PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

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

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C01G 53/00, 51/00, 45/00, H01M 4/48 — A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/40029

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 12. August 1999 (12.08.99)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/05150

(22) Internationales Anmeldedatum: 13. August 1998 (13.08.98)

(30) Prioritätsdaten:
PCT/EP 98/00697 9. Februar 1998 (09.02.98) EP

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: H.C. STARCK GMBH & CO. KG [DE/DE]; Im Schleeke 78–91, D–38642 Goslar (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: BENZ, Mathias [DE/DE]; Paul–Gerhardt–Strasse 9, D–51427 Bergisch Gladbach (DE). KUMMER, Wolfgang [DE/DE]; Glatzer Weg 10, D–38642 Goslar (DE). PROSS, Evelyn [DE/DE]; Etzwihlerstrasse 7a, D–79774 Albbruck (DE). SCHMOLL, Josef [DE/DE]; Rudolf–Nickel–Weg 3, D–38642 Goslar (DE). SCHWEDA, Wolfgang [DE/DE]; Hahäuserstrasse 11, D–38723 Rhüden (DE). DUFF, Daniel [DE/DE]; Alte Landstrasse 140, D–51373 Leverkusen (DE). LEIBERICH, Ricarda [DE/DE]; Südliche Ringstrasse 191a, D–63225 Langen (DE). SCHILD, Christoph [DE/DE]; Carl–Rumpff–Strasse 2, D–51373 Leverkusen (DE).

(74) Anwalt: DROPE, Rüdiger; Bayer AG, D–51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING LITHIUM–TRANSITION METAL MIXTURES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON LITHIUM–ÜBERGANGSMETALLATEN

(57) Abstract

The invention relates to a method for producing lithium–transition metal mixtures of general formula $Li_x(M^1_yM^2_{1-y})_nO_{nz}$, wherein M^1 represents nickel, cobalt or manganese, M^2 represents chromium, cobalt, iron, manganese, molybdenum or aluminium, and is different from M^1, n is 2 if M^1 represents manganese and is 1 otherwise, x is comprised between 0.9 and 1.2, y is comprised between 0.5 and 1.0 and z is comprised between 1.9 and 2.1. According to the inventive method, an intimate mixture composed of transition metal compounds containing oxygen and of a lithium compound containing oxygen is calcinated, said mixture being obtained by processing a solid powder transition metal compound with a solution of said lithium compound, and then drying. At least the M^1 compound is used in powder form having a specific surface of at least 20 m^2/g (BET) and calcination is carried out in a fluidised bed.

(57) Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Lithium–Übergangsmetallaten der allgemeinen Formel $Li_x(M^1_yM^2_{1-y})_nO_{nz}$, beschrieben, wobei M^1 Nickel, Cobalt oder Mangan bedeutet, M^2 Chrom, Cobalt, Eisen, Mangan, Molybdän oder Aluminium bedeutet und ungleich M^1 ist, n gleich 2 ist, falls M^1 Mangan ist, sonst 1 ist, x eine Zahl zwischen 0,9 bis 1,2, y eine Zahl zwischen 0,5 und 1,0 und z eine Zahl zwischen 1,9 und 2,1 ist, durch Calcinieren einer innigen Mischung von sauerstoffhaltigen Übergangsmetallverbindungen und einer sauerstoffhaltigen Lithiumverbindung, die durch Behandeln einer festen pulverförmigen Übergangsmetallverbindung mit einer Lösung der Lithiumverbindung und Trocknen erhalten wurde, und wobei zumindest die M^1–Verbindung in Form eines Pulvers mit einer spezifischen Oberfläche von mindestens 20 m^2/g (BET) eingesetzt wird und die Calcination in einem bewegten Bett durchgeführt wird.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	**ES**	Spanien	**LS**	Lesotho	**SI**	Slowenien
AM	Armenien	**FI**	Finnland	**LT**	Litauen	**SK**	Slowakei
AT	Österreich	**FR**	Frankreich	**LU**	Luxemburg	**SN**	Senegal
AU	Australien	**GA**	Gabun	**LV**	Lettland	**SZ**	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MC**	Monaco	**TD**	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	**GE**	Georgien	**MD**	Republik Moldau	**TG**	Togo
BB	Barbados	**GH**	Ghana	**MG**	Madagaskar	**TJ**	Tadschikistan
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**MK**	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	**TM**	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland			**TR**	Türkei
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**ML**	Mali	**TT**	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	**IE**	Irland	**MN**	Mongolei	**UA**	Ukraine
BR	Brasilien	**IL**	Israel	**MR**	Mauretanien	**UG**	Uganda
BY	Belarus	**IS**	Island	**MW**	Malawi	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	**IT**	Italien	**MX**	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	**JP**	Japan	**NE**	Niger	**UZ**	Usbekistan
CG	Kongo	**KE**	Kenia	**NL**	Niederlande	**VN**	Vietnam
CH	Schweiz	**KG**	Kirgisistan	**NO**	Norwegen	**YU**	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**NZ**	Neuseeland	**ZW**	Zimbabwe
CM	Kamerun			**PL**	Polen		
CN	China	**KR**	Republik Korea	**PT**	Portugal		
CU	Kuba	**KZ**	Kasachstan	**RO**	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	**LC**	St. Lucia	**RU**	Russische Föderation		
DE	Deutschland	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Sudan		
DK	Dänemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Schweden		
EE	Estland	**LR**	Liberia	**SG**	Singapur		

