

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. März 2006 (16.03.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/027270 A2

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C01B 13/34 (2006.01) *C01G 45/00* (2006.01)
C01B 13/20 (2006.01) *C01G 51/00* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2005/009759
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
10. September 2005 (10.09.2005)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
10 2004 044 266.5
10. September 2004 (10.09.2004) DE
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** UNICORE AG & CO. KG [DE/DE]; Rodenbacher Chaussee 4, 63457 Hanau-Wolfgang (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** DOMESLE, Rainer [DE/DE]; Rannenbergring 56, 63755 Alzenau-Kaelberau (DE). AMBROSIOUS, Stefan [DE/DE]; Hottelstedter Strasse 42, 99439 Berlstedt (DE). KREUZER, Thomas [DE/DE]; Philipp-Reis-Str. 13, 61184 Karben (DE).
- (74) **Anwalt:** HERRMANN, Reinhard; Umicore AG & Co. KG, Patente, Postfach 13 51, 63403 Hanau (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING MULTI-CONSTITUENT, METAL OXIDE COMPOUNDS CONTAINING ALKALI METALS, AND THUS PRODUCED METAL OXIDE COMPOUNDS

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG ALKALIMETALLHALTIGER, MEHRKOMPONENTIGER METALLOXIDVERBINDUNGEN UND DAMIT HERGESTELLTE METALLOXIDVERBINDUNGEN

(57) **Abstract:** The invention relates to the production of fine-particle metal oxide powders containing alkali metals, said powders containing at least one alkali metal and at least one other metal from the group of transition metals, the other main group metals, lanthanides and actinides. Precursor compounds of said constituents are introduced into a pulsed reactor with a gas flow resulting from a flameless combustion, in a solid form or in the form of a solution or a suspension, where they are partially or fully reacted to form the desired multi-constituent metal oxide powder.

(57) **Zusammenfassung:** Es wird die Herstellung von feinteiligen, alkalimetallhaltigen Metalloxidpulvern beschrieben, welche wenigstens ein Alkalimetall und wenigstens ein weiteres Metall aus der Gruppe der Übergangsmetalle, der übrigen Hauptgruppenmetalle, der Lanthaniden und Actiniden enthalten. Vorläuferverbindungen dieser Komponenten werden in fester Form oder in Form einer Lösung oder einer Suspension in einen Pulsationsreaktor mit einer aus einer flammenlosen Verbrennung resultierenden Gasströmung eingebracht und teilweise oder vollständig zum gewünschten mehrkomponentigen Metalloxidpulver umgesetzt.

WO 2006/027270 A2

Verfahren zur Herstellung alkalimetallhaltiger, mehrkomponentiger Metalloxidverbindungen und damit hergestellte Metalloxidverbindungen

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung alkalimetallhaltiger, mehrkomponentiger Metalloxidverbindungen in Pulverform.

Mehrkomponentige Metalloxidverbindungen werden zum Beispiel in der Chemie als Katalysatoren für die Herstellung von Alkoholen eingesetzt. Beispiele hierfür geben die US-Patentschriften US 4,291,126 und US 4,659,742. Darüber hinaus finden solche Metalloxidverbindungen Anwendung in der keramischen Industrie und bei der Fertigung von elektrischen Batterien, wie zum Beispiel die Verbindungen LiAlO_2 , LiMn_2O_4 , LiCoO_2 oder Li_2ZrO_3 . Zur Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften ist es auch bekannt, solche Metalloxidverbindungen noch zusätzlich zu dotieren, wie es zum Beispiel bei den dotierten Metalloxidverbindungen $\text{La}_{0,85}\text{Na}_{0,15}\text{MnO}_3$, $\text{LiCo}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_2$, $\text{LiAl}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$, und $\text{LiCo}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ der Fall ist. Hierbei wird eine besonders homogene Dotierung der fertigen Metalloxidpulver gewünscht.

