



(12) PATENT

(11) 342585

(13) B1

NORGE

(19) NO

(51) Int Cl.

B01D 21/02 (2006.01)

B01D 21/08 (2006.01)

B01D 9/00 (2006.01)

C01G 1/00 (2006.01)

C01G 51/04 (2006.01)

C01G 53/00 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/52 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/90 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20171648	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2007.03.20 PCT/EP2007/052653
(22)	Inng.dag	2017.10.17	(85)	Videreføringsdag	2017.10.17
(24)	Løpedag	2007.03.20	(30)	Prioritet	2006.03.31, DE, 10 2006 015 538
(41)	Alm.tilgj	2008.10.24			
(45)	Meddelt	2018.06.18			
(62)	Avdelt fra	20084495, med inndato 2008.10.24			
(73)	Innehaver	H C Starck GmbH, Im Schleeke 78-91, DE-38642 GOSLAR, Tyskland			
(72)	Oppfinner	Armin Olbrich, Alte Dorfstrasse 20, DE-38723 SEESEN, Tyskland Josef Schmoll, Rudolf-Nickel-Weg 3, DE-38642 GOSLAR, Tyskland Juliane Meese-Marktscheffel, Theodor-Heuss-Ring 2, DE-38642 GOSLAR, Tyskland Matthias Jahn, Eulenburg 7, DE-38642 GOSLAR, Tyskland Rüdiger Zertani, Kirchhofstrasse 34, DE-38642 GOSLAR, Tyskland Gerd Maikow ske, Bleichew eg 39, DE-38640 GOSLAR, Tyskland Sven Albrecht, Bunzlauer Weg 5, DE-38642 GOSLAR, Tyskland Stefan Malcus, Am Jürgenfeld 5, DE-38642 GOSLAR, Tyskland Michael Krufft, 2441 Old Lakeshore Road, CA-ONN0N1C0 BRIGHTS GROVE, Canada			
(74)	Fullmektig	ZACCO NORWAY AS, Postboks 2003 Vika, 0125 OSLO, Norge			
(54)	Benevnelse	Fremgangsmåte for fremstilling av pulverformig Ni,Co blandet hydroksid			
(56)	Anførte publikasjoner	EP 0031395 A, GB 1418203 A, DE 3501294 C2			
(57)	Sammendrag				

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av pulverformig Ni,Co blandet hydroksid med generell formel $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}(\text{OH})_2$, hvor $0 < x < 1$, hvor det blandede hydroksidet har en BET overflate, målt i henhold til ASTM D 3663, på mindre enn 20 m²/g og en banketetthet, målt i henhold til ASTM B 527, på mer enn eller lik 2,4 g/cm³, ved presipitasjon hvor fremgangsmåten omfatter tilveiebringelse av minst en første og en andre reaktantløsning, kombinere innmatningen av den første og den andre reaktantløsningen i en reaktor som har en skråstilt klargjører integrert i reaktoren, generering av en homogent intensivt blandet reaksjonssone i reaktoren, presipitasjon av forbindelsen i reaksjonssonen og dannelselse av en produktsuspensjon som består av uløselig produkt og morlut, delvis separasjon av morluten fra det uløselige produktet via den skråstilte klargjøreren, hvor en finkornfraksjon med en definert øvre grense for partikkeldiameteren settes i overstrømningen til den skråstilte klargjøreren, og valgfritt den turbide væsken blir delvis fjernet, slik at en presipitasjonsproduktsuspensjon fremstilles, hvor konsentrasjonen av presipitasjonsproduktet er større enn den støkiometriske konsentrasjonen, fjerning av produktsuspensjonen fra reaktoren, filtrering og tørking av det presipiterte produktet.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av pulverformig Ni,Co blandet hydroksid med generell formel $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}(\text{OH})_2$.

Mange teknisk viktige faste forbindelser fremstilles ved presipitasjon fra løsninger, hvor
5 egnede løsemidler for dette formålet er vann, organiske forbindelser og/eller deres
blandinger. Dette kan oppnås for eksempel ved rask avkjøling, plutselig reduksjon av
løseligheten til forbindelsen som skal presipiteres, ved sammenblanding av et ytterligere
løsemiddel hvori forbindelsen er dårlig løselig eller ved kjemisk reaksjon, hvori
forbindelsen som er dårlig løselig i løsemidlet dannes først. Den faste fasen nylig dannet
10 i presipitasjonen ved homogen dannelsen av kjerner består av svært små primære
krystallitter, som danner sekundære partikler ved agglomerering eller at de fester seg til
allerede eksisterende sekundære partikler.

Presist definerte krav blir som regel gitt til kvaliteten på de primære og sekundære
15 partiklene for å oppnå de ønskede applikasjonsegenskapene. Egenskapene til de
primære krystallittene og agglomeratene dannet derfra avhenger selvfølgelig av
prosessparameterene. Antallet relevante prosessparametere kan være relativt stort
avhengig av de bestemte omstendighetene. De kjemisk fysiske prosessparameterene
inkluderer for eksempel temperatur, konsentrasjon av produktløsningene, konsentrasjon
20 av overskudd presipitasjonsreagens i morluten, konsentrasjon av katalysatorer, pH
verdi, ionestyrke, etc. De viktigste prosessparameterene, som tenderer til å være
tekniske anleggsparametere, er oppholdstid, faststoffkonsentrasjon, mekanisk
energiforbruk, reaktorgeometri, type sammenblanding med rørere av forskjellige typer
eller pumper. De viktigste tekniske justeringene inkluderer selvfølgelig valg av en batch
25 fremgangsmåte eller en kontinuerlig fremgangsmåte. Kontinuerlige presipitasjons-
prosesser muliggjør fremstilling av et enhetlig produkt. Naturligvis eksisterer visse
områder for prosessparameterene, hvor de kan justeres innenfor disse. Således har
produktene i produktløsningen en maksimum løselighet, som ikke kan overskrides.
Dette definerer følgelig maksimalnivået for mulige faststoffkonsentrasjon i produkt-
30 løsningen. Dette kan imidlertid for eksempel også være begrenset i morluten ved
løselighetsgrensen til det nøytrale saltet som eventuelt dannes i presipitasjons-
reaksjonen. I tillegg kan det være nødvendig å operere ved nøytrale saltkonsentrasjoner
som er lavere enn de som kommer naturlig fra produktkonsentrasjonen. Problemet
oppstår ofte ved at justering av prosessparameterne, som influerer egenskapene til de
35 primære partiklene, ikke er optimal eller til og med motproduktiv når det gjelder de
ønskede egenskapene til de sekundære partiklene. Utfordringen består derfor i å finne

en justering av prosessparametrene som fører til et akseptabelt kompromiss når det gjelder egenskapene til de primære og sekundære partiklene.

Et antall subsidiære betingelser eksisterer derfor som kompliserer den definerte justeringen av produkttegenskapene. Videre kan produkttegenskaper slike som for eksempel spesifikk overflate, porøsitet, banketethet, bulketthet, kornstørrelsefordeling, strømbaarhet, krystallittstørrelse, etc., ikke oppnås, selv om dette ofte synes mulig uten de eksisterende restriksjoner. For eksempel, med noen metallhydroksider, er det funnet at den spesifikke overflaten under de eksisterende reaksjonsbetingelsene er tilnærmet lineær med høyt faststoffinnhold, selv om det ekstrapolerte faststoffinnholdet for den ønskede spesifikke overflaten ikke kan justeres siden den ligger over det naturlig forekommende faststoffinnholdet.

Rene eller blandede overgangs metallhydroksider, for å navngi kun et eksempel, som som regel kan fremstilles ved presipitasjonsprosesser, er viktige komponenter eller forløpere for moderne oppladbare høy ytelsesbatterier. Således danner for eksempel nikkelfhydroksid dopet med kobolt og sink den aktive komponenten til den positive elektroden i sink-metallhydrid og nikkelf- kadmiumbatteriere (Z. Kristallorg. 200 (2005) 306-315). For de kjente nikkelf-metallhydridbatteriene blir for eksempel i dag som regel elektroder basert på skumteknologi anvendt, som krever anvendelse av det positivt aktive materialet i form av sfæroidale partikler.

På samme måte blir sfæroidale partikler anvendt i oppladbare litium ioner/polymer batterier med økt viktighet. Over lengre tid har det blitt gjort forsøk verden over, først og fremst av økonomiske grunner, på å erstatte delvis eller til og med fullstendig kostbar kobolt (i form av LiCoO_2) til nå innbefattet litium ioner/polymer batterier. Per i dag har blant annet forbindelser av metaller Ni, Mn og Al – slik som for eksempel $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ eller $\text{Li}(\text{Ni}, \text{CoAl})\text{O}_2$ blitt omfattende undersøkt. Det første trinnet her består i å fremstille de korresponderende sfæriske hydroksidforløperne, som syntetiseres ved Co presipitasjon og kan eventuelt etterfølgende også eventuelt belegges, for deretter å omdanne forløperne ved termisk behandling til det respektive oksidsluttproduktet, ved tilsetning av en litiumkomponent.

Avhengig av typen batteri blir det ved fremstilling og anvendelse av batteriet i dag anvendt et bredt spekter av materialsammensetninger, og fremstilling av de sfæriske hydroksidene blir omfattet av et stort antall forskjellige spesifikasjoner, som ofte videre inkluderer svært strenge toleransegrenser med hensyn til kjemiske egenskaper og særlig

fysiske egenskaper. Det er klart at, for å være i stand til å fremstille produktet økonomisk i noe omfang, kan dette problemet ikke takles ved et betydelig antall forskjellige produksjonsanlegg, men kun ved et svært fleksibelt anlegg og teknologi som kan justeres til de respektive kravene, og som uansett er svært stabilt og opererer på en definert måte. Som en regel må selvfølgelig særlig fysiske egenskaper slike som for eksempel størrelsesfordeling, slagtetthet, spesifikk overflate og mikrokrySTALLinsk kompositt (krySTALLittstørrelse) presist forhåndsdefineres i spesifikasjonene. Alle disse substanseegenskapene avhenger av dannelsen av prosessparametere slik som for eksempel produkt ("educt"), nøytralt salt og faststoffkonsentrasjoner, oppholdstid, temperatur, energiinput, etc., og disse virker naturligvis ikke på samme måte når det gjelder de forhåndsdefinerte produkttegenskapene. Av denne grunn er det særlig et krav å realisere spesifikke produktkombinasjoner, for eksempel når det gjelder hydroksidforløperen, og dette har å gjøre med den påkrevde økonomiske effektiviteten, så langt som mulig i et enkelt, universelt justerbart anleggssystem.

Videre er det ikke mulig, for eksempel av fysiske grunner, å maksimere samtidig porøsitet og slagtetthet til et sfæroidalt materiale, siden disse to egenskapene er motsetninger. Det eksisterer imidlertid et antall avhengigheter mellom individuelle produkttegenskaper som kan forskyves innenfor visse grenser. Utfordringen nå består i å finne de forskjellige kombinasjonene av anleggsparametere og implementere disse i praksis med så langt som mulig en enkelt anleggsteknologi, som muliggjør i det minste en delvis uavhengig justering av de fysiske produkttegenskapene til hydroksidbatteri forløpene viktig for batteriyttelsen.