Verfahren zur Herstellung von Lithium-Übergangsmetallaten

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Lithium-Übergangsmetallaten der allgemeinen Formel

$$Li_x(M^1_yM^2_{1-y})_nO_{nz},$$

wobei

M^1 Nickel, Cobalt oder Mangan bedeutet,

M^2 ein von M^1 unterschiedliches Übergangsmetall bezeichnet und Chrom, Cobalt, Eisen, Mangan, Molybdän und/oder Aluminium bedeutet,

n gleich 2 ist, falls M^1 Mangan ist und n gleich 1 ist, falls M^1 Nickel oder Cobalt ist, wobei

x einen Wert von 0,9 bis 1,2 annimmt,

y einen Wert zwischen 0,5 und 1 annimmt und

z einen Wert zwischen 1,9 und 2,1 annimmt.

Derartige Lithium-Übergangsmetallate werden als Elektrodenmaterial, insbesondere als Kathodenmaterial, für nicht-wäßrige Lithium-Sekundärbatteriesysteme, sogenannte Lithium-Ionenbatterien, eingesetzt.

Es hat bereits eine Vielzahl von Vorschlägen zur Herstellung derartiger Lithium-Übergangsmetallate gegeben, die aber überwiegend für eine großtechnische Herstellung nicht geeignet sind oder zu Produkten führen, die mangelhafte elektrochemische Eigenschaften aufweisen.

Durchgesetzt hat sich in den letzten Jahren die Verwendung von $LiCoO_2$, das aber durch die begrenzte Verfügbarkeit und den damit zusammenhängenden hohen Preis von Cobalt extrem teuer ist und damit für eine Massenproduktion (z.B. für den elektrischen Antrieb von Fahrzeugen) nicht infrage kommt. Deshalb gab es bereits intensive Bemühungen, $LiCoO_2$ als Kathodenmaterial z.B. durch $LiNiO_2$ und/oder $LiMn_2O_4$ ganz oder teilweise zu ersetzen.

Die Synthese der entsprechenden Kobalt-Verbindung $LiCoO_2$ gilt allgemein als unkritisch. Aufgrund der thermischen Stabilität von $LiCoO_2$ ist es bei diesem System sogar möglich, Kobaltcarbonat und Lithiumcarbonat direkt als Reaktionskomponenten bei relativ hohen Temperaturen umzusetzen, ohne daß im Endprodukt störende Carbonat-Gehalte verbleiben.

Die Übertragung dieser Methode auf $LiNiO_2$ wäre nur bei Temperaturen von 800 bis 900°C möglich. Derartig hohe Calcinationstemperaturen führen jedoch zu partiell zersetzten Lithiumnickelaten mit relativ geringer Speicherkapazität und/oder unbefriedigender Zyklenbeständigkeit.

Aus diesem Grund werden für die Herstellung von $LiNiO_2$ carbonatfreie Mischungen vorgeschlagen, bei denen als Nickelkomponente in den meisten Fällen β-Nickelhydroxid favorisiert wird, wie z.B. beschrieben in US-A 5 591 548, EP 0 701 293, J. Power Sources 54 (95) 209-213, 54 (95) 329-333 sowie 54 (95) 522-524. Darüber hinaus wurde auch der Einsatz von Nickeloxid in JP-A 7 105 950 oder Oxynickelhydroxid NiOOH in der DE-A 196 16 861 empfohlen.

Gemäß US-A 4 567 031 erfolgt die Präparation der innigen Mischung durch Copräzipitation von löslichen Lithium- und Übergangsmetallsalzen aus der Lösung, Trocknung der Lösung und Calcinierung. Hierbei werden bei vergleichsweise niedrigen Calcinierungstemperaturen und innerhalb vergleichsweise kurzer Zeiten relativ feinteilige Kristalle der Lithium-Übergangsmetallate erhalten. Die Zuordnung der Lithium- und Übergangsmetallionen zu den jeweiligen Schichten des Kristallgitters ist jedoch stark gestört, so daß Nickelionen in großem Umfang Lithiumschichtgitter-

plätze einnehmen. Derartige Kristalle haben unzureichende Eigenschaften im Hinblick auf ihren Einsatz als Elektroden in wiederaufladbaren Batterien. Andere Verfahren (EP-A 0 205 856, EP-A 0 243 926, EP-A 0 345 707) gehen von festen, feinteiligen Carbonaten, Oxiden, Peroxiden oder Hydroxiden der Ausgangsmetalle aus. Die innige Mischung wird durch gemeinsames Vermahlen der Ausgangsmetalle hergestellt. Die Bildung der Lithium-Übergangsmetallate erfolgt durch Festkörperdiffusion während der Calcination. Die Festkörperdiffusion erfordert vergleichsweise hohe Temperaturen bei vergleichsweise langen Calcinationszeiten und führte in der Regel nicht zu phasenreinen Lithiummetallaten mit hervorragenden elektronischen Eigenschaften. Umfangreiche Beobachtungen scheinen zu belegen, daß im Falle des Nickelsystems bei einer längeren Temperaturbehandlung oberhalb größenordnungsmäßig 700°C eine Zersetzung von $LiNiO_2$ unter Bildung von Li_2O und NiO beginnt.

Zur Intensivierung der innigen Mischung wurde daher bereits gemäß EP-A 0 468 942 vorgeschlagen, bei der Herstellung von Lithiumnickelat von pulverförmigem Nickeloxid oder -hydroxid auszugehen, das Pulver in einer gesättigten Lithiumhydroxidlösung zu suspendieren und der Suspension das Wasser durch Sprühtrocknen zu entziehen. Hierdurch soll die Calcinierungszeit bzw. -temperatur herabgesetzt werden können. Wegen der relativ geringen Löslichkeit von Lithiumhydroxid in Wasser ist die Homogenität dieser Mischung aber begrenzt.

Gemäß US-A 5 591 548 wird vorgeschlagen, eine pulverförmige, sauerstoffhaltige Übergangsmetallverbindung mit Lithiumnitrat zu vermahlen und anschließend unter Inertgas zu calcinieren. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in dem niedrigen Schmelzpunkt des Lithiumnitrats von 264°C, was dazu führt, daß die innige Mischung nach Erhitzen auf beispielsweise 300°C in Form einer Suspension der Übergangsmetallverbindungsteilchen in einer Lithiumnitratschmelze vorliegt, wodurch die Reaktion mit dem Festkörper begünstigt wird.

Nachteilig bei diesem Verfahren ist, daß während der Calcinierung freigesetzte Gase (H_2O, NO_x, O_2) nicht oder nur sehr langsam aus der zähflüssigen Schmelzesuspension entweichen, so daß der für die Festkörperreaktion und Diffusion erforderliche

innige Kontakt gestört wird und andererseits Konzentrationsinhomogenitäten im geometrischen Abstand nur weniger suspendierter Partikel auftreten. Entsprechend sind Unterbrechungen der Glühung und Zwischenmahlungen zur Homogenisierung der Reaktionsmasse erforderlich.

Es wäre demnach wünschenswert, die Calcination im bewegten Bett durchzuführen, wodurch die Freisetzung der während der Reaktion entstehenden Gase, die Produkthomogenität und die erforderliche Verweilzeit günstig beeinflußt würden. Dem Einsatz eines bewegten Betts steht aber der Einsatz niedrigschmelzender Lithiumverbindungen, wie Lithiumnitrat oder Lithiumhydroxid, entgegen, da diese intermediär mit der Übergangsmetallverbindung die erwähnte zähflüssige Schmelzesuspension bilden, aufgrund deren Ausbildung es im Zuge der Reaktion im bewegten Bett zu Verklebungen an den Begrenzungswänden des bewegten Bettes sowie zur Aufagglomeration des Produktes kommt.