Aufgrund der hohen Löslichkeit von Alkalimetallverbindungen scheiden übliche Fällungsverfahren aus wässrigen Lösungen zur Herstellung von alkalimetallhaltigen Pulvern praktisch aus, besonders dann, wenn drei- und mehrkomponentige Metalloxide gewünscht werden.

Übliche Festkörperreaktionsverfahren in Drehrohröfen oder Kammeröfen führen zu eher zusammengebackenem, grobteiligen und schwer zerkleinerbarem Material, da nahe dem oder oberhalb des jeweiligen Schmelzpunktes gearbeitet wird. Bei tieferen Temperaturen, wo die Gefahr des Zusammenbackens nicht besteht, würden die Festkörperreaktionen nur sehr langsam ablaufen und daher wirtschaftlich nicht sinnvoll sein. Außerdem sind homogen dotierte Materialien mit diesen üblichen, thermischen Prozessen nur schwer zugänglich.

Die Weiterverarbeitung zum Endprodukt erfordert aber zum Beispiel wegen der Miniaturisierung von Baueinheiten oft pulverförmige und/oder oberflächenreiche Metalloxidverbindungen mit geringen mittleren Partikeldurchmessern, die bei zusammengebackenem oder zusammengesintertem Material nur durch eine intensive Mahlung erhältlich sind. Hierbei kann das Material durch Abrieb von Mahlkörpern verunreinigt werden.

Aus der WO 02/072471 A2 ist ein Verfahren zur Herstellung eines multinären Metalloxidpulvers bekannt, das sich zur Verwendung als Vorläufer von Hochtemperatur-Supraleitern eignet. Zur Herstellung dieses Pulvers wird ein Gemisch der entsprechenden Metallsalze und/oder Metalloxide und/oder Metalle, welches mindestens drei
5 Elemente ausgewählt aus Cu, Bi, Pb, Y, Tl, Hg, La enthält, in fester Form oder in Form einer Lösung oder einer Suspension im erforderlichen stöchiometrischen Verhältnis in einen Pulsationsreaktor mit einer pulsierenden, aus einer flammenlosen Verbrennung resultierenden Gasströmung eingebracht und teilweise oder vollständig zum multinären Metalloxid umgesetzt.

10 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von alkalimetallhaltigen, das heißt Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und/oder Cäsium enthaltenden, Metalloxidverbindungen in Pulverform anzugeben, welche eine homogene Verteilung der beteiligten Komponenten aufweisen.

Dieses Problem wird dadurch gelöst, daß Vorläuferverbindungen der Komponenten der
15 gewünschten Metalloxidverbindung in fester Form oder in Form einer Lösung oder einer Suspension in einen Pulsationsreaktor mit einer aus einer flammenlosen Verbrennung resultierenden Gasströmung eingebracht und teilweise oder vollständig zur gewünschten Metalloxidverbindung umgesetzt werden, wobei die Vorläuferverbindungen ein Gemisch wenigstens einer ersten Metallverbindung aus der Gruppe der
20 Alkalimetalle mit wenigstens einer zweiten Metallverbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Übergangsmetallen, den übrigen Hauptgruppenmetallen, den Lanthaniden und den Actiniden, im gewünschten Verhältnis enthalten.

Unter alkalimetallhaltigen Metalloxidverbindungen werden im Rahmen dieser Erfindung aus wenigsten zwei Komponenten bestehende Verbindungen verstanden, bei
25 denen wenigstens eine der verbindungsbildenden Komponenten ein Alkalimetall ist. Beispiele hierfür sind LiAlO_2 oder LiMn_2O_4 . Darunter fallen auch solche Verbindungen, bei denen ein Alkalimetall und/oder Metall teilweise durch ein anderes Metall substituiert ist, wie zum Beispiel in $\text{LiCo}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_2$. Ebenfalls inbegriffen sind Verbindungen mit einer Alkalimetall-Dotierung (zum Beispiel $\text{La}_{0,85}\text{Na}_{0,15}\text{MnO}_3$),
30 wobei im Wirtsgitter ein Alkalimetallion eingebaut ist. Unter Metalloxidverbindungen sind daneben auch Materialien zu verstehen, bei denen mit geeigneten Methoden, zum Beispiel röntgenografisch, zwei oder mehrere unterschiedliche Verbindungen nachgewiesen werden können.

