



(10) **DE 10 2006 032 452 B4** 2013.10.02

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2006 032 452.8**  
(22) Anmeldetag: **13.07.2006**  
(43) Offenlegungstag: **17.01.2008**  
(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **02.10.2013**

(51) Int Cl.: **C01G 1/02 (2006.01)**  
**C01G 3/02 (2006.01)**  
**C01G 9/02 (2006.01)**  
**C01F 7/02 (2006.01)**  
**C01G 23/047 (2013.01)**  
**C01G 25/02 (2013.01)**  
**C01G 45/02 (2013.01)**  
**C01F 17/00 (2013.01)**

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(62) Teilung in:  
**10 2006 062 922.1**

(73) Patentinhaber:  
**Süd-Chemie IP GmbH & Co. KG, 80333, München, DE**

(74) Vertreter:  
**Stolmár & Partner, 80331, München, DE**

(72) Erfinder:  
**Wölk, Hans-Jörg, Dr., 83022, Rosenheim, DE;**  
**Burgfels, Götz, Dr., 83043, Bad Aibling, DE; Polier,**  
**Siegfried, Dr., 83052, Bruckmühl, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

**DE 101 09 892 A1**  
**DE 10 2004 044 266 A1**  
**WO 2006/ 027 270 A2**

**Grygar, T. et al. "Voltammetric and X-ray diffraction analysis of the early stages on the thermal crystallization of mixed Cu,Mn oxides", J. Solid State Electrochem. 8, 2004, S.252-259**

**Vissokov, G. "Thermodynamic And Model Studies On The Plasmachemical Preparation Of Nanostructuere Catalysts For Low-Temperature Water-Gas Shift Reaction", Bulgarian Chemical Communications, Vol.34, No. 3/4, 2002, S. 310-320**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung nanokristalliner Metalloxide**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung nanokristalliner Metalloxidpartikel umfassend die Schritte  
a) des Einbringens einer Ausgangsverbindung in eine Reaktionskammer mittels eines Trägerfluids,  
b) des Unterwerfens der Ausgangsverbindung in einer Behandlungszone unter einer thermischen Behandlung einer pulsierenden Strömung, wobei die thermische Behandlung in einem Temperaturbereich von 400°C bis 700°C und einer Verweilzeit von 200 ms bis 2 s durchgeführt wird,  
c) des Bildens von nanokristallinen Metalloxidpartikeln,  
d) des Ausbringens der in Schritt b) und c) erhaltenen nanokristallinen Metallpartikel aus dem Reaktor, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausgangsverbindung in Form einer Lösung, Aufschlämmung, Suspension oder in festem Aggregatzustand in die Reaktionskammer eingebracht wird.

### Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von nanokristallinen Metalloxiden sowie nanokristalline Kupfer-, Zink- und Aluminiumoxide oder Kupfer-, Mangan- und Aluminiumoxide, hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

**[0002]** Metalloxide, insbesondere gemischte Metalloxide finden ein weites Anwendungsgebiet, wie beispielsweise in Keramiken, Polymeradditiven, Füllstoffen, Pigmenten, reaktiven Oberflächen, Katalysatoren etc.

**[0003]** Insbesondere finden Metalloxide auch Verwendung als Katalysatoren, beispielsweise im Bereich von Abgaskatalysatoren in Automobilen, bei der Herstellung von Fotokatalysatoren, beispielsweise Titandioxid bzw. dotierten Titanoxiden, und für die Herstellung von oxidischen Katalysatoren, insbesondere für die Herstellung von Methanol. Hierbei beeinflusst der Prozess der Kalzinierung der Katalysatorausgangsmaterialien während der Herstellungsverfahren wesentlich die Qualität der Endkatalysatoren.

**[0004]** Die gezielte Steuerung des Kristallisationsprozesses kann durch die Zusammensetzung des/der Edukts(e) beeinflusst werden. Ein wichtiger Faktor ist hierbei insbesondere die Kristallitgröße bei verschiedenen Katalysatorsystemen (R. Schlögl et al., Angewandte Chemie 116, 1628–1637 (2004)).

**[0005]** Immer mehr werden dabei so genannte „nanokristalline“ Pulver in Betracht gezogen, trotz der oft ungelösten Herstellungsprobleme.