Den kontinuerlige produksjonen av sfærisk nikkedhydroksid er beskrevet i JP Hei 4-68249. For denne blir en nikkelsaltløsning, alkali og vandig ammoniakkløsning kontinuerlig tilsatt til et oppvarmet rørt kar utstyrt med en overstrømning. Den stasjonære tilstanden i reaktorsystemet nås etter 10 til 30 timer, etterfølgende hvilken et produkt med konstant kvalitet kan kontinuerlig fjernes. Den midlere oppholdstiden i reaktoren er 0,5 til 5 timer. I denne prosessen blir faststoffkonsentrasjonen i suspensjonen og den nøytrale saltkonsentrasjonen i morluten nødvendigvis koblet via støkiometrien til presipitasjonsreaksjonen. I tillegg bestemmer den temperaturavhengige løselighetsgrensen til det nøytrale saltet dannet i reaksjonen den maksimalt oppnåddbare faststoffkonsentrasjonen i suspensjonen. Det er selvfølgelig ikke mulig i en fremgangsmåte i henhold til JP Hei 4-68249 å oppnå svært høye faststoffkonsentrasjoner i suspensjonen, for eksempel konsentrasjoner som er høyere med en multipl, eller som er uavhengig av den nøytrale saltkonsentrasjonen.

EP 0658514 B1 beskriver den kontinuerlige presipitasjonen av metallhydroksider ved nedbryting av aminkomplekser under nærvær av alkali i en kjørende jetreaktor. I denne forbindelse blir produktet, til forskjell fra en rørt reaktor, blandet med reaksjonsmediet ved utløpsstrømmen fra en dyse. Begrensningene beskrevet i JP Hei 4-68249 med hensyn til økningen av faststoffkonsentrasjonen i suspensjonen gjelder også for prosessen beskrevet i EP 0658514 B1.

US 2003/0054252 A1 beskriver aktive materialer for litumbatterier, så vel som deres fremstilling. En batchvis driftsapparat anbefales for presipitasjonen av forløperforbindelsene, som innbefatter en ekstern sirkulering av klar morlut, som pumpes fra den øvre regionen til reaktoren og introduseres lateralt inn i et fallende rør, gjennom hvilket morluten strømmer tilbake igjen fra undersiden inn i reaktoren. Denne oppoverstrømmen hindrer partikler som er for små til å være i stand til å passere gjennom det fallende røret til å nå karet fra sluttproduktet. Kun partikler som har nådd en viss minimumsstørrelse kan synke i dette mottakskaret. Fremgangsmåten beskrevet i US 2003/005452 for fremstilling av forløpere ved presipitasjon muliggjør ikke uavhengig justering av prosessparametere. En direkte intervensjon i utvikling av kornstørrelsesfordeling med en definert fjerning av en finkornfraksjon fra suspensjonen er ikke mulig med denne prosessen.

EP 0031395 angår en metode for å fremstille og å rense nesten mettede kalkløsninger og et kalkmetningsapparat for å utføre denne metoden. I et kalkmetningsapparat føres den mettede kalkoppløsningen, det såkalte kalkvannet, gjennom en ledeplate fortykker hvor en akselerert sedimentering av inneholdte forurensningene og av de fremstilte kalsiumkarbonater oppnås. GB 1418203 angår et apparat for behandling av avløpsvann og lignede væsker, hvor avløpsvannet ved hjelp av en mekanisk separator skilles i en slamfase og en væskefase, hvilken siste gjennomgår en kjemisk felling til utskillelse av resterende slampartikler. DE 3501294 beskriver en lamelleseparator.

Formålet med foreliggende oppfinnelse er følgelig å tilveiebringe en fremgangsmåte med hvilken områdene for de individuelle prosessparameterene (for eksempel konsentrasjon av produkter, faststoffinnhold i suspensjonen, saltkonsentrasjon i morluten) kan justeres uavhengig av hverandre og således kan en maksimal fleksibilitet når det gjelder fremgangsmåten for fremstilling av pulverformig Ni,Co blandet hydroksid ved presipitasjon fra løsninger oppnås ved å ekspandere eksisterende frihetsgrader og danne nye frihetsgrader. Formålet med foreliggende oppfinnelse var

også å tilveiebringe en fremgangsmåte som muliggjør en kontrollert intervensjon med utviklingen av partikkelstørrelsesfordelingen i løpet av presipitasjonsprosessen. Et ytterligere formål med foreliggende oppfinnelse består også i å tilveiebringe en fremgangsmåte som muliggjør økning av maksimum faststoffkonsentrasjon fra det som er mulig i henhold til litteraturen med en multippel.

Formålet ble oppnådd ved en fremgangsmåte ifølge krav 1. Ved en innretning med en rørt reaktor med en skråstilt klargjører, i det følgende angitt ”integrrert reaktor/klargjøringssystem (IRCS)”, fig. 1 til 3, og anvendelsen av IRCS som den sentrale enheten i kombinasjon med ytterligere apparater (f.eks. filtre, kar, pumper, etc.) i en prosess, hvori, etter presipitasjon av forbindelser med dannelsen av produktsuspensjon som består av produkt av morlut, blir morlut over partiklene fjernet via den skråstilte klargjøreren, kan en kontrollert intervensjon i partikkelstørrelsefordeling og en økning av faststoffkonsentrasjon med en multippel oppnås.

Reaktoren kan være en sylindrisk formet innretning, fig. 4 og 5 (6), eller en parallellipedformet innretning, fig. 1 til 3 (1), med et flatt eller kurvet eller konisk formet gulv. Gulvet til reaktoren kan bli tilveiebrakt med en åpning gjennom hvilken suspensjonen kan fjernes, hvis nødvendig ved hjelp av en pumpe, og pumpes tilbake inn i reaktoren, fig. 4 og 5 (14). For å oppnå et homogent presipitasjonsprodukt er det viktig at produktene blir godt blandet når de kommer inn i reaktoren. Denne type reaktor opereres som en rørt reaktor, fig. 1 til 3. I dette tilfellet blir skiverørere, propellørere, skråstilt blad rørere, INTERMIG rørere eller andre rørere tilpasset det spesifikke røreproblemet anvendt. Valg, arrangement og dimensjonering av en passende rørere er for eksempel beskrevet i Ziokarnik, Rührtechnik, Theorie and Praxis, Springer-Verlag 1999. Design av rørerreaktoren influerer avgjørende på partikkelstørrelsen og partikkelstørrelsesfordeling, så vel som felningsoppførsel til partiklene i reaktoren. Presipitasjonsprosessene i IRCS kan, avhengig av produktet, utføres ved romtemperatur så vel som lavere eller høyere temperaturer. Temperaturene i løpet av presipitasjonsprosessen i IRCS kan derfor variere fra -20°C til 100°C. Presipitasjonsprosessene blir foretrukket utført ved temperaturer fra 20°C til 90°C og særlig foretrukket ved temperaturer fra 30°C til 70°C. Særlig gode resultater når det gjelder fremstilling av for eksempel batteriforløpere, slike som nikkeloksider, nikkelhydroksider, Ni/Co blandede oksider eller Ni/Co blandede hydroksider oppnås ved temperaturer varierende fra 30°C til 70°C. Prosessstemperaturene blir hvis nødvendig justert og regulert ved oppvarming eller avkjøling via en varmeveksler, fig.

10 og fig. 11 (4). Hvis en ekstern sirkulering anvendes kan varmeveksleren også inkorporeres i denne, fig. 12 (3).

Den skråstilte bærer kan lokaliseres ved et hvilket som helst punkt i reaktoren, for eksempel kan monteres over på reaktoren, fig. 3 (4) og fig. 4 (7). For å redusere installasjonshøyden kan den skråstilte klargjøreren også fordelaktig monteres under reaktoren, fig. 1 og fig. 2 (4) og fig. 5 (7). IRCS anvendes for presipitasjon av kjemiske forbindelser fra løsninger. I den skråstilte klargjøreren blir morluten sammen med en definert finkornfraksjon av de faste stoffene separert fra produktsuspensjonen. Denne turbide væsken som inneholder noen få g/l av faststoff blir for det meste resirkulert til reaktoren og renses igjen med produktsuspensjonen. Ved å ta ut en del av den turbide væsken blir noe finfraksjon fjernet fra produktsuspensjonen og partikkelstørrelsesfordelingen blir forskjøvet til høyere D_{50} verdier. Et ytterligere formål med den skråstilte klargjøreren er å tilveiebringe en forhåndsklargjort væske som inneholder kun en liten mengde faststoff, fra hvilken klar morvæske kan separeres på en enkelt måte ved filtrering.

For å forbedre separasjonseffektiviteten til den skråstilte klargjøreren er en eller flere lameller (plater), fig. 1 (3), fig. 3 (3), fig. 4 (8) og fig. 5 (8) inkorporert, på hvilke faste partikler, etter at de har nådd overflaten til lamellen gjennom sedimentering, glir ned inn i den homogent godt blandede suspensjonen. Lamellen arrangeres i den skråstilte klargjøreren på en planparallell måte med hensyn til gulvoverflaten til klargjøreren. Lamellene danner rektangulære plater, som består av plastikk, glass, ull, metall eller keramikk. Avhengig av materialet og produkt kan lamellene være opptil 10 cm tykke. Lamellene 0,5 til 5 cm tykke, særlig foretrukket 0,5 til 1,5 cm tykke, blir foretrukket anvendt. Disse lamellene blir fiksert inkorporert i den skråstilte klargjøreren. De kan også være i stand til å bli fjernet, fig. 6 (21) og fig. 7 (26). I dette tilfellet blir de satt inn i den skråstilte klargjøreren via skinnesystemet lateralt installert på innsiden i den skråstilte klargjøreren, fig. 7 (25) eller via nedsenkninger, fig. 6 (2). Skinnesystemet kan også designes på en høyjusterbar måte, som gjør at den skråstilte klargjøreren får en høy grad av fleksibilitet når det gjelder valg av lamell mellomåpninger. Den skråstilte klargjøreren kan være sylindrisk i form, med et rundt tverrsnitt eller parallellpipet i form med et rektangulært tverrsnitt, fig. 6 (20) og fig. 7 (24). For at partiklene skal gli ned uten å blokkere den skråstilte klargjøreren er vinkelen til den skråstilte klargjøreren med hensyn til horisontalen 20° til 85° , foretrukket 40° til 70° og særlig foretrukket 50° til 60° . Den skråstilte klargjøreren kan også monteres via en fleksibel kobling på

reaktoren. I denne utførelsesformen kan vinkelen varierbart justeres i løpet av prosessen.

I en foretrukket utførelsesform inneholder den skråstilte klargjøreren ved innstrømmen
 5 til interiøret til reaktoren en plate, fig. 2 (5) og fig. 5 (9) som arrangeres på en
 plateparallel måte relativt til åpningen til inngangsoverflaten til den skråstilte
 klargjøreren. Denne platen hindrer den skråstilte klargjøreren fra å bli blokkert i
 innstrømsregionen med svært konsentrert suspensjon.

10 For bedre å forstå operasjonsmodusen til IRCS vil en detaljert forklaring nå bli gitt på
 basis av fig. 8.

De faste partiklene (30) synker med en konstant hastighet i den skråstilte klargjøreren,
 fig. 8, avhengig av deres form og størrelse. Antatt for eksempel at Stokes lov gjelder, da
 15 er senkehastigheten for sfæriske partikler på grunn av den effektive vekten
 proporsjonalt med kvadratet av partikkeldiameteren. Den oppadgående komponenten til
 hastigheten til den laminære strømmen i den skråstilte klargjøreren er nå lagt over på
 synkehastigheten. Alle faststoffpartikler hvis synkehastighet er mindre enn eller lik i
 størrelse med den oppadgående komponenten til væskestrømmen kan ikke synke til
 20 overflaten til en lamell (31) eller til gulvoverflaten til den skråstilte klargjøreren og blir
 som en konsekvens fjernet med overstrømmen til den skråstilte klargjøreren.