Die Metalloxidverbindung wird vom heißen Gasstrom durch geeignete Filter abgetrennt und liegt dann in Pulverform mit mittleren Partikelgrößen bis 125 μm vor, bevorzugt mit mittleren Partikelgrößen zwischen 0,1 und 50 μm , beziehungsweise zwischen 1 und 30 μm . Aber auch sogenannte Nanopulver mit mittleren Partikelgrößen zwischen 10
5 und 100 nm sind bei entsprechender Wahl der Prozeßparameter mit diesem Verfahren zugänglich, wenn die Vorläuferverbindungen in Form von Lösungen in den pulsierenden Gasstrom aufgegeben werden.

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens im Vergleich zu Drehrohren und Herdwagenöfen ist die extreme Gleichmäßigkeit der thermischen Behandlung im
10 pulsierenden Gasstrom. Dies ist auch bei alternativen Verfahren wie der Fallrohrbehandlung mit externer Beheizung (Heißwandreaktor) nicht gegeben, welche durch unterschiedliche Fallgeschwindigkeiten und Randzoneneffekte zu einem inhomogenen Material führen. Ähnliches gilt für Sprüh- und Flammenpyrolyseverfahren.

Die Calcinierung im pulsierenden Gasstrom ermöglicht dagegen eine sehr einheitliche
15 Behandlung der Einsatzstoffe bis nahe unterhalb der Erweichungs- oder Schmelztemperaturen der Ausgangsmaterialien oder des Endproduktes, ohne daß sich größere, zusammengebackene Agglomerate bilden.

Mit dem Verfahren können Metalloxidverbindungen hergestellt werden, die als
20 Alkalimetalle die Metalle Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium oder Mischungen davon enthalten. Die zweiten Metallverbindungen sind bevorzugt ausgewählt aus Verbindungen des Aluminiums, Mangans, Kobalts, Zirkons, Eisens, Chroms, Zinks, Nickels und Verbindungen der Lanthaniden.

Sowohl die Alkalimetalle als auch die Metalle aus der Gruppe der Übergangsmetalle, der übrigen Hauptgruppenmetalle, der Lanthaniden und Actiniden werden dem
25 Verfahren in Form eines Gemisches geeigneter Vorläuferverbindungen zugeführt. Bevorzugt werden wässrige oder nichtwässrige Lösungen oder Suspensionen aus ungelösten und gegebenenfalls gelösten Vorläuferverbindungen in den Pulsationsreaktor eingebracht. Die Vorläuferverbindungen können beliebige Salze anorganischer oder organischer Säuren oder anorganischer oder organischer Verbindungen der genannten
30 Metalle sein, insbesondere Nitrate, Chloride, Sulfate, Acetate, Ammine, Hydroxide, Carbonate, Oxalate, Citrate und Tartrate. Die wässrigen oder nichtwässrigen Lösungen der Vorläuferverbindungen können zusätzlich feste Komponenten in Form von Hydroxiden, Oxiden, Carbonaten, Oxalaten und/oder anderen ungelöst vorliegenden Salzen der ersten und zweiten Metallverbindungen enthalten.

Gleichfalls können besonders reaktionsfähige Ausgangsstoffe oder Materialzusammensetzungen auch als Pulvergemische zum Beispiel über einen Pulverinjektor in den Reaktor eingebracht werden. Es kann sich hierbei um innige Gemenge von Feststoffen in Form von feinteiligen Hydroxiden, Oxiden, Carbonaten, Oxalaten und/oder ungelöst vorliegenden Salzen der ersten und zweiten Metallverbindungen handeln.