Es wurde nun gefunden, daß die Aufagglomeration des Produktes und die Verklebung mit den Begrenzungswänden des bewegten Bettes vermieden werden können, wenn die Übergangsmetallverbindung in Form eines Pulvers mit einer spezifischen Oberfläche von mindestens 10 m^2/g (BET) eingesetzt wird, wobei die Übergangsmetallverbindung mit großer spezifischer Oberfläche vor der Calcination mit der Lösung einer sauerstoffhaltigen Lithiumverbindung imprägniert und das Lösungsmittel durch Trocknen entfernt wird.

Aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche ist das Übergangsmetallverbindungs-Pulver in der Lage, die Lithiumverbindung derart zu absorbieren, daß sich beim Erhitzen auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes der Lithiumverbindung eine kontinuierliche Phase nicht ausbilden kann und ein Verkleben der mit der Lithiumverbindung überzogenen Übergangsmetallverbindungs-Pulver sowohl mit der Reaktorwand als auch der Pulverteilchen untereinander weitestgehend unterbleibt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein Verfahren zur Herstellung von Lithium-Übergangsmetallaten der allgemeinen Formel

$$Li_x(M^1_yM^2_{1-y})_nO_{nz},$$

wobei

M^1 Nickel, Cobalt oder Mangan bedeutet,

M^2 Chrom, Cobalt, Eisen, Mangan, Molybdän oder Aluminium bedeutet und ungleich M^1 ist,

n gleich 2 ist, falls M^1 Mangan ist, sonst 1 ist,

x eine Zahl zwischen 0,9 bis 1,2,

y eine Zahl zwischen 0,5 und 1,0 und

z eine Zahl zwischen 1,9 und 2,1 ist,

durch Calcinieren einer innigen Mischung von sauerstoffhaltigen Übergangsmetallverbindungen und einer sauerstoffhaltigen Lithiumverbindung, die durch Behandeln einer festen pulverförmigen Übergangsmetallverbindung mit einer Lösung der Lithiumverbindung und Trocknen erhalten wurde, das dadurch gekennzeichnet ist, daß zumindest die M^1-Verbindung in Form eines Pulvers mit einer spezifischen Oberfläche von mindestens 10 m^2/g (BET) eingesetzt wird und die Calcination in einem bewegten Bett durchgeführt wird.

Bevorzugt weist die M^1-Verbindung eine spezifische Oberfläche von mindestens 25 m^2/g, insbesondere bevorzugt mindestens 40 m^2/g, auf.

Als bevorzugte Übergangsmetallverbindungen M^1 werden die Hydroxide eingesetzt. Insbesondere bevorzugt ist Nickelhydroxid. Ganz besonders bevorzugt wird β-Nickelhydroxid mit einer spezifischen Oberfläche von 60 bis 80 m^2/g eingesetzt, insbesondere ein solches, das nach US-A 5 391 265 erhältlich ist.

Im Falle, daß y kleiner als 1 ist, wird die M^2-Übergangsmetallverbindung bevorzugt zumindest teilweise in Form eines Mischhydroxids der Formel $(M^1_yM^2_{1-y})(OH)_2$ eingesetzt. Bevorzugt soll y größer 0,8, insbesondere bevorzugt größer 0,9, sein.

Als sauerstoffhaltige Lithiumverbindung können Lithiumhydroxid und/oder Lithiumnitrat eingesetzt werden. Diese werden bevorzugt in wäßriger Lösung mit der Übergangsmetallverbindung vermischt und anschließend getrocknet und granuliert. Als bevorzugte sauerstoffhaltige Lithiumverbindung wird Lithiumnitrat eingesetzt. Bevorzugt wird die wäßrige Lösung der Lithiumverbindung konzentriert eingesetzt, im Falle von Lithiumnitrat als mehr als 35%ige wäßrige Lösung.

Nach einer Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens kann zumindest ein Teil der M^2-Übergangsmetallverbindung als Lösungsbestandteil der Lösung der Lithiumverbindung zur Imprägnierung der M^1-Übergangsmetallverbindung eingesetzt werden.

Zur Herstellung der innigen Mischung wird die feste pulverförmige Übergangsmetallverbindung unter Rühren mit der Lösung der Lithiumverbindung vermischt und anschließend das Lösungsmittel, insbesondere Wasser, durch Sprühtrocknung, Wirbelschichtsprühgranulation oder einer Mischeragglomeration getrocknet. Bevorzugt ist ein sprühgetrocknetes Material mit einer Agglomeratgröße von weniger als 100 µm.

Die anschließende Calcination im bewegten Bett kann im Drehrohrofen, in einer Wirbelschicht oder im Fallschachtreaktor (downer) durchgeführt werden. Insbesondere bevorzugt ist der Einsatz eines Drehrohrofens.