Hvis synkehastigheten til partiklene er større i størrelse enn den oppadgående
 komponenten til væskestrømmen gjennomgår partiklene en nedovergående bevegelse
 25 ved en konstant synkehastighet. Om en slik partikkel fjernes eller ikke med
 overstrømmen fra den skråstilte klargjøreren avhenger, for en konstant
 strømningshastighet av væsken, av den vertikale distansen fra partikkelen til lamellen
 når den kommer inn i den skråstilte klargjøreren, så vel som lengden og vinkelen til
 skråstillingen til den skråstilte klargjøreren. Det kan enkelt observeres at en kritisk
 30 partikkelstørrelse r_0 eksisterer slik at alle partikler med $r > r_0$ blir fullstendig holdt
 tilbake av den skråstilte klargjøreren. Den rette linjen (32) i fig. 8 viser delen av en
 partikkel med den begrensende radiusen r_0 . Veiene til alle partiklene hvis radius er
 større har en mindre vinkel med hensyn til horisontalen og støter deretter med sikkerhet
 på en lamell eller gulyplaten. Dette betyr at de blir holdt tilbake. Ved tilpassing av
 35 andelene i den skråstilte klargjøreren, særlig strømningshastigheten til væsken, kan en
 øvre grense for partikkeldiameteren til finpartiklene som forlater den skråstilte
 klargjøreren i overstrømning således justeres.

Så lenge overstrømningen av den skråstilte klargjøreren strømmer tilbake via et sirkulasjonskar inn i den rørte reaktoren forandres ingenting i det totale systemet. Hvis noe av væsken som er turbid på grunn av finfraksjonen til de faste stoffene fjernes fra sirkulasjonskaret ved hjelp av en pumpe da blir en raffinert fraksjon av finkornmaterialet ekstrahert og direkte intervensjon i utvikling av partikkelstørrelse fordelingen kan utføres. Dette utgjør en ny variasjonsmulighet for å kontrollere presipitasjonsprosessene, hvorved partikkelstørrelsen så vel som partikkelstørrelse fordelingen kan influeres uavhengig av de andre prosessparametrene.

10

På grunn av den ovenfor beskrevne fjerningen av turbid væske (suspensjonen) er faststoffkonsentrasjonen til denne ved inngangen inn i sirkulasjonsrøret typisk 0,5 til 5% av faststoffkonsentrasjons reaktoren, naturlig blir faststoffkonsentrasjonen til suspensjonen i reaktoren også økt samtidig, siden med den målrettede fjerningen av finkornfraksjonen blir en ikke-proporsjonal stor mengde av morlut ekstrahert fra det totale systemet. Som regel er dette ønskelig, men er uønsket hvis faststoffkonsentrasjonen i reaktoren bør holdes ved et lavt nivå og økning av faststoffkonsentrasjonen kan ikke tilfredsstillende motvirkes ved å justere andre substansstrømmer. Avhengig av dens mengde og spesifisering kan denne finfraksjonen deretter igjen blandes med produktsuspensjonen. Separasjonen i reaktor/klargjøringssystemet er avgjørende.

20

I dette tilfellet er det mulig å fjerne morlut fra sirkulasjonskaret via et filterelement, fig. 10 (16) og pumpe det tilbake direkte inn i reaktoren for å øke faststoffkonsentrasjonen til den turbide væsken (suspensjonen). Ved å slippe ut samme mengde av finkornmateriale blir mindre morlut deretter fjernet. Finkornmaterialet betegner de partiklene hvis størrelse ikke overskrider 30% av D_{50} verdien til partikkelstørrelse fordelingen. Det kan også være fordelaktig i sirkulasjonskaret å kun fjerne morlut fra systemet via filterelementet. På denne måten kan faststoffinnholdet i reaktoren først heves til en multippel av den støkiometriske faststoffkonsentrasjonen og deretter kan en avkobling mellom konsentrasjonen av nøytralt salt eventuelt dannet i presipitasjonsreaktoren og faststoffkonsentrasjonen oppnås. Konsentrasjonsforholdet mellom faststoff og salt i reaktoren kan på grunn av muligheten av å fjerne morluten, økes for eksempel ikke bare ed å heve faststoffkonsentrasjonen ved konstant saltkonsentrasjon, men også ved det faktum at konstant faststoffkonsentrasjon saltfritt løsemiddel tilsettes til reaktoren og samtidig blir den ekvivalente mengden morlut fjernet fra systemet via filterelementet.

30

35

Oppnåelse av ytterligere frihetsgrad med den samtidige økningen i fleksibilitet av IRCS vil bli beskrevet mer i detalj med eksemplet på de to parametrene saltkonsentrasjon og faststoffinnhold for den generelle reaksjonen av $AX + BY \Rightarrow AY_{\text{faststoff}} + BX_{\text{diss.}}$. AX og
 5 BY vil betegne produkter i produktløsningene og BX vil betegne oppløste salt i morluten. AY betegner produktet som forekommer som uløselig faststoff.

Ekspansjonen av den eksisterende frihetsgraden og dannelsen av nye frihetsgrader for den ovenfor nevnte reaksjonen er illustrert diagrammessig i fig. 9 hvor:

- 10 (40) – teknisk grense,
 (44) – kjemisk grense,
 (41, 43) – økonomisk grense.

I fig. 9 betegner delen vist i uthevet type (1 – 2) regionen som ifølge litteraturen er
 15 tilgjengelige for å variere de to prosessparametrene nøytral saltkonsentrasjon i morlut og faststoffkonsentrasjon i suspensjon. Den rette linjen er begrenset oppover av løseligheten av saltet BX, mens nedover eksisterer en økonomisk grense for minimum faststoffinnhold. På grunn av støkiometrien til reaksjonen er man derfor begrenset når det gjelder disse to parameterne til en en-dimensjonal form som korresponderer til
 20 litteraturens stand. Ved hjelp IRCS og fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen blir denne en-dimensjonale regionen ekspandert til en to-dimensjonal region (42), slik at den maksimale faststoffkonsentrasjonen kan økes med en multippel og samtidig kan minimum saltkonsentrasjonen signifikant reduseres og alle kombinasjoner av de nå ekspanderte regionene for faststoffkonsentrasjon og nøytral saltkonsentrasjon kan
 25 justeres. Fleksibiliteten derved oppnådd når det gjelder utføring av prosessen er umiddelbart klar. En bevegelse i diagrammet vertikalt oppover korresponderer til fjerning av morlut og resulterer i korresponderende reduksjon i faststoffkonsentrasjon. En bevegelse i diagrammet horisontalt til venstre korresponderer til tilsetning av ekstra løsemiddel med samtidig fjerning av den korresponderende mengden morlut.

30

IRCS kan opereres som et åpent system så vel som et lukket system. Et lukket system er for eksempel en kjørende jetreaktor, som er vist i fig.4 og 5 (6) og også i fig. 12 (1). I denne reaktoren kan den skråstilte klargjøreren arrangeres i den øvre regionen, fig. 4 (7) så vel i den lavere regionen, fig. 5 (7). Produktene blir her introdusert gjennom en eller
 35 flere dyser inn i reaktorsonen til reaktoren hvor de gjennomgår en intensiv sammenblanding og homogenisering, fig. 12 (2) og fig. 4 og 5 (11). IRCS kan anvendes

for presipitasjoner som finner sted batchvis. IRCS blir imidlertid foretrukket anvendt for presipitasjonsprosesser i en kontinuerlig operasjonsmodus.

Det er beskrevet en fremgangsmåte for fremstilling av forbindelser ved presipitasjon, hvori de individuelle prosessparameterne (for eksempel konsentrasjon av produkter, faststoffinnhold i suspensjonen, saltkonsentrasjon i morlut), kan justeres uavhengig av hverandre i løpet av presipitasjonen og på denne måten finner en kontrollert intervensjon i utvikling av partikkelstørrelse fordelingen sted i løpet av presipitasjonsprosessen og som en konsekvens kan skreddersydde produkter som har definerte fysiske egenskaper fremstilles særlig økonomisk og med et svært høy romtidutbytte.

Oppfinnelsen tilveiebringer følgende en fremgangsmåte som angitt i krav 1, for fremstilling av pulverformig Ni,Co blandet hydroksid med generell formel $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}(\text{OH})_2$, hvor $0 < x < 1$, og det blandede hydroksidet har en BET overflate, målt i henhold til ASTM D 3663, på mindre enn $20 \text{ m}^2/\text{g}$ og en banketethet, målt i henhold til ASTM B 527, på mer enn eller lik $2,4 \text{ g}/\text{cm}^3$, ved presipitasjon, som består av de følgende trinn:

- tilveiebringelse av minst en første og en andre reaktantløsning,
- kombinere innmatningen av den første og den andre reaktantløsningen i en reaktor som har en skråstilt klargjører integrert i reaktoren,
- generering av en homogent intensivt blandet reaksjonssone i reaktoren,
- presipitasjon av forbindelsen i reaksjonssonen og dannelsen av en produktsuspensjon som består av uløselig produkt og morlut,
- delvis separasjon av morluten fra det uløselige produktet via den skråstilte klargjøreren, hvor en finkornfraksjon med en definert øvre grense for partikkeldiameteren settes i overstrømningen til den skråstilte klargjøreren, og valgfritt den turbide væsken blir delvis fjernet, slik at en presipitasjons produktsuspensjon fremstilles, hvor konsentrasjonen av presipitasjonsproduktet er større enn den støkiometriske konsentrasjonen,
- fjerning av produktsuspensjonen fra reaktoren,
- filtrering og tørking av det presipiterte produktet.

Produktløsningen i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen introduseres inn i reaktoren ved hjelp av et pumpesystem. Hvis denne involverer IRCS med en rørt reaktor blir produktene blandet ved anvendelse av rører. Hvis IRCS er designet i form av en drevet jetreaktor blir blanding av produktene utført ved å slippe ut jetstrøm fra en dyse,

fig. 12 (2). For å oppnå en enda bedre sammenblanding av produktene kan luft eller en inert gass i tillegg også tilsettes til reaktoren. For å oppnå en enhetlig produktkvalitet er det nødvendig for produktene å bli homogent godt blandet i reaksjonssonen til reaktoren. En presipitasjonsreaksjon hvori produktet og morluten dannes skjer allerede i løpet av sammenblanding og homogenisering av produktene. Produktsuspensjonen er anriket i den lavere reaksjonsdelen til en ønsket konsentrasjon. For å oppnå en målanrikning av produktsuspensjonen blir i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen morluten delvis fjernet via den skråstilte klargjøreren, fig. 10 (5). Den delvise separasjonen av morluten ved å fjerne den skråstilte klargjøreren finner overstrøm foretrukket sted ved hjelp av en pumpe. Faststoffinnholdet av hovedstrømmen kan inneholde opptil 50%, foretrukket opptil 30%, særlig foretrukket opptil 15% og særlig foretrukket opptil 5% av produktsuspensjonen. Maksimum partikkelstørrelse i overstrømningen spiller en viktig rolle i utvikling av kornstørrelsedfordeling i løpet av presipitasjonsprosessen. Partiklene i overstrømningen angis finkornmateriale. Den maksimale partikkelstørrelsen i overstrømningen kan være opptil 50%, foretrukket opptil 40% og særlig foretrukket opptil 30% av D_{50} verdien til partikkelstørrelse fordelingen. I fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen blir en konsentrasjon av presipitasjonsprodukt suspensjon oppnådd som kan være multippel av den støkiometrisk mulige konsentrasjonen av presipitasjonsproduktet. Dette kan være opptil 20 ganger høyere enn den mulige støkiometriske verdien. For å oppnå en særlig høy produktkonsentrasjon i suspensjonen er det nødvendig delvis å fjerne en stor mengde av morluten. Selv opptil 95% av morluten kan bli delvis separert. Mengden av morlut som delvis separeres avhenger av valgt prosessbarometer slik som produktkonsentrasjon, saltkonsentrasjon til morvæsken så vel som faststoffkonsentrasjon i suspensjonen.