Ein für das erfindungsgemäße Verfahren verwendbarer Pulsationsreaktor ist zum Beispiel in der WO 02/072471 A2 beschrieben. Er enthält eine Brennkammer sowie ein Resonanzrohr. Verbrennungsluft und Brennstoff werden der Brennkammer über sogenannte aerodynamische Ventile zugeführt, die sich bei Unterdruck in der Brennkammer öffnen und bei Überdruck schließen. Die Zündung des Brenngasgemisches in der Brennkammer erzeugt einen Überdruck, der zum Schließen der aerodynamischen Ventile führt, wodurch sich eine Druckwelle in Richtung des Resonanzrohres ausbreitet. Das in das Resonanzrohr ausströmende Gas führt zu einer Verminderung des Druckes in der Brennkammer und damit zu einem erneuten Öffnen der Ventile. Hierdurch bildet sich eine selbsterregte Schwingung aus, deren Pulsationsfrequenz von der Reaktorgeometrie und der Verbrennungstemperatur abhängt und vom Fachmann leicht angepaßt werden kann. Bevorzugt wird eine Pulsationsfrequenz zwischen 10 und 130 Hz eingestellt.

Die Temperatur der heißen Verbrennungsabgase kann zwischen etwa 650 und 1400 °C eingestellt werden. Bevorzugt wird eine Temperatur der Verbrennungsabgase zwischen 700 und 1050 °C gewählt.

Das Resonanzrohr des Pulsationsreaktors kann durch einen Ausdehnungsraum unterbrochen sein, vor dem ein Sekundärgas zur Abkühlung der Verbrennungsabgase eingeführt werden kann. Hierdurch kann die Temperatur der heißen Verbrennungsabgase im Resonanzrohr und Ausdehnungsraum auf Werte zwischen 300 und 800 °C eingestellt werden. Auf diese Weise können auch tiefe Temperaturen unterhalb von 650 °C im Resonanzrohr realisiert werden, welche mit einem konventionellen Pulsationsreaktor nicht zugänglich sind.

Die Vorläuferverbindungen können direkt in die Brennkammer des Pulsationsreaktors, in das Resonanzrohr oder in den Ausdehnungsraum eingebracht werden. Die Wahl des Einbringungsortes in den Pulsationsreaktor richtet sich danach, welche spezifischen Eigenschaften der Metalloxidverbindungen erzielt werden sollen. Durch die Wahl des Einbringungsortes kann die Behandlungsdauer und die Temperatureinwirkung bei der Reaktion zum Endprodukt verändert werden. Somit können bestimmte Eigenschaften

- wie die spezifische Oberfläche oder Vollständigkeit der Umsetzung des Vormaterials (z.B. die Säurelöslichkeit) beeinflusst werden. Die Reaktionstemperatur in Kombination mit der Behandlungsdauer legt z.B. die Ausbildung der Kristallmodifikation des Endproduktes fest. In Fällen, wo das Endprodukt noch Spuren von unerwünschten Oxiden enthält, können diese erfahrungsgemäß durch entsprechende Optimierung der Verfahrensparameter zum Verschwinden gebracht werden. Geeignete Verfahrensparameter für diese Optimierungen sind zum Beispiel die Konzentration der gelösten Vorläuferverbindungen, die Vorläuferverbindungen selbst, die Temperatur der heißen Gasströmung und die Verweilzeiten im Pulsationsreaktor.
- 10 Ein weiterer Vorteil zu anderen Verfahren, die kohlenstoffhaltige Brennstoffe verwenden, besteht auch darin, daß Wasserstoff als alleiniger Brennstoff oder im Gemisch mit anderen Brennstoffen eingesetzt werden kann. Dadurch wird vermieden, daß die bei Alkalimetallen sehr stabilen, das heißt bei sehr hohen Temperaturen noch beständigen Carbonate aus den kohlenstoffhaltigen Brenngasen gebildet werden, so daß die Festkörperreaktionen beschleunigt ablaufen können.

