leq 0,1$.

La cantidad de sustitución con metal diferente en relación con el Ni es preferiblemente pequeña para mantener el grado de organización de la alineación ordenada de Ni-Mn en el subretículo de espinela y la capacidad de la batería cerca de 5 V (con base en el ánodo metálico de Li).

Como una composición química específica preferida del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso de la presente invención, se mencionan, por ejemplo, $Ni_{0,25}Mn_{0,75}OOH$, $Ni_{0,25}Mn_{0,65}Ti_{0,10}OOH$, $Ni_{0,20}Fe_{0,05}Mn_{0,75}OOH$, $Ni_{0,23}Mg_{0,02}Mn_{0,75}OOH$, $Ni_{0,225}Mg_{0,025}Mn_{0,75}OOH$, $Ni_{0,225}Co_{0,05}Mn_{0,725}OOH$ ($Ni_{0,225}Co_{0,025}Mn_{0,725}Co_{0,025}OOH$) o $Ni_{0,23}Zn_{0,02}Mn_{0,75}$. Entre ellos, se prefiere $Ni_{0,25}Mn_{0,75}OOH$.

El oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso de la presente invención es un oxihidróxido que tiene una estructura cristalina hexagonal del tipo de hidróxido de cadmio. Mientras que, por ejemplo, es probable que una estructura de tipo hidróxido de níquel α incluya aniones que pueden ser impurezas tales como SO_4 , ya que el espacio entre las capas de metal de transición es relativamente ancho. Se prefiere una estructura cristalina del tipo de hidróxido de cadmio ya que los aniones no se incluirán entre las capas de metal de transición.

La estructura del tipo de hidróxido de cadmio es una estructura cristalina en la que los iones hidróxido están dispuestos en posiciones de iones de yodo en una estructura hexagonal de tipo yoduro de cadmio, y los iones hidróxido están dispuestos en una estructura sustancialmente hexagonal de empaquetamiento más estrecho, y los iones metálicos están colocados en espacios de seis coordenadas octaédricas en cada una de las capas en la dirección del eje c.

En la estructura cristalina del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso de la presente invención, se colocan iones metálicos tales como níquel, manganeso, M1 y M2 en lugar de iones cadmio en la estructura del tipo hidróxido de cadmio.

La densidad aparente compactada del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso de la presente invención es preferiblemente al menos de $1,0 \text{ g/cm}^3$, más preferiblemente al menos $1,5 \text{ g/cm}^3$, particularmente preferiblemente al

menos 2,0 g/cm³, ya que la eficacia de empaquetamiento del material activo del cátodo en el electrodo influye en la densidad de energía. Lo más preferiblemente es de 1,7 a 2,2 g/cm³.

5 Cuando la densidad aparente compactada es de al menos 1,0 g/cm³, la eficacia de empaquetamiento del óxido compuesto de litio-níquel-manganeso obtenido a partir del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso de la presente invención como material tiende a ser alta.

10 El oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso de la presente invención tiene una valencia promedio teórica trivalente, y la valencia promedio de Ni, Mn, M1 y M2 en la fórmula de la composición química es preferiblemente de 2,8 a 3,1, más preferiblemente de 2,9 a 3,0. En el presente documento, la valencia promedio se determina por yodometría. La valencia promedio teórica está de acuerdo con el número de oxidación formal.

15 El área superficial específica del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso de la presente invención no está particularmente limitada, y es preferiblemente como máximo 70 m²/g, por lo que tiende a obtenerse una alta eficacia de empaquetamiento, más preferiblemente a lo sumo de 50 m²/g, de forma particularmente preferible como máximo 35 m²/g, más preferiblemente a lo sumo 10 m²/g. Particularmente, es muy preferiblemente de 5 a 35 m²/g.

20 En general, la eficacia de empaquetamiento y el área superficial específica se correlacionan entre sí, y tiende a obtenerse un polvo con una alta eficacia de empaquetamiento cuando el área superficial específica es menor.

25 El tamaño promedio de partícula del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso de la presente invención es preferiblemente de 5 a 20 µm, más preferiblemente de 5 a 10 µm, por lo que el electrodo se forma fácilmente. Además, el tamaño promedio de partícula es un tamaño promedio de partícula de partículas secundarias que tienen partículas primarias aglomeradas, es decir, el llamado tamaño de partículas aglomeradas.

30 La distribución del tamaño de partícula del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso de la presente invención no está particularmente limitada, y puede, por ejemplo, ser una distribución de tamaño de partícula monodispersa o una distribución de tamaño de partícula bimodal. En el caso de una distribución monodispersa, es decir, una distribución de tamaño de partícula monomodal, un cátodo resultante tiene un tamaño de partícula uniforme y por lo tanto se logrará una reacción de carga y descarga más uniforme.

35 El oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso de la presente invención tiene una fórmula de composición química representada por Ni_{(0,25+α)-x}M1_xMn_{(0,75-α)-y}M2_yOOH (en la que cada uno de M1 y M2 que son independientes entre sí, es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en Mg, Al, Ti, V, Cr, Fe, Co, Cu, Zn y Zr, 0 ≤ x ≤ 0,1; 0 ≤ y ≤ 0,25, y -0,025 ≤ α ≤ 0,025) .

40 El oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso de la presente invención puede contener, por ejemplo, un metal alcalino tal como Mg, Ca, Na o K o un metal alcalinotérreo además de los elementos contenidos en la fórmula de composición química dentro de un intervalo que no altere los efectos. La cantidad de tales metales, tales como Mg es preferiblemente tan pequeña como sea posible, sin embargo, si tales componentes están contenidos en una cantidad apropiada, se obtiene un efecto de mejorar el rendimiento del ciclo en algunos casos. Sin embargo, si el contenido de tales metales excede 1.000 ppm, surgen problemas tales que la capacidad potencial de meseta de 4 V aumenta y la densidad de energía se deteriora. Por consiguiente, su contenido es preferiblemente como mucho 1.000 ppm, más preferiblemente de 20 a 1.000 ppm, más preferiblemente de 200 a 1.000 ppm, particularmente preferiblemente de 300 a 600 ppm.

Ahora, se describirá el método para producir el oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso de la presente invención.

50 El oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso de la presente invención se produce mezclando una solución acuosa de sales metálicas que contiene níquel y manganeso, o níquel, manganeso y al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en Mg, Al, Ti, V, Cr, Fe, Co, Cu, Zn y Zr, una solución acuosa de soda cáustica y un gas que contiene oxígeno o una solución acuosa de peróxido de hidrógeno como agente oxidante a un pH de 8,5 a 10 para obtener una solución acuosa mezclada y precipitar el oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso en la solución acuosa mezclada para obtener una suspensión.

La solución acuosa de sales metálicas contiene al menos níquel y manganeso y puede contener al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en Mg, Al, Ti, V, Cr, Fe, Co, Cu, Zn y Zr.

60 La solución acuosa salina metálica puede ser, por ejemplo, una solución acuosa que tiene un sulfato, un cloruro, un nitrato, un acetato o similar que contiene níquel y manganeso y que contiene además otro metal predeterminado disuelto en él, o una solución acuosa que tiene níquel y manganeso y además otro metal predeterminado disuelto en un ácido inorgánico tal como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o ácido nítrico o un ácido orgánico tal como ácido acético. Como una solución acuosa salina metálica preferida, se puede mencionar una solución acuosa que contiene sulfato de níquel y sulfato de manganeso.

Además, la proporción de níquel, manganeso y otro metal predeterminado en la solución acuosa de sal metálica se establece para alcanzar la proporción deseada de níquel, manganeso y otro metal predeterminado en el oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso a obtener.

5 La proporción de níquel, manganeso y otro metal predeterminado en la solución acuosa salina metálica puede ser, por relación molar, $Ni:M1:Mn:M2=0,25+\alpha:0,75-\alpha$, $Ni:M1=(0,25+\alpha)-x:x$, $Mn:M2=(0,75-\alpha)-y:y$ (cada uno de M1 y M2 que son independientes entre sí, es al menos un miembro seleccionado de Mg, Al, Ti, V, Cr, Fe, Co, Cu, Zn y Zr, $0 \leq x \leq 0,1$; $0 \leq y \leq 0,25$ y $-0,025 \leq a \leq 0,025$). Los intervalos predeterminados y similares de α , x y y son como se mencionó anteriormente.

10 La concentración total (concentración de metal) de todos los metales tales como níquel y manganeso en la solución acuosa salina metálica es opcional, sin embargo, dado que la concentración de metal influye en la productividad, es preferiblemente al menos de 1,0 mol/L, más preferiblemente al menos de 2,0 mol/L.

15 La solución acuosa de soda cáustica es una solución acuosa de hidróxido de sodio, y puede ser, por ejemplo, una solución acuosa que tiene hidróxido de sodio sólido disuelto en agua o una solución acuosa de hidróxido de sodio formada por electrólisis de sal, ajustando su concentración con agua.

20 La concentración de la solución acuosa de soda cáustica es preferiblemente de 10 a 48% en peso, más preferiblemente de 15 a 25% en peso.

25 El agente oxidante es un gas que contiene oxígeno o una solución acuosa de peróxido de hidrógeno. En un caso en el que el agente oxidante no es un gas que contiene oxígeno o una solución acuosa de peróxido de hidrógeno, por ejemplo, en un caso en el que se usa persulfato sódico o clorato sódico, no se obtendrá el oxihidróxido deseado. El gas que contiene oxígeno puede ser, por ejemplo, aire u oxígeno. El aire es el más preferido en vista de la eficiencia económica. Se agrega un gas tal como aire u oxígeno burbujeando, por ejemplo, con un burbujeador. Mientras que, la solución acuosa de peróxido de hidrógeno se puede mezclar con la solución acuosa de sal metálica y la solución acuosa de sosa cáustica. La concentración de la solución acuosa de peróxido de hidrógeno puede ser de 3 a 30% en peso, preferiblemente de 3 a 10% en peso.

30 Mezclando la solución acuosa de sal metálica, la solución acuosa de sosa cáustica y el gas que contiene oxígeno o la solución acuosa de peróxido de hidrógeno como agente oxidante a un pH de 8,5 a 10, se obtiene una solución acuosa mezclada. El oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso de la presente invención se precipita en la solución acuosa mezclada y se obtiene como una suspensión. Si el pH excede de 10, el oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso obtenido tendrá una fase cristalina distinta de la estructura del tipo de hidróxido de cadmio y tenderá a estar en forma de partículas finas. Tales partículas finas tienen una baja eficiencia de filtración/lavado, reduciendo notablemente la eficiencia de la producción. Por otro lado, si el pH es menor que 8,5, la fase cristalina no será la estructura de tipo hidróxido de cadmio, sino que será una fase mixta de un oxihidróxido α y un óxido de espinela, y es menos probable que el compuesto oxihidróxido de níquel-manganeso deseado se precipite. El pH es preferiblemente de 9 a 10 para producir el producto deseado con una alta eficacia de producción.

35 La temperatura a la que se mezclan la solución acuosa de sal metálica, la solución acuosa de soda cáustica y el agente oxidante no está particularmente limitada, sin embargo, para que sea más probable que la reacción de oxidación de la solución acuosa de sal metálica proceda y el oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso precipite, es preferiblemente al menos 50°C, más preferiblemente al menos 60°C, particularmente preferiblemente de 60 a 70°C.

40 La temperatura en el momento de la mezcla puede ser de al menos 80°C dependiendo del agente complejante utilizado después, sin embargo, es preferiblemente la baja temperatura mencionada anteriormente en vista del proceso de producción.

45 El pH puede variar mezclando la solución acuosa de sal metálica, la solución acuosa de sosa cáustica y el agente oxidante en algunos casos. En tal caso, el pH puede ajustarse mezclando apropiadamente una solución alcalina acuosa distinta de la solución acuosa de sosa cáustica con la solución acuosa mezclada. La mezcla de la solución alcalina acuosa distinta de la solución acuosa de sosa cáustica puede llevarse a cabo de forma continua o puede llevarse a cabo de forma intermitente. La solución alcalina acuosa distinta de la solución acuosa de sosa cáustica puede ser, por ejemplo, una solución acuosa de un metal alcalino tal como hidróxido de potasio o hidróxido de litio. Además, la concentración de álcali en la solución alcalina acuosa puede ser de al menos 1 mol/L, y es preferiblemente de 1 a 10 mol/L.

50 En la producción del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso de la presente invención, se puede añadir un agente complejante. Cuando coexiste un agente complejante, la solubilidad de los iones de níquel aumentará, la superficie de la partícula tiende a ser uniforme y la esfericidad mejorará. Como resultado, mejorará la densidad aparente compactada, lo que es ventajoso.

55

60

65

El agente complejante es adecuadamente amoníaco, una sal de amonio o un aminoácido.

El amoníaco puede ser, por ejemplo, una solución acuosa de amoniaco.

5 La sal de amonio puede ser, por ejemplo, sulfato de amonio, cloruro de amonio, nitrato de amonio o carbonato de amonio, y es particularmente preferible sulfato de amonio.

El aminoácido puede ser, por ejemplo, glicina, alanina, asparagina, glutamina o lisina, y es particularmente preferible glicina.

10 El agente complejante se alimenta preferiblemente junto con la solución acuosa de sal metálica. La concentración es, en el caso del amoníaco o la sal de amonio, preferiblemente de 0,1 a 2, más preferiblemente de 0,5 a 1 por la relación molar de NH_3 /metal de transición. En un caso en el que se usa el aminoácido, la concentración es preferiblemente de 0,001 a 0,25, más preferiblemente de 0,005 a 0,1 mediante la relación molar del aminoácido/metal de transición.

La producción del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso de la presente invención no se lleva a cabo necesariamente en una atmósfera controlada y se puede llevar a cabo en una atmósfera habitual de aire.

20 El método para producir el oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso se puede llevar a cabo por un método discontinuo o por un método continuo. En el caso de un método por lotes, el tiempo de mezclado es opcional. Puede, por ejemplo, ser de 3 a 48 horas, además de 6 a 24 horas. Por otro lado, en el caso de un método continuo, el tiempo medio de retención durante el cual permanecen las partículas de oxihidróxido compuestas de níquel-manganeso en el reactor es preferiblemente de 1 a 30 horas, más preferiblemente de 3 a 20 horas.

25 En el método para producir el oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso de la presente invención, después de precipitar el oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso, se prefiere someter la suspensión obtenida a filtración y se lava y se seca la torta.

30 El lavado se lleva a cabo para eliminar las impurezas unidas o adsorbidas sobre el oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso. Como método de lavado, se puede agregar el oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso al agua (por ejemplo, agua pura, agua corriente o agua de río), seguido de agitación.

35 El secado se lleva a cabo para eliminar la humedad en el oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso. El método de secado puede ser un método de secado del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso a 110 a 150°C durante 2 a 15 horas.

El secado se lleva a cabo, por ejemplo, mediante un aparato de secado de calentamiento por convección o secado por calentamiento radiante.

40 En el método de producción de la presente invención, después de lavar y secar el oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso, se puede pulverizar.

45 La pulverización puede llevarse a cabo para obtener un polvo que tenga un tamaño de partícula promedio adecuado para la aplicación. Las condiciones de pulverización son opcionales siempre que se pueda obtener el tamaño medio de partícula deseado y, por ejemplo, se pueden mencionar la pulverización en húmedo o la pulverización en seco.

El oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso de la presente invención tiene alta dispersabilidad del elemento metálico y se puede usar para la producción del óxido compuesto de litio-níquel-manganeso.

50 En un caso en el que se produzca el óxido compuesto de litio-níquel-manganeso usando el compuesto oxhídrico compuesto de níquel-manganeso de la presente invención como material, su método de producción comprende una etapa (etapa de mezcla) de mezcla del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso con al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en litio y un compuesto de litio y una etapa (etapa de combustión) de sometimiento de la mezcla a tratamiento térmico.

55 La relación de mezcla del material de litio al oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso usado para la producción del óxido compuesto de litio-níquel-manganeso de la presente invención es preferiblemente de 0,50 a 0,55, más preferiblemente de 0,51 a 0,53 por la relación molar de litio/metal de transición.

60 Además, la mezcla puede llevarse a cabo mezclando en seco o mezclando en húmedo, sin embargo, el método es opcional. El mezclado en seco puede, por ejemplo, realizarse mediante un mezclador Henschel.

65 En la etapa de mezcla, el compuesto de litio puede ser cualquiera opcional. El compuesto de litio puede ser, por ejemplo, preferiblemente al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en hidróxido de litio, óxido de litio, carbonato de litio, yoduro de litio, nitrato de litio, oxalato de litio y un alquil litio. Como compuesto de litio

preferido, puede mencionarse al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en hidróxido de litio, óxido de litio y carbonato de litio, por ejemplo.

5 En la etapa de combustión, después de mezclar los materiales respectivos, la mezcla combusta en un horno mufla eléctrico o similar para producir el óxido compuesto de litio-níquel-manganeso. La combustión puede llevarse a cabo a una temperatura de 500 a 1.000°C, preferiblemente de 800 a 1.000°C, en una atmósfera tal como al aire o en oxígeno.

10 El óxido compuesto de litio-níquel-manganeso obtenido se puede usar como material activo del cátodo de una batería secundaria de litio.

15 Como un material activo del ánodo utilizado para la batería secundaria de litio de la presente invención, se puede usar una sustancia capaz de absorber y desorber litio metálico, litio o iones de litio. Puede ser, por ejemplo, una aleación de litio/aluminio, una aleación de litio/estaño, una aleación de litio/plomo o un material de carbono capaz de insertar y liberar electroquímicamente iones de litio. Entre ellos, un material de carbono capaz de insertar y liberar electroquímicamente iones de litio se usa de manera particularmente adecuada en vista de las propiedades de seguridad y de la batería.

20 El electrolito usado para la batería secundaria de litio de la presente invención no está particularmente limitado y puede ser, por ejemplo, uno que tenga una sal de litio disuelta en un disolvente orgánico tal como un carbonato, un sulfolano, una lactona o un éter, o puede usarse un electrolito sólido conductor de iones de litio. Entre ellos, se prefiere un carbonato.

25 El separador usado para la batería secundaria de litio de la presente invención no está particularmente limitado, y puede usarse, por ejemplo, una película porosa fina hecha, por ejemplo, de polietileno o polipropileno.

30 Como un ejemplo de la constitución de la batería secundaria de litio de la presente invención, una batería que utiliza como cátodo un producto formado obtenido de tal manera que una mezcla del óxido compuesto de litio-níquel-manganeso de la presente invención con un material eléctricamente conductor se forma en gránulos, que se secan al vacío a entre 100 y 200°C, preferiblemente entre 150 y 200°C, y un ánodo que consiste en una lámina metálica de litio, y una solución electrolítica que tiene hexafluorofosfato de litio disuelto en una mezcla disolvente de carbonato de etileno y carbonato de dietilo.

35 Ejemplos

Ahora, la presente invención se describirá con más detalle con referencia a los Ejemplos. Sin embargo, se debe entender que la presente invención no está de ninguna manera restringida a los mismos.

40 <Medición de la composición química>

La composición del oxihidróxido compuesto (composición del compuesto) se analizó mediante espectrometría de plasma acoplado inductivamente (método ICP). Es decir, el oxihidróxido compuesto se disolvió en una solución mixta de ácido clorhídrico y peróxido de hidrógeno para preparar una solución de medición. La solución de medición obtenida se analizó mediante un espectrómetro de plasma acoplado inductivamente (nombre comercial: OPTIMA3000DV, fabricado por PERKIN ELMER) para determinar la composición química.

45 <Medición de la valencia del metal>

50 La valencia promedio de metales tales como níquel y manganeso se midió por yodometría. Se disolvieron 0,3 g del oxihidróxido compuesto y 3,0 g de yoduro de potasio en 50 mL de solución de ácido clorhídrico 7N y se neutralizó con 200 mL de una solución de NaOH 1N. Se añadió gota a gota una solución acuosa de tiosulfato de sodio 0,1 N a la solución de muestra neutralizada, y se calculó la valencia promedio a partir de la cantidad añadida gota a gota. Como indicador, se utilizó una solución de almidón.

55 <Medición de difracción de rayos X de muestra en polvo>

La medición de difracción de rayos X de muestra en polvo se llevó a cabo usando un aparato de difracción de rayos X (nombre comercial: MXP-3, fabricado por MacScience). La medición se realizó utilizando como fuente de radiación rayos $\text{CuK}\alpha$ $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ con un barrido en etapas como modo de medición en condiciones de barrido de $0,04^\circ$ por segundo para un tiempo de medición de 3 segundos dentro de un intervalo de medición de 2θ de 5° a 100° .

60 <Identificación de la fase cristalina>

65 La fase cristalina que tiene una estructura hexagonal de hidróxido de cadmio se confirmó mediante el patrón de XRD obtenido por medición de XRD bajo las condiciones anteriores que tiene un pico agudo a $2\theta = 19,0 \pm 0,5^\circ$ y que tiene

picos amplios de XRD a $36,9 \pm 1,5^\circ$, $48,0 \pm 3,5^\circ$, $62,0 \pm 5,0^\circ$ y $65,0 \pm 5,0^\circ$. Los picos amplios distintos del pico de ángulo más bajo se deben a la influencia de la falla de apilamiento.

<Medición de la distribución del tamaño de partícula y tamaño de partícula promedio>

5 Se vertieron 0,5 g del oxihidróxido compuesto en 50 mL de una solución acuosa amoniaca 0,1 N y se irradió con ondas ultrasónicas durante 10 segundos para preparar una suspensión dispersa. La suspensión dispersa se cargó en un aparato de medición de distribución de tamaño de partícula (nombre comercial: Microtrac HRA, fabricado por Honeywell International Inc.) y la distribución del volumen se midió mediante un método de difracción láser. A partir de la distribución de volumen obtenida, se obtuvieron la distribución del tamaño de partícula y el tamaño promedio de partícula (μm).

<Medición de la densidad aparente compactada>

15 Se cargaron 2 g del oxihidróxido compuesto en una probeta de vidrio de 10 mL (mililitro) y se golpeó 200 veces. La densidad aparente compactada (g/cm^3) se calculó a partir del peso y el volumen después de la compactación.

<Medición del área superficial específica>

20 Usando un aparato de medición automático de superficie específica de fluido (nombre comercial: FlowSorb 3-2305, fabricado por Micrometrics Instrument Corporation), se trató previamente 1,0 g del oxihidróxido compuesto en una corriente de nitrógeno a 150°C durante 1 hora, y luego se midió el área de adsorción y desorción mediante un método BET de un punto, y se dividió por el peso para obtener el área superficial específica (m^2/g).

25 <Evaluación del rendimiento de la batería>

30 El óxido compuesto de litio-níquel-manganeso y una mezcla (nombre comercial: TAB-2) de politetrafluoroetileno y negro de acetileno como material eléctricamente conductor se mezclaron en una relación en peso de 4:1 y se formaron gránulos en una malla (hecha de SUS316) bajo una presión de 1 tonelada/ cm^2 , que se secó al vacío a 150°C para preparar un cátodo para una batería.

35 El cátodo obtenido para una batería, un ánodo que consiste en una lámina metálica de litio (espesor: 0,2 mm), y una solución electrolítica que tiene hexafluorofosfato de litio disuelto a una concentración de $1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ en una mezcla disolvente de carbonato de etileno y carbonato de dietilo, se utilizaron para constituir una batería secundaria de litio. La batería secundaria de litio se cargó y descargó a una corriente constante entre un voltaje de batería de 4,9 V y 3,0 V a temperatura ambiente durante 30 ciclos. La densidad de corriente en el momento de carga y descarga fue de $0,4 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

Ejemplo 1

40 Se disolvieron sulfato de níquel y sulfato de manganeso en agua pura para obtener una solución acuosa (solución acuosa de sal metálica) que contenía $1,5 \text{ mol}/\text{L}$ (litro) de sulfato de níquel y $0,5 \text{ mol}/\text{L}$ de sulfato de manganeso. La concentración total de todos los metales en la solución acuosa de sal metálica fue de $2,0 \text{ mol}/\text{L}$.

45 Además, se pusieron 200 g de agua pura en un recipiente de reacción que tenía una capacidad interna de 1 L y se calentó y mantuvo a 80°C .

50 La solución acuosa salina metálica obtenida se añadió al recipiente de reacción a una velocidad de suministro de $0,28 \text{ g}/\text{min}$. Además, como agente oxidante, se burbujeó aire en el recipiente de reacción a una velocidad de suministro de $1 \text{ L}/\text{min}$. Cuando se suministraron la solución acuosa de sal metálica y el aire, se añadió intermitentemente una solución acuosa de hidróxido de sodio de $2 \text{ mol}/\text{L}$ (solución acuosa de soda cáustica) para mantener un pH de 10 para obtener una solución acuosa mezclada. En la solución acuosa mezclada, se precipitó un oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso, con lo que se obtuvo una suspensión. La suspensión obtenida se sometió a filtración y se lavó con agua pura, y la torta húmeda resultante se secó al aire durante una semana y luego se secó a 115°C durante 5 horas para obtener un oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso ($\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{OOH}$).

60 En un patrón de XRD del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso obtenido, se observó un pico agudo a $2\theta = 19,0^\circ$, un pico amplio a $2\theta = 40^\circ$ y más, y similares, y así se confirmó que su estructura cristalina era una estructura de hidróxido de cadmio con falla de apilamiento. Los resultados de la medición del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso se muestran en la Tabla 1.

[Tabla]

Ejemplo	Tamaño promedio de partícula (μm)	Área superficial específica (m^2/g)	Densidad aparente compactada (g/cm^3)	Composición (relación molar) Ni : Mn : M1 : M2	Valencia promedio de los metales
1	6,0	43	1,2	0,25 : 0,75 : 0,00 : 0,00	3,0
2	8,3	31	1,1	0,25 : 0,75 : 0,00 : 0,00	2,9
3	5,0	31	1,1	0,25 : 0,75 : 0,00 : 0,00	2,9
4	10,0	17	1,5	0,24 : 0,76 : 0,00 : 0,00	3,0
5	18,5	19	1,8	0,25 : 0,75 : 0,00 : 0,00	3,0
6	7,4	21	1,7	0,25 : 0,75 : 0,00 : 0,00	3,0
9	15,5	22	1,9	0,23 : 0,77 : 0,00 : 0,00	3,0
10	20,0	40	1,4	0,27 : 0,73 : 0,00 : 0,00	3,0
11	15,2	60	1,6	0,25 : 0,75 : 0,00 : 0,00	3,0
12	18,2	32	1,6	0,25 : 0,75 : 0,00 : 0,00	3,0
13	10,9	67	1,2	0,225 : 0,75 : 0,025 : 0,00	3,1
14	5,3	57	0,91	0,225 : 0,725 : 0,025 : 0,025	3,0
15	6,4	68	0,95	0,225 : 0,725 : 0,025 : 0,025	3,1
16	6,0	75	1,4	0,225 : 0,75 : 0,025 : 0,00	3,1

Ejemplo 2

- 5 Se obtuvo una suspensión de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó oxígeno como agente oxidante y se añadió intermitentemente una solución acuosa de hidróxido de sodio de 2 mol/L para mantener un pH de 8,5. De la misma manera que en el Ejemplo 1, la suspensión obtenida se sometió a filtración y se lavó, y la torta húmeda resultante se secó para obtener un oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso ($\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{OOH}$).
- 10 En un patrón de XRD del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso obtenido, se observó un pico agudo a $2\theta = 19,0^\circ$, un pico ancho a $2\theta = 40^\circ$ y más, y similares, y por lo tanto se confirmó que su estructura cristalina era una estructura de hidróxido de cadmio con falla de apilamiento. Los resultados de la medición del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 3

- Se obtuvo una suspensión de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 15% en peso (velocidad de suministro: 0,34 g/min) como agente oxidante. De la misma manera que en el Ejemplo 1, la suspensión obtenida se sometió a filtración y se lavó, y la torta húmeda resultante se secó para obtener un oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso ($\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{OOH}$).

- En un patrón de XRD del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso obtenido, se confirmó un pico agudo a $2\theta = 19,0^\circ$, un pico ancho a $2\theta = 40^\circ$ y más, y así se confirmó que su estructura cristalina era una estructura de hidróxido de cadmio con falla de apilamiento. Los resultados de la medición del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 4

- Se disolvieron sulfato de níquel y sulfato de manganeso en agua pura para obtener una solución acuosa (solución acuosa de sal metálica) que contenía 1,5 mol/L de sulfato de níquel y 0,5 mol/L de sulfato de manganeso (la concentración total de todos los metales en la solución acuosa de sal metálica fue 2,0 mol/L).