Prosessten ifølge oppfinnelsen er illustrert diagrammessig i fig. 10 og er beskrevet som følger for å oppnå en bedre forståelse:

Produktløsning, eventuelt katalysatorløsninger så vel som løsemidler, mates til en rørt reaktor (1) utstyrt med en hastighetsregulert rører (2), varmeveksler (3), eventuelt en sirkulasjonspumpe (4) og en skråstilt klargjører (5) som innbefatter en høydejusterbar plate (25) arrangert på en planparallell måte med hensyn til innløpsåpningen, og inn i den homogene godt blandede reaksjonssonen til det integrerte reaktor/klargjøringssystemet (IRCS). Produktsuspensjonen som dannes fjernes med pumpe (10) via en fyllenivå reguleringsenhet eller strømmer over via den frie overstrømningen (11). Når store partikler dannes kan det være fordelaktig å operere sirkulasjonspumpen (4) for å unngå faren for sedimentering.

Avhengig av høyden til den skråstilte klargjøreren (5) transporterer eventuelt i en selvutluftende modus pumpen (12) væske med en svært lav konsentrasjon av finkornmateriale fra klargjøreren inn i karet (13) utstyrt med en rører (14), fra hvilken
5 væsken kan strømme tilbake fra den frie overstrømningen (15) inn i reaktoren (1). En separasjonsstørrelse eksisterer avhengig av volumstrømmen av væske og dimensjoneringen av den skråstilte klargjøreren som er tilfestet, slik at kun partikler hvis størrelse ligger lavere enn denne separasjonsstørrelsen transporteres til sirkulasjonskaret (13). Så lenge hele suspensjonen fjernes med pumpe (12) strømmer
10 tilbake via den frie overstrømningen (15) finner naturlig ingen forandringer sted når det gjelder reaktoren (1). En forandring finner kun sted hvis morluten og/eller faste partikler fjernes fra systemet. Fjerning av morluten vil først bli beskrevet i det følgende:

Pumpen (17) tar ut den klare morluten fra karet (13) gjennom et filterelement (16), for
15 eksempel anvendes en filterslange også i krysstrømsfiltreringer, og transporterer morluten til den andre sirkulasjonskaret (18). Fra dette karet transporter pumpen (21) prøveløsningen kontinuerlig eller ved spesifiserte tidsintervaller til det foretrukne automatiske analysetrinnet til morluten. En kontinuerlig overvåkning, for eksempel ved å måle og kontrollere pH verdien med proben (21), kan også utføres direkte i
20 sirkulasjonskaret (18) som inneholder klar morlut. IRCS muliggjør således at sammensetningen av morluten blir kontrollert på en enkel måte i løpet av hele presipitasjonsprosedyren, som naturlig er svært vanskelig i en suspensjon med et høyt faststoffinnhold. Hvis nå morluten fjernes fra systemet fra sirkulasjonskaret (18) via pumpen (22) kan faststoffkonsentrasjonen i reaktoren (1) justeres uavhengig av
25 produktkonsentrasjonene. På denne måten blir faststoffkonsentrasjonen til suspensjonen også dekoblet fra konsentrasjonen av salter i morluten, som dannes som biprodukt i mange presipitasjonsreaksjoner.

Den naturlige faststoffkonsentrasjonen kan økes ved en multippel og romtidutbytte som
30 kan oppnås derved kan ikke realiseres, eller kun med store vanskeligheter, med vanlige metoder. Den direkte fjerningen av morlut via en krysstrømfiltrering, som er for eksempel inkorporert i sirkulasjonen til pumpen (4) til reaktoren (1) er ikke praktisk siden blokkeringer konstant vil forekomme på grunn av høy faststoffkonsentrasjon, som helt klart er en ulempe.

35

Hvis for eksempel BaSO_4 presipiterer fra Ba(OH)_2 løsning og svovelsyre da blir vann dannet som biprodukt og dekoblingen reduseres til prosessparametere Ba konsentrasjon

og H_2SO_4 konsentrasjon i produktløsningen og BaSO_4 konsentrasjon i produktsuspensjonen. I presipitasjonen av nikkeldihydroksid fra for eksempel nikkelsulfatløsning og natriumhydroksid blir natriumsulfatet dannet som biprodukt. Faststoffinnholdet i suspensjonen og saltkonsentrasjonen kan nå justeres uavhengig av hverandre. Økningen i faststoffinnhold har akkurat blitt beskrevet ovenfor. Hvis det også er ønskelig å justere saltkonsentrasjonen uavhengig av produktkonsentrasjonen kan vann introduseres inn i systemet via pumpen (9) og den korresponderende mengde morlut kan fjernes via pumpen (22) slik at for eksempel en forhåndsbestemt faststoffkonsentrasjon opprettholdes.

10

Et essensielt trekk ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen så vel som det integrerte reaktorklargjøring systemet (IRCS) er også ekstraksjonen av en definert fraksjon av finkornmaterialet fra reaksjonssystemet, der fjerning av suspensjon fra systemet via pumpen (23) for derved direkte å intervenere i utvikling av partikkelstørrelsesfordeling til produktet. Slik det allerede har blitt beskrevet i mer detalj ovenfor, for faststoffpartiklene i sirkulasjonsskaret (13) eksisterer en øvre kornstørrelse, som bestemmes ved dimensjoneringen av den tilfestede skråstilte klargjøreren (5) og sirkulasjonsmengden til pumpen (12). Røren (14) forsikrer om at disse finpartiklene distribueres homogent i væsken. En definert fjerning av finkornfraksjonen fra det totale systemet og derved også fra reaktoren (1) er mulig på denne måten. Som regel utgjør finkornfraksjonen kun en liten prosentandel av den totale massen, men dens mengde influerer på en avgjørende måte utviklingen av kornfordelingen og faststoffet produsert i reaktoren. En direkte intervensjon i vektmekanismen til partiklene i presipitasjonsreaksjonen er ikke mulig med de vanlige prosessene ifølge litteraturen, og har blitt realisert her for første gang. Mulighetene som derved åpnes er mange. Ikke bare kan D_{50} verdien til partikkelstørrelse fordelingen forandres på en kontrollert måte, men det er også mulig å justere bredden av fordelingen. Prosessen kan således bedre kontrolleres ved denne nye frihetsgraden, og særlig sfæriske partikler med en større gjennomsnittlig kornstørrelse kan produseres enn det som ellers ville være mulig under reaksjonsbetingelsene.

30

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen illustrert i fig. 11 er forskjellig fra fremgangsmåten beskrevet ovenfor illustrert i fig. 10 ved at her blir en integrert reaktor klargjøringssystem med en skråstilt klargjører anvendt, som er arrangert over reaktoren. Fig. 12 viser en fremgangsmåte ifølge oppfinnelsen hvori presipitasjonsreaksjonen finner sted i en lukket IRCS (1) designet som en drevet jetreaktor.

35

Med IRCS og fremgangsmåten beskrevet kan et antall kjemiske forbindelser fremstilles, hvis fysiske egenskaper, for eksempel slik som kornstørrelse, kornstørrelsesfordeling, bulketthet, banketthet, partikkelform etc. kan på en hensiktsmessig måte influeres slik at skreddersydde produkter kan oppnås ved slutten av prosessen. Slike forbindelser

5 inkluderer for eksempel karbonater eller basiske karbonater av kobolt, nikkel eller sink, hvor forskjellige dopelementer kan tilsettes. Fremgangsmåten beskrevet blir også foretrukket anvendt for presipitasjon av sinkoksider, kobberoksider eller sølvoksider. Videre er IRCS og fremgangsmåten særlig egnet for fremstilling av tantalumoksider, niobiumoksider, tantalater og niobater. Titanoksid, zirkoniumoksid og hafniumdioksid

10 kan på samme fremstilles, i hvilken sammenheng oksidene kan dopes med metaller av andre valenstilstander, slik som sjeldne jordelementer, for eksempel yttrium, ytterbium eller scandium. Ammonium dimolybdat, ammonium heptamolybdat, dimolybdat, heptamolybdat, paratungstater, ammonium paratungstat, sfæroidale ortowolframsyre og molybdensyre kan på samme måte fordelaktig fremstilles ved fremgangsmåten

15 beskrevet.

Oksider av sjeldne jordmetaller kan på samme måte fremstilles. IRCS kan fordelaktig anvendes for fremstilling av spindler, perovskitter og faste forbindelser som har en titanoksidstruktur. Dårlig løselige halider og sulfider kan på samme måte oppnås ved

20 fremgangsmåten med et høyt romtidutbytte og høy banketthet. Fremgangsmåten IRCS er særlig egnet for fremstilling av belagte produkter, ved at svært forskjellige typer av enhetlige belegg kan utføres i svært konsentrert suspensjon.

Særlig kan forbindelser fremstilles med denne fremgangsmåten som er særlig egnet som

25 forløpere for anvendelse i elektrokjemiske celler og/eller som elektrodemateriale ved fremstilling av brenselceller. Disse inkluderer nikkelhydroksider eller nikkeloksyhydroksider, som kan dopes med et eller flere divalente eller trivalente metaller slik som for eksempel Co, Zn, Mn, Al og/eller trivalente sjeldne jordmetaller, selv om også belegg i form av kobolthydroksider eller for eksempel

30 alumuniumhydroksider kan bli presipitert på basekomponenter, slike som for eksempel nikkelhydroksider. Litium/jernfosfater som har definerte fysiske egenskaper kan også oppnås via IRCS. Særlig foretrukne nikkel/koboltblandede hydroksider med generell formel $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}(\text{OH})_2$ fremstilles ved fremgangsmåten som særlig anvendes som forløpere i elektrokjemiske celler og/eller som elektrodemateriale ved produksjon av

35 brenselceller.

- Ved fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse tilveiebringes pulverformige Ni,Co blandede hydroksider med den generelle formelen $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}(\text{OH})_2$, hvori $0 < x < 1$, som har en BET overflate, målt i henhold til ASTM D 3663, på mindre enn $20 \text{ m}^2/\text{g}$ og en banketethet, målt i henhold til ASTM B 537 på mer enn $2,4 \text{ g}/\text{cm}^3$. Foretrukket har de Ni,Co blandede hydroksidene en BET overflate på mindre enn $15 \text{ m}^2/\text{g}$ og en banketethet på større enn $2,45 \text{ g}/\text{cm}^3$, særlig foretrukket en BET overflate på mindre enn $15 \text{ m}^2/\text{g}$ og en banketethet på større $2,5 \text{ g}/\text{cm}^3$ og mest foretrukket en BET overflate på mindre enn $15 \text{ m}^2/\text{g}$ og en banketethet på større $2,55 \text{ g}/\text{cm}^3$.
- De pulverformige Ni,Co blandede hydroksidene fremstilt ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er også karakterisert ved det faktum at de har en D_{50} verdi, bestemt ved hjelp av MasterSizer i henhold til ASTM B 822, på $3\text{-}30 \text{ }\mu\text{m}$, foretrukket $10\text{-}20 \text{ }\mu\text{m}$. De Ni,Co blandede hydroksidene ifølge oppfinnelsen kan fremstilles som har en sfæroidal så vel som en regulær partikkelform. De foretrukne Ni,Co blandede hydroksidene er kjennetegnet særlig ved den sfæroidale formen til partiklene, hvor formfaktoren til disse har en verdi større enn 0,7, særlig foretrukket større enn 0,9. Formfaktoren til partiklene kan bestemmes i henhold til fremgangsmåten nevnt i US 5476530, kolonne 7 og 8 og diagrammet. Denne fremgangsmåten tilveiebringer en formfaktor til partiklene som er et mål på sfærisiteten til partiklene. Formfaktoren til partiklene kan også bestemmes fra skanning elektronmikroskop avbildninger av materialene. Formfaktoren bestemmes ved å evaluere partikkelomkretsen så vel som partikkel overflatearealet og beregne diameteren avledet fra den respektive kvantiteten. De ovenfor nevnte diameterne er gitt ved formelen

$$d_U = U/\pi \quad d_A = (4A/\pi)^{1/2}$$

Formfaktoren til partiklene f er avledet fra partikkelomkretsen U og partikkel overflatearealet A i henhold til formelen:

$$f = \left(\frac{d_A}{d_U} \right) = \left(\frac{4\pi A}{U^2} \right)^{1/2}$$

I tilfelle en ideell sfærisk partikkel er d_A og d_U like i størrelse og en formfaktor vil bli oppnådd fra kun en av disse kvantitene.