Zur Erzielung besonderer Eigenschaften (Nitrat- und Chloridreduktion, Modifikations-, Oberflächeneinstellung, Kristallausheilung, Einstellung der Kristallitgröße) kann es notwendig werden, das im Pulsationsreaktor erhaltene Metalloxidpulver einer weiteren Behandlung zu unterziehen. Hier kann ein weiterer Durchgang durch den Pulsationsreaktor oder ein mehrstufiger Pulsationsreaktor vorgesehen werden. Selbstverständlich stehen auch die üblichen thermischen Verfahren, wie die Behandlung in einem Ofen oder in einem Wirbelschichtreaktor, offen. Der entscheidende Schritt zur Erzeugung der Metalloxidverbindung ist aber durch den ersten Behandlungsschritt gegeben. Die nachfolgenden Schritte stellen nur Anpassungen zur anwendungstechnischen Optimierung dar.

Ebenso ist es möglich, aus Gründen der anwendungstechnischen Optimierung anstelle der beschriebenen thermischen Behandlung zum Beispiel eine Extraktion oder das Auswaschen löslicher Komponenten vorzusehen.

- 30 Mit dem Verfahren können zum Beispiel Metalloxidverbindungen hergestellt werden, bei denen eine Vorläuferverbindung des Lithiums mit Verbindungen von Aluminium, Mangan, Kobalt oder Zirkon vollständig oder teilweise zu den Verbindungen LiAlO_2 , LiMn_2O_4 , LiCoO_2 oder Li_2ZrO_3 umgesetzt wird. Weiterhin können mit dem Verfahren dotierte Verbindungen vollständig oder teilweise erhalten werden, wie zum Beispiel $\text{La}_{0,85}\text{Na}_{0,15}\text{MnO}_3$, $\text{LiCo}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_2$, $\text{LiAl}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$, und $\text{LiCo}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$.

Die Erfindung wird an Hand der folgenden Beispiele weiter verdeutlicht.

Beispiel 1: Herstellung der dotierten Verbindung $\text{La}_{0,85}\text{Na}_{0,15}\text{MnO}_3$

Es wurde ein alkalimetallhaltiges Metalloxidpulver mit der Zusammensetzung $\text{La}_{0,85}\text{Na}_{0,15}\text{MnO}_3$ hergestellt. Zu diesem Zweck wurde eine wässrige Lösung aus
5 Lanthannitrat, Natriumnitrat und Mangan (II) nitrat $\cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ im entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis und einer Gesamtoxidkonzentration von 10 Gew.-% (berechnet als La_2O_3 , Na_2O und MnO_2) in einem Pulsationsreaktor umgesetzt. Die wässrige Lösung wurde mittels Zweistoffdüse mit 5,3 kg/h in die Brennkammer mit einer Temperatur von 800 °C eingebracht. Die Brenngasmenge betrug 2,8 kg Erdgas/h und
10 die Verbrennungsluftmenge 66 kg/h. Das Produkt wurde aus dem heißen Gasstrom durch keramische Filterkerzen abgetrennt.

Das entstandene schwarzgraue Pulver hatte eine spezifische Oberfläche (BET) von $15 \text{m}^2/\text{g}$, eine mittlere Korngröße d_{50} (CILAS 920) von 14 μm und einen Glühverlust von 1,9 %. Die Röntgenbeugungsanalyse zeigte nur die Signale von Lanthanmanganoxid LaMnO_3 und belegt damit die Entstehung der dotierten Verbindung
15 $\text{La}_{0,85}\text{Na}_{0,15}\text{MnO}_3$. Die chemische Analyse bestätigte diese Schlußfolgerung. Es wurde mit 52,6 Gew.-% Lanthan (theoretisch 53,0 Gew.-%), 24,5 Gew.-% Mangan (theoretisch 24,7 Gew.-%) und 1,54 Gew.-% Natrium (theoretisch 1,55 Gew.-%) im Rahmen der Analysengenauigkeit die erwartete Zusammensetzung gefunden.