**[0006]** Nanokristalline Oxidpulver werden üblicherweise bislang entweder durch chemische Synthese, durch mechanische Verfahren oder durch so genannte thermophysikalische Verfahren hergestellt. Bei Perowskiten werden mit den herkömmlichen Verfahren dabei z. B. BET-Oberflächen von 2–10 m<sup>2</sup>/g erreicht.

**[0007]** Typischerweise wird bei der chemischen Synthese von nanokristallinen Pulvern ausgehend von so genannten precursor-Verbindungen (Vorläuferverbindungen) durch chemische Reaktionen ein Pulver synthetisiert, beispielsweise mittels Hydroxidfällung, Synthese durch Hydrolyse metallorganischer Verbindungen und Hydrothermalverfahren. Die endgültige Struktur der Nanokristallite wird dabei typischerweise erst nach der Kalzination erzielt.

**[0008]** Mechanische Herstellungsverfahren sind typischerweise durch intensives Mahlen inhomogener Partikel zu homogenen Partikel charakterisiert, was oftmals auch zu unerwünschten Phasentransformationen bis hin zu amorphen Partikeln aufgrund des auf die Partikel ausgeübten Druckes führt.

**[0009]** Typischerweise liegen die dabei gebildeten Partikel nicht in einer gleichmäßigen Größenverteilung vor. Außerdem besteht die Gefahr von Abrieb durch die Mahlwerkzeuge und somit einer Kontamination der Produkte, was insbesondere im Bereich der Katalysator-technologie von Nachteil ist.

**[0010]** Thermophysikalische Methoden, wie sie beispielsweise in der WO 2004/005184 beschrieben sind, beruhen auf der Einbringung thermischer Energie zu festen, flüssigen oder gasförmigen Ausgangsverbindungen. Diese internationale Patentanmeldung betrifft insbesondere das so genannte plasmapyrolytische Sprayverfahren (PSP), bei dem die Ausgangsstoffe in einer Knallgasflamme versprüht und zersetzt werden. Eine typische technische Anwendung findet sich bei der Herstellung von Siliziumdioxid, bei dem leicht flüchtige Siliziumverbindungen in einer Knallgasflamme versprüht werden.

**[0011]** Weiterhin wird bei der Synthese nanokristalliner Partikel des so genannten Plasmasyntheseverfahrens eingesetzt, bei dem die Ausgangsstoffe in einem bis zu 6.000 K heißen Plasma verdampft werden. Weitere übliche Verfahren sind beispielsweise CVD-Verfahren, bei dem gasförmige Edukte zur Reaktion gebracht werden, wobei dabei typischerweise nicht oxidische Pulver entstehen.

**[0012]** Die DE 10 2004 044 266 A1 und WO 2006/027270 A2 betreffen ein Verfahren zur Herstellung einer mehrkomponentigen Metalloxidverbindung in Pulverform, dadurch gekennzeichnet, 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 mit wenigstens einer zweiten Metallverbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Übergangsmetallen, den übrigen Hauptgruppenmetallen, den Lanthaniden und den Actini-

den, im gewünschten Verhältnis enthalten. Weiterhin betreffen diese Anmeldungen eine nach dem Verfahren hergestellte Metalloxidverbindung.

**[0013]** Die DE 10109892 A1 betrifft ein Verfahren zur Herstellung monomodaler nanokristalliner Oxidpulver mittels eines thermophysikalischen Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, dass zur Einstellung der Partikelgröße, der spezifischen inneren Oberfläche und einer definierter Kristallstruktur im Endprodukt

- a) die Ausgangsstoffe in einer ersten Prozessstufe auf Verdampfungstemperatur erwärmt werden,
- b) die verdampften gasförmigen Ausgangsstoffe mittels Unterdruck einer pulsierenden Verbrennung mit enger Tröpfchengrößenverteilung zugeführt werden,
- c) die verdampften gasförmigen Ausgangsstoffe mittels pulsierender Verbrennung in einem Heissgasstrom einer thermoschockartigen Zersetzungsreaktion zur Bildung von Feststoffpartikeln unterzogen werden,
- d) der mit dem Oxidpulver entstandene Heissgasstrom einem Heissgasfilter zur Trennung des Oxidpulvers vom Heissgasstrom zugeführt wird.

**[0014]** Die vorgenannten Verfahren des Standes der Technik weisen jedoch Nachteile auf in Bezug auf das Vorliegen einer zu breiten Partikelgrößenverteilung, unerwünschten Agglomeration der Partikel untereinander oder unvollständiger Phasenumwandlungen.