Dabei wird das Granulat kontinuierlich oder batchweise in einen vorzugsweise elektrisch beheizten Drehrohrofen eingeführt und während einer Verweilzeit von 0,5 bis 10 Stunden, bevorzugt 1 bis 5 Stunden, bei einer Temperatur von 500 bis 800°C, vorzugsweise 550 bis 650°C, insbesondere bevorzugt 580 bis 620°C, behandelt.

Beim Aufheizen der innigen Mischung auf die Calcinierungstemperatur soll der Temperaturbereich von unterhalb der Schmelztemperatur der Lithiumverbindung bis zur Calcinierungstemperatur möglichst schnell durchschritten werden. Dementsprechend erfolgt der Eintrag der innigen Mischung in den bereits bei Calcinierungstemperatur befindlichen Drehrohrofen bzw. in das bei Calcinierungstemperatur befindliche bewegte Bett.

Im Falle, daß Lithiumnitrat als sauerstoffhaltige Lithiumverbindung eingesetzt wird, kann die innige Mischung auf eine Temperatur von bis zu 200°C, vorzugsweise 150 bis 180°C, vorgeheizt werden. Im Falle, daß Lithiumhydroxid eingesetzt wird, kann die Vorheizung bis auf eine Temperatur von 350°C erfolgen.

Die Calcination kann in einer Atmosphäre, die bis 50 % Sauerstoff enthält, beispielsweise Luft, durchgeführt werden. Bevorzugt ist eine Calcination, zumindest während zwei Dritteln der Calcinationszeit, unter im wesentlichen sauerstoffstoffreiem Inertgas, beispielsweise Argon, mit einem Sauerstoffgehalt von weniger als 5 %, insbesondere weniger als 3 %. In diesem Falle wird während der restlichen Calcinationszeit bevorzugt unter einer sauerstoffhaltigen Gasatmosphäre calciniert. Im Falle, daß das bewegte Bett im Batchbetrieb betrieben wird, kann die Atmosphäre nach Ablauf von mindestens zwei Dritteln der Calcinationszeit gegen eine sauerstoffhaltige Atmosphäre ausgetauscht werden. Im Falle eines kontinuierlich betriebenen Drehrohrs wird vorzugsweise im letzten Drittel des Ofens mittels einer Lanze sauerstoffhaltige Atmosphäre oder Sauerstoff in den Ofen eingeleitet.

Erfindungsgemäß ist es ferner möglich, die Nachcalcination unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre in einem getrennten bewegten Bett durchzuführen.

Im Interesse einer engen Verweilzeitverteilung während der Calcination ist an sich der Batchbetrieb bevorzugt. Durch entsprechende querschnittsverengende Einbauten in das Drehrohr gelingt es jedoch, bei kontinuierlichem Drehrohrbetrieb ein ausreichend enges Verweilzeitspektrum mit einer Halbwertsbreite von weniger als einem Viertel der mittleren Verweilzeit zu realisieren.

Im Anschluß an die Calcination wird das pulverförmig aus dem bewegten Bett austretende Lithium-Übergangsmetallat auf Raumtemperatur (kleiner 100°C) abgekühlt und einer schonenden Mahlung unterzogen. Geeignete Mahlappararate sind beispielsweise solche, die die Scherwirkung hoher Gasgeschwindigkeitsprofile ausnutzen, wobei die Zerkleinerung durch Partikel-Partikel-Stoß erfolgt, wie Fließbettgegenstrahlmühlen oder Mikrowirbelmühlen. Die Mahlung erfolgt vorzugsweise (nach Abtrennung der Feinfraktion) bis zu einer mittleren Korngröße von 15 bis 25 µm Durchmesser. Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Feinfraktion der Mahlung entweder in das bewegte Bett zurückgeführt oder mit der pulverförmigen, sauerstoffhaltigen Übergangsmetallverbindung vermischt und anschließend gemeinsam mit der Lösung der sauerstoffhaltigen Lithiumverbindung behandelt und getrocknet, d.h. imprägniert.

Insbesondere bevorzugt wird Lithiumnitrat als sauerstoffhaltige Lithiumverbindung eingesetzt. Das in diesem Falle während der Calcination freigesetzte NO_x-Gas wird bevorzugt in einer wäßrigen Lithiumhydroxid-Lösung absorbiert und die entstehende Lithiumnitrat-Lösung zur Imprägnierung der pulverförmigen Übergangsmetallverbindungen eingesetzt.