20 **Beispiel 2** Herstellung der Verbindung LiMn_2O_4

Es wurde die alkalimetallhaltige Verbindung LiMn_2O_4 hergestellt. Dazu wurde eine wässrige Lösung aus Lithiumnitrat und Mangan (II) nitrat $\cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ im entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis und einer Gesamtoxidkonzentration von 10 Gew.-% (berechnet als Li_2O und MnO_2) in einem Pulsationsreaktor umgesetzt. Die wässrige
25 Lösung wurde mittels Zweistoffdüse mit 5,3 kg/h in die Brennkammer bei 805 °C eingebracht. Die Brenngasmenge betrug 2,9 kg Erdgas/h und die Verbrennungsluftmenge 66 kg/h. Das Produkt wurde aus dem heißen Gasstrom durch keramische Filterkerzen abgetrennt.

Das entstandene schwarzgraue Pulver hatte eine mittlere Korngröße d_{50} (CILAS 920)
30 von 3,2 μm und einen Glühverlust von 1,9 %. Untersuchungen mit dem Transmissions-Elektronenmikroskop zeigten Agglomerate mit einer Primärpartikelgröße von etwa 60 nm. Die Röntgenbeugungsanalyse zeigte die Signale von Lithiummanganoxid

LiMn_2O_4 neben Spuren von Mn_2O_3 und belegte damit die Entstehung der gewünschten Verbindung.

Beispiel 3 Herstellung der Verbindung LiCoO_2

Es wurde die alkalimetallhaltige Verbindung LiCoO_2 hergestellt. Zu diesem Zweck
5 wurde eine wässrige Lösung aus Lithiumnitrat und Kobaltnitrat $\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ im entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis und einer Gesamtoxidkonzentration von 10 Gew.-% (berechnet als Li_2O und CoO) in einem Pulsationsreaktor umgesetzt. Die wässrige Lösung wurde mittels Zweistoffdüse mit 5,3 kg/h in die Brennkammer bei 710 °C eingebracht. Die Brenngasmenge betrug 2,9 kg Erdgas/h und die Verbrennungsluftmenge 66 kg/h. Das Produkt wurde aus dem heißen Gasstrom durch
10 keramische Filterkerzen abgetrennt.

Das entstandene schwarzgraue Pulver hatte eine spezifische Oberfläche (BET) von $18 \text{m}^2/\text{g}$ und eine mittlere Korngröße d_{50} (CILAS) von 16 μm . Die Röntgenbeugungsanalyse zeigte die Signale von Lithiumkobaltoxid LiCoO_2 neben Spuren von Co_3O_4 und
15 belegte damit die Entstehung der gewünschten Verbindung.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer mehrkomponentigen Metalloxidverbindung in Pulverform,
dadurch gekennzeichnet,
5 daß Vorläuferverbindungen der Komponenten der gewünschten Metalloxidverbindung in fester Form oder in Form einer Lösung oder einer Suspension in einen Pulsationsreaktor mit einer aus einer flammenlosen Verbrennung resultierenden Gasströmung eingebracht und teilweise oder vollständig zur gewünschten Metalloxidverbindung umgesetzt werden, wobei die Vorläuferverbindungen ein Gemisch wenigstens einer ersten Metallverbindung aus der Gruppe der Alkalimetalle
10 mit wenigstens einer zweiten Metallverbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Übergangsmetallen, den übrigen Hauptgruppenmetallen, den Lanthaniden und den Actiniden, im gewünschten Verhältnis enthalten.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
15 dadurch gekennzeichnet,
daß die ersten Metallverbindungen ausgewählt sind aus Verbindungen des Lithiums, Natriums, Kaliums, Rubidiums und Cäsiums und die zweiten Metallverbindungen ausgewählt sind aus Verbindungen des Aluminiums, Mangans, Kobalts, Zirkons, Eisens, Chroms, Zinks, Nickels und Verbindungen der Lanthaniden.
20
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Vorläuferverbindungen der ersten und zweiten Metallverbindungen Salze anorganischer oder organischer Säuren oder anorganischer oder organischer Verbindungen sind und als wässrige oder nichtwässrige Lösungen in den Pulsationsreaktor eingebracht werden.
25
4. Verfahren nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Vorläuferverbindungen der ersten und zweiten Metallverbindungen in
30 Form von Nitraten, Chloriden, Sulfaten, Acetaten, Amminen, Hydroxiden, Carbonaten, Oxalaten, Citraten oder Tartraten vorliegen.