**[0015]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Herstellung möglichst monomodal verteilter nanokristalliner Pulver zur Verfügung zu stellen, welches die vorgenannten Nachteile des Standes der Technik vermeidet, insbesondere Phasenumwandlungen, eine einstellbare nanokristalline Partikelgröße ermöglicht und Teilchen mit spezifischer innerer Oberfläche und definierter Kristallstruktur zur Verfügung stellt.

**[0016]** Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung nanokristalliner Metalloxidpartikel umfassend die Schritte

- a) des Einbringens einer Ausgangsverbindung in eine Reaktionskammer mittels eines Trägerfluids,
- b) des Unterwerfens der Ausgangsverbindung in einer Behandlungszone unter einer thermischen Behandlung einer pulsierenden Strömung, wobei die thermische Behandlung in einem Temperaturbereich von 400°C bis 700°C und einer Verweilzeit von 200 ms bis 2 s durchgeführt wird,
- c) des Bildens von nanokristallinen Metalloxidpartikeln,
- d) des Ausbringens der in Schritt b) und c) erhaltenen nanokristallinen Metalloxidpartikel aus dem Reaktor,

wobei die Ausgangsverbindung in Form einer Lösung, Aufschlämmung, Suspension oder in festem Zustand in die Reaktionskammer eingebracht wird, gelöst.

**[0017]** Ganz besonders überraschend wurde gefunden, dass durch das erfindungsgemäße Verfahren der Kristallisationsprozess gezielt gesteuert werden kann, insbesondere die Größe der Kristallite und die Porengrößenverteilung der entsprechenden Metalloxide. Dies kann durch die Verweilzeit in der Flamme bzw. die Reaktortemperatur vorteilhaft beeinflusst werden. Durch die pulsierende thermische Behandlung werden die entstehenden nanokristallinen Partikel daran gehindert, zu agglomerieren. Typischerweise werden die nanokristallinen Partikel sofort durch den Strom an heißem Gas in eine kältere Zone überführt, wo Nanokristallite zum Teil mit Durchmessern von weniger als 20 Nanometern erhalten werden. Dies führt bei den erfindungsgemäß erhaltenen Nanokristalliten zu deutlich erhöhten BET-Oberflächen. Beispielhaft seien die Gruppe der Perowskite erwähnt, die bei herkömmlichen Syntheseverfahren für nanokristalline Perowskite eine BET-Oberfläche von circa 2–10 m<sup>2</sup>/g aufweisen, wohingegen das erfindungsgemäße Verfahren zu Perowskit-Nanokristalliten mit einer BET-Oberfläche von 100–200 m<sup>2</sup>/g führt. Weiterhin kann durch die Verwendung von Aluminium-tri-sec-butylat als Ausgangsstoff  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mit einer spezifischen Oberfläche von 40–150 m<sup>2</sup>/g bei einer Partikelgröße von 20–40 nm erhalten werden. Erfindungsgemäß hergestellter Mullit wies einen BET Wert von 12–14 m<sup>2</sup>/g auf mit einem D<sub>50</sub> Wert von 2 µm.

**[0018]** Ganz allgemein bestehen wesentliche Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens darin, dass beispielsweise Suspensionen ohne zusätzliche Filtrations- und/oder Trocknungsschritte bzw. ohne Zugabe von zusätzlichen Lösungsmitteln innerhalb eines sehr kurzen Zeitraums, typischerweise innerhalb weniger Millisekunden, bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen als bei Verfahren des Standes der Technik üblich kalziniert werden können. Die entstehenden Nanokristallite weisen signifikant erhöhte BET-Oberflächen auf, was im Falle katalytisch aktiver Materialien zu Katalysatoren mit erhöhter Reaktivität, verbessertem Umsatz und Selektivität führt. Durch die annähernd gleiche Verweilzeit jedes Partikels in dem durch das Verfahren erzeugte homogene Temperaturfeld entsteht ein äußerst homogenes Endprodukt mit enger monomodaler Teilchenverteilung.

**[0019]** Eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens bei Herstellung derartiger monomodaler nanokristalliner Metalloxidpulver ist beispielsweise aus der DE 10109892 A1 bekannt. Im Gegensatz zu der dort beschriebenen Vorrichtung und dem dort offenbarten Verfahren benötigt das vorliegende Verfahren jedoch keinen vorgelagerten Verdampfungsschritt, in der Ausgangsstoffe auf eine Verdampfungstemperatur erwärmt werden.