Fig. 1 zeigt schematisch eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zur Herstellung von Lithiumnickelat. Die Premix-Herstellung A besteht aus einem Rührbehälter, in dem eine 40 %ige wäßrige Lithiumnitrat-Lösung vorgelegt wird, in die pulverförmiges β-Nickelhydroxid mit einer mittleren Teilchengröße von 10 µm und einer spezifischen Oberfläche von 65 m^2/g eingerührt wird. Die erhaltene Aufschlämmung wird durch Sprühtrocknung getrocknet und als Granulat mit einem mittleren Teilchendurchmesser von etwa 100 µm in den Drehrohrofen B eingeleitet. Das Ofengut wird bevorzugt 1 bis 3 Stunden unter Inertgas bei Sintertemperatur gehalten. Anschließend kann (im Batch-Betrieb) die Argonatmosphäre durch eine 20 bis 50 % Sauerstoff enthaltende Atmosphäre ausgetauscht werden. Danach wird der Drehrohrofen abgekühlt und das erhaltene Lithiumnickelat in einer Fließbettgegenstrahlmühle C auf Teilchendurchmesser unter 40 µm gemahlen und die Feinfraktion

mit Teilchengrößen unter 3 µm durch Sichtung bzw. im Zyklon abgetrennt und zur Rückführung in den Ofen B gesammelt. Die NO_x enthaltende Ofenatmosphäre wird in einem Wäscher D mit wäßriger Lithiumhydroxid-Lösung gewaschen und das erhaltende Lithiumnitrat für die erneute Premix-Herstellung gewonnen.

Beispiele

Beispiel 1

Ein stark poröses Nickelhydroxid mit einer spezifischen Oberfläche von ca. 65 m^2/g BET wird in eine ca. 40%ige wäßrige Lösung von Lithiumnitrat eingerührt. Das molare Verhältnis von $LiNO_3$ zu $Ni(OH)_2$ beträgt 1,03. Die Suspension wird in einem Sprühturm getrocknet. Das getrocknete Pulver mit einer mittleren Korngröße von etwa 60 µm wird mit 5 Gew.-% Lithiumnickelat mit einer Korngröße <5 µm vermischt.

500 g der Pulvermischung werden in die heiße Zone eines auf 620°C geheizten Labordrehrohrofens, der von einem Stickstoffstrom mit einer Geschwindigkeit von 84 m/h durchströmt wird, gegeben. Der Drehrohrofen hat einen Innendurchmesser von 55 mm und wird mit 1/4 U/min rotiert.

Nach einer Stunde wird der Drehrohrofen auf kleiner 100°C abgekühlt und aus dem Ofen Proben entnommen.

Die Röntgenbeugungsanalyse ergibt folgende Peakverhältnisse:

I_{104}/I_{003} ($LiNiO_2$)	0,76
$I_{111}(Li_2O)/I_{101}$ ($LiNiO_2$)	0,038
Halbwertsbreite 003-Reflex	0,17
Halbwertsbreite 104-Reflex	0,19

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Abweichung, daß der Drehrohrofen bei 600°C gehalten wird und die Abkühlung nach zwei Stunden erfolgt.

Nach der Abkühlung entnommene Proben zeigen die folgenden Werte:

I_{104}/I_{003} ($LiNiO_2$)	1,1
$I_{111}(Li_2O)/I_{101}$ ($LiNiO_2$)	0,1
Halbwertsbreite 003-Reflex	0,27
Halbwertsbreite 104-Reflex	0,25

Die Hauptmenge des Produktes wird im Drehrohrofen bei 620°C unter Luft 16 Stunden nachgeglüht. Danach ergeben sich folgende Werte der Röntgenbeugungsanalyse:

I_{104}/I_{003} ($LiNiO_2$)	0,59
$I_{111}(Li_2O)/I_{101}$ ($LiNiO_2$)	0,003
$I_{002}(Li_2CO_3)/I_{101}$ ($LiNiO_2$)	0,009
Halbwertsbreite 003-Reflex	0,1
Halbwertsbreite 004-Reflex	0,13

Beispiel 3

Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei zunächst 2 Stunden bei 640°C unter Stickstoff und anschließend 30 Minuten bei 640°C unter Luft geglüht wurde.

Es wurden folgende Werte der Röntgenbeugungsanalyse erhalten:

I_{104}/I_{003} ($LiNiO_2$)	0,76
$I_{111}(Li_2O)/I_{101}$ ($LiNiO_2$)	0,037
$I_{002}(Li_2CO_3)/I_{101}$ ($LiNiO_2$)	0,017
Halbwertsbreite 003-Reflex	0,17
Halbwertsbreite 004-Reflex	0,19.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Lithium-Übergangsmetallaten der allgemeinen Formel

$$Li_x(M^1_yM^2_{1-y})_nO_{nz},$$

wobei

M^1 Nickel, Cobalt oder Mangan bedeutet,

M^2 Chrom, Cobalt, Eisen, Mangan, Molybdän oder Aluminium bedeutet und ungleich M^1 ist,

n gleich 2, falls M^1 Mangan ist, sonst 1 ist,

x eine Zahl zwischen 0,9 bis 1,2,

y eine Zahl zwischen 0,5 bis 1,0 und

z eine Zahl zwischen 1,9 bis 2,1 ist,

durch Calcinieren einer innigen Mischung von sauerstoffhaltigen Übergangsmetallverbindungen und einer sauerstoffhaltigen Lithiumverbindung, die durch Behandeln einer festen pulverförmigen Übergangsmetallverbindung mit einer Lösung der Lithiumverbindung und Trocknen erhalten wurde, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest die M^1-Verbindung in Form eines Pulvers mit einer spezifischen Oberfläche von mindestens 20 m^2/g (BET) eingesetzt wird und die Calcination in einem bewegten Bett durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Übergangsmetallat nach der Calcination gemahlen und gesiebt wird und die Unterfraktion der Siebung in das bewegte Bett zurückgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als M^1-Verbindung eine Misch-Übergangsmetallverbindung, die zumindest einen Teil der M^2-Verbindung enthält, eingesetzt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung der Lithiumverbindung zumindest einen Teil der M^2-Verbindung gelöst enthält.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Calcination im Drehrohr, in einer Wirbelschicht oder im Fallschachtreaktor durchgeführt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß im Anschluß an die Calcination eine Mahlung und nach der Mahlung eine weitere Glühung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre durchgeführt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Lithiumverbindung $LiNO_3$ und M^1-Übergangsmetallverbindung $Ni(OH)_2$ eingesetzt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das bei der Calcination freigesetzte NO_2 als Salpetersäure zurückgewonnen und mit LiOH zum $LiNO_3$ umgesetzt wird, das als Lithiumverbindung eingesetzt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die mit der Lösung einer Lithiumverbindung behandelte Übergangsmetallverbindung durch Sprühtrocknung oder Mischergranulation getrocknet wird.

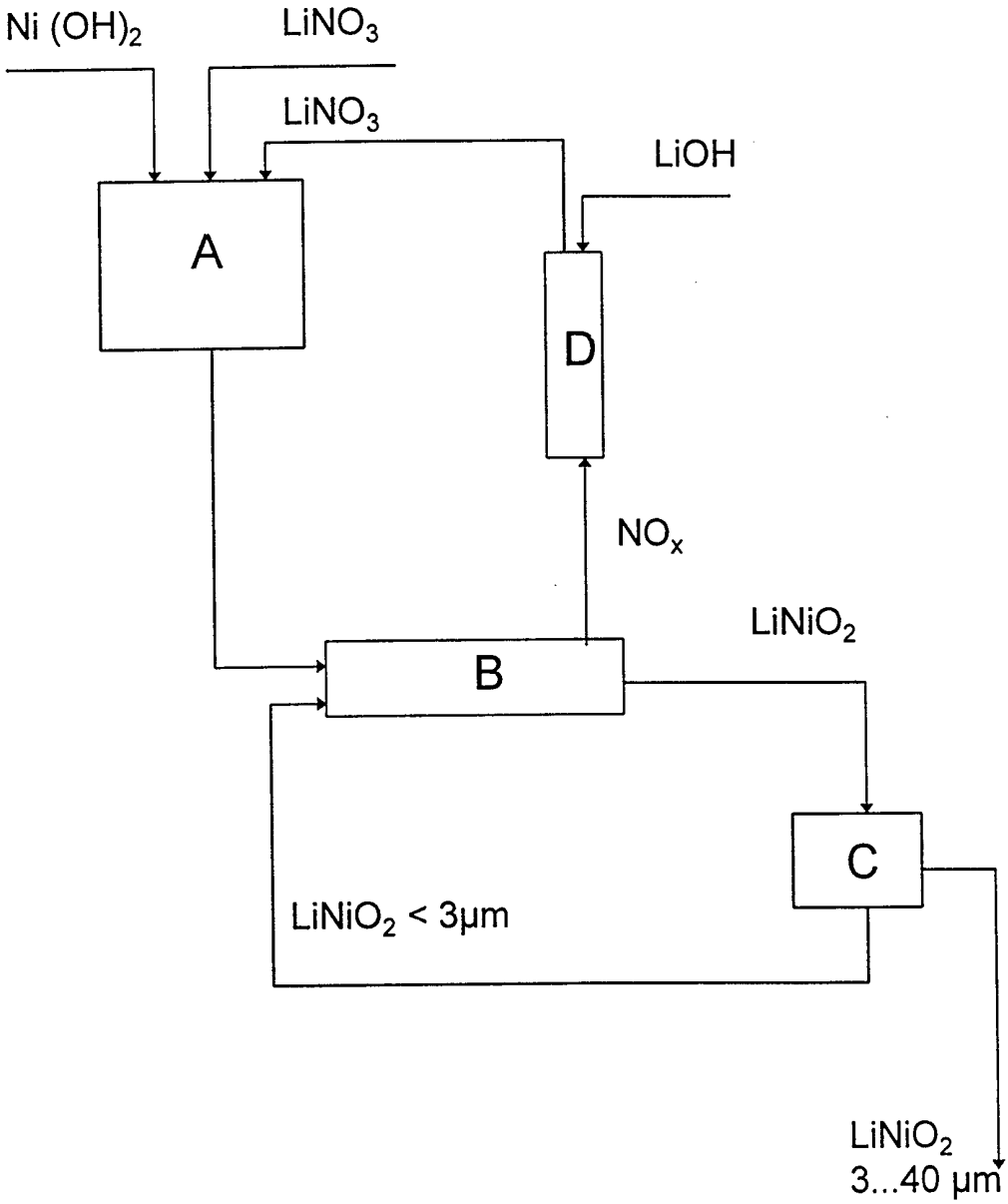

Ni (OH)2
LiNO3
LiNO3
LiOH
A
D
NOx
LiNiO2
B
C
LiNiO2 < 3µm
LiNiO2
3...40 µm

Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nal Application No
PCT/EP 98/05150

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C01G53/00 C01G51/00 C01G45/00 H01M4/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C01G H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 806 397 A (FUJI CHEM IND CO LTD) 12 November 1997 see page 6; claims 1-6	1,3,6,8, 9
A	EP 0 643 430 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 15 March 1995 see claims 1-12	1,2,7,9
A	WO 94 25398 A (CENTRE NAT RECH SCIENT ;EUROTUNGSTENE POUDRES (FR); YAZAMI RACHID) 10 November 1994 see claims 1-18; example 5	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
16 December 1998	23/12/1998

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	LIBBERECHT, E

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter nal Application No
PCT/EP 98/05150

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0806397 A	12-11-1997	CA 2209933 A	29-05-1997
		WO 9719023 A	29-05-1997
		JP 10069910 A	10-03-1998
EP 0643430 A	15-03-1995	CA 2126883 A	16-01-1995
		CN 1102909 A	24-05-1995
		JP 8031418 A	02-02-1996
		US 5677086 A	14-10-1997
		US 5824284 A	20-10-1998
WO 9425398 A	10-11-1994	FR 2704216 A	28-10-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen
PCT/EP 98/05150

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C01G53/00 C01G51/00 C01G45/00 H01M4/48

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C01G H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 806 397 A (FUJI CHEM IND CO LTD) 12. November 1997 siehe Seite 6; Ansprüche 1-6 ---	1,3,6,8, 9
A	EP 0 643 430 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 15. März 1995 siehe Ansprüche 1-12 ---	1,2,7,9
A	WO 94 25398 A (CENTRE NAT RECH SCIENT ;EUROTUNGSTENE POUDRES (FR); YAZAMI RACHID) 10. November 1994 siehe Ansprüche 1-18; Beispiel 5 -----	1-9

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
16. Dezember 1998	23/12/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	LIBBERECHT, E

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Interi .ales Aktenzeichen
PCT/EP 98/05150

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0806397 A	12-11-1997	CA 2209933 A	29-05-1997
		WO 9719023 A	29-05-1997
		JP 10069910 A	10-03-1998
EP 0643430 A	15-03-1995	CA 2126883 A	16-01-1995
		CN 1102909 A	24-05-1995
		JP 8031418 A	02-02-1996
		US 5677086 A	14-10-1997
		US 5824284 A	20-10-1998
WO 9425398 A	10-11-1994	FR 2704216 A	28-10-1994