5. Verfahren nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß die wässrigen oder nichtwässrigen Lösungen der Vorläuferverbindungen
zusätzlich feste Komponenten in Form von Hydroxiden, Oxiden, Carbonaten,
5 Oxalaten und/oder anderen ungelöst vorliegenden Salzen der ersten und zweiten
Metallverbindungen enthalten.
6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß ein inniges Gemenge von Feststoffen in Form von feinteiligen Hydroxiden,
10 Oxiden, anorganischen oder organischen Salzen der ersten und zweiten Metall-
verbindungen in den Pulsationsreaktor eingebracht werden.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Pulsationsreaktor eine Brennkammer, ein Resonanzrohr und gegebenen-
15 falls im Resonanzrohr einen Ausdehnungsraum enthält und in der Brennkammer
durch Verbrennen eines Brennstoffes heiße Verbrennungsabgase erzeugt werden,
die anschließend durch das Resonanzrohr und gegebenenfalls den Ausdehnungs-
raum strömen und die Vorläuferverbindungen direkt in die Brennkammer des
Pulsationsreaktors, in das Resonanzrohr oder in den Ausdehnungsraum einge-
20 bracht werden.
8. Verfahren nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Gasströmung des Pulsationsreaktors mit 10-130 Hz pulsiert.
9. Verfahren nach Anspruch 8,
25 dadurch gekennzeichnet,
daß die Temperatur der heißen Verbrennungsabgase zwischen 650 und 1400 °C
beträgt.
10. Verfahren nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet,
30 daß die Temperatur der heißen Verbrennungsabgase zwischen 700 und 1050 °C
beträgt.

11. Verfahren nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet,
daß den heißen Verbrennungsabgasen zwischen Brennkammer und Ausdehnungs-
raum ein Sekundärgas zur Abkühlung der Verbrennungsabgase auf eine Tempe-
ratur zwischen 300 und 800 °C zugemischt wird.
- 5
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Brennstoff für den Pulsationsreaktor aus Wasserstoff besteht oder enthält.
13. Verfahren nach Anspruch 12,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Metall der ersten Metallverbindungen Lithium eingesetzt wird, welches
mit den Metallen der zweiten Metallverbindungen ausgewählt aus Aluminium,
Mangan, Kobalt und Zirkon vollständig oder teilweise zu den Verbindungen
 LiAlO_2 , LiMn_2O_4 , LiCoO_2 oder Li_2ZrO_3 umgesetzt wird.
- 10
14. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß dotierte Verbindungen vollständig oder teilweise erhalten werden.
- 15
15. Verfahren nach Anspruch 14,
dadurch gekennzeichnet,
daß dotierte Verbindungen wie $\text{La}_{0,85}\text{Na}_{0,15}\text{MnO}_3$, $\text{LiCo}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_2$, $\text{LiAl}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$,
und $\text{LiCo}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ vollständig oder teilweise erhalten werden.
- 20
16. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die erhaltene Metalloxidverbindung mindestens einer weiteren Behandlung in
einem Pulsationsreaktor unterzogen wird.
- 25
17. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die erhaltene Metalloxidverbindung einer weiteren Behandlung in einem Ofen
oder Wirbelschichtreaktor unterzogen wird.

18. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß in der hergestellten Metalloxidverbindung enthaltene lösliche Bestandteile
durch Auswaschen oder Extraktion entfernt werden.
- 5 19. Metalloxidverbindung in Pulverform hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis
18.