**[0020]** Typischerweise werden die Materialien, aus denen die erfindungsgemäßen Metalloxidpulver hergestellt werden direkt über ein Trägerfluid, insbesondere ein Trägergas, vorzugsweise ein inertes Trägergas, wie beispielsweise Stickstoff etc., in die so genannten Reaktionskammer, genauer gesagt in die Brennkammer, eingeführt. An die Reaktionskammer ist abgasseitig ein Resonanzrohr mit einem gegenüber der Reaktionskammer deutlich verringerten Strömungsquerschnitt angeschlossen. Der Brennkammerboden ist mit mehreren Ventilen zum Eintritt der Verbrennungsluft in die Brennkammer ausgestattet. Die aerodynamischen Ventile sind dabei strömungstechnisch und akustisch so mit der Brennkammer und der Resonanzrohrgeometrie abgestimmt, dass die in der Brennkammer erzeugten Druckwellen des homogenen „flammenlosen“ Temperaturfeldes sich vorwiegend im Resonanzrohr pulsierend ausbreiten. Es bildet sich ein so genannter Helmholtz-Resonator mit pulsierender Strömung aus.

**[0021]** Die Materialzuführung in die Reaktionskammer erfolgt typischerweise entweder mit einem Injektor oder mit einer geeigneten Zweistoffdüse oder in einem Schenkdosierer.

**[0022]** Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung monomodaler, nanokristalliner Oxidpulver durch direkte Einbringung. Überraschenderweise können auch Oxidpulver direkt in die Brennkammer eingebracht werden, ohne dass die entstehenden kristallinen Materialien filtriert werden müssen. Weiterhin ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren eine geringere Temperatur bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Metalloxide. Außerdem lässt sich im Falle der Verwendung von Lösungen von Metallsalzen ein zusätzlicher Fällungsschritt vermeiden, so dass diese direkt im Reaktor kalzinieren können.

**[0023]** Bevorzugt ist das Trägerfluid ein Trägergas, wie beispielsweise Luft, Stickstoff bzw. Luft/Stickstoff-Gemische. Natürlich kann alternativ auch eine Flüssigkeit als Fluid verwendet werden bzw. auch schon in Lösung vorliegende Ausgangsstoffe. Die Art des Trägerfluids hat insbesondere Einfluss auf die Verweilzeit in der Behandlungszone. So können beispielsweise auch direkt Suspensionen und Aufschlämmungen schwerlöslicher Verbindungen wie Sulfate, Oxide, Nitride etc. erfindungsgemäß verwendet werden.

**[0024]** Bevorzugt wird die Ausgangsverbindung in verdünnter Form in die Reaktionskammer eingebracht, so dass eine feine Verteilung im Bereich der Behandlungszone gewährleistet ist.

**[0025]** Von Vorteil ist, wenn verschiedene Ausgangsverbindungen eingesetzt werden, die insbesondere verschieden voneinander sind, um auch komplexe Metalloxide bzw. Mischoxide herstellen zu können. Dies ist insbesondere von Vorteil, wenn komplexere Katalysatorsysteme, die auf der Synergie verschiedener Metalloxide beruhen, hergestellt werden sollen.

**[0026]** Durch die Kontrolle der Pulsation (regelmäßig oder unregelmäßig bzw. die Dauer und Amplituden der pulsierenden thermischen Behandlung) sowie der Verweilzeit der Ausgangsverbindung(en) in der Behandlungszone von 200 ms bis 2 s kann auch die Kristallitgröße entscheidend bestimmt werden.

**[0027]** Nach der thermischen Behandlung werden die entstandenen nanokristallinen Metalloxide wenn möglich mittels des Trägerfluids sofort in eine kältere Zone der Reaktionskammer überführt, so dass sie in der kälteren Zone abgeschieden werden und ausgelesen werden können. Die Ausbeute des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt nahezu 100%, da das entstehende Produkt vollständig aus dem Reaktor ausgelesen werden kann.