- Además, se pusieron 200 g de agua pura en un recipiente de reacción que tenía una capacidad interna de 1 L y se calentó y mantuvo a 80°C .

- La solución acuosa de sal metálica y una solución de sulfato de amonio 1,0 mol/L se añadieron continuamente al recipiente de reacción a una velocidad de suministro de 0,28 g/min. Además, como agente oxidante, se burbujeó aire en el recipiente de reacción a una velocidad de suministro de 1 L/min. Cuando se suministraron la solución acuosa de sal metálica y el aire, se añadió intermitentemente una solución acuosa de hidróxido de sodio de 2 mol/L (solución acuosa de soda cáustica) para mantener un pH de 9 para obtener una solución acuosa mezclada. En la solución acuosa mezclada obtenida, se precipitó un oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso, y se obtuvo una suspensión. La suspensión obtenida se sometió a filtración y se lavó con agua pura, y la torta húmeda resultante se secó al aire durante una semana, y luego se secó a 115°C durante 5 horas para obtener un oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso ($\text{Ni}_{0,24}\text{Mn}_{0,76}\text{OOH}$).

En un patrón de XRD del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso obtenido, se observó un pico agudo a $2\theta = 19,0^\circ$, un pico ancho a $2\theta = 40^\circ$ y más, y similares, y por lo tanto se confirmó que su estructura cristalina era una estructura de hidróxido de cadmio con falla de apilamiento. Los resultados de la medición del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso se muestran en la Tabla 1.

5

Ejemplo 5

Se disolvieron sulfato de níquel y sulfato de manganeso en agua pura para obtener una solución acuosa (solución acuosa de sal metálica) que contenía 1,5 mol/L (litro) de sulfato de níquel y 0,5 mol/L de sulfato de manganeso (la concentración total de todos los metales en la solución acuosa de sal metálica fue de 2,0 mol/L).

10

Además, se pusieron 200 g de agua pura en un recipiente de reacción que tenía una capacidad interna de 1 L y se calentó y mantuvo a 60°C .

15

La solución acuosa de sal metálica y una solución de sulfato de amonio 0,25 mol/L se añadieron continuamente al recipiente de reacción a una velocidad de suministro de 0,28 g/min. Además, como agente oxidante, se burbujeó aire en el recipiente de reacción a una velocidad de suministro de 1 L/min. Cuando se suministraron la solución acuosa de sal metálica y el aire, se añadió continuamente una solución acuosa de hidróxido de sodio de 2 mol/L (solución acuosa de soda cáustica) para mantener un pH de 9,25 para obtener una solución acuosa mezclada. En la solución acuosa mezclada obtenida, se precipitó un oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso, y se obtuvo continuamente una suspensión de la parte inferior del recipiente de reacción. El tiempo de retención promedio fue de 15 horas. La suspensión obtenida se sometió a filtración y se lavó con agua pura, y la torta húmeda resultante se secó al aire durante una semana, y luego se secó a 115°C durante 5 horas para obtener un oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso ($\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{OOH}$).

20

En un patrón de XRD del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso obtenido, se observó un pico agudo a $2\theta = 19,0^\circ$, un pico ancho a $2\theta = 40^\circ$ y más, y similares, y así se confirmó que su estructura cristalina era una estructura de hidróxido de cadmio con falla de apilamiento. Los resultados de la medición del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso se muestran en la Tabla 1.

25

Ejemplo 6

Se obtuvo un oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso ($\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{OOH}$) de la misma manera que en el Ejemplo 5, excepto que el pH fue de 9.0 y la concentración de la solución de sulfato de amonio fue de 0.5 mol/L.

30

En un patrón de XRD del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso obtenido, se observó un pico muy agudo a $2\theta = 19,0^\circ$, un pico ancho a $2\theta = 40^\circ$ y más, y similares, y por lo tanto se confirmó que su estructura cristalina era estructura de hidróxido de cadmio con falla de apilamiento.

35

Los resultados de la medición del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso se muestran en la Tabla 1.

Se encontró a partir de la Tabla 1 que en los Ejemplos 1 a 6, se obtuvo un oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso que tiene una estructura de hidróxido de cadmio hexagonal y que tiene una valencia promedio de metales cercana a 3. Además, en los Ejemplos 1 a 6, se confirmó por análisis de patrón de XRD que no se formaba óxido de manganeso (Mn_3O_4) como subproducto.

40

Ejemplo 7

El oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso obtenido en el Ejemplo 4 y carbonato de litio (relación molar de litio/metal de transición: 0,52) se mezclaron mediante un mezclador Henschel, se sometieron a combustión en una corriente de aire a 900°C durante 12 horas y luego se sometieron a combustión a 700°C durante 48 horas para preparar un óxido compuesto de litio-níquel-manganeso. A partir de los resultados del análisis de composición química, la fórmula de la composición se representa como $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$.

45

Además, en un patrón de XRD, los picos de superretícula que corresponden a la alineación ordenada de níquel-manganeso se observaron claramente como se indica mediante una pluralidad de flechas en la Figura 7.

50

Luego, se evaluó el rendimiento de la batería del óxido compuesto de litio-níquel-manganeso obtenido. Como resultado, se encontró a partir de una curva de carga y descarga que la meseta de potencial cerca de 4 V correspondiente a la oxidación-reducción $\text{Mn}^{4+}/3+$, era tan baja como un nivel de 2 mAh/g, y la capacidad cerca de 5 V correspondiente a la oxidación-reducción $\text{Ni}^{4+}/3+$ no se veía afectada. Además, se confirmó un rendimiento favorable del ciclo de carga y descarga ya que no se observó disminución de la capacidad hasta el trigésimo ciclo.

55

60

Ejemplo 8

El oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso obtenido en el Ejemplo 6 y carbonato de litio se mezclaron, se sometió a combustión en una corriente de aire a 800°C durante 10 horas y luego se sometió a combustión a 700°C durante 48 horas para preparar un óxido compuesto de litio-níquel-manganeso. A partir de los resultados del análisis de composición química, la fórmula de composición se representa como $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$.

Además, en un patrón de XRD, los picos de superretícula que corresponden a la alineación ordenada de níquel-manganeso se observaron claramente como se indica mediante una pluralidad de flechas en la Figura 8.

Luego, se evaluó el rendimiento de la batería del óxido compuesto de litio-níquel-manganeso obtenido. Como resultado, se encontró a partir de una curva de carga y descarga que la meseta de potencial cerca de 4 V correspondiente a la oxidación-reducción $\text{Mn}^{4+}/3+$, era tan baja como un nivel de 2 mAh/g, y la capacidad cerca de 5 V correspondiente a la oxidación-reducción $\text{Ni}^{4+}/3+$ no se vería afectada. Además, se confirmó un rendimiento favorable del ciclo de carga y descarga ya que no se observó disminución de la capacidad hasta el trigésimo ciclo.

Ejemplo 9

Se disolvieron sulfato de níquel y sulfato de manganeso en agua pura para obtener una solución acuosa (solución acuosa de sal metálica) que contenía 0,46 mol/L de sulfato de níquel y 1,54 mol/L de sulfato de manganeso (la concentración total de todos los metales en la solución acuosa de sal metálica fue de 2,0 mol/L).

Se obtuvo un oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso ($\text{Ni}_{0,23}\text{Mn}_{0,77}\text{OOH}$) de la misma manera que en el Ejemplo 5, excepto por el cambio anterior de la composición de las sales metálicas.

En un patrón de XRD del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso obtenido, se observó un pico agudo a $2\theta = 19,0^\circ$, un pico amplio a $2\theta = 40^\circ$ y más, y similares, y así se confirmó que su estructura cristalina era una estructura de hidróxido de cadmio con falla de apilamiento. Los resultados de la medición del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 10

Se disolvieron sulfato de níquel y sulfato de manganeso en agua pura para obtener una solución acuosa (solución acuosa de sal metálica) que contenía 0,54 mol/L de sulfato de níquel y 1,46 mol/L de sulfato de manganeso (la concentración total de todos los metales en la solución acuosa de sal metálica fue de 2,0 mol/L).

Se obtuvo un oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso ($\text{Ni}_{0,27}\text{Mn}_{0,73}\text{OOH}$) de la misma manera que en el Ejemplo 5, excepto por el cambio anterior de la composición de las sales metálicas.

En un patrón de XRD del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso obtenido, se observó un pico agudo a $2\theta = 19,0^\circ$, un pico ancho a $2\theta = 40^\circ$ y más, y similares, y por lo tanto se confirmó que su estructura cristalina era una estructura de hidróxido de cadmio con falla de apilamiento. Los resultados de la medición del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 11

Se disolvieron sulfato de níquel y sulfato de manganeso en agua pura para obtener una solución acuosa (solución acuosa de sal metálica) que contenía 1,5 mol/L de sulfato de níquel y 0,5 mol/L de sulfato de manganeso (la concentración total de todos los metales en la solución acuosa de sal metálica fue de 2,0 mol/L).

Además, se pusieron 200 g de agua pura en un recipiente de reacción que tenía una capacidad interna de 1 L y se calentó y mantuvo a 60°C.

La solución acuosa de sal metálica y una solución de glicina 0,1 mol/L se añadieron continuamente al recipiente de reacción a una velocidad de suministro de 0,28 g/min. Además, como agente oxidante, se burbujeó aire en el recipiente de reacción a una velocidad de suministro de 1 L/min. Cuando se suministraron la solución acuosa de sal metálica y el aire, se añadió continuamente una solución acuosa de hidróxido de sodio de 2 mol/L (solución acuosa de soda cáustica) para mantener un pH de 8,75 para obtener una solución acuosa mezclada. En la solución acuosa mezclada obtenida, se precipitó un oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso, y se obtuvo continuamente una suspensión de la parte inferior del recipiente de reacción. El tiempo de retención promedio fue de 15 horas. La suspensión obtenida se sometió a filtración y se lavó con agua pura, y la torta húmeda resultante se secó al aire durante una semana, y luego se secó a 115°C durante 5 horas para obtener un oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso ($\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{OOH}$).

En un patrón de XRD del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso obtenido, se observó un pico agudo a $2\theta = 19,0^\circ$, un pico ancho a $2\theta = 40^\circ$ y más, y similares, y por lo tanto se confirmó que su estructura cristalina era una

estructura de hidróxido de cadmio con falla de apilamiento. Los resultados de la medición del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 12

5 Se disolvieron sulfato de níquel y sulfato de manganeso en agua pura para obtener una solución acuosa (solución acuosa de sal metálica) que contenía 1,5 mol/L de sulfato de níquel y 0,5 mol/L de sulfato de manganeso (la concentración total de todos los metales en la solución acuosa de sal metálica fue de 2,0 mol/L).

10 Además, se pusieron 200 g de agua pura en un recipiente de reacción que tenía una capacidad interna de 1 L y se calentó y mantuvo a 70°C.

15 La solución acuosa de sal metálica y una solución de glicina de 0,01 mol/L se añadieron continuamente al recipiente de reacción a una velocidad de suministro de 0,28 g/min. Además, como agente oxidante, se burbujeó aire en el recipiente de reacción a una velocidad de suministro de 1 L/min. Cuando se suministraron la solución acuosa de sal metálica y el aire, se añadió continuamente una solución acuosa de hidróxido de sodio de 2 mol/L (solución acuosa de soda cáustica) para mantener un pH de 9,25 para obtener una solución acuosa mezclada. En la solución acuosa mezclada obtenida, se precipitó un oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso, y se obtuvo continuamente una suspensión de la parte inferior del recipiente de reacción. El tiempo de retención promedio fue de 15 horas. La suspensión obtenida se sometió a filtración y se lavó con agua pura, y la torta húmeda resultante se secó al aire durante una semana, y luego se secó a 115°C durante 5 horas para obtener un oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso ($\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{OOH}$).

20 En un patrón de XRD del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso obtenido, se observó un pico agudo a $2\theta = 19,0^\circ$, un pico ancho a $2\theta = 40^\circ$ y más, y similares, y así se confirmó que su estructura cristalina era una estructura de hidróxido de cadmio con falla de apilamiento. Los resultados de la medición del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 13

30 Se disolvieron sulfato de magnesio, sulfato de níquel y sulfato de manganeso en agua pura para obtener una solución acuosa (solución acuosa de sal metálica) que contenía 0,05 mol/L de sulfato de magnesio, 0,45 mol/L de sulfato de níquel y 1,5 mol/L de sulfato de manganeso (la concentración total de todos los metales en la solución acuosa de sal metálica fue de 2,0 mol/L).

35 Además, se pusieron 200 g de agua pura en un recipiente de reacción que tenía una capacidad interna de 1 L, y se calentó y mantuvo a 80°C.

40 Luego, la solución acuosa de sal metálica obtenida y una solución de sulfato de amonio 0,25 mol/L se añadieron al recipiente de reacción a una velocidad de suministro de 0,28 g/min. Además, como agente oxidante, se burbujeó aire en el recipiente de reacción a una velocidad de suministro de 1 L/min. Cuando se suministraron la solución acuosa de sal metálica y el aire, se añadió intermitentemente una solución acuosa de hidróxido de sodio de 2 mol/L (solución acuosa de soda cáustica) para mantener un pH de 9,25 para obtener una solución acuosa mezclada. En la solución acuosa mezclada, se precipitó un oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso y se obtuvo una suspensión. La suspensión obtenida se sometió a filtración y se lavó con agua pura, y la torta húmeda resultante se secó al aire durante una semana, y luego se secó a 115°C durante 5 horas para obtener un oxihidróxido compuesto de níquel manganeso sustituido con magnesio. ($\text{Ni}_{0,225}\text{Mg}_{0,025}\text{Mn}_{0,75}\text{OOH}$).

45 En un patrón de XRD del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso sustituido con magnesio obtenido, se observó un pico agudo a $2\theta = 19,0^\circ$, un pico ancho a $2\theta = 40^\circ$ y más, y similares, y por lo tanto se confirmó que su estructura cristalina era una estructura de hidróxido de cadmio con falla de apilamiento.

50 Los resultados de la medición del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso sustituido con magnesio se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 14

55 Se obtuvo un oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso sustituido con hierro [$\text{Ni}_{0,225}\text{Fe}_{0,05}\text{Mn}_{0,725}\text{OOH}$ ($\text{Ni}_{0,225}\text{Fe}_{0,025}\text{Mn}_{0,725}\text{Fe}_{0,025}\text{OOH}$)] de la misma manera que en el Ejemplo 13 excepto que se disolvieron sulfato de hierro, sulfato de níquel y sulfato de manganeso en agua pura para preparar una solución acuosa (solución acuosa de sales metálicas) que contenía 0,10 mol/L de sulfato de hierro, 0,45 mol/L de sulfato de níquel y 1,45 mol/L de sulfato de manganeso (la concentración total de todos los metales en la solución acuosa de sal metálica fue de 2,0 mol/L).

En un patrón de XRD del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso sustituido con hierro obtenido, se observó un pico agudo a $2\theta = 19,0^\circ$, un pico ancho a $2\theta = 40^\circ$ y más, y similares, y por lo tanto se confirmó que su estructura cristalina era una estructura de hidróxido de cadmio con falla de apilamiento.

5 Los resultados de la medición del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso sustituido con hierro se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 15

10 Se obtuvo un oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso sustituido con cobalto $[\text{Ni}_{0,225}\text{Co}_{0,05}\text{Mn}_{0,725}\text{OOH}$ ($\text{Ni}_{0,225}\text{Co}_{0,025}\text{Mn}_{0,725}\text{Co}_{0,025}\text{OOH}$)] de la misma manera que en el Ejemplo 13 excepto que se disolvieron sulfato de cobalto, sulfato de níquel y sulfato de manganeso en agua pura para preparar una solución acuosa (solución acuosa de sal metálica) que contenía 0,10 mol/L de sulfato de cobalto, 0,45 mol/L de sulfato de níquel y 1,45 mol/L de sulfato de manganeso (la concentración total de todos los metales en la solución acuosa de sal metálica fue de 2,0 mol/L).

15 En un patrón de XRD del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso sustituido con cobalto obtenido, se observó un pico agudo a $2\theta = 19,0^\circ$, un pico amplio a $2\theta = 40^\circ$ y más, y similares, y por lo tanto se confirmó que su estructura cristalina era una estructura de hidróxido de cadmio con falla de apilamiento.

20 Los resultados de la medición del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso sustituido con cobalto se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 16

25 Se obtuvo un oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso sustituido con cobre ($\text{Ni}_{0,225}\text{Cu}_{0,025}\text{Mn}_{0,75}\text{OOH}$) de la misma manera que en el Ejemplo 13, excepto que se disolvieron sulfato de cobre, sulfato de níquel y sulfato de manganeso en agua pura para preparar una solución acuosa (solución acuosa de sal metálica) que contiene 0,05 mol/L de sulfato de cobre, 0,45 mol/L de sulfato de níquel y 1,5 mol/L de sulfato de manganeso (la concentración total de todos los metales en la solución acuosa de sal metálica fue de 2.0 mol/L) .

30 En un patrón de XRD del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso sustituido con cobre obtenido, se observó un pico agudo a $2\theta = 19,0^\circ$, un pico amplio a $2\theta = 40^\circ$ y más, y similares, y por lo tanto se confirmó que su estructura cristalina era una estructura de hidróxido de cadmio con falla de apilamiento.

35 Los resultados de la medición del oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso sustituido con cobre se muestran en la Tabla 1.

40 Se encontró a partir de la Tabla 1 que en los Ejemplos 9 a 14, se obtuvo un oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso o un oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso sustituido con un metal específico que tiene una estructura hexagonal de hidróxido de cadmio y que tiene una valencia promedio de metales cercano a 3. Además, en los Ejemplos 9 a 14, se confirmó por análisis de patrón de XRD que no se formaba óxido de manganeso (Mn_3O_4) como subproducto.

45 Ejemplo comparativo 1

Se obtuvo una suspensión de la misma manera que en el Ejemplo 2, excepto que el pH fue 7.

50 De la misma manera que en el Ejemplo 2, la suspensión obtenida se sometió a filtración y se lavó, y la torta húmeda resultante se secó para obtener una composición del compuesto de níquel-manganeso.

55 Se encontró que la composición del compuesto de níquel-manganeso obtenido estaba en una fase mixta de un óxido de espinela y un hidróxido de tipo $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ por su patrón de XRD. Los resultados de la medición de la composición del compuesto de níquel-manganeso se muestran en la Tabla 2.

[Tabla 2]

Ejemplo comparativo	Tamaño promedio de partícula (mm)	Composición (relación molar)	Valencia promedio de los metales
		Ni : Mn : M1 : M2	
1	2,5	0,25 : 0,75 : 0,00 : 0,00	2,6
2	2,8	0,25 : 0,75 : 0,00 : 0,00	3,0
3	11	0,25 : 0,75 : 0,00 : 0,00	3,3

Ejemplo Comparativo 2

Se obtuvo una suspensión de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que el pH fue 11.

- 5 De la misma manera que en el Ejemplo 1, la suspensión obtenida se sometió a filtración y se lavó, y la torta húmeda resultante se secó para obtener una composición del compuesto de níquel-manganeso.

10 Se encontró que la composición del compuesto de níquel-manganeso obtenido estaba en una fase mezclada de un oxihidróxido de tipo hidróxido de cadmio y un óxido de espinela a partir de su patrón de XRD. Los resultados de la medición de la composición del compuesto de níquel-manganeso se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo comparativo 3

- 15 Se obtuvo una suspensión de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó una solución acuosa al 30% en peso de persulfato de sodio (velocidad de suministro: 0,28 g/min) como agente oxidante.

De la misma manera que en el Ejemplo 1, la suspensión obtenida se sometió a filtración y se lavó, y la torta húmeda resultante se secó para obtener una composición del compuesto de níquel-manganeso.

- 20 En un patrón de XRD de la composición del compuesto de níquel-manganeso obtenido, las posiciones de los picos son diferentes de las de un oxihidróxido de tipo hidróxido de cadmio, y todos los picos son patrones amplios que se consideran picos de un compuesto estratificado.

25 Los resultados de la medición de la composición del compuesto de níquel-manganeso se muestran en la Tabla 2.

- Como es evidente a partir de la Tabla 2, no se pudo obtener fase cristalina única de un oxihidróxido que tenga una estructura de hidróxido de cadmio mediante una reacción usando un gas que contiene oxígeno a un pH de 7 u 11 o mediante una reacción usando como persulfato de sodio como agente oxidante, ni un gas que contiene oxígeno o peróxido de hidrógeno.

30 Aplicabilidad industrial

- 35 El oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso de la presente invención se puede usar como un precursor de un óxido compuesto de litio-níquel-manganeso usado para, por ejemplo, un material activo de cátodo de una batería secundaria de litio, y el óxido compuesto de litio-níquel-manganeso se puede usar como un material de cátodo para que una batería constituya una batería secundaria de litio de alto rendimiento.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso que tiene una fórmula de composición química representada por $Ni_{(0,25+\alpha)-x}M1_xMn_{(0,75-\alpha)-y}M2_yOOH$ (en la que cada uno de M1 y M2 que son independientes entre sí, está en al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en Mg, Al, Ti, V, Cr, Fe, Co, Cu, Zn y Zr, $0 \leq x \leq 0,1$; $0 \leq y \leq 0,25$, y $-0,025 \leq \alpha \leq 0,025$), y que tiene una estructura cristalina hexagonal del tipo de hidróxido de cadmio.
2. El oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que α es 0.
- 10 3. El oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la valencia promedio de Ni, Mn, M1 y M2 es de 2,8 a 3,1.
4. El oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que tiene un tamaño promedio de partícula de 5 a 20 μm .
- 15 5. Un método para producir el oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende mezclar la siguiente solución acuosa de sal metálica, una solución acuosa de soda cáustica y el siguiente agente oxidante a un pH de 8,5 a 10 para obtener una solución acuosa mezclada y precipitar el oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso en la solución acuosa mezclada:
- 20 solución acuosa de sal metálica: una solución acuosa de sal metálica que contiene níquel y manganeso o una solución acuosa de sal metálica que contiene níquel y manganeso y además contiene al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en Mg, Al, Ti, V, Cr, Fe, Co, Cu, Zn y Zr;
- 25 agente oxidante: un gas que contiene oxígeno o una solución acuosa de peróxido de hidrógeno.
6. El método de producción de acuerdo con la reivindicación 5, en el que se añade adicionalmente un agente complejante.
- 30 7. El método de producción de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el agente complejante es amoníaco, una sal de amonio o un aminoácido.
8. Un método para producir un óxido compuesto de litio-níquel-manganeso, que comprende mezclar el oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 con un compuesto de litio y someter la mezcla a tratamiento térmico.
- 35 9. Uso del óxido compuesto de litio-níquel-manganeso como el producido en la reivindicación 8 como material activo del cátodo de una batería secundaria de litio.
- 40

Fig. 1

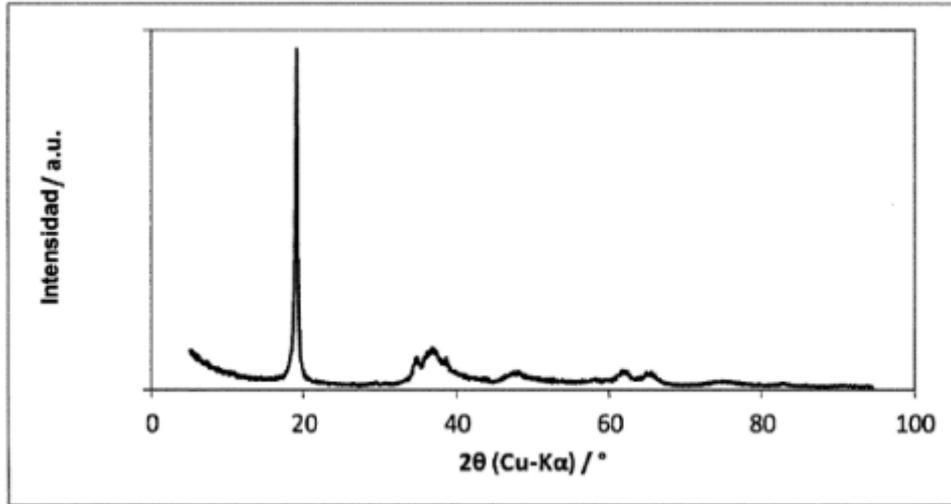


Fig. 2

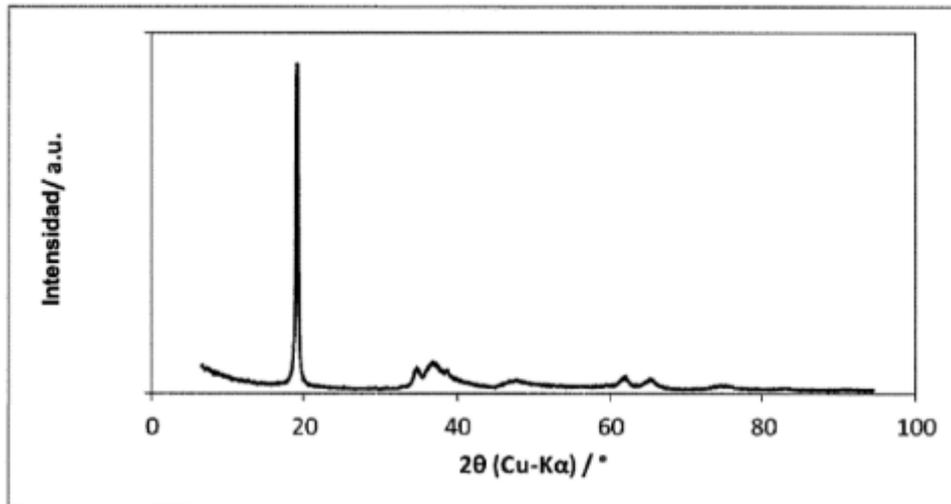


Fig. 3

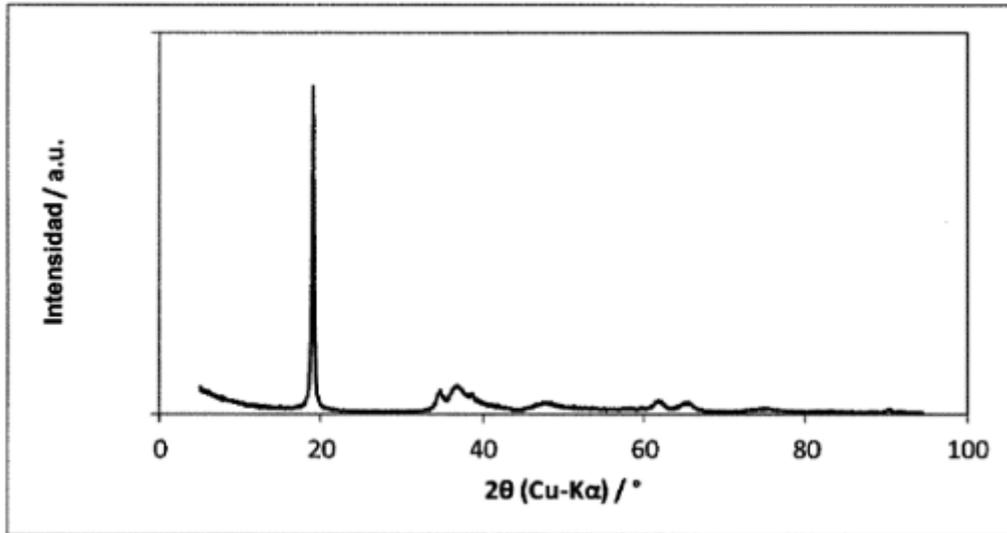


Fig. 4

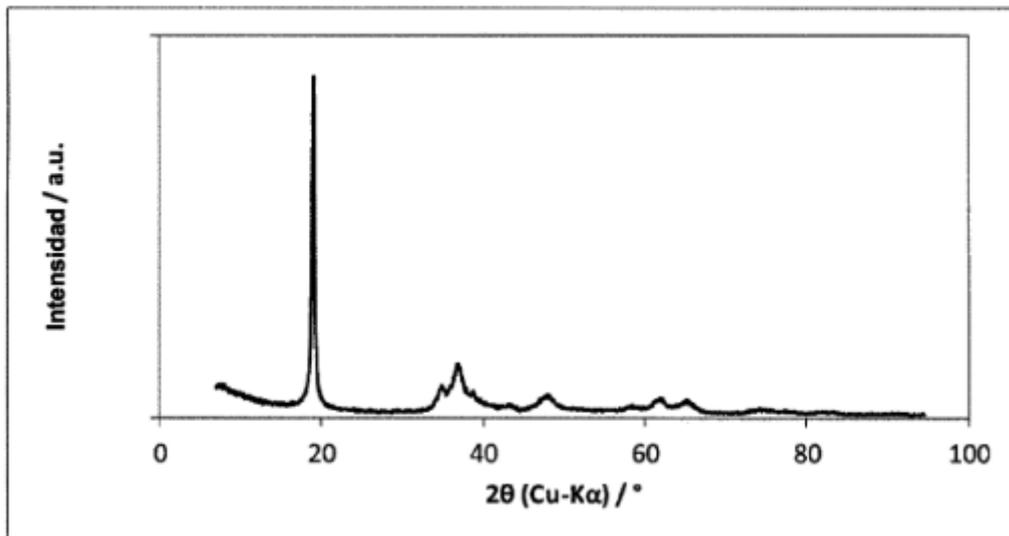


Fig. 5

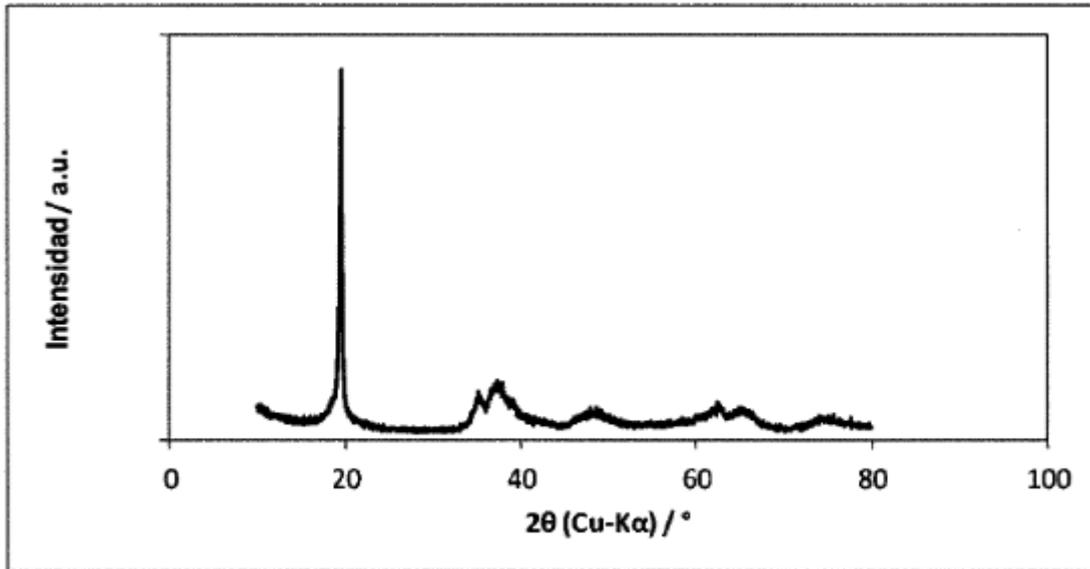


Fig. 6

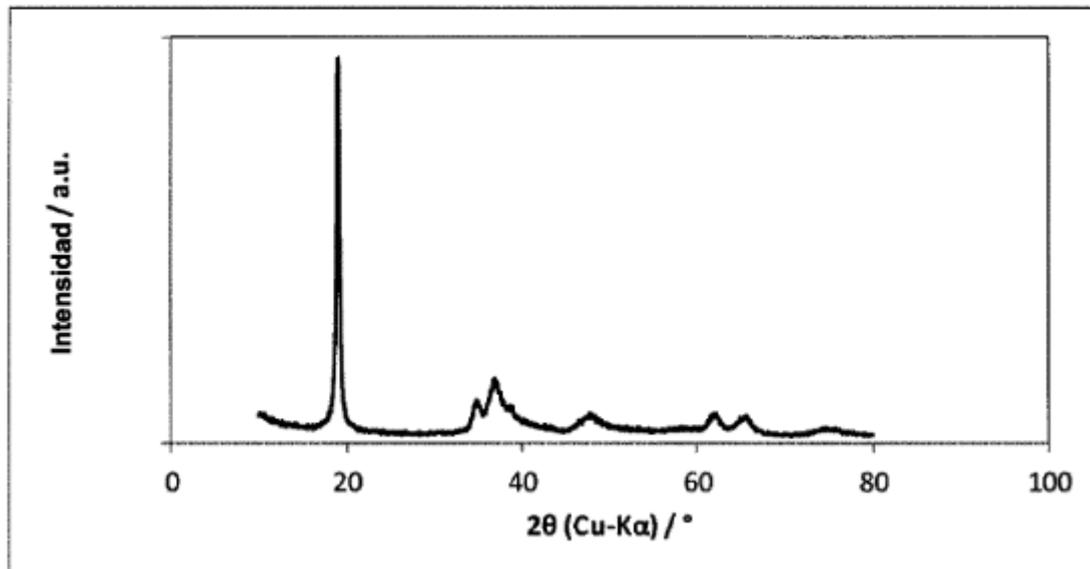


Fig. 7

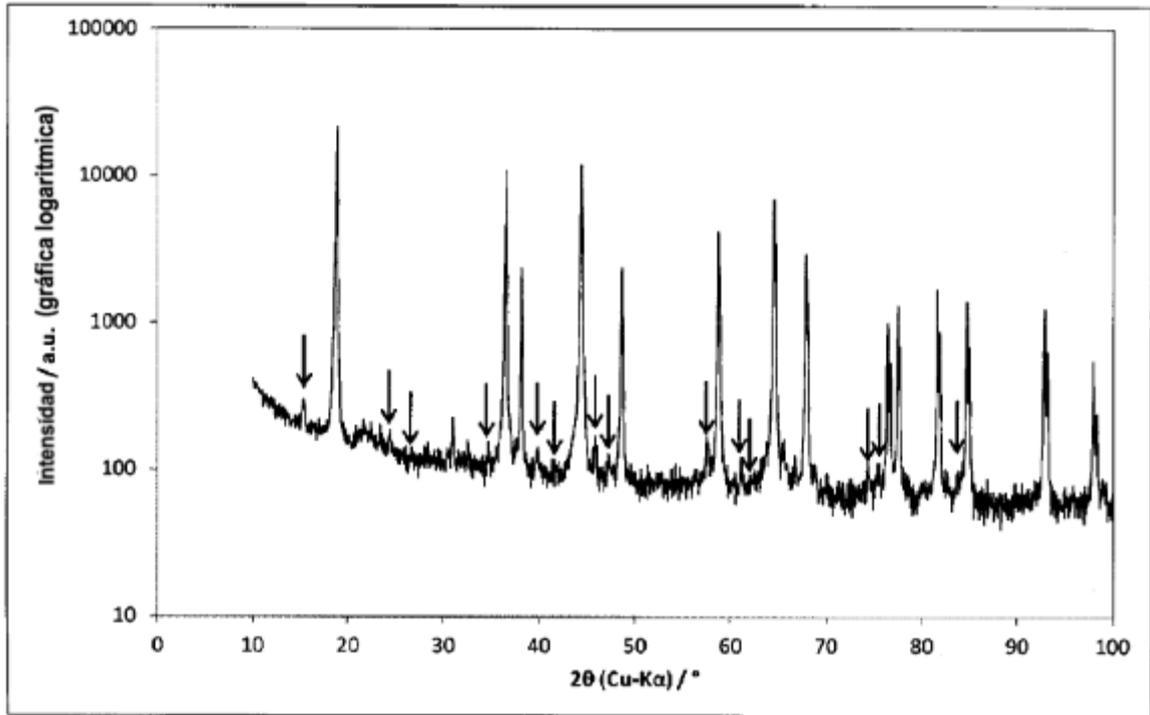


Fig. 8

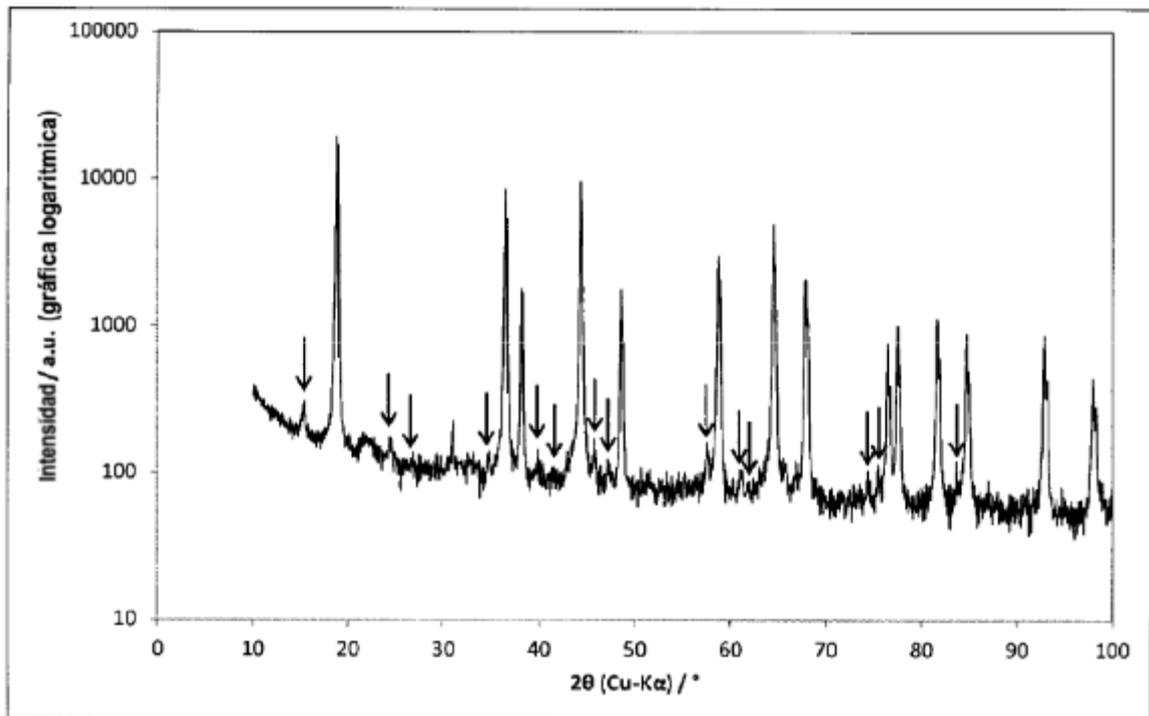