Fig. 13 viser et eksempel på en avbildning oppnådd med et skanning elektromikroskop av det Ni,Co blandede metallhydroksidet ifølge oppfinnelsen fremstilt i henhold til eksempel 1.

5 Anvendelsen av IRCS apparaturen og fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen øker således signifikant fleksibiliteten sammenliknet med standard presipitasjoner i vanlige reaktorsystemer, og fordelene som kommer som resultat av disse kan anvendes for mange forskjellige typer forbindelser. Disse fordelene ifølge oppfinnelsen kan summeres som følger:

10

a) Avkobling av de viktige prosessparametrene for presipitasjoner, slike som produktkonsentrasjoner, faststoffkonsentrasjoner og saltkonsentrasjon, og således oppnåelse av nye frihetsgrader som på en avgjørende måte forbedrer mulighetene for et skreddersydd produktdesign.

15

b) Ved avkobling av faststoff oppholdstid og morlut oppholdstid blir romtidutbyttet og således produksjonshastigheten forbedret.

20 c) Dannelse av en fullstendig ny frihetsgrad, hvori en definert mengde av finfraksjon fjernes fra systemet, hvorved en partikkelkorn fordeling kan etter hensikt influeres og derfor blir egenskapene til det resulterende produktet influert ytterligere med hensyn til den forhåndsbestemte profilen som i hvert tilfelle anses optimal fra applikasjons teknologi aspektet.

25 Foreliggende oppfinnelse vil bli beskrevet mer i detalj ved hjelp av følgende eksempler.

De fysiske parametrene til produktene spesifisert i eksemplene bestemmes som følger:

- Krystallstørrelsen beregnes fra halve bredden til 101 røntgenrefleksjon.
- 30 - Den spesifikke overflaten (BET) bestemmes i henhold til ASTM D 3663.
- D_{50} verdien bestemmes fra partikkelstørrelses fordelingen målt med MasterSizer.
- Bankettheten bestemmes i henhold til ASTM B 527.
- Formfaktoren bestemmes i henhold til fremgangsmåten beskrevet i US 5476530.

35

Eksempler

Eksempel 1

IRCS illustrert i fig. 10 fylles med 200 liter vandig morlut som inneholder 2 g/l NaOH, 13 g/l NH_3 og 130 g/l Na_2SO_4 . Sirkuleringspumpen (4) blir deretter operert med en volumstrøm på 5 m³/time og pumpen (2) opereres med et volumstrøm på 90 l/time. Pumpen (12) transporterer morluten fra den skråstilte klargjøreren (5) til sirkulasjonskaret (13), fra hvor den strømmer tilbake via den frie overstrømningen (15) inn i IRCS. Så snart væsken forlater overstrømning (15) starter pumpen (17) operasjon og transporterer morlutet via filterelementet (16) inn i sirkulasjonskaret (18), fra hvor den strømmer tilbake via den frie overstrømningen (19) inn i sirkulasjonskaret (13). Pumpen (17) opereres ved en volumstrøm på 90 l/time. Etter at rører (14) har blitt brakt i operasjon ved en hastighet på 300 r.p.m. og rører (2) har blitt brakt i operasjon ved en hastighet på 544 r.p.m. og en temperatur på 48°C har blitt justert i hele systemet ved hjelp av en varmeveksler (3) blir oppmålingspumpene for produktløsningene deretter brakt i operasjon. Pumpen (6) transporterer en metallsulfatløsning som inneholder 101,9 g/l nikkel og 18,1 g/l kobolt ved en volumstrøm på 25 l/timer. 5,6 l/timer natriumhydroksid løsning (NaOH) og en konsentrasjon på 750 g/l måles opp med pumpen (7). Pumpen (8) transporterer 3,1 l/timer 25% ammoniakkløsning og pumpen (9) transporterer 21,8 l/time deionisert vann i reaktoren. Pumpene (21) og (22) skurs på og fjerner morluten fra systemet. Pumpen (21) transporterer 46,9 l/time til avfalls vannbehandlingsenheten, hvori ammoniakk også utvinnes. Pumpen (22) transporterer 1 l/time av morluten til et automatisk analyseinstrument, hvor ammoniakkinholder og overskudd natriumhydroksid måles 3 ganger per time. Pumpen (10) transporter den resulterende produktsuspensjon med et faststoffinnhold på 600 g/l via en fyllegrad reguleringsinnretning fra reaktoren til et sugefilter forbundet nedstrøms, hvor suspensjonen filtreres og vaskes. Reaktoren når en stasjonær tilstand etter 100 timer. Produktet dannet i løpet av følgende 24 timer vaskes med 400 l vann og tørkes deretter i et tørkekabinett ved 80°C til konstant vekt. 115 g Ni,Co blandet hydroksid ($\text{NiCo}(\text{OH})_2$) med følgende produkttegenskaper oppnås:

Krystallstørrelse: 110 Angström

BET : 6.3 m²/g

D₅₀ verdi : 11.2 μm

Banketethet : 2.46 g/cm³.

Skanning elektronmikroskop avbilde i fig. 13 viser den bestemte sfærisiteten til det fremstilte Ni,Co blandede hydroksidet, formfaktoren til hvilket er 0,8.

Eksempel 2

IRCS illustrert i figur 10 fylles med 200 liter vandig morlut som inneholder 2 g/l NaOH, 13 g/l NH_3 og 130 g/l Na_2SO_4 . Sirkuleringspumpen (4) blir deretter operert med en volumstrøm på 5 m³/timer og pumpen (2) opereres med en volumstrøm på 60 l/timer. Pumpen (12) transporterer morluten fra den skråstilte klargjøreren (5) til sirkulasjonskaret (13), fra hvor den strømmer tilbake via den frie overstrømningen (15) inn i IRCS. Så snart væsken forlater overstrømningen (15) starter pumpen (17) operasjon og transporterer morlut via filterelementet (16) inn i sirkulasjonskaret (18) fra hvor det strømmer tilbake via den frie overstrømningen (19) inn i sirkulasjonskaret (13). Pumpen (17) drives ved en volumstrøm på 90 l/timer. Etter at rører (14) har blitt brakt i operasjon med en hastighet på 300 r.p.m. og rører (2) har blitt brakt i operasjon med en hastighet på 544 r.p.m. og en temperatur på 48°C har blitt justert i hele systemet ved hjelp av en varmeveksler (3) blir deretter oppmålingspumpene for produktløsningene brakt i operasjon. Pumpen (5) transporterer en metallsulfatløsning som inneholder 101,9 g/l nikkel og 18,1 g/l kobolt ved en volumstrøm på 25 l/timer. 5,6 l/timer natriumhydroksid (NaOH) med en konsentrasjon på 750 g/l måles opp med pumpen (7). Pumpen (8) transporterer 3,1 l/timer 25% ammoniakkløsning og pumpen (9) transporterer 21,8 l/timer deionisert vann inn i reaktoren. Pumpene (21) og (22) blir deretter skrudd på og fjerner morlut fra systemet. Pumpen (21) transporterer 15,4 l/timer til avfalls vannbehandlingsenheten, hvori ammoniakk også utvides. Pumpen (22) transporterer 1 l/time av morluten til et automatisk analyseinstrument, hvor ammoniakkinholdet og overskudd natriumhydroksid måles 3 ganger per time. 32 l/time av turbid løsning med et faststoffinnhold på 1,5 g/l fjernes med pumpen (23) fra IRCS (sirkulasjonskar (10)). Pumpen (10) transporterer den resulterende produktsuspensjonen med et faststoffinnhold på 600 g/l via en fyllenivå reguleringsinnretning fra reaktoren til et sugefilter forbundet nedstrøms, hvor suspensjonen filtreres og vaskes. Reaktoren har nådd en stasjonær tilstand etter 100 timer. Produktet dannet i løpet av følgende 24 timer vaskes med 400 l vann og tørkes deretter i et tørkekabinett ved 80°C til konstant vekt. 115 kg Ni,Co blandet hydroksid ($\text{NiCo}(\text{OH})_2$) med følgende produkttegenskaper oppnås:

Krystallstørrelse: 108 Angström

BET : 6.1 m²/g

D₅₀ verdi : 15.2 μm

Banketetthet : 2.54 g/cm³

Formfaktor: 0.9

Eksempel 3

IRCS illustrert i fig. 11 fylles med 200 liter vandig morlut som inneholder 5 g/l NaOH, -
 10 g/l NH_3 og 172 g/l Na_2SO_4 . Sirkuleringspumpen (4) blir deretter operert med en
 5 volumstrøm på 5 m³/time og pumpe (2) opereres med en volumstrøm på 90 l/time.
 Pumpen (12) transporterer morluten fra den skråstilte klargjøreren (5) til
 sirkulasjonskaret (13), fra hvor den strømmer tilbake via den frie overstrømningen (15)
 inn i IRCS. Så snart væsken forlater overstrømningen (15) starter pumpen (17)
 operasjon og transporterer morluten via filterelementet (16) inn i sirkulasjonskaret (18),
 10 fra hvor den strømmer tilbake via den frie overstrømningen (19) inn i sirkulasjonskaret
 (13). Pumpen (17) opereres ved en volumstrøm på 90 l/time. Etter at rører (14) har
 blitt brakt i operasjon ved en hastighet på 300 r.p.m. og røret (2) har blitt brakt i
 operasjon ved en hastighet på 480 r.p.m. og en temperatur på 45°C har blitt justert i hele
 systemet ved hjelp av varmeveksler (3) blir de metriske pumpene for produktløsningene
 15 deretter brakt i operasjon. Pumpen (6) transporterer 20,4 l/time av en
 metallsulfatløsning som inneholder 109,6 g/l nikkel, 2,84 g/l kobolt og 7,57 g/l sink.
 4,62 l/time natriumhydroksid løsning (NaOH) ved en konsentrasjon på 750 g/l blir
 oppmålt med pumpen (7). Pumpen (8) transporterer 1,51 l/time 24% ammoniakkløsning
 og pumpen (9) transporterer 8,29 l/time deionisert vann inn i reaktoren. Pumpe (21) og
 20 (22) blir deretter skrudd på og fjerner morlut fra systemet. Pumpen (21) transporterer
 3,0 l/time til avfalls behandlingseenheten, hvori ammoniakk også blir utvunnet. Pumpen
 (22) transporterer 1 l/time av morluten til et automatisk analyseinstrument, hvor
 ammoniakkinholdet og overskudd natriumhydroksid måles 3 ganger per time. 20,5
 l/time av turbid løsning med faststoffinnhold på 2,0 g/l fjernes med pumpen (23) fra
 25 IRCS (sirkulasjonskar (10)). Pumpen (10) transporterer den resulterende
 produktsuspensjonen med et faststoffinnhold på 360 g/l via en fyllnivå
 reguleringsinnretning fra reaktoren til et sugfilter forbundet nedstrøms, hvor
 suspensjonen filtreres og vaskes. Reaktoren når en stasjonær tilstand etter 90 timer.
 Produktet dannet i løpet av etterfølgende 24 timer vaskes med 400 l vann og tørkes
 30 deretter i et tørkekabinett ved 80°C til konstant vekt. 93 kg Ni,Co,Zn blandet hydroksid
 (Ni,Co,Zn)(OH)₂ med følgende produkttegenskaper oppnås:

Krystallittstørrelse : 67 Angström

BET : 10.1 m²/g

35 D₅₀ verdi : 15.1 μm

Banketetthet : 2.40 g/cm³

Formfaktor: 0.75

Sammenlikningseksempel 1

IRC illustrert i fig. 10 fylles med 200 liter vandig morlut som inneholder 2 g/l NaOH, 13 g/l NH₃ og 130 g/l Na₂SO₄. Sirkulasjonspumpen (4) blir deretter operert ved en volumstrøm på 5 m³/time og pumpe (2) blir operert ved en volumstrøm på 90 l/time. Pumpen (12) transporterer morluten fra den skråstilte klargjøreren (5) til sirkulasjonskaret (13), fra hvor den strømmer tilbake via den frie overstrømningen (15) inn i IRCS. Så snart væsken forlater overstrømningen (15) starter pumpen (17) å operere og transporterer morluten via filterelementet (16) inn i sirkulasjonskaret (18), hvor den strømmer tilbake via den frie overstrømningen (19) inn i sirkulasjonskaret (13). Pumpen (17) opererer ved en volumstrøm på 90 l/time. Etter at rører (14) har blitt brakt i operasjon ved en hastighet på 300 r.p.m. og rører (2) har blitt brakt i operasjon ved en hastighet på 544 r.p.m. og en temperatur på 48°C har blitt justert i hele systemet ved hjelp av varmeveksleren (3) blir oppmålingspumpene for produktløsningene deretter brakt i operasjon. Pumpen (6) transporterer en metallsulfatløsning som inneholder 101,9 g/l nikkel og 18,1 g/l kobolt ved en volumstrøm på 4,01 l/time. 0,89 l/time natriumhydroksidløsning (NaOH) ved en konsentrasjon på 750 g/l måles opp med pumpen (7). Pumpen (8) transporterer 0,50 l/time og 25% ammoniakkløsning og pumpe (9) transporterer 3,49 l/time deionisert vann inn i reaktoren. Pumpen (22) blir deretter skrudd på, som fjerner 1 l/time morlut fra systemet og passerer den til en automatisk analyseinnretning, hvor ammoniakkinholdet og overskudd natriumhydroksid måles 3 ganger per time. Pumpen (10) transporterer de resulterende produktsuspensjonen med et faststoffinnhold på 96 g/l via en fyllenivå reguleringsinnretning fra reaktoren til et forbundet nedstrøms, hvor suspensjonen filtreres og vaskes. Reaktoren har nådd en stasjonær tilstand etter 100 timer. Produktet dannet i løpet av etterfølgende 24 timer vaskes med 400 l vann og tørkes deretter i et tørkekabinett ved 80°C til konstant vekt. 115 kg Ni,Co blandet hydroksid (NiCo)(OH)₂ med følgende produkttegenskaper oppnås:

Krystallittstørrelse : 106 Angström
 BET : 13.1 m²/g
 D₅₀ verdi TGV : 21.3 μm
 Banketethet : 2.23 g/cm³.

Sammenlikningseksempel 2

IRCS illustrert i fig. 10 fylles med 200 liter vandig morlut som inneholder 5 g/l NaOH, 10 g/l NH₃ og 172 g/l Na₂SO₄. Sirkulasjonspumpen 4) opereres ved en volumstrøm på 5

m³/time, og pumpe (2) opereres ved en volumstrøm på 90 l/time. Pumpen (12) transporterer morluten fra den skråstilte klargjøreren (5) til sirkulasjonskaret (13), fra hvor den strømmer tilbake via den frie overstrømningen (15) inn i IRCS. Så snart væsken forlater overstrømningen (15) starter pumpen (17) å operere og transporterer morluten via filterelementet (16) inn i sirkulasjonskaret (18), fra hvor den strømmer tilbake via den frie overstrømningen (19) inn i sirkulasjonskaret (13). Pumpen (17) opererer ved en volumstrøm på 90 l/time. Etter at rører (14) har blitt brakt i operasjon ved en hastighet på 300 r.p.m. og rører (2) har blitt brakt i operasjon med en hastighet på 480 r.p.m. og en temperatur på 45°C har blitt justert i hele systemet ved hjelp av varmeveksler (3) blir deretter oppmålingspumpene for produktløsningene deretter brakt i operasjon. Pumpen (6) transporterer en metallsulfatløsning som inneholder 109 g/l nikkel, 2,84 g/l kobolt og 7,57 g/l sink ved en volumstrøm på 6,69 l/time. 1,52 l/time natriumhydroksidløsning (NaOH) ved en konsentrasjon på 750 g/l oppmåles med pumpen (7). Pumpen (8) transporterer 1,51 l/time 25% ammoniakkløsning og pumpen (9) transporterer 8,29 l/time deionisert vann inn i reaktoren. Pumpen (22) blir deretter skrudd på som transporterer 1 l/time morlut til det automatiske analyseinstrumentet, hvor ammoniakkinholdet og overskudd natriumhydroksid måles 3 ganger per time. Pumpen (10) transporterer den resulterende produktsuspensjonen med et faststoffinnhold på 120 g/l via en fylle nivå reguleringsinnretning fra reaktoren til et sugefilter forbundet nedstrøms, hvor suspensjonen filtreres og vaskes. Reaktoren når en stasjonær tilstand etter 90 timer. Produktet dannet i løpet av etterfølgende 25 timer vaskes med 150 l vann og tørkes deretter i et tørkekabinett ved 80°C til konstant vekt. 30,5 kg Ni,Co,Zn blandet hydroksid (NiCoZn)(OH)₂ med følgende produkttegenskaper oppnås:

25

Krystallittstørrelse : 63 Angström

BET : 12.0 m²/g

D₅₀ verdi : 11.9 μm

Banketethet : 2.21 g/cm³.

30

Det er beskrevet:

1. Innretning for fremstilling av forbindelser ved presipitasjon i en reaktor, der reaktoren innbefatter en skråstilt klargjører.

35

2. Innretning ifølge 1, der vinkelen til skråstillingen av den skråstilte klargjøreren er 20° til 85°.

3. Innretning ifølge 1 eller 2, der vinkelen til skråstillingen av den skråstilte klargjøreren er 40° til 70°.
4. Innretning ifølge 1 til 3, der den skråstilte klargjøreren inneholder en lamell eller
5 lameller montert på en parallell måte med hensyn til gulvarealet.
5. Innretning ifølge 4, der den skråstilte klargjøreren inneholder minst en lamell.
6. Innretning ifølge 1 til 4, der den skråstilte klargjøreren innbefatter internt og lateralt
10 på hver side et høyjusterbart skinnesystem som består av minst et par skinner.
7. Innretning ifølge et av 1 til 4, der den skråstilte klargjøreren innbefatter internt og lateralt på hver side minst en innsenkning for å motta lamellene.
- 15 8. Innretning ifølge 6, der lamellen eller lamellene monteres på skinnene.
9. Innretning ifølge 6, der lamellen/ lamellene innsettes i innsenkningene.
10. Innretning ifølge 4, der lamellene er minst 0,5 cm tykke.
20
11. Innretning ifølge et hvilket som helst av 1 til 10, der den skråstilte klargjøreren innbefatter ved innstrømningen i interiøret til reaktoren en plate som er arrangert på en planparallell måte med åpningen til inngangsplanet til den skråstilte klargjøreren.
- 25 12. Anvendelse av innretningen ifølge hvilket som helst av de foregående punkter for fremstilling av forbindelser ved presipitasjon.
13. Fremgangsmåte for fremstilling av forbindelser ved presipitasjon, som innbefatter følgende trinn:
- 30 - tilveiebringelse av minst en første og andre produktløsning,
- kombinere innmatningen av den første og den andre produktløsningen i en reaktor ifølge krav 1,
- generering av en homogent intensivt blandet reaksjonssone i reaktoren,
- presipitasjon av forbindelsen i reaksjonssone og dannelselse av en
35 produktsuspensjon som består av uløselig produkt og morlut,
- delvis separasjon av morluten fra det presipiterte produktet via den skråstilte klargjøreren,

- fremstilling av en presipitasjons produktsuspensjon, hvor konsentrasjonen av presipitasjonsproduktet til denne er større enn den støkiometriske konsentrasjonen,
- fjerning av produktsuspensjonen fra reaktoren,
- 5 - filtrering og tørking av det presipiterte produktet.

14. Fremgangsmåte ifølge 13, der den delvise separasjonen av morluten utføres ved direkte fjerning av overstrømning til den skråstilte klargjøreren.

- 10 15. Fremgangsmåte ifølge 14, der overstrømningen av den skråstilte klargjøreren innbefatter 0 til 50% av faststoffinnholdet til produktsuspensjonen.

16. Fremgangsmåte ifølge 14, der overstrømningen av den skråstilte klargjøreren innbefatter 0 til 30% av faststoffinnholdet til produktsuspensjonen.

15

17. Fremgangsmåte ifølge 14, der overstrømningen av den skråstilte klargjøreren innbefatter 0 til 15% av faststoffinnholdet til produktsuspensjonen.

18. Fremgangsmåte ifølge et av 14 til 17, der den maksimale partikkelstørrelsen i overstrømningen til den skråstilte klargjøreren er 30% av D_{50} verdien til partikkelstørrelse fordelingen.
- 20

19. Fremgangsmåte ifølge 13, der konsentrasjonen av det presipiterte produktet i suspensjonen er en multippel av den støkiometriske mengden.

25

20. Fremgangsmåte ifølge 13 eller 14, der opptil 90% av morluten blir delvis separert.

21. Uorganisk forbindelse, som oppnås ifølge krav 13.

- 30 22. Pulverformig Ni,Co blandet hydroksid med generell formel $Ni_xCO_{1-x}(OH)_2$, hvor $0 < x < 1$, som har en BET overflate, målt i henhold til ASTM D 3663, på mindre enn 20 m^2/g og en banketethet, målt i henhold til ASTM B 527, på mer enn 2,4 g/cm^3 .

23. Pulverformig Ni,CO blandet hydroksid ifølge 22, som har en BET overflate, målt i henhold til ASTM D 3663 på mindre enn 15 m^2/g og en banketethet, målt i henhold til ASTM B 822, på mer enn 2,45 g/cm^3 .
- 35

24. Pulverformig Ni,Co blandet hydroksid ifølge 22 eller 23, som har en BET overflate, målt i henhold til ASTM D 3663, på mindre enn $15 \text{ m}^2/\text{g}$ og en banketethet, målt i henhold til ASTM B 822, på større enn $2,5 \text{ g/cm}^3$.
- 5 25. Pulverformig Ni,Co blandet hydroksid ifølge et av 22 til 24, som har en BET overflate, målt i henhold til ASTM D3663, på mindre enn $15 \text{ m}^2/\text{g}$ og en banketethet, målt i henhold til ASTM B 822, på mer enn $2,55 \text{ g/cm}^3$.
- 10 26. Pulverformig Ni,Co blandet hydroksid ifølge et av 22 til 25, som har en D_{50} verdi bestemt ved hjelp av MasterSizer i henhold til ASTM B 822 på 3-30 μm .
27. Pulverformig Ni,Co blandet hydroksid ifølge et av 22 til 26, som har en D_{50} verdi bestemt ved hjelp av MasterSizer i henhold til ASTM B 822 på 10-20 μm .
- 15 28. Pulverformig Ni,Co blandet hydroksid ifølge et av 22 til 26, der pulverpartiklene har en sfæroidal form.
29. Pulverformig Ni,Co blandet hydroksid ifølge et av 22 til 28, der pulverpartiklene har en formfaktor på større enn 0,7.
- 20 30. Pulverformig Ni,Co blandet hydroksid ifølge et av 22 til 29, der pulverpartiklene har en formfaktor på større enn 0,9.
31. Anvendelse av det pulverformede Ni,Co blandede hydroksid ifølge et av 22 til 30
25 for fremstilling av elektrokjemiske celler.
32. Anvendelse av det pulverformige Ni,Co blandede hydroksid ifølge 22 til 30 som elektrodemateriale ved fremstilling av brenselceller.

P a t e n t k r a v

1.

Fremgangsmåte for fremstilling av pulverformig Ni,Co blandet hydroksid med generell
 5 formel $\text{Ni}_x\text{CO}_{1-x}(\text{OH})_2$, hvor $0 < x < 1$, og det blandede hydroksidet har en BET
 overflate, målt i henhold til ASTM D 3663, på mindre enn $20 \text{ m}^2/\text{g}$ og en banketethet,
 målt i henhold til ASTM B 527, på mer enn eller lik $2,4 \text{ g}/\text{cm}^3$, ved presipitasjon,
 k a r a k t e r i s e r t v e d at den består av de følgende trinn:

- tilveiebringelse av minst en første og en andre reaktantløsning,
- 10 - kombinere innmatningen av den første og den andre reaktantløsningen i en
 reaktor som har en skråstilt klargjører integrert i reaktoren,
- generering av en homogent intensivt blandet reaksjonssone i reaktoren,
- presipitasjon av forbindelsen i reaksjonssonen og dannelsen av en
 produktsuspensjon som består av uløselig produkt og morlut,
- 15 - delvis separasjon av morluten fra det uløselige produktet via den skråstilte
 klargjøreren, hvor en finkornfraksjon med en definert øvre grense for
 partikkeldiameteren settes i overstrømningen til den skråstilte klargjøreren, og
 valgfritt den turbide væsken blir delvis fjernet, slik at en presipitasjons
 produktsuspensjon fremstilles, hvor konsentrasjonen av presipitasjonsproduktet
 20 er større enn den støkiometriske konsentrasjonen,
- fjerning av produktsuspensjonen fra reaktoren,
- filtrering og tørking av det presipiterte produktet.

2.

25 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at
 den delvise separasjonen av morluten utføres ved direkte fjerning av overstrømning til
 den skråstilte klargjøreren.

3.

30 Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at
 overstrømningen av den skråstilte klargjøreren innbefatter 0 til 50% av
 faststoffinnholdet til produktsuspensjonen.

4.

Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at overstrømningen av den skråstilte klargjøreren innbefatter 0 til 30% av faststoffinnholdet til produktsuspensjonen.

5.

- 5 Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at overstrømningen av den skråstilte klargjøreren innbefatter 0 til 15% av faststoffinnholdet til produktsuspensjonen.

6.

- 10 Fremgangsmåte ifølge et av kravene 2 til 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at den maksimale partikkelstørrelsen i overstrømningen til den skråstilte klargjøreren er 30% av D_{50} verdien til partikkelstørrelsesfordelingen.

7.

- 15 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at konsentrasjonen av det presipiterte produktet i suspensjonen er en multippel av den støkiometriske mengden.

8.

- 20 Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at opp til 90% av morluten blir delvis separert.

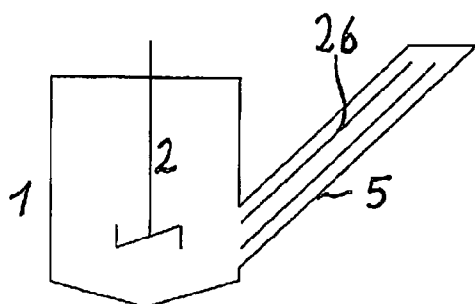


Fig. 1

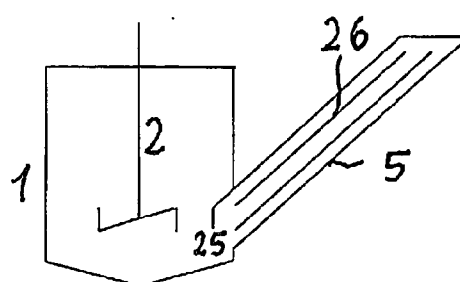


Fig. 2

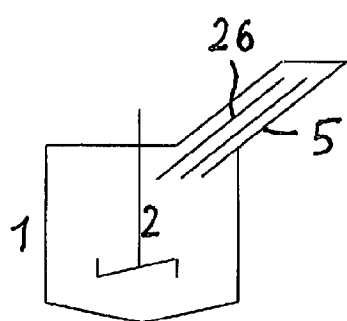


Fig. 3

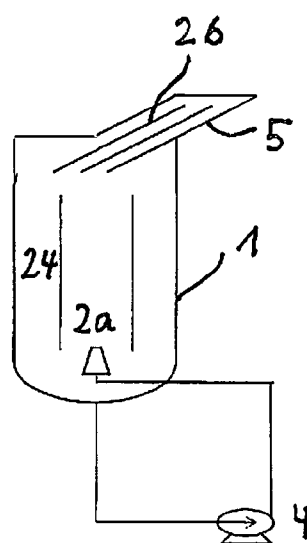


Fig. 4

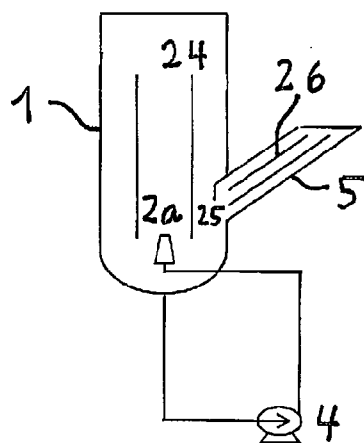


Fig. 5

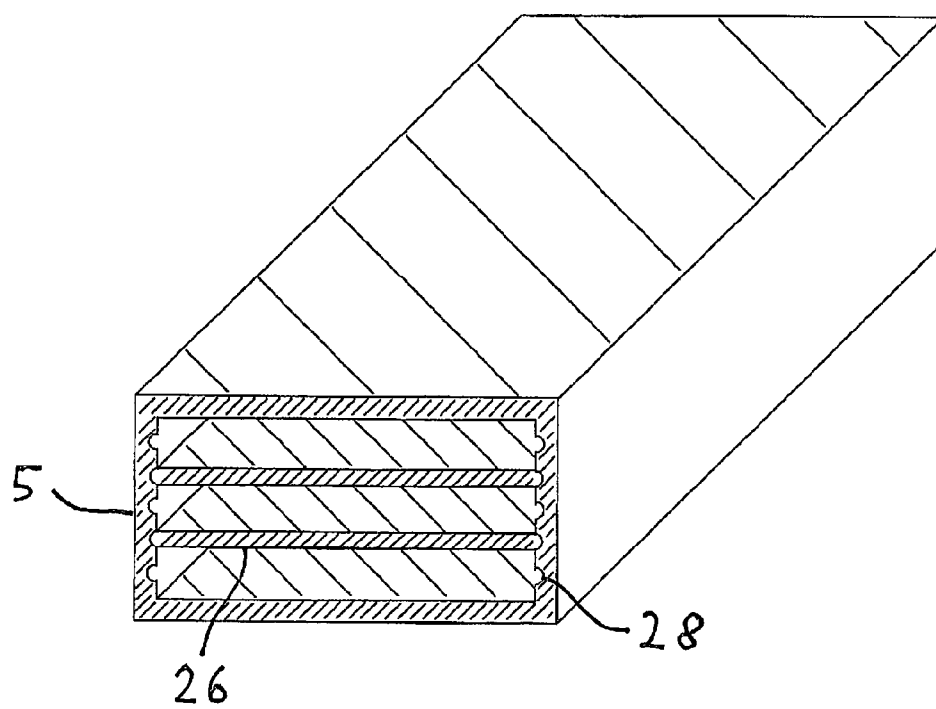


Fig. 6

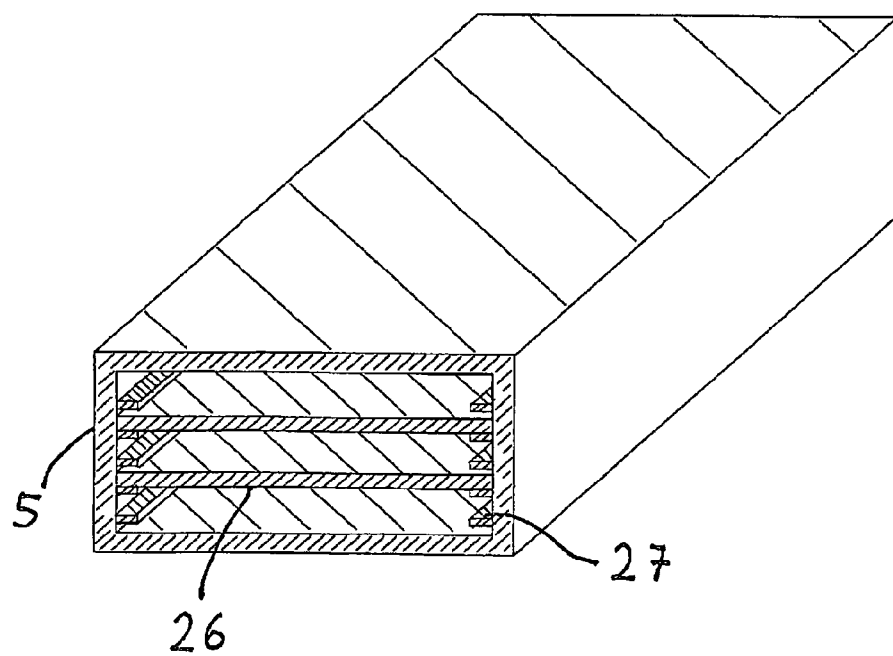
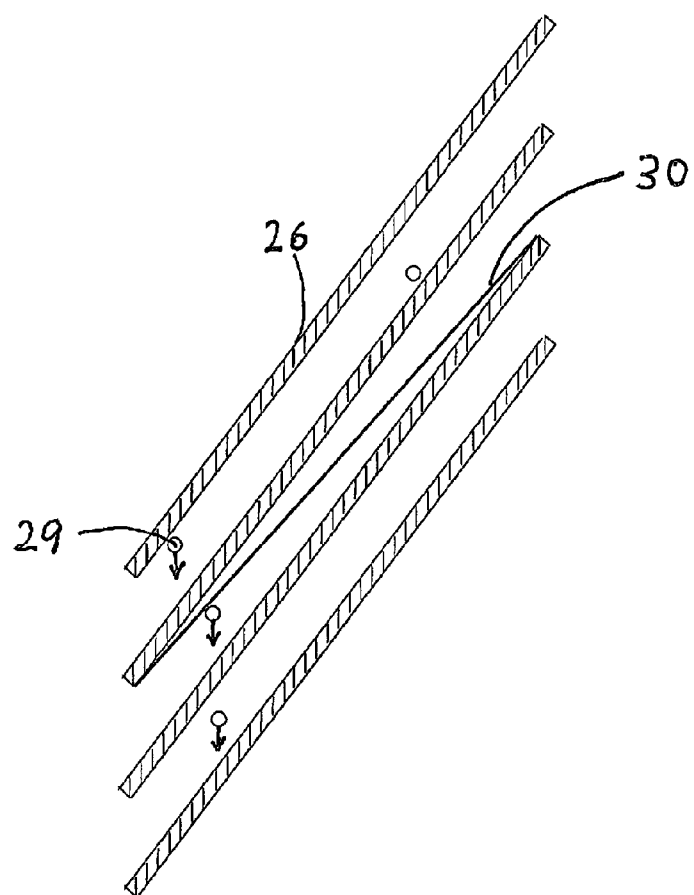
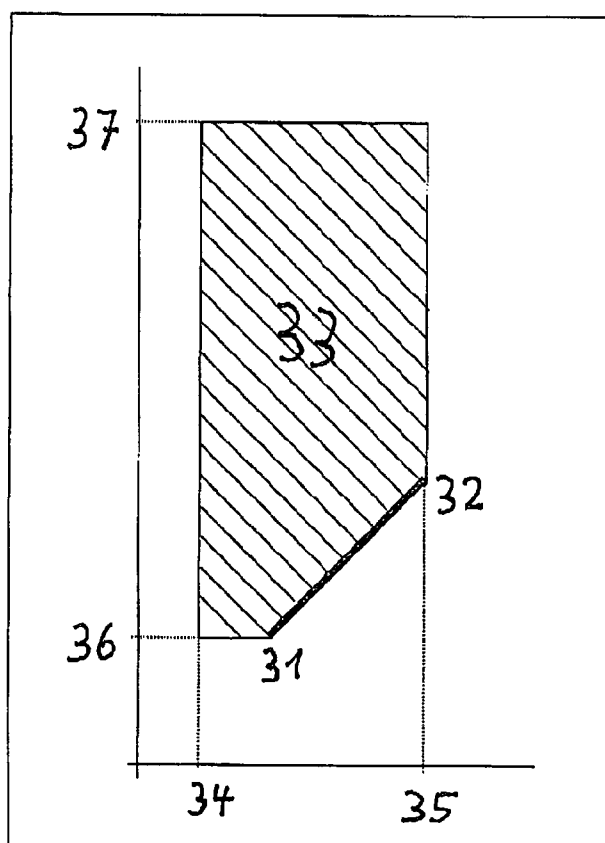


Fig. 7

**Fig. 8**

**Fig. 9**

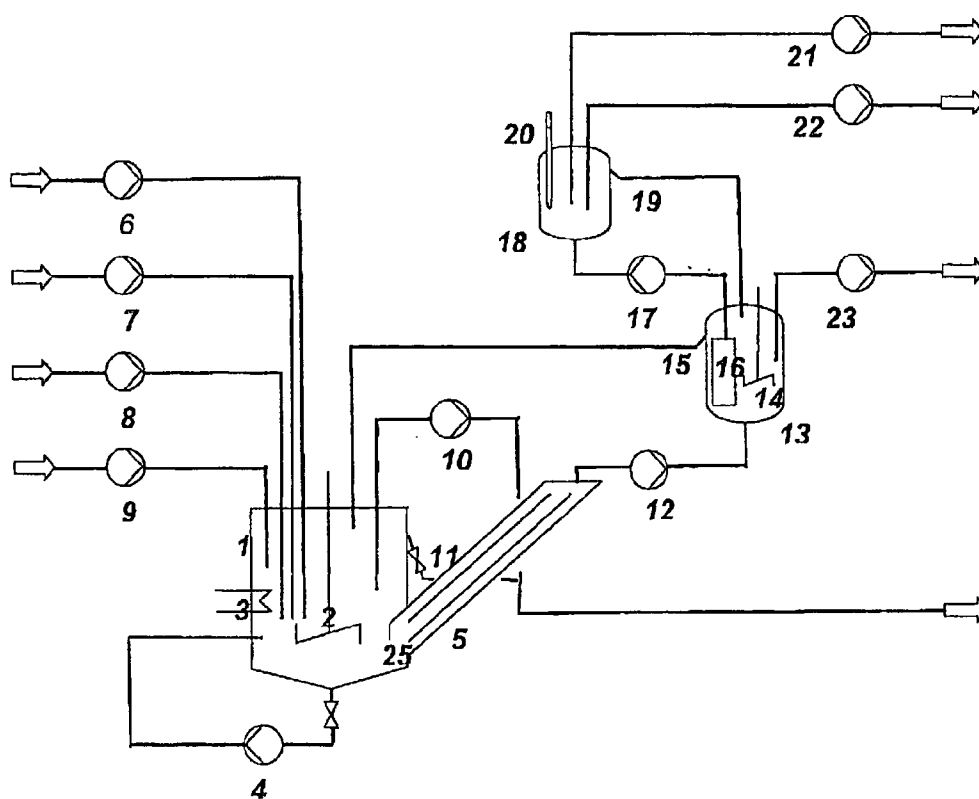


Fig. 10

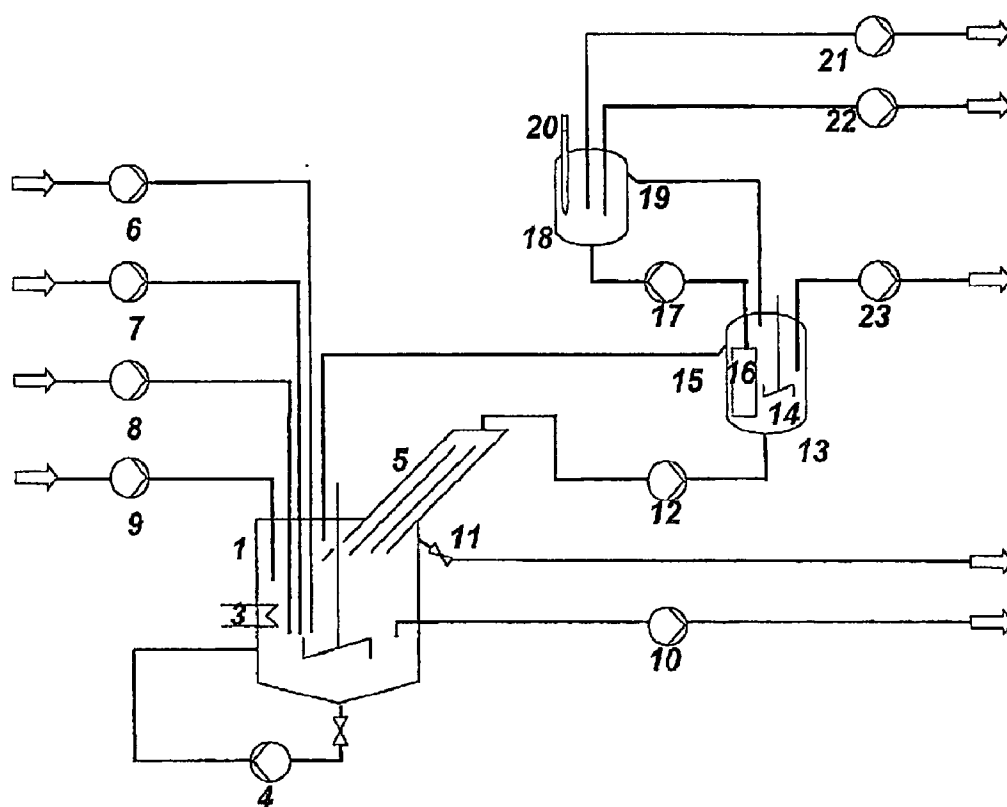


Fig. 11

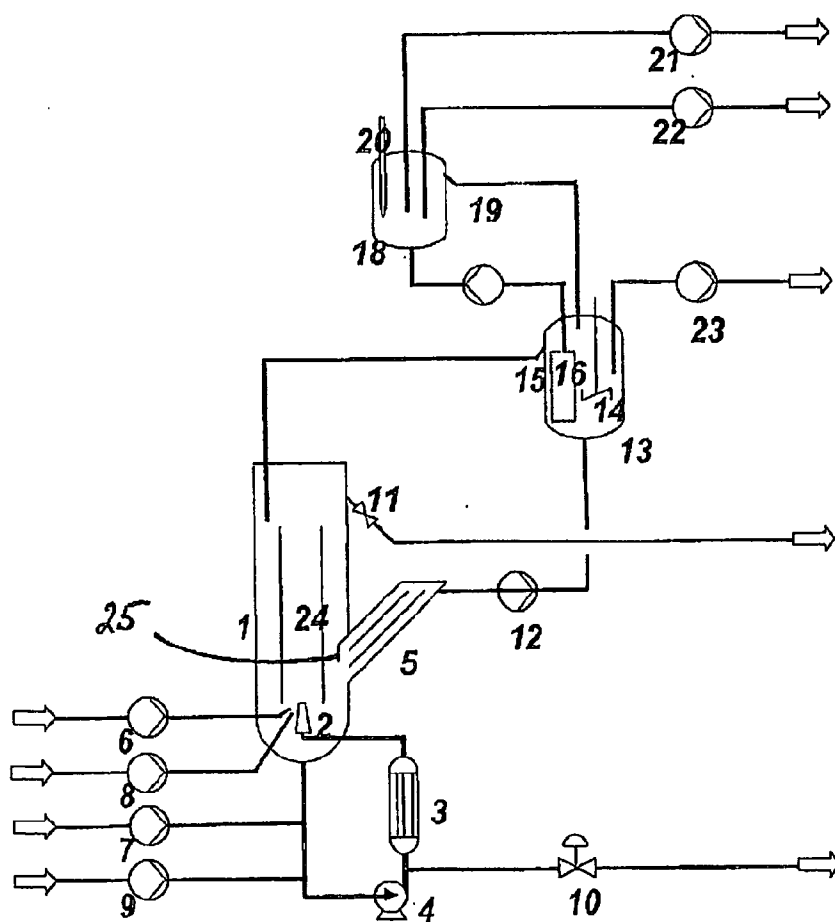


Fig. 12

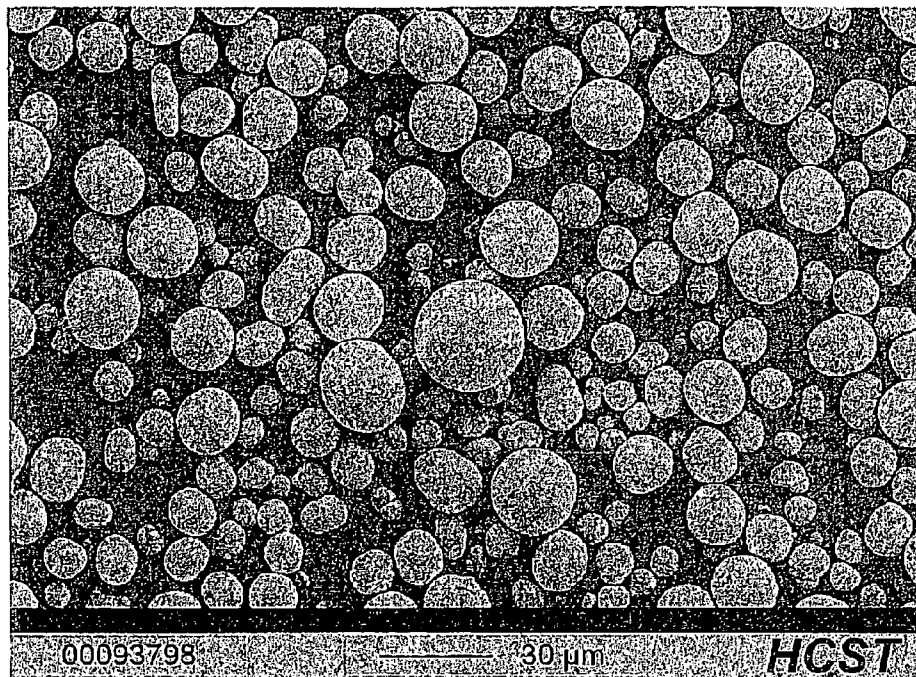


Fig. 13