**[0028]** Wie vorstehend schon ausgeführt, wurde überraschenderweise gefunden, dass auch schon in fester Form vorliegende Oxide als Ausgangsstoffe verwendet werden können, die erfindungsgemäß durch die anschließende pulsierende Temperaturbehandlung in nanokristalline Teilchen umgewandelt werden. Dies öffnet vorteilhafterweise einen besonders weiten Anwendungsbereich des erfindungsgemäßen Verfahrens, da es nicht nötig ist, spezifische Ausgangsverbindungen, beispielsweise in Bezug auf ihre Löslichkeit, Verdampfung, zu selektionieren, die ggf. eingesetzt werden können. Ebenso ist es möglich, dass in bevorzugten Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens lösliche Metallverbindungen als Ausgangsverbindung eingesetzt werden. Dabei können insbesondere einfach zugängliche Ausgangsverbindungen wie die Metallnitrate, -chloride, -acetate etc. von Metallen bzw. Übergangsmetallen eingesetzt werden.

**[0029]** Die thermische Behandlung wird bei Temperaturen von 400 bis 700°C durchgeführt, was gegenüber den bislang bekannten thermischen Zersetzungsverfahren, die üblicherweise bei Temperaturen von mehr als 1.000° durchgeführt werden, von Vorteil ist. Es sinkt auch die Gefahr von Zersetzungs- und Nebenreaktionen, die zu Verunreinigungen des Produktes führen können bzw. auch die Energiebilanz bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist günstiger, da der Energieverbrauch geringer ist.

**[0030]** Typischerweise wird das Verfahren beim Druck zwischen 15 bis 40 Bar durchgeführt.

**[0031]** Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird neben dem erfindungsgemäßen Verfahren auch durch ein nanokristallines Metalloxidmaterial enthaltend Kupfer-, Zink- und Aluminiumoxide oder Kupfer-, Mangan- und Aluminiumoxide, das durch erfindungsgemäße Verfahren erhältlich ist, gelöst. Es wurde gefunden, dass das erfindungsgemäße nanokristalline Metalloxidmaterial bevorzugt eine Kristallitgröße im Bereich von 5 Nanometer bis 100 µm, bevorzugt von 10 Nanometern bis 10 µm aufweist, was, wie vorstehend schon ausgeführt, durch die Pulsation der thermischen Behandlung bevorzugt eingestellt werden kann.

**[0032]** Das erfindungsgemäße kristalline Metalloxidmaterial ist ein Mischoxid aus Kupfer, Zink und Aluminiumoxid bzw. Kupfer, Mangan und Aluminiumoxid, wie es bevorzugt als Katalysator bei der Synthese von Methanol aus CO und Wasserstoff Verwendung findet.

**[0033]** Das erfindungsgemäße Verfahren ist anhand der nachstehenden Ausführungsbeispiele, die nicht als einschränkend verstanden werden sollen, näher erläutert. Die verwendete Vorrichtung entspricht weitgehend der in der DE 10109892 A1 beschriebenen mit dem Unterschied, dass die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendete Vorrichtung keine Verdampfvorstufe aufwies.

#### Beispiel 1

##### Direkte Zugabe in die Reaktionskammer von sprühgetrocknetem Pulver

**[0034]** Die Materialzufuhr des sprühgetrockneten Pulvers aus Metalloxiden erfolgte mittels eines Schenkdosierers. Die Verweilzeit des Pulvers im Reaktor betrug circa 675 Millisekunden beim Versuch VP 1 und beim Versuch VP 5 circa 510 Millisekunden. Es wurde eine Aufgabemenge von circa 10 Kilogramm je Stunde gewählt, wobei die Temperaturen zwischen 245°C und 265°C lagen.

**[0035]** Zwischen den einzelnen Versuchspunkten wurden die Filterkassetten circa 20 bis 30 Minuten abgereinigt und das erste Material des neuen Versuchspunktes getrennt aufgefangen.

#### Beispiel 2

##### Zugabe von Suspensionen

**[0036]** Zur Durchführung des Beispiels 2 wurden aus zwei Filterkuchen Suspensionen hergestellt und die Suspensionen mittels einer Zweistoffdüse in die Brennkammer des Reaktors verdüst. Das Verfahren wurde bei 460°C und 680°C durchgeführt.

**[0037]** Die Suspensionen wurden vor Einbringung in den Reaktorraum durch ein Sieb von nicht aufgelösten Reststoffen getrennt.

#### Beispiel 3

##### Einsprühen einer Kupfer-Zink-Aluminium-Formiat-Lösung

**[0038]** Eine wässrige Lösung von Cu-Zn-Al-Formiat wurde mittels einer Schlickdüse in die Brennkammer verdüst. Dabei wurden Temperaturen von circa 350°C bis 460°C für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens gewählt.