Fig. 9

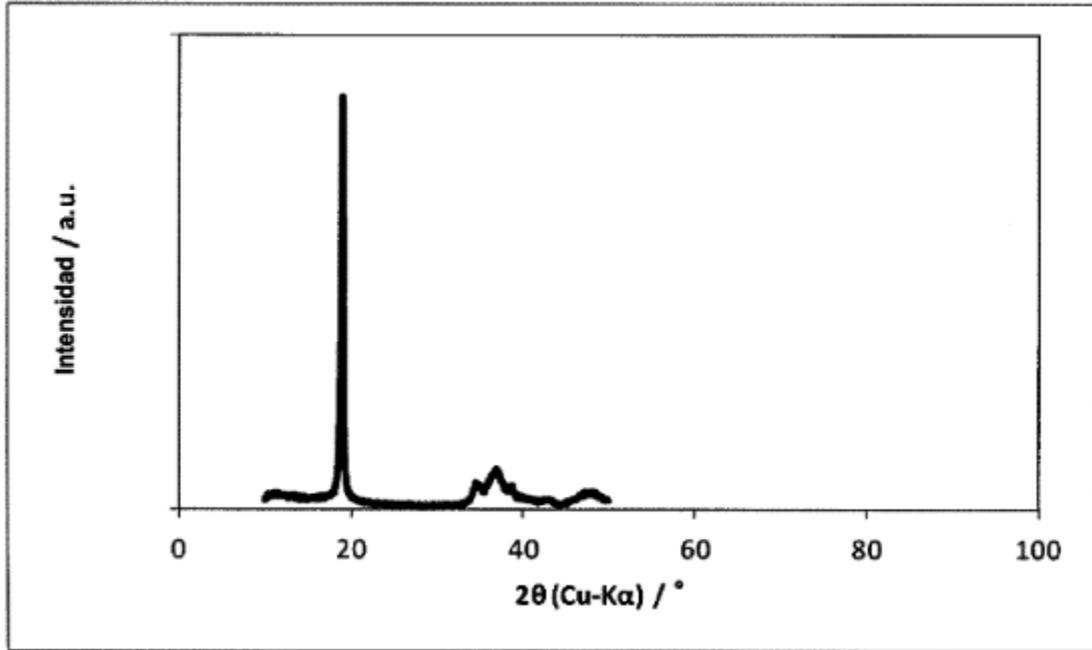


Fig. 10

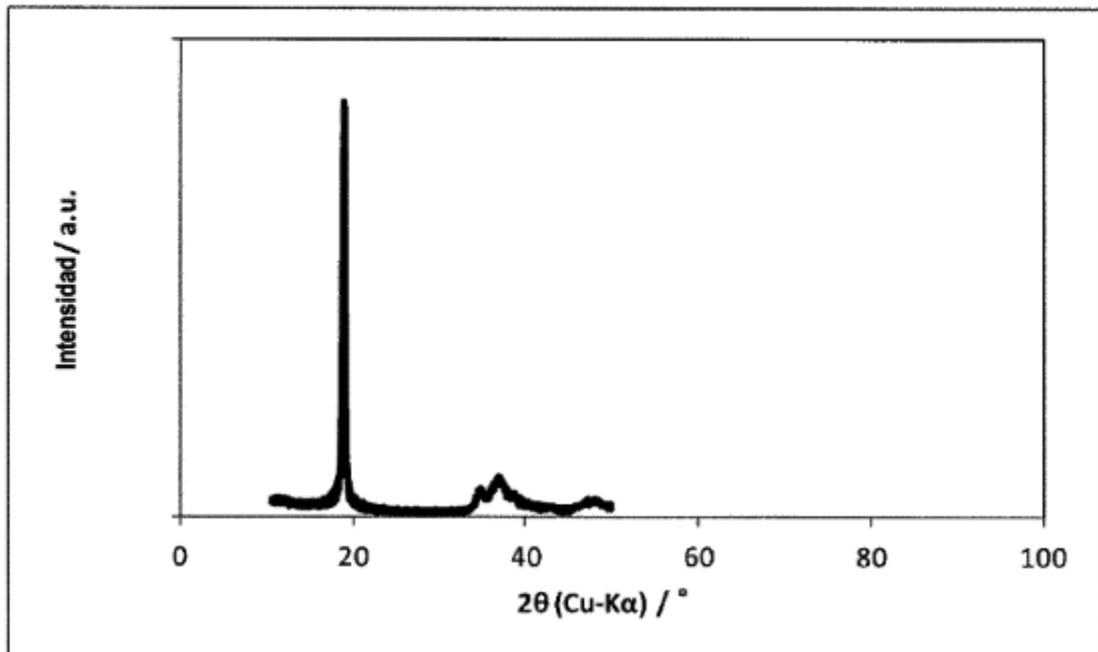


Fig. 11

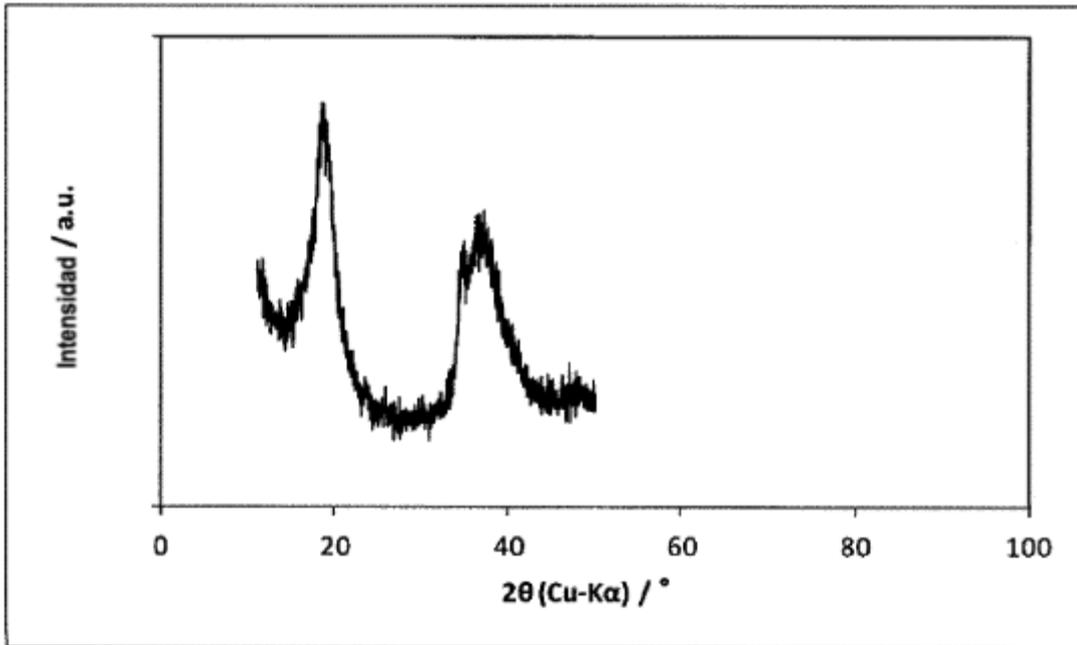


Fig. 12

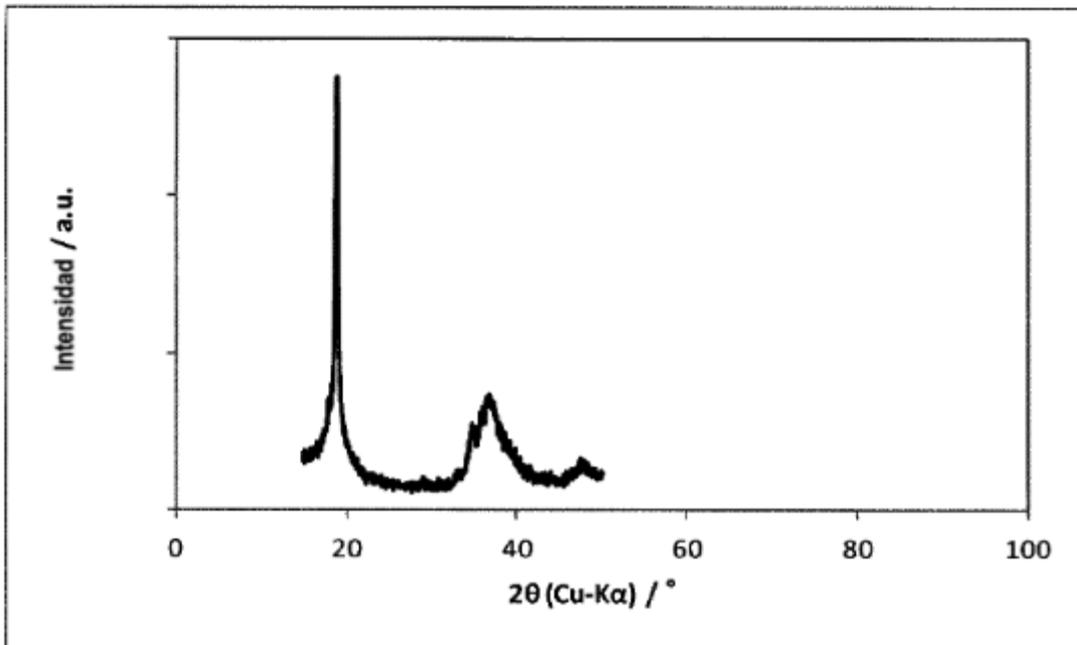


Fig. 13

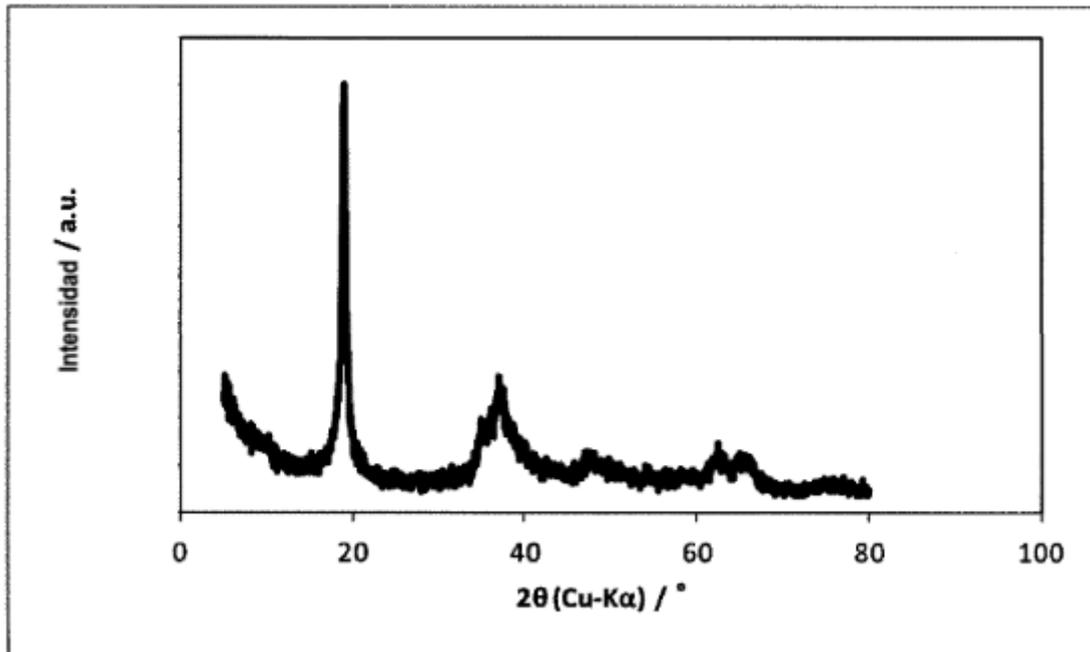


Fig. 14

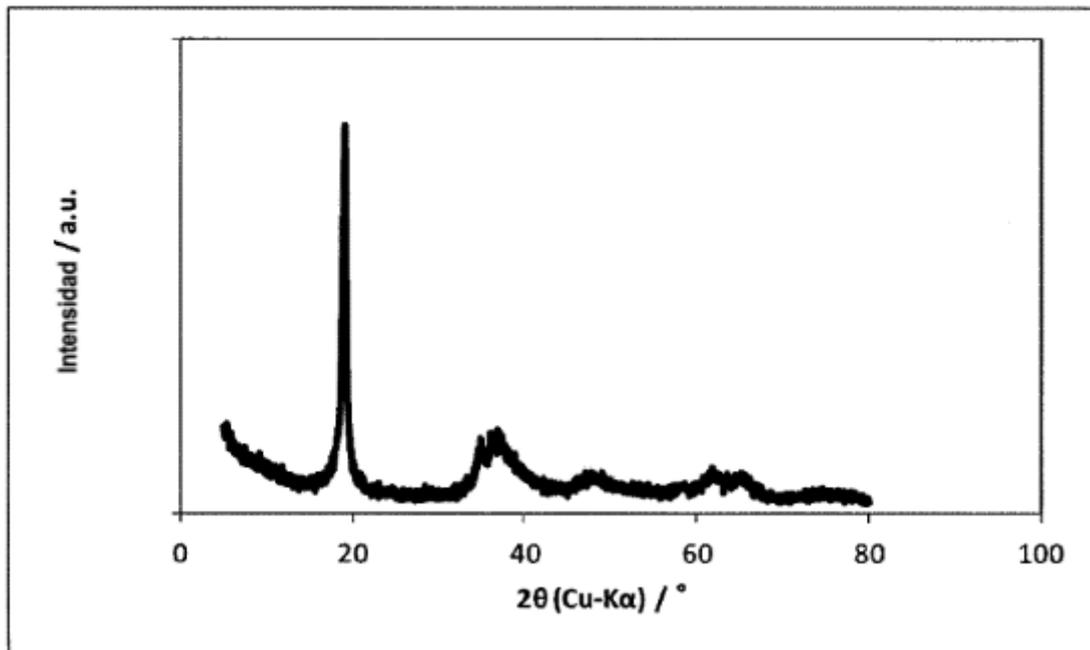


Fig. 15

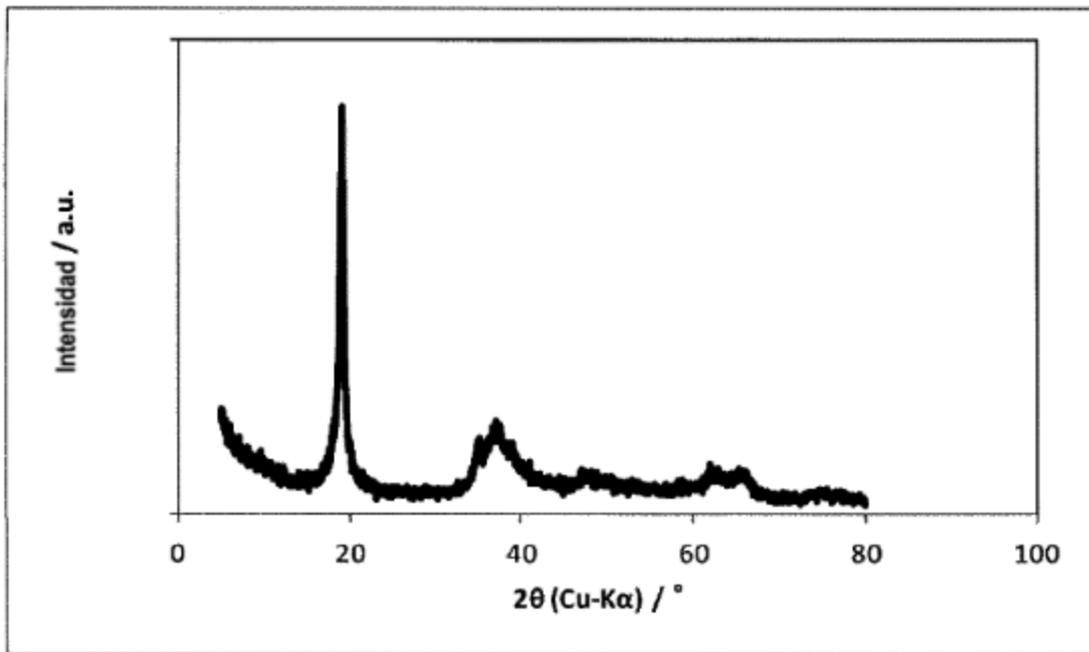


Fig. 16

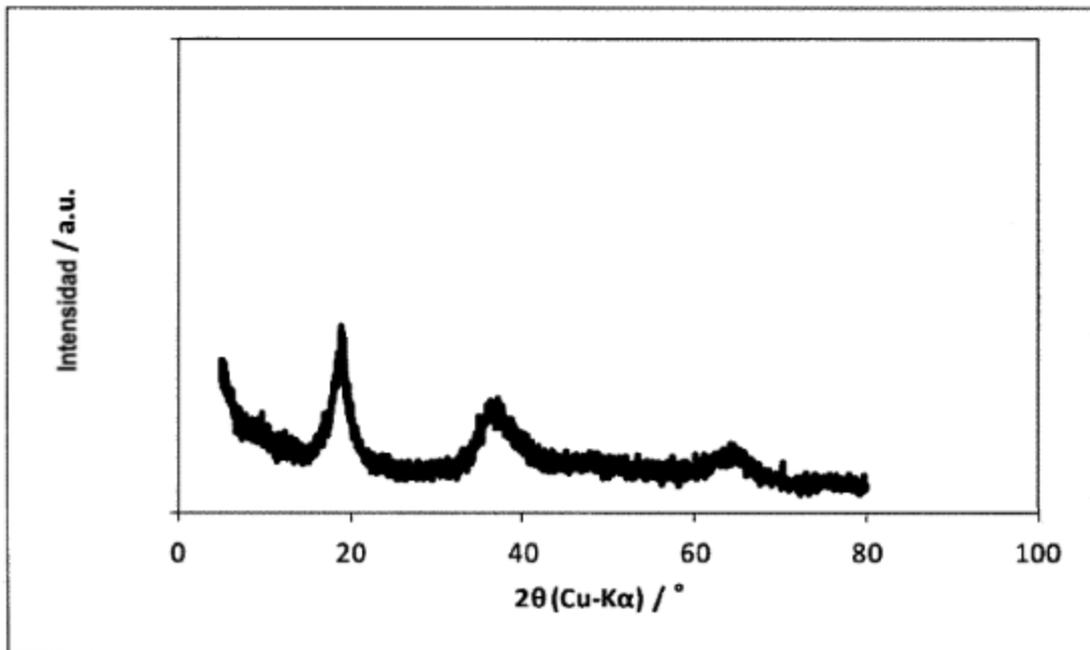


Fig. 17

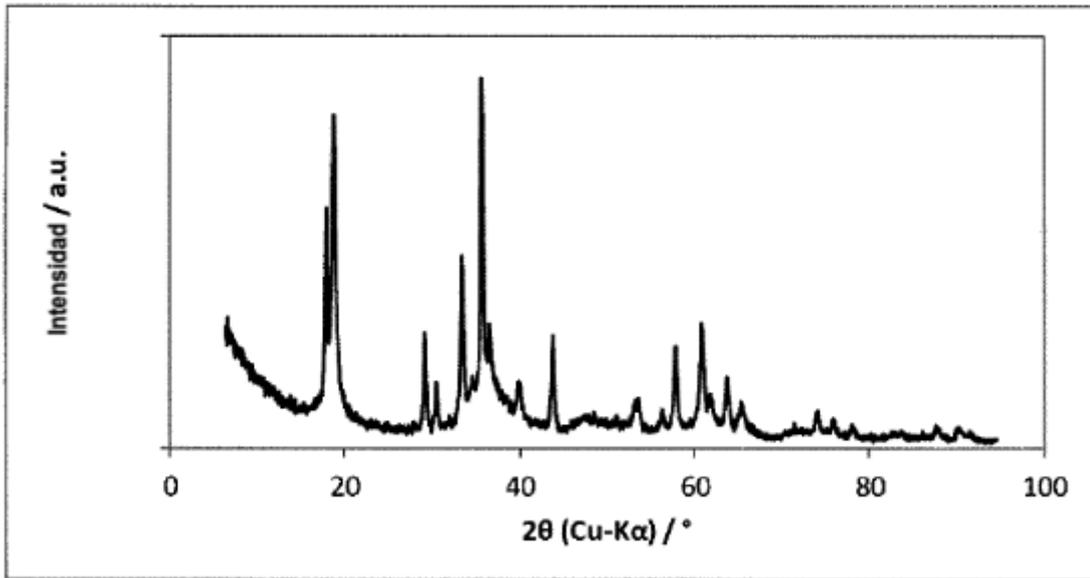


Fig. 18

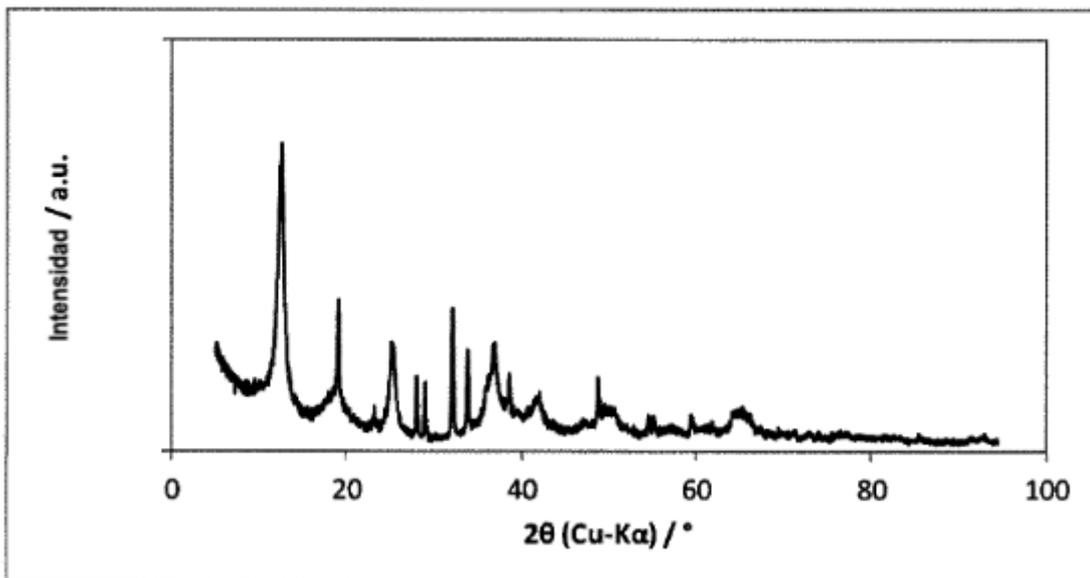


Fig. 19

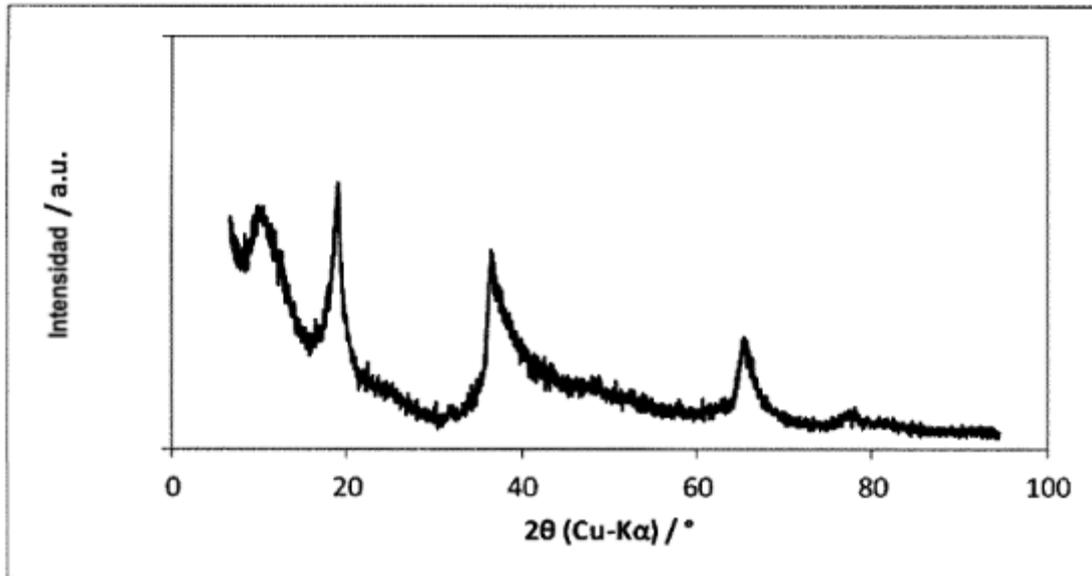


Fig. 20

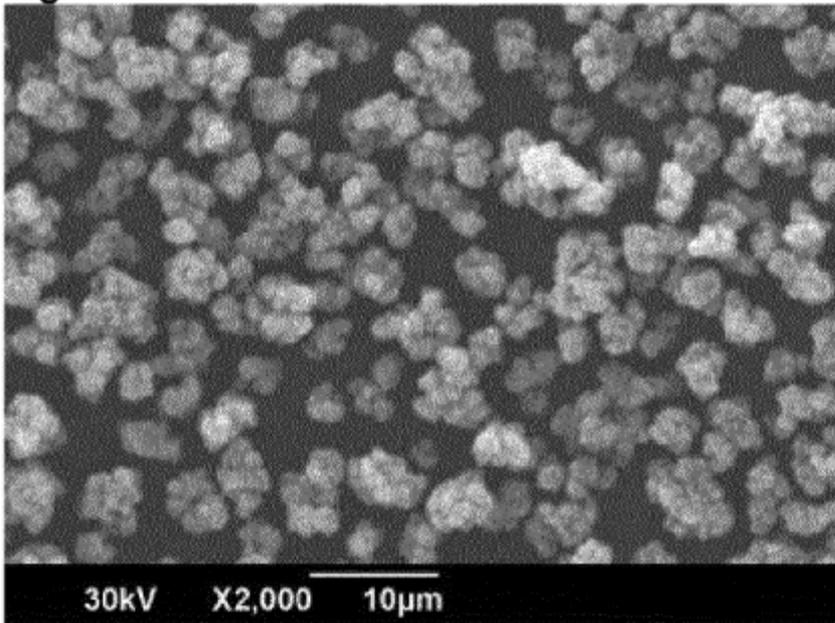


Fig. 21

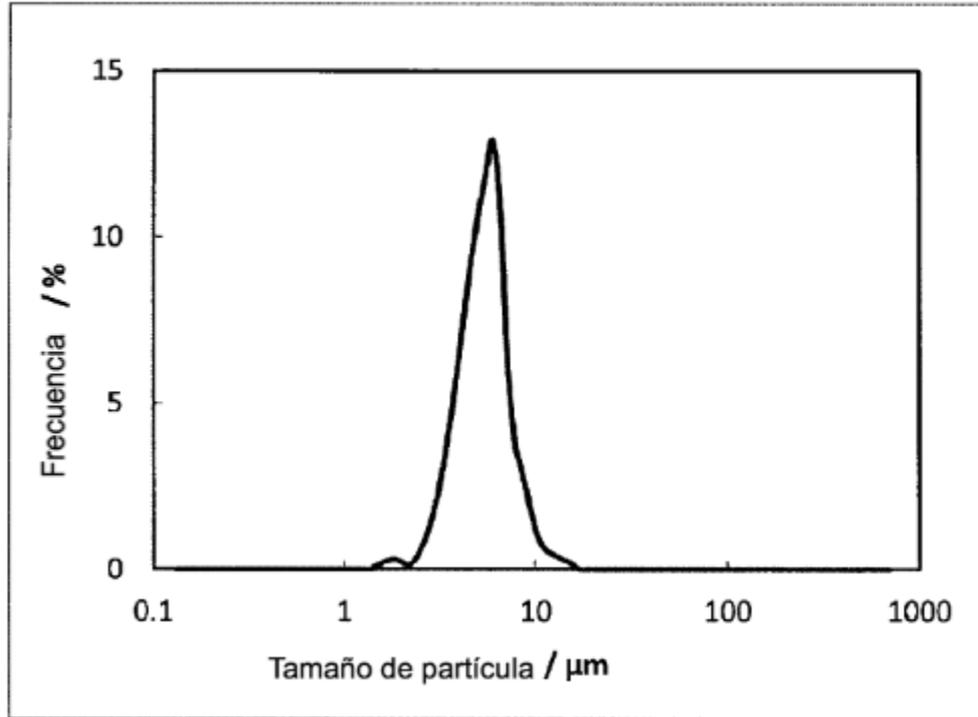


Fig. 22

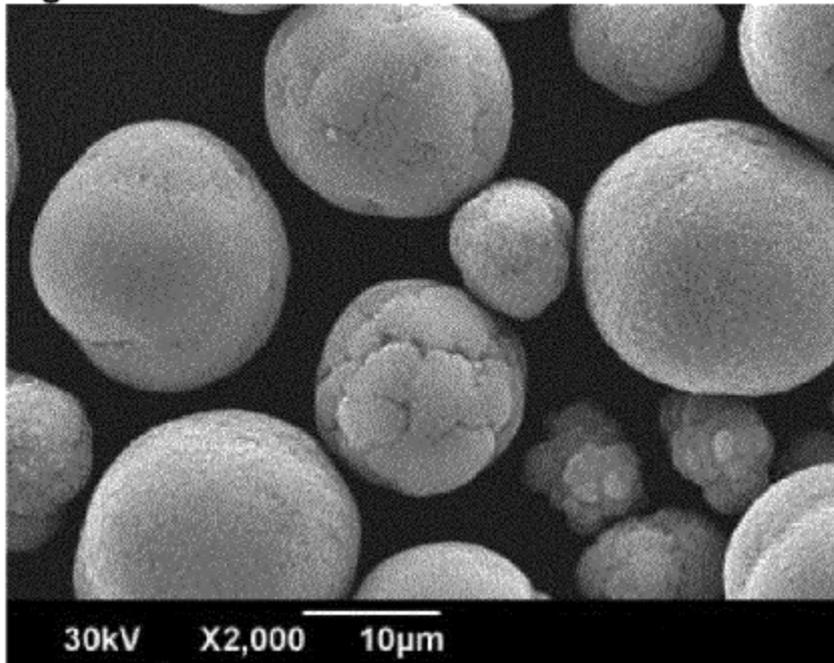


Fig. 23

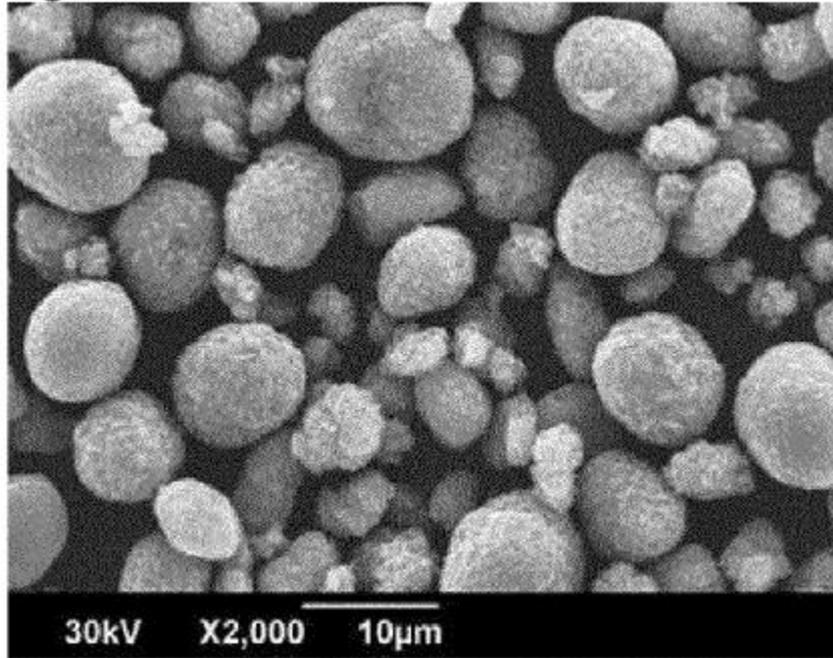


Fig. 24

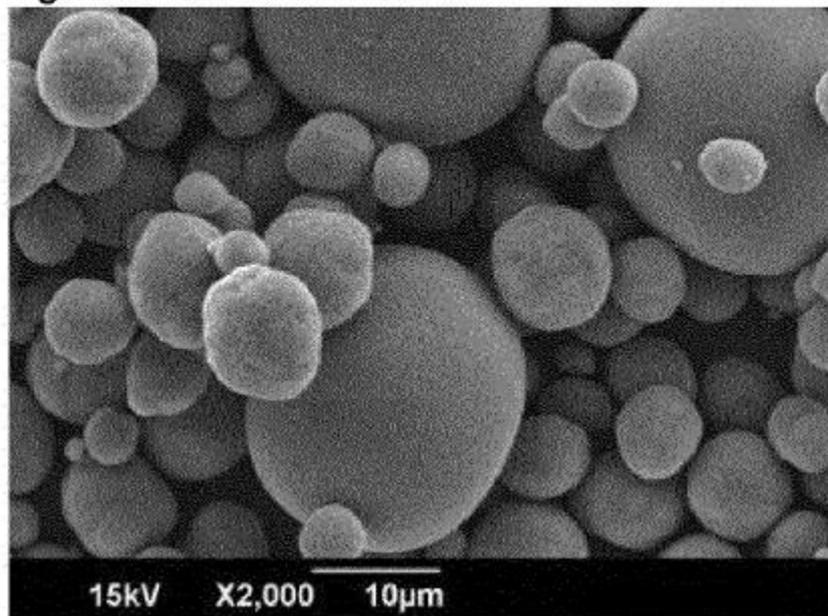


Fig. 25

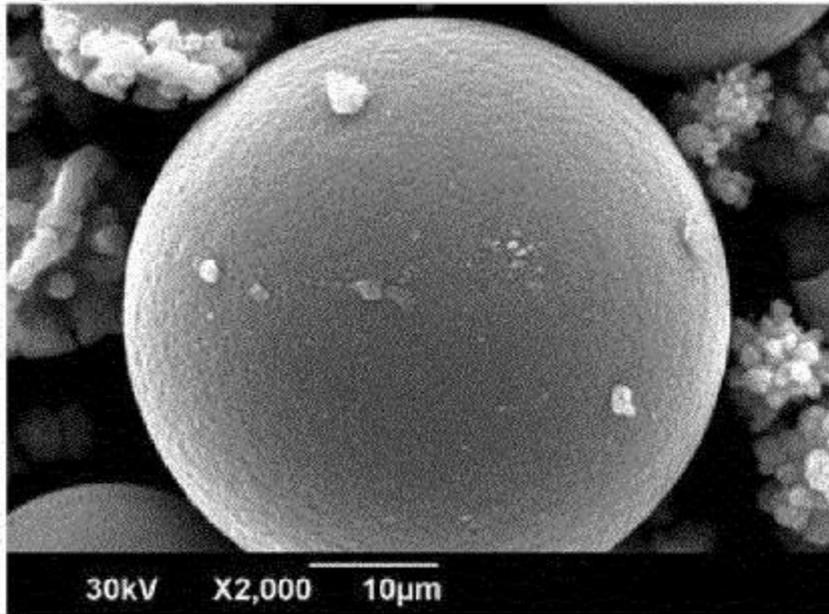


Fig. 26

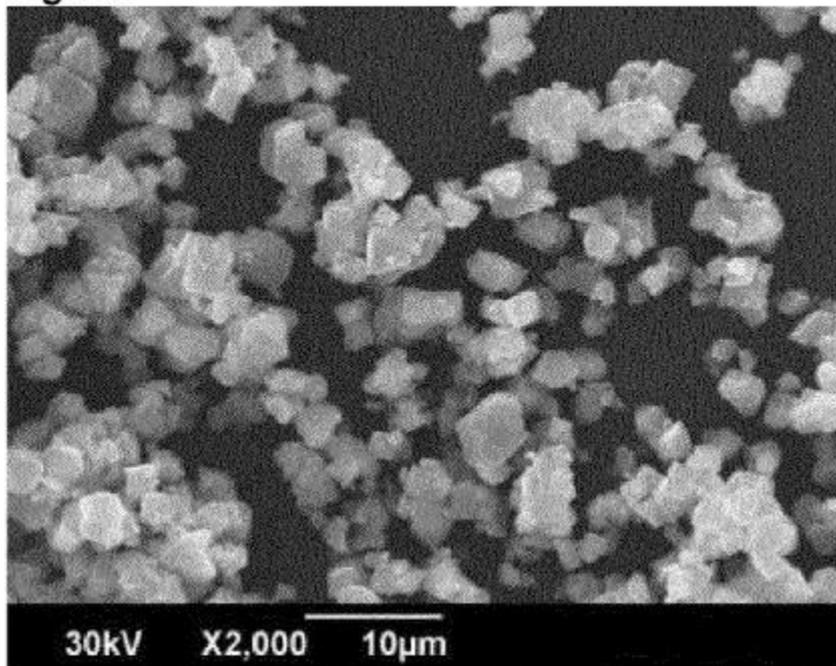


Fig. 27

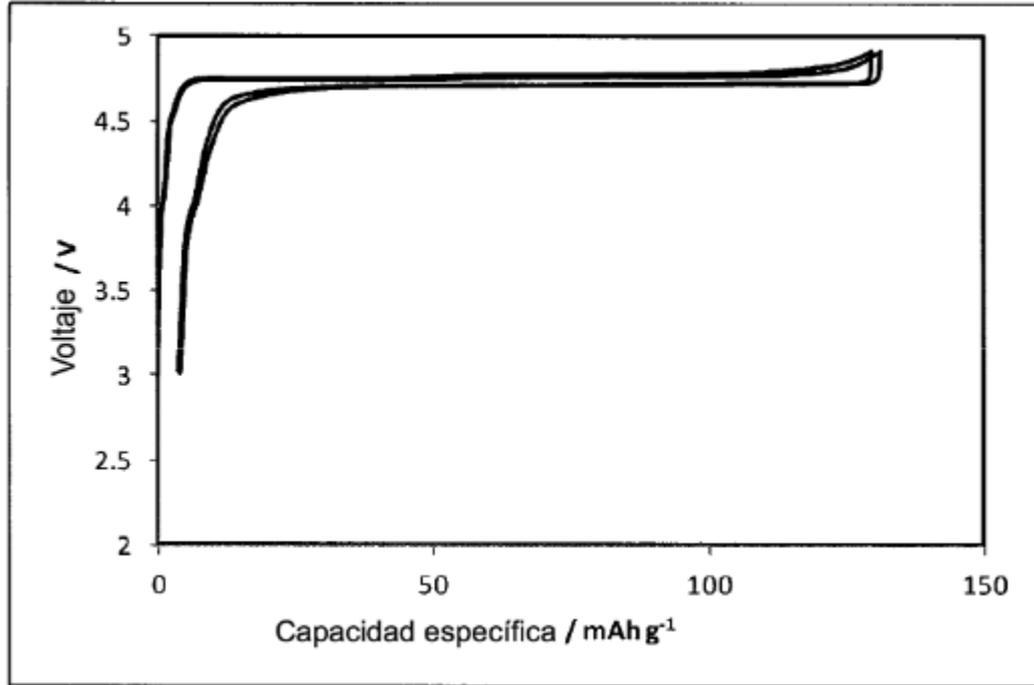


Fig. 28

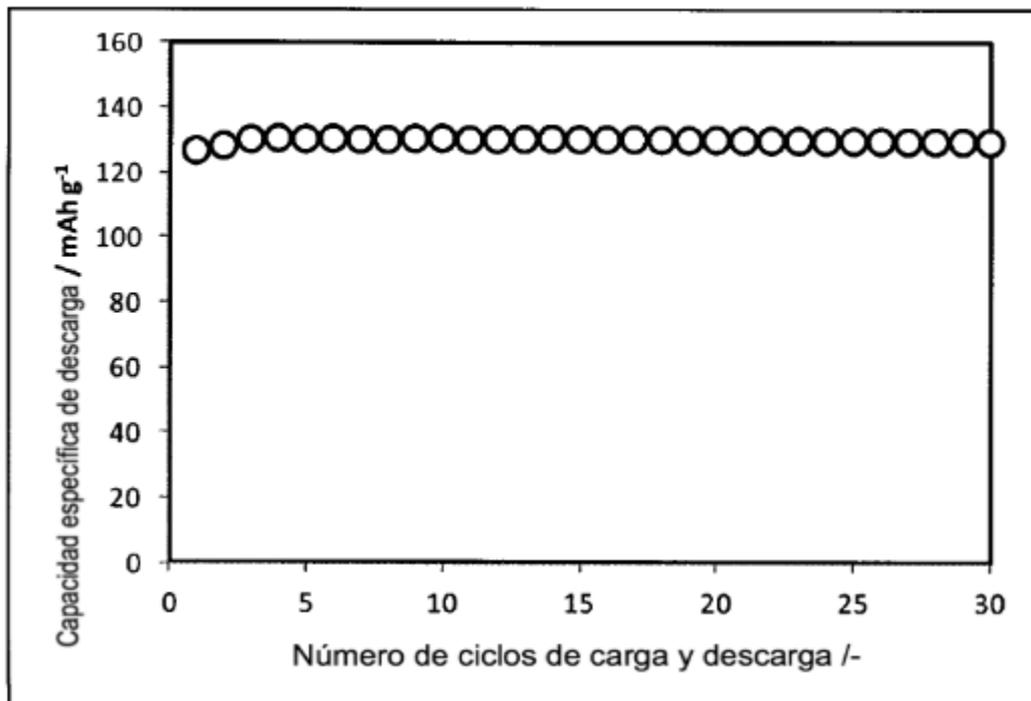


Fig. 29

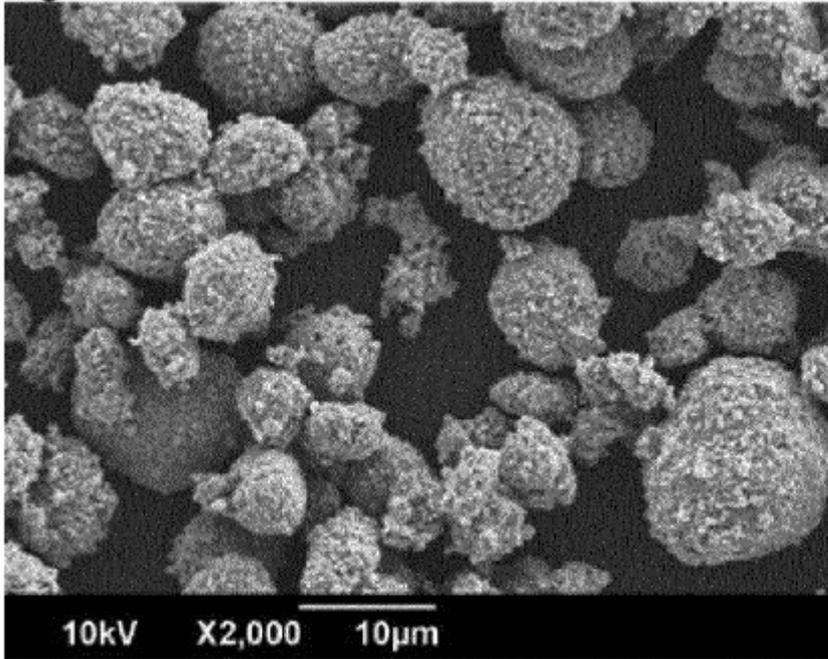


Fig. 30

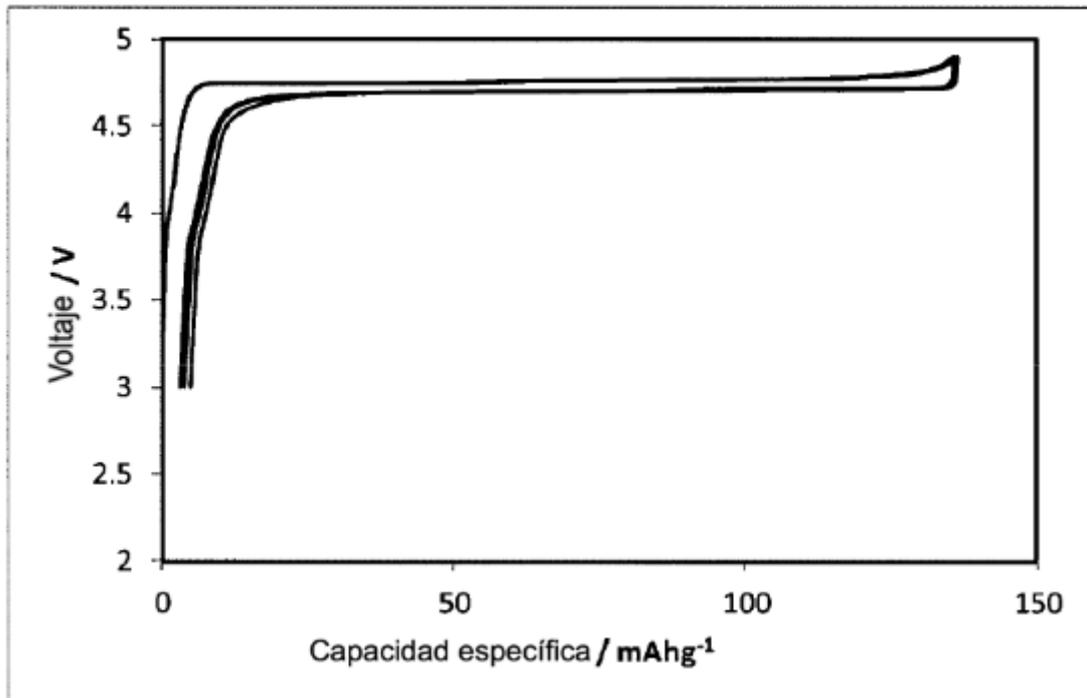


Fig. 31