**[0039]** In sämtlichen Fällen wurde ein amorphes nanokristallines monomodales Material erhalten.

**[0040]** Durch die Verwendung unterschiedlicher Ausgangsstoffe können auch unterschiedliche Pulvereigenschaften, beispielsweise in Bezug auf die BET-Oberfläche und die Partikelgröße, bei den mittels des erfin-

dingungsgemäßen Verfahrens erhältlichen nanokristallinen Pulvern erhalten werden. Tabelle 1 zeigt Pulvereigenschaften von Aluminiumoxid, das von verschiedenen Ausgangsmaterialien erhalten wurde.

Tabelle 1:

Pulvereigenschaften bei unterschiedlichen Ausgangsstoffen

Ausgangsstoff	Summenformel	Spezifische Oberfläche	XRD Korund D = 2,088 Å	Partikelgröße
		m <sup>2</sup> /g	cps	nm
Al-Alkoxid	Al(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>3</sub>	53	33	0,5–50
Al-Chlorid	AlCl <sub>3</sub>	81	3	5–100
Al-Nitrat	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	17	56	5–75
„Pseudo“ Böhmit	AlO(OH)·H <sub>2</sub> O	11	286	300–500
Gibbsit	Al(OH) <sub>3</sub>	26	419	60–100
Al-Oxid	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	55	12	30–50
Al-Lösung	-	15	1680	30–110

**[0041]** Eigenschaften von mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltener nanokristalliner Pulver sind in Tabelle 2 für verschiedene Metalloxide dargestellt.

Tabelle 2: Eigenschaften verschiedener nanokristalliner Pulver

Produkt	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	ZrO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Partikelgröße	5 ... 50	5 ... 75	50 ... 100	10 ... 50	10 ... 50
Morphologie	sphärisch	sphärisch	sphärisch	sphärisch	Hohlkugeln
Kristallphase	Rutil 80% Anatas 20%	-γ-α- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Zincit	Mischphasen-tetragonal/ Monoklin	tetragonal
Spezifische Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)	25	50 ... 150	19	14	10

**[0042]** ZnO, das mit herkömmlichen Verfahren hergestellt wird, weist typischerweise eine BET-Oberfläche von 1,5–1,0 m<sup>2</sup>/g auf.

### Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung nanokristalliner Metalloxidpartikel umfassend die Schritte
  - des Einbringens einer Ausgangsverbindung in eine Reaktionskammer mittels eines Trägerfluids,
  - des Unterwerfens der Ausgangsverbindung in einer Behandlungszone unter einer thermischen Behandlung einer pulsierenden Strömung, wobei die thermische Behandlung in einem Temperaturbereich von 400°C bis 700°C und einer Verweilzeit von 200 ms bis 2 s durchgeführt wird,
  - des Bildens von nanokristallinen Metalloxidpartikeln,
  - des Ausbringens der in Schritt b) und c) erhaltenen nanokristallinen Metallpartikel aus dem Reaktor, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Ausgangsverbindung in Form einer Lösung, Aufschlämmung, Suspension oder in festem Aggregatzustand in die Reaktionskammer eingebracht wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägerfluid ein Gas ist.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausgangsverbindung in verdünnter Form in die Reaktionskammer eingebracht wird.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein oder mehrere Ausgangsverbindungen eingesetzt werden, die gleich oder verschieden voneinander sind.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Pulsation der pulsierenden thermischen Behandlung regelmäßig oder unregelmäßig erfolgt.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass nach der thermischen Behandlung in der Behandlungszone die entstandenen nanokristallinen Metalloxidpartikel in eine kältere Zone der Reaktionskammer überführt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Ausgangsstoff ein Metalloxid verwendet wird.
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Ausgangsverbindung eine lösliche Metallverbindung verwendet wird.
9. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren bei einem Druck zwischen 15–40 bar durchgeführt wird.
10. Nanokristallines Metalloxidmaterial erhältlich durch ein Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1–9, dadurch gekennzeichnet, dass es Kupfer-, Zink- und Aluminiumoxide oder Kupfer-, Mangan- und Aluminiumoxide enthält.
11. Nanokristallines Metalloxidmaterial nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass seine Kristallitgröße im Bereich von 10 Nanometern bis 10 Mikrometern liegt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen