

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0105415 (43) 공개일자 2012년09월25일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>H01M 2/16</i> (2006.01) <i>H01M 10/058</i> (2010.01)		(71) 출원인 바스프 에스이 독일 루트빅샤펜, 칼-보쉬-스트라체 38 (우: 67056)
(21) 출원번호 10-2012-7002887		(72) 발명자 힐더브란트 니콜 독일 55234 베르메스하임 암 힐더가르디스베르크 5아 랑게 아르노 독일 67098 바트 뒤르크하임 오베레스 가이슈탈 3베 (뒷면에 계속)
(22) 출원일자(국제) 2010년06월30일 심사청구일자 없음		(74) 대리인 김진희, 김성기
(85) 번역문제출일자 2012년02월01일		
(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/059261		
(87) 국제공개번호 WO 2011/000858 국제공개일자 2011년01월06일		
(30) 우선권주장 09164339.5 2009년07월01일 유럽특허청(EPO)(EP)		

전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 발명의 명칭 **1개 이상의 탄소 함유 반금속 산화물 상을 포함하는 다공성 필름 재료 및 전기화학 전지를 위한 세퍼레이터 재료로서의 이의 용도**

(57) 요약

본 발명은 1개 이상의 탄소 함유 반금속 산화물 상을 포함하는 새로운 다공성 필름 재료 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 세퍼레이터 층으로서 또는 전기화학 전지, 특히 리튬 전지, 특히 리튬 2차 전지에서 이 세퍼레이터 층의 제조를 위한 이 다공성 필름 재료의 용도에 관한 것이다.

본 발명의 다공성 필름 재료는

(a) 규소, 알루미늄, 티탄 또는 지르코늄의 1개 이상의 탄소 함유 (반)금속 산화물 상(A)으로서, 탄화수소 기가 (반)금속 산화물 상(A)의 (반)금속에 공유 결합되어 있는 것인 1개 이상의 탄소 함유 (반)금속 산화물 상(A); 및

(b) 임의로 1개 이상의 유기 중합체 상(B)

을 포함하고, 상기 탄소 함유 (반)금속 산화물 상(A)은 필름 재료 내에 존재하는 기공 상 및 임의로 존재하는 유기 중합체 상(B)이 개재되어 있는 실질적으로 연속적인 상 도메인을 형성하고, 동일한 상의 인접한 도메인의 2개의 상 경계 사이의 평균 거리는 50 nm 이하, 바람직하게는 10 nm 이하, 특히 5 nm 이하, 특히 2 nm 이하이다.

(72) 발명자

라이트너 클라우스

독일 67059 루드빅샤펜 단치거 플라츠 3

하네펠트 필립

미국 07016 뉴저지주 크랜포드 월넛 애비뉴 306

슈타우트 클라우디아

독일 40219 뒤셀도르프 부르거슈트라쎄 4

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 규소, 알루미늄, 티탄 또는 지르코늄의 1개 이상의 탄소 함유 (반)금속 산화물 상(A)으로서, 탄화수소 기가 (반)금속 산화물 상(A)의 (반)금속에 공유 결합되어 있는 것인 1개 이상의 탄소 함유 (반)금속 산화물 상(A); 및

(b) 임의로 1개 이상의 유기 중합체 상(B)

을 포함하는 다공성 필름 재료로서, 상기 탄소 함유 (반)금속 산화물 상(A)은 필름 재료 내에 존재하는 기공 상 및 임의로 존재하는 유기 중합체 상(B)이 개재되어 있는 실질적으로 연속적인 상 도메인을 형성하고, 동일한 상의 인접한 도메인의 2개의 상 경계 사이의 평균 거리는 50 nm 이하인 다공성 필름 재료.

청구항 2

제1항에 있어서, (반)금속 산화물 상에 존재하는 (반)금속 원자의 10 내지 90 몰%가 1개 이상의 탄화수소 기를 갖는 것인 필름 재료.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 탄소 함유 (반)금속 산화물 상(A)은 필름 재료의 80 중량% 이상을 구성하는 것인 필름 재료.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 탄소 함유 (반)금속 산화물 상(A)에 존재하는 (반)금속 원자의 총량을 기준으로 하여 90 몰% 이상이 규소 원자인 필름 재료.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 기공은, 필름 재료의 전체 용적을 기준으로 하여 30 용적% 이상을 구성하는 것인 필름 재료.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 기공의 50 용적% 이상은 기공 직경이 0.1 내지 50 nm 범위인 나노 기공인 필름 재료.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 비밀도가 0.1 내지 2.2 g/cm³ 범위인 필름 재료.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, BET 비표면적이, DIN 66131에 따라 -196℃에서 질소 흡착에 의해 측정할 때, 100 내지 2000 m²/g 범위인 필름 재료.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 평균 두께가 5 내지 500 μm 범위인 필름 재료.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, (반)금속에 결합된 탄화수소 기는 알킬 기, 시클로알킬 기 및 페닐 기로부터 선택되는 것인 필름 재료.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 임의로 존재하는 유기 중합체 상(들)은 아릴-포름알데하이드 수지인 필름 재료.

청구항 12

(i) 양이온 중합 조건 하에

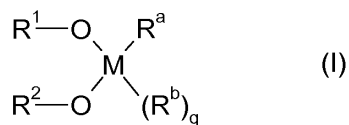
- 규소, 알루미늄, 티탄 및 지르코늄으로부터 선택된 금속 또는 반금속 원자(M),
 - 1개 이상의 산소 원자를 통해 금속 또는 반금속 원자(M)에 공유 결합된 1개 이상의 양이온 중합성 유기 단량체 단위, 및
 - 탄소 원자를 통해 금속 또는 반금속 원자(M)에 공유 결합된 1개 이상의 탄화수소 기로부터 형성된 1종 이상의 단량체(M1)를
 - 규소, 알루미늄, 티탄 또는 지르코늄으로부터 선택된 금속 또는 반금속 원자(M), 및
 - 1개 이상의 산소 원자를 통해 금속 또는 반금속 원자(M)에 공유 결합된 1개 이상의 양이온 중합성 유기 단량체 단위
- 로부터 형성된 1종 이상의 단량체(M2)와 공중합하여
- (a) 1개 이상의 탄소 함유 (반)금속 산화물 상(A); 및
- (b) 1개 이상의 유기 중합체 상(B)
- 을 포함하는 필름 복합 재료를 형성하는 단계; 및

(ii) 유기 중합체 상(들)(B)의 적어도 일부를 제거하는 단계

를 포함하는 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 필름 재료를 제조하는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 단량체(M1)는 하기 일반식 I의 단량체로부터 선택되고, 단량체(M2)는 하기 일반식 II의 단량체로부터 선택되는 것인 제조 방법:

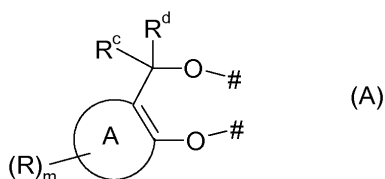


[식 중,

M은 규소, 알루미늄, 티탄 또는 지르코늄이고;

R^1 , R^2 는 동일하거나 상이할 수 있고, 각각 $\text{Ar-C}(\text{R}^c, \text{R}^d)\text{---}$ 라디칼이고, 여기서 Ar은 할로젠, CN, $\text{C}_1\text{--C}_6\text{--}$ 알킬, $\text{C}_1\text{--C}_6\text{--}$ 알콕시 및 페닐로부터 선택된 1개 또는 2개의 치환기를 임의로 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리이고, R^c , R^d 는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸이거나, 함께 산소 원자이거나,

R^1O 및 R^2O 라디칼은 함께 하기 화학식 A의 라디칼:

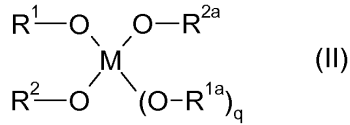


(식 중, A는 이중 결합에 축합된 방향족 또는 헤테로방향족 고리이고, m은 0, 1 또는 2이고, R은 동일하거나 상이할 수 있고, 할로젠, CN, $\text{C}_1\text{--C}_6\text{--}$ 알킬, $\text{C}_1\text{--C}_6\text{--}$ 알콕시 및 페닐로부터 선택되고, R^c , R^d 는 각각 상기 정의된 바와 같음)이고;

q는 M의 원자가에 따라 0 또는 1이고;

R^a는 C₁-C₁₀₀-알킬, C₃-C₁₀-시클로알킬 또는 아릴이고;

R^b는 C₁-C₆-알킬 또는 아릴임];



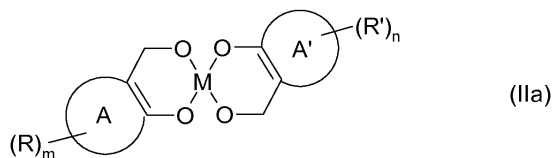
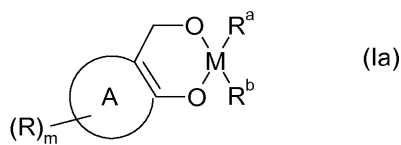
[식 중,

q, M, R¹ 및 R²는 각각 화학식 I에 대해 정의된 것과 같고,

R^{1a} 및 R^{2a}는 각각 R¹ 및 R²에 대해 기재된 정의 중 하나를 가짐].

청구항 14

제12항에 있어서, 단량체(M1)은 하기 일반식 Ia의 단량체로부터 선택되고, 단량체(M2)는 하기 일반식 IIa의 단량체로부터 선택되는 것인 제조 방법:



[식 중,

M은 티탄, 지르코늄 또는 규소이고;

A 및 A'는 각각 이중 결합에 축합된 방향족 고리이고;

m 및 n은 각각 독립적으로 0, 1 또는 2이고;

R 및 R'는 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠, CN, C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-알콕시 및 페닐로부터 선택되고;

R^a는 C₁-C₁₀₀-알킬, C₃-C₁₀-시클로알킬 또는 아릴이고;

R^b는 C₁-C₆-알킬 또는 페닐임].

청구항 15

제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 단량체(M1) 및 단량체(M2)의 서로에 대한 몰비는 5:95 내지 95:5 범위인 제조 방법.

청구항 16

제12항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 공중합을 적어도 부분적으로 불활성 용매 또는 희석제 중에서 수행하는 것인 제조 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 공중합을 단량체(M1) 및 단량체(M2)의 용융물 중에서 중합 시작시 개시하고, 이후 불활성 용매 또는 희석제 중에서 계속하는 것인 제조 방법.

청구항 18

제12항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 양이온 중합을 촉진하기 위해 카복실산을 사용하는 것인 제조 방법.

청구항 19

제12항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 중합에서 얻은 필름 재료를 산소 함유 분위기 내에서 열 처리함으로써 유기 중합체 상(들)(B)을 적어도 부분적으로 제거하는 것인 제조 방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 열 처리를 400 내지 600℃ 범위의 온도에서 수행하는 것인 제조 방법.

청구항 21

제12항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 중합에서 얻은 필름 재료를 중합체 상이 용해될 수 있는 유기 용매로 처리함으로써 유기 중합체 상(들)(B)을 적어도 부분적으로 제거하는 것인 제조 방법.

청구항 22

전기화학 전지, 특히 리튬 이온 전지 및 리튬-황 전지의 세퍼레이터를 제조하기 위한 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 필름 재료의 용도.

청구항 23

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 필름 재료에 의해 형성되고 전극 사이에 배치되는 1개 이상의 세퍼레이터 층을 포함하는 전기화학 전지.

청구항 24

(a) 규소, 알루미늄, 티탄 또는 지르코늄의 1개 이상의 탄소 함유 (반)금속 산화물 상(A)으로서, 탄화수소 기가 (반)금속 산화물 상(A)의 (반)금속에 공유 결합되어 있는 것인 1개 이상의 탄소 함유 (반)금속 산화물 상(A); 및

(b) 1개 이상의 유기 중합체 상(B)

을 포함하는 필름 복합 재료로서, 탄소 함유 (반)금속 산화물 상(A) 및 중합체 상(B)은 실질적으로 공연속적인 상(co-continuous phase) 도메인을 형성하고, 동일한 상의 2개의 인접한 도메인 사이의 평균 거리는 50 nm 이하인 필름 복합 재료.

청구항 25

제24항에 있어서, 제2항, 제4항, 제9항, 제10항 또는 제11항 중 어느 한 항의 특징 중 하나 이상을 갖는 필름 복합 재료.

청구항 26

양이온 중합 조건 하에 1종 이상의 단량체(M1)를 1종 이상의 단량체(M2)와 공중합함으로써 제24항 또는 제25항에 따른 필름 복합 재료를 제조하는 방법으로서, 단량체(M1) 및 단량체(M2)는 각각 제12항, 제13항 또는 제14항 중 어느 한 항에 정의된 것과 같은 것인 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 1개 이상의 탄소 함유 반금속 산화물 상을 포함하는 새로운 다공성 필름 재료 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 세퍼레이터 층으로서 또는 전기화학 전지, 특히 리튬 전지, 예를 들면 리튬 이온 전지 또는 리튬-황 전지, 특히 리튬 이온 2차 전지 및 리튬-황 2차 전지에서 이 세퍼레이터 층의 제조를 위한 이 다공성 필름 재료의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전극 이외에, 세퍼레이터는 전기화학 전지에서 필수 성분이다. 세퍼레이터는 전기화학 전지의 양극과 음극 사이에 배치되고 전극 사이의 물리적 접촉을 방지하기 위해, 그리고 둘째로 자유 이온 흐름 및 이에 따른 전극 사이의 전하 이동을 보장하기 위해 작동한다. 세퍼레이터가 전기화학 전지에서 진행되는 화학 반응에 관여하지 않더라도, 이의 구조 및 이의 특성은 배터리의 성능 및 수명, 특히 배터리에서 성취 가능한 에너지 및 전류 밀도, 및 이의 사이클 안정성 및 신뢰도에 대단히 영향을 미친다.

[0003] 일반적으로, 세퍼레이터는 시스템, 예를 들면 전기화학 전지의 전해질에서 사용되는 화학물질과 관련하여 높은 기계적 강도를 갖고 높은 장기간 안정성을 보유하는 전기 절연 물질로부터 형성되는 얇은 다공성 층이다. 적합한 세퍼레이터는 추가로, 파괴되는 일 없이, 충전 및 방전 과정에서 발생하는 전극 재료의 치수의 변화를 견디고, 따라서 다수의 충전 및 방전 사이클에 대해 작용할 수 있도록 보장하기 위해 영구적으로 탄성이어야 하고 높은 강도를 가져야 한다. 동시에, 세퍼레이터 재료의 열 안정성은 전지에 대한 열적 또는 기계적 응력의 경우에도 단락을 신뢰할만하게 방지하기 위해 높아야 한다. 또한, 세퍼레이터 재료는 전지의 긴 수명을 보장하기 위해 가열 과정에서 치수상 안정하게 남아 있어야 하고 특히 수축해서는 안 된다.

[0004] 세퍼레이터가, 그 성질에 의해, 전기 저항을 구성하더라도, 이것은 충분한 전하 흐름을 보장하기 위해 전해질에 대해 우수한 투과성을 가져야 한다. 전해질로 충전된 세퍼레이터의 비저항 대 세퍼레이터가 없는 전해질의 비저항의 비(맥멀린(MacMullin) 수로 공지됨)는 따라서 너무 커서는 안 된다. 또한, 세퍼레이터 재료의 투과성은 전지의 높은 사이클 안정성 및 긴 수명을 보장하기 위해 균일해야 한다. 이와 관련하여, 극성 전해질에 의한 세퍼레이터 재료의 습윤성은 또한 중요한 역할을 한다. 예를 들면, 낮은 습윤성은 세퍼레이터가 전해질로 균일하게 충전될 수 없는 효과를 발생시킬 수 있고, 전해질로 충전되지 않은 구역(흔히 사구역)이 세퍼레이터에서 형성되어, 따라서 전기 저항이 증가된 구역을 발생시킨다.

[0005] 추가의 양태는 물론 제조 비용인데, 왜냐하면 세퍼레이터 재료가 전지의 제조 비용의 20% 이상을 구성할 수 있기 때문이다.

[0006] 현재 공지된 세퍼레이터 재료 및 이에 대한 요건의 개관은, 예를 들면 문헌[S.S. Zhang et al., J. Power Sources, 164 (2007), 351-364]에서 확인할 수 있다. 현재 사용되는 세퍼레이터 재료를 3가지 상이한 종류로 분류할 수 있다:

[0007] (1) 미세다공성 중합체 막: 이것은 일반적으로 HDPE 및 UHMWPE를 비롯한 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP) 또는 폴리에틸렌-폴리프로필렌 블렌드로부터 형성되고, 비교적 제조하기에 저렴하다. 단점은 재료의 낮은 열 안정성, 가열 과정시 이의 비교적 높은 수축력, 및 극성 전해질에 의한 이의 그저 보통의 습윤성이다.

[0008] (2) 부직포: 이것은 일반적으로 열가소성으로 결합된 유기 또는 무기 섬유 재료로부터 형성되거나 적합한 적층 수지에 의해 형성된다. 그러나, 이의 개방형 구조로 인해, 이것은 리튬 이온 전지에서 세퍼레이터로서 매우 적합하지 않은데, 왜냐하면 이것이 비교적 두꺼운 세퍼레이터 두께의 경우에만 전극 사이에 단락을 방지할 수 있기 때문이고, 이것이 전지의 비용량을 훼손시키고 고유 저항을 증가시키는 것은 물론이다. 리튬 이온 전지에서, 이 세퍼레이터를 겔 중합체 전해질에 대한 지지체로서 사용하고, 이것은 이의 사용을 매우 제한하고 전지의 제조를 복잡하게 한다. 이것은 상기 언급된 이유로 액체 전해질에 부적합하다.

[0009] (3) 세라믹 재료 및 세라믹 복합재: 이것은 우선 순수한 무기 재료, 예컨대 무기 부직포, 예를 들면 유리 또는 세라믹 부직포, 및 세라믹 종이를 포함한다. 이것은 일반적으로 오직 낮은 기계적 안정성을 갖는다. 더 우수한 특성은 무기 결합제 또는 중합체 결합제에 의해 결합된 무기 입자로 이루어지는 복합 재료에 의해 보유된다. 이 재료가 무기 성분의 친수성으로 인해 극성 전해질에 의한 우수한 습윤성을 특징으로 하더라도, 이의 기계적 안정성은 흔히 유감스러운 점이 많다. 또한, 많은 경우 이 재료를 전극 재료에 대한 직접 코팅으로서만 도포할 수 있어서, 전지의 제조에서 이의 사용을 복잡하게 한다.

[0010] 최근에, 다공성 무기 입자가 무기 결합제에 의해 중합체 부직포에 결합된 복합 재료로 이루어지는 무기 세퍼레이터에 대해 다양한 보고서가 존재한다(예를 들면, WO 2003/072231, WO 2003/073534, WO 2004/021475, WO 2004/021477, WO 2004/021499, WO 2004/049472 참조). 친수성 전해질에 대한 우수한 습윤성 이외에, 이 세퍼

레이터는 부식포 재료의 섬유 방향에서 우수한 기계적 안정성을 갖는다. 그러나, 중합체 부식포 상의 입자의 접착은 비교적 불량하고 제조 실패를 야기한다. 더욱이, 세퍼레이터는 비교적 강성이어서, 이의 가공을 복잡하게 한다.

- [0011] WO 2005/038959는 중합체 부식포 상의 무기 입자의 접착이 알킬트리알콕시실란(이의 알킬 기는 서로 반응하여 결합을 형성하는 작용기를 가짐)에 기초한 2종의 상이한 접착 프로모터의 사용에 의해 개선되는 것으로 말해지는 세퍼레이터 재료를 기재한다. 그러나, 이 재료의 탄성은 불만족스럽다. 더욱이, 제조는 부식성인 질산과 같은 촉매를 요한다.
- [0012] WO 2007/028662는 또한 부식포 재료를 코팅하기 위해 무기 입자와 유기 입자의 혼합물을 사용함으로써 무기 입자로 코팅된 중합체 부식포에 기초한 세퍼레이터 재료의 사용 기간을 개선하는 것을 제시한다. 이것은 물론 세퍼레이터의 습윤성 및 비저항을 악화시킨다. 또한, 세퍼레이터의 굴곡성 및 부식포 상의 입자의 접착은 여전히 유감스러운 점이 많다.
- [0013] 따라서, 본 발명의 목적은 전기화학 전지, 특히 액체, 바람직하게는 유기 전해질을 포함하는 전기화학 전지에서 사용하기에 적합한 세퍼레이터 재료를 제공하는 것이다. 세퍼레이터 재료는 리튬 전지 또는 리튬 배터리, 예컨대 리튬 이온 배터리 또는 리튬 이온 전지 또는 리튬-황 배터리 또는 리튬-황 전지, 특히 리튬 이온 2차 배터리 또는 리튬-황 2차 배터리에 특히 적합해야 하고, 선행 기술의 1 이상의 단점을 갖지 않아야 한다. 세퍼레이터 재료는 추가로 단순한 공정에 의해 값싸게 제조 가능해야 한다. 더욱 특히, 세퍼레이터 재료는 하기 특성 중 1 이상을 가져야 한다:
- [0014] - 전지 내에 존재하는 성분 에 대한 높은 화학 안정성;
 - [0015] - 특히 180℃ 초과 온도에서의 높은 열 안정성;
 - [0016] - 높은 기계적 안정성;
 - [0017] - 우수한 굴곡성 및 영구적인 탄성;
 - [0018] - 비교적 높은 온도에서의 높은 치수 안정성, 즉 낮은 수축력;
 - [0019] - 액체 유기 전해질에 대한 우수한 습윤성;
 - [0020] - 낮은 맥밀린 수를 특징으로 하는, 낮은 고유 저항 또는 높은 투과성.
- [0021] 이러한 목적 및 추가의 목적은 이하 기재된 본 발명의 다공성 필름 재료에 의해 성취된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 따라서, 본 발명은
- [0023] (a) 규소, 알루미늄, 티탄 또는 지르코늄의 1개 이상의 탄소 함유 (반)금속 산화물 상(A)으로서, 탄화수소가 (반)금속 산화물 상(A)의 (반)금속에 공유 결합되어 있는 것인 1개 이상의 탄소 함유 (반)금속 산화물 상(A); 및
- [0024] (b) 임의로 1개 이상의 유기 중합체 상(B)
- [0025] 을 포함하는 다공성 필름 재료로서, 상기 탄소 함유 (반)금속 산화물 상(A)은 기공 상이 필름 재료 내에 존재하고 임의로 존재하는 유기 중합체 상(B)이 개재되어 있는 실질적으로 연속적인 상 도메인을 형성하고, 동일한 상의 인접한 도메인의 2개의 상 경계 사이의 평균 거리는 50 nm 이하, 바람직하게는 10 nm 이하, 특히 5 nm 이하, 특히 2 nm 이하인 다공성 필름 재료에 관한 것이다.
- [0026] 탄소 함유 (반)금속 산화물 상의 조성 및 특정한 형태(인접한 상 경계 사이의 작은 치수 및 이에 따라 매우 미세한 기공을 갖는 연속 도메인 구조)로 인해, 본 발명의 재료는 전기화학 전지, 특히 리튬 이온 전지, 특히 리튬 이온 2차 전지 및 배터리에 세퍼레이터 재료로서 특히 적합하다. 더욱 특히, 이것은 유기 전해질, 특히 액체 유기 전해질에 대해 높은 습윤성을 특징으로 하고, 우수한 화학 및 열 안정성을 갖는다. 이는 우수한 사이클 안정성 및 전지의 증가된 신뢰도를 보장한다. 더욱이, 본 발명의 필름 재료는, 가능하게는 특정한 상 형태로 인해, 높은 기계적 안정성을 갖고 낮은 또는 0의 열 수축력을 특징으로 한다. 더욱이, 이것을 단순한 방식으로 재현 가능한 품질로 제조할 수 있다.
- [0027] 따라서, 본 발명은 또한 전기화학 전지, 특히 액체 및 특히 액체 유기 전해질을 포함하는 전기화학 전지에 대

한 세퍼레이터 또는 세퍼레이터 층을 제조하기 위한 본 발명의 필름 재료의 용도를 제공한다. 또한, 본 발명은 특히 리튬 이온 전지 또는 리튬 이온 배터리, 특히 리튬 이온 2차 전지 또는 리튬 이온 2차 배터리에 대한 세퍼레이터 또는 세퍼레이터 층을 제조하기 위한 본 발명의 필름 재료의 용도를 제공한다. 또한, 본 발명은 특히 리튬-황 전지 또는 리튬-황 배터리, 특히 리튬-황 2차 전지 또는 리튬-황 2차 배터리에 대한 세퍼레이터 또는 세퍼레이터 층의 제조를 위한 본 발명의 필름 재료의 용도를 제공한다. 본 발명은 본 발명의 필름 재료에 의해 형성되거나 이것으로 이루지는 1개 이상의 세퍼레이터 층이 전극 사이에 배치되는, 바람직하게는 유기 전해질, 특히 액체 유기 전해질을 포함하는 전기화학 전지, 특히 리튬 이온 전지 또는 배터리 또는 리튬-황 전지 또는 리튬-황 배터리, 특히 리튬 이온 2차 전지 또는 리튬 이온 2차 배터리 또는 리튬-황 2차 전지 또는 리튬-황 2차 배터리를 제공한다.

[0028] 특정한 형태로 인해, 특히 나노다공성 구조로 인해, 본 발명의 다공성 필름 재료는 캐소드 재료가 황화리튬을 포함하는 흔히 리튬-황 전지, 즉 전기화학 전지의 제조에 적합하다. 리튬-황 전지는 종래 리튬 이온 전지보다 높은 에너지 밀도가 가능하게 한다. 그러나, 전지의 방전시 발생하는 문제점은 본 목적에 사용되는 액체 유기 전해질 중에 가용성인 Li_2S_4 또는 Li_2S_6 과 같은 폴리설파이드가 형성된다는 것이다. 비교적 기공이 큰 종래 세퍼레이터를 사용하는 경우, 따라서 폴리설파이드 이온이 애노드로 이동하여, 전지에서 에너지 손실을 발생시킨다는 위험이 존재한다. 본 발명의 다공성 필름 재료는 이의 나노다공성 구조로 인해 폴리설파이드 이온에 불투과성이고, 따라서 이 전지의 안정성을 증가시킨다. 따라서, 본 발명의 특정한 실시양태는 본 발명의 세퍼레이터 재료가 애노드와 캐소드 사이에 배치된, 리튬-황 전지 및 리튬-황 전지에 대한 세퍼레이터를 제조하기 위한 본 발명의 다공성 필름 재료의 용도에 관한 것이다.

[0029] 본 발명의 다공성 필름 재료를 이하 자세히 설명되어 있는 2중 공중합 공정, 이어서 2중 중합에서 형성된 필름 복합 재료로부터 유기 중합체 상의 적어도 부분 제거에 의해 특히 단순한 방식으로 제조할 수 있다. 따라서, 본 발명은 또한 적합한 단량체(M1) 및 단량체(M2)를 2중 공중합하여 1개 이상의 탄소 함유 (반)금속 산화물 상(A) 및 1개 이상의 유기 중합체 상(B)을 포함하는 필름 복합 재료를 형성하고, 이후 필름 복합 재료로부터 유기 중합체 상을 적어도 부분적으로 제거하는 것을 포함하는 본 발명의 다공성 필름 재료의 제조 방법을 제공한다.

[0030] 본 발명의 재료에서, 탄소 함유 (반)금속 산화물 상은 기공 또는 기공 상 및 임의로 존재하는 유기 중합체 상(B)이 개재되거나, 기공을 둘러싸는 실질적으로 연속적인 상으로 존재한다. 기공 상 및 임의로 존재하는 유기 중합체 상(B)은 결국 불연속 도메인 또는 바람직하게는 연속 도메인을 형성할 수 있고, 연속 도메인 경우 이것은 탄소 함유 (반)금속 산화물 상(A)과 공동 연속상 도메인을 형성한다. 탄소 함유 (반)금속 산화물 상(A)이 실질적으로 연속적인 상으로 존재하는 면적은 일반적으로 본 발명의 필름 재료의 80 용적% 이상, 특히 90 용적%를 구성한다.

[0031] 바람직하게는, 본 발명의 필름 재료에서, 한편 (반)금속 산화물 상(A) 및 다른 한편 기공 상 및 임의로 존재하는 중합체 상(B)은 대면적에 걸쳐 공동 연속 배치로 존재하고, 즉 (반)금속 산화물 상(A) 및 기공 상 또는 중합체 상(B)과 함께 기공 상은 대부분, 즉 대면적에 걸쳐, 임의로 연속상 도메인에 의해 둘러싸인 분리 상 도메인을 형성하지 않는다. 대신에, 한편 (반)금속 산화물 상(A) 및 다른 한편 기공 상 또는 중합체 상(B)과 함께 기공 상은 서로 침투하는 공간적 이산 연속상 도메인을 형성하고, 이것은 주사 전자 현미경 검사(TEM)에 의해, 특히 HAADF-STEM(HAADF-STEM: 고각 고리 모양 암시야 영상(high angle annular darkfield) 주사 전자 현미경 검사)에 의해 재료를 연구함으로써 입증되었다.

[0032] "연속상 또는 상 도메인", "불연속상 또는 상 도메인" 및 "공동 연속상 또는 상 도메인"이란 용어와 관련하여, 또한 문헌[W. J. Work et al. Definitions of Terms Related to Polymer Blends, Composites and Multiphase Polymeric Materials, (IUPAC Recommendations 2004), Pure Appl. Chem., 76 (2004), p. 1985-2007, 특히 2003]을 참조한다. 이에 따르면, 상과 관련하여 "연속"이란 용어는 특정한 상의 1개의 도메인 내에서 상 도메인 경계를 교차시키는 일 없이 모든 상 도메인 경계에 대한 연속 경로를 그릴 수 있다는 것을 의미한다. 이에 따르면, 2개 이상의 상으로 이루어지는 시스템의 공동 연속 배치는 상 분리 배치를 의미하는 것으로 이해되고, 여기서 특정한 상의 1개의 도메인 내에서 임의의 상 도메인 경계를 교차시키는 일 없이 모든 상 도메인 경계에 대해 상 도메인 중 어느 하나를 통한 연속 경로를 그릴 수 있다. 따라서, 공동 연속 배치에서의 상은 서로 침투한다.

[0033] 본 발명의 필름 재료에서, 인접한 동일한 상의 도메인 사이의 거리는 좁고 평균 50 nm 이하, 흔히 10 nm 이하, 특히 5 nm 이하, 특히 2 nm 이하이다. 인접한 동일한 상 사이의 거리는, 예를 들면 기공 상 또는 유기

중합체 상(B)에 의해 서로 분리된 탄소 함유 (반)금속 산화물 상(A)의 2개의 도메인 사이의 거리, 또는 (반) 금속 산화물 상(A)의 도메인에 의해 서로 분리된 중합체 상(B) 또는 기공 상의 2개의 도메인 사이의 거리를 의미하는 것으로 이해된다. 인접한 동일한 상의 도메인 사이의 평균 거리 및 상의 평균 공간 정도를 산란 벡터(q)를 통해 소각 X선 산란(SAX)에 의해 측정할 수 있다(20°C에서의 주사에서의 측정, 단색화 CuK α 방사선, 2D 검출기(영상판), 슬릿 콜리메이션).

- [0034] 본 발명의 필름 재료에서, 인접한 동일한 상의 도메인 사이의 (평균) 거리는 물론, 상 계면에 대해 오른쪽 각도에서, 이들을 둘러싸는 상 경계 사이의 상의 (평균) 공간 정도에 해당한다. 연속상의 경우, 상의 정도는 따라서 상 계면의 표면 법선 방향에서의 상을 통한 섹션에서 발견되는 직경을 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 상(A)의 평균 정도, 또한 중합체 상(B) 또는 기공 상의 평균 정도는 따라서 일반적으로 평균 50 nm 이하, 흔히 10 nm 이하, 특히 5 nm 이하, 특히 2 nm 이하일 것이다.
- [0035] 상 면적의 (평균) 정도 및 이에 따른 인접한 상 경계 사이의 (평균) 거리 및 상의 배치를 또한 주사 전자 현미경 검사에 의해, 특히 HAADF-STEM 기술에 의해 결정할 수 있다. 이러한 영상화 기술은 더 가벼운 원소보다 더 밝은 색상의 비교적 무거운 원소(예를 들면, C, O 또는 N과 비교하여 (반)금속 원자)를 보여준다. 제작물의 더 어두운 구역이 마찬가지로 덜 어두운 구역보다 더 밝은 색상으로 보이므로, 제작물이 마찬가지로 인식될 수 있다.
- [0036] 본 발명에 따르면, 필름 재료는 탄소 함유 (반)금속 산화물 상(A)을 포함한다. 이 상에서, 탄소는 공유 결합을 통해 금속 원자 또는 반금속 원자에 결합된 탄화수소 기 형태로 실질적으로 존재한다. 원소, 즉 상(A)에 존재하는 (반)금속(M), 수소 및 산소 이외의 원자(예, N, S 또는 P) 또는 Si, Ti, Al 또는 Zr 이외의 (반)금속의 비율은 상의 총량을 기준으로 하여 일반적으로 10 중량% 미만, 특히 5 중량% 미만이다. 상에서의 상이한 원자의 함량은, 임의로 중합체 상(B)의 완전 제거 후, 원소 분석에 의해 또는 X선 광전자 분광법에 의해 결정할 수 있다.
- [0037] (반)금속 산화물 상은 바람직하게는, (반)금속으로서, 상(A)에서의 (반)금속 원자의 총량을 기준으로 하여, 대부분, 즉 50 몰% 이상의 정도로, 특히 80 몰% 이상의 정도로, 특히 90 몰% 이상의 정도로 규소를 포함한다. 더욱 특히, 규소는 상(A)에서의 유일한 금속 또는 반금속이다. 이런 경우, (반)금속 산화물 상은 규소 원자의 적어도 일부가 탄화수소 라디칼을 보유하는 폴리실록산 또는 이산화규소이고, 규소 원자의 일부, 일반적으로 50 몰% 이하, 특히 20 몰% 이하, 특히 10 몰% 이하가 다른 (반)금속 원자, 예컨대 Al, Ti 또는 Zr로 교체될 수 있다.
- [0038] 본 발명에 따르면, (반)금속 산화물 상(A)은 (반)금속에 즉 탄소 원자를 통해 공유 결합된 탄화수소 기를 포함한다. 일반적으로, (반)금속 산화물 상에 존재하는 (반)금속 원자의 10 내지 95 몰%, 흔히 20 내지 90 몰%, 특히 30 내지 85 몰%, 특히 40 내지 80 몰%가 1개 이상의 탄화수소 기를 보유한다. 일반적으로, 탄화수소 기는 탄소 함유 (반)금속 산화물 상의 총량을 기준으로 하여 10 중량% 이상 90 중량% 이하, 바람직하게는 20 내지 80 중량%, 특히 25 내지 70 중량%를 구성한다. 따라서, (반)금속 + 산소의 총량은 탄소 함유 (반)금속 산화물 상의 총량을 기준으로 하여 일반적으로 10 내지 90 중량%, 특히 20 내지 80 중량%, 특히 30 내지 75 중량%를 구성한다.
- [0039] 다공성 필름 재료 중의 유기 성분의 총량을 (예를 들면, 원소 분석에 의해) 결정하고, 중합체 상(B)을 완전히 제거하고 다시 유기 성분의 함량을 결정함으로써 특히 공지된 방식으로 다공성 필름 재료에 존재하는 유기 성분의 총량을 기준으로 하여 (반)금속에 결합된 탄화수소 기의 비율을 결정할 수 있다. 마찬가지로, 고체 상태 ^1H NMR 또는 ^{13}C NMR에 의해 이 함량을 결정할 수 있다. 유사한 방식으로, 필름 재료의 총량을 기준으로 하여 또는 탄소 함유 (반)금속 산화물 상(A)의 총량을 기준으로 하여 (반)금속에 결합된 탄화수소 기의 함량을 결정할 수 있다.
- [0040] 이러한 탄화수소 기의 예로는 바람직하게는 1개 내지 100개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 바람직하게는 3개 내지 10개, 특히 5개 또는 6개의 탄소 고리 원자를 갖는 시클로알킬 기, 및 아릴 기, 특히 페닐 기(여기서, 시클로알킬 및 아릴 기는 비치환되고/되거나 각각 1개, 2개, 3개 또는 4개의 탄소 원자를 갖는 1개, 2개, 3개, 4개, 5개 또는 6개의 알킬 기를 보유할 수 있음)를 들 수 있다. 바람직하게는, 탄소 함유 (반)금속 산화물 상(A)에 존재하는 탄화수소 기의 50 몰%, 특히 70 몰%는 C $_1$ -C $_6$ -알킬 기, 특히 메틸 기이다. 남은 기는 바람직하게는 C $_7$ -C $_{100}$ -알킬 기, 바람직하게는 3개 내지 10개, 특히 5개 또는 6개의 탄소 고리 원자를 갖는 시클로알킬 기, 및 아릴 기, 특히 페닐 기(여기서, 시클로알킬 및 페닐은 상기 기재된 방식으로 치환될 수 있음)로

부터 선택된다. 본 발명의 특허 바람직한 실시양태에서, 탄소 함유 (반)금속 산화물 상(A)에 존재하는 95 몰% 이상, 특히 모든 탄화수소 기는 C₁-C₆-알킬 기, 특히 메틸 기이다. 본 발명의 다른 마찬가지로 바람직한 실시양태에서, (반)금속 산화물 상(A)에 존재하는 50 내지 <95 몰%, 특히 60 내지 90 몰%의 탄화수소 기는 C₁-C₆-알킬 기, 특히 메틸 기이고, 탄소 함유 (반)금속 산화물 상(A)에 존재하는 5 내지 50 몰%, 특히 10 내지 40 몰%의 탄화수소 기는 C₇-C₁₀₀-알킬 기, 바람직하게는 3개 내지 10개의 탄소 고리 원자를 갖는 시클로알킬 기, 및 아릴 기, 특히 페닐 기(여기서, 시클로알킬 및 페닐은 상기 기재된 방식으로 치환될 수 있음)로부터 선택된다.

[0041] 본원에서 사용되는 "알킬"이란 용어는 일반적으로 1개 내지 100개의 탄소 원자를 갖는 포화 선형 또는 분지형 탄화수소 라디칼을 포함한다. 알킬은 일반적으로 1개 내지 6개, 특히 1개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 단쇄 알킬 기, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, 2-부틸, tert-부틸, n-펜틸 및 이들의 이성체, 및 n-헥실 및 분지형 헥실 기, 및 7개 이상의 탄소 원자를 갖는 장쇄 알킬 기, 예컨대 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실, 에이코사닐 등을 포함하고, 상기 언급된 라디칼은 C₂-C₆-올레핀, 예를 들면 3개 내지 33개의 프로펜 단위를 갖는 올리고- 및 폴리-1-프로펜의 올리고머 또는 중합체, 및 2개 내지 25개의 부텐 단위를 갖는 1-부텐, 2-부텐 및/또는 이소부텐의 올리고머 및 중합체로부터 유도되는 선형 또는 분지형 및 라디칼일 수 있다.

[0042] 본원에서 사용되는 "시클로알킬"이란 용어는 3원 내지 10원, 특히 5원 또는 6원 포화 탄소환식 라디칼, 예컨대 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 노르보르닐 또는 데칼리닐을 포함하고, 이들은 비치환되거나 상기 기재된 방식으로 치환될 수 있다.

[0043] 본원에서 사용되는 "아릴"이란 용어는 방향족 카보사이클, 예컨대 페닐 또는 나프틸을 포함하고, 이들은 비치환되거나 상기 기재된 방식으로 치환될 수 있다.

[0044] 상(A) 이외에, 본 발명의 필름 재료는 또한 1개 이상의 중합체 상(B)을 가질 수 있다. 이것은 일반적으로 제조 결과로서 존재하고 필름 재료의 특성을 변형시킨다. 이 중합체 상(B)은 일반적으로 필름 재료의 전체 중량을 기준으로 하여 50 중량%, 흔히 40 중량%, 바람직하게는 30 중량%, 특히 20 중량%를 초과하지 않는다. 따라서, 탄소 함유 (반)금속 산화물 상(A)은 일반적으로 필름 재료의 50 중량% 이상, 흔히 60 중량% 이상, 바람직하게는 70 중량% 이상, 특히 80 중량% 이상을 구성한다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 필름 재료의 전체 중량을 기준으로 하여, 중합체 상(B)의 비율은 5 내지 50 중량%, 특히 10 내지 40 중량% 또는 20 내지 40 중량%이고, (반)금속 산화물 상(A)의 비율은 50 내지 95 중량%, 특히 60 내지 90 중량% 또는 60 내지 80 중량%이다. 본 발명의 다른 실시양태에서, 필름 재료는 실질적으로 중합체 상(B)을 포함하지 않거나, 필름 재료의 전체 중량을 기준으로 하여 20 중량% 미만, 특히 10 중량% 미만, 특히 5 중량% 미만을 포함한다. 상응하게, 이후 상(A)은 필름 재료의 전체 중량을 기준으로 하여 80 중량% 초과, 특히 90 중량% 초과, 특히 95 중량% 초과를 구성한다. 필름 재료를 기준으로 하여, 유기 성분, 즉 (반)금속에 결합된 탄화수소 기 및 임의로 존재하는 중합체 상(B)의 총량은 일반적으로 10 내지 90 중량% 범위, 흔히 25 내지 85 중량% 범위, 특히 30 내지 75 중량% 범위이다. 상응하게, 무기 성분의 총량((반)금속 + 이에 결합된(산화) 산소)은 10 내지 90 중량%, 흔히 15 내지 75 중량%, 특히 25 내지 70 중량%이다.

[0045] 임의로 존재하는 유기 중합체 상(들)(B)의 유형은 본 발명의 재료에 약간 중요하다. 일반적으로, 상기 유기 중합체 상(들)(B)은 양이온 중합에 의해 얻을 수 있는 중합체를 포함한다. 본 발명의 일 실시양태에서, 중합체 상(B)은 아릴-알데하이드 수지, 즉 방향족 화합물과 알데하이드의 축합 생성물, 예컨대 특히 포름알데하이드, 특히 페놀-포름알데하이드 수지를 포함한다. 본 발명에 있어서, "페놀"이란 용어는 또한 치환 페놀, 예컨대 크레졸을 포함한다.

[0046] 탄소 함유 (반)금속 산화물 상(A) 및 임의로 존재하는 유기 중합체 상(들)(B) 이외에, 본 발명의 필름 재료는 탄소 함유 (반)금속 산화물 상(A)에 개재되고 일반적으로 탄소 함유 (반)금속 산화물 상(A)과 공동 연속 배치를 형성하는 기공을 갖는다. 일반적으로, 기공은 필름 재료의 전체 용적을 기준으로 하여 30 용적% 이상, 흔히 40 용적% 이상, 예를 들면 30 내지 90 용적%, 특히 40 내지 80 용적%를 구성한다.

[0047] 본 발명의 필름 재료는 기공의 적어도 일부가 흔히 나노기공이라는 점에서 더 주목된다. 따라서, 본 발명의 재료 또는 이의 구조 또는 형태는 또한 나노다공성이라 칭한다. 필름 재료에서의 전체 기공 용적을 기준으로 하여 기공의 50 용적% 이상, 특히 60 용적% 이상은 나노기공인 본 발명의 필름 재료가 바람직하다. 나노기공은 50 nm 이상의 기공 직경, 예를 들면 0.1 내지 50 nm, 특히 0.2 내지 20 nm, 특히 0.5 내지 10 nm 범위의

기공 직경을 갖는 기공을 의미하는 것으로 이해된다. 기공 크기를 주사 전자 현미경 검사(TEM) 또는 소각 X선 산란(SAX)과 같은 특허 공지된 방식으로 결정할 수 있다.

- [0048] 본 발명의 필름 재료는 이것이 높은 비표면적을 보유한다는 점에서 주목된다. DIN 66131에 따라 -196°C 에서 흔히 BET 표면적으로서 측정되는 비표면적은 일반적으로 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, 흔히 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, 특히 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상 또는 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상일 수 있고, $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 초과, 예를 들면 $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하일 수 있다. 일반적으로, BET 표면적은 100 내지 $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위, 흔히 200 내지 $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위, 바람직하게는 300 내지 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위, 특히 400 내지 $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위이다.
- [0049] 본 발명의 필름 재료는 일반적으로 0.1 내지 $2.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ 범위, 바람직하게는 0.3 내지 $1.9 \text{ g}/\text{cm}^3$ 범위, 특히 0.5 내지 $1.8 \text{ g}/\text{cm}^3$ 범위, 특히 0.8 내지 $1.3 \text{ g}/\text{cm}^3$ 범위의 비중을 갖는다.
- [0050] 필름 재료의 두께는 원하는 도포에 의해 지시된다. 필름 재료의 두께는 일반적으로 $500 \mu\text{m}$, 특히 $300 \mu\text{m}$, 특히 $100 \mu\text{m}$ (평균)를 초과하지 않는다. 일반적으로, 필름 재료는 $5 \mu\text{m}$ 이상, 특히 $10 \mu\text{m}$ 이상의 두께를 갖는다. 전기화학 전지, 특히 리튬 이온 전지 또는 리튬-황 전지, 특히 리튬 이온 2차 전지 또는 리튬-황 2차 전지에서 사용되는 세퍼레이터 재료로서의 도포를 위해, 필름 재료의 두께가 5 내지 $200 \mu\text{m}$ 범위, 특히 10 내지 $100 \mu\text{m}$ 범위 또는 10 내지 $50 \mu\text{m}$ 범위인 것이 유용한 것으로 밝혀졌다.
- [0051] 본 발명의 다공성 필름 재료는, 이의 배치로 인해, 높은 커패시턴스 및 높은 에너지 밀도를 갖는 전기화학 전지에 매우 적합하다. 따라서, 이것이 세퍼레이터로서 사용될 때에 또한 높은 단락 온도에서의 섀다운 캐퍼시티 및 단락 캐퍼시티와 같은 분야에 특정한 안정성 수단을 갖는 것이 유리하다. 전지의 최대 조작 온도 초과에서 용융하는 열가소성 물질 또는 왁스와 같은 저융점 물질을 세퍼레이터에 제공함으로써 섀다운 캐퍼시티를 성취할 수 있다. 과충전 또는 외부 또는 내부 단락과 같은 결함의 결과로서의 조작 온도 상승의 경우, 이러한 저융점 물질은 용융하여 세퍼레이터의 기공을 막을 수 있다. 세퍼레이터를 통한 이온 흐름이 따라서 부분적으로 또는 완전히 막히고, 온도의 추가 상승이 방지된다. 현재, 안정성 이유로 전류 흐름에서의 섀다운이 필요한 온도는 약 120°C (섀다운 온도)이고, 그래서 이 온도 범위, 즉 100 내지 150°C , 특히 110°C 내지 130°C 범위 내에서 용융하는 재료가 이러한 제공에 사용된다.
- [0052] 예를 들면, 세퍼레이터가 원하는 섀다운 온도에서 용융하는 섀다운 입자로서 공지된 왁스 또는 중합체 입자의 매우 얇은 층을 가질 때, 이러한 제공을 성취할 수 있다. 섀다운 입자가 이루어질 수 있는 특히 바람직한 재료는, 예를 들면 천연 또는 합성 왁스, 저융점 중합체, 예를 들면 폴리올레핀이고, 섀다운 입자의 재료는 입자가 원하는 섀다운 온도에서 용융되고 세퍼레이터의 기공을 막도록, 추가로 이온 흐름이 방지되도록, 선택된다. 섀다운 입자 층의 두께는 너무 두꺼운 층이 배터리 시스템에서의 저항을 불필요하게 증가시킨다는 점에서만 중요하다. 신뢰할만한 섀다운을 성취하기 위해, 섀다운 입자 층은 두께(z_w)가, 섀다운 입자의 평균 입자 직경(D_w)을 기준으로 하여, $1 D_w$ 내지 $10 D_w$ 바람직하게는 $2 D_w$ 내지 D_w 범위이어야 한다. 신뢰할만한 섀다운을 성취하기 위해, 섀다운 층은 두께가 1 내지 $20 \mu\text{m}$, 바람직하게는 5 내지 $10 \mu\text{m}$ 이어야 한다. 섀다운 층의 기공률은 바람직하게는 20 내지 80% , 우선적으로 40 내지 60% 이다.
- [0053] 이러한 제공을 갖는 세퍼레이터는 1차 안정성 특징을 갖는다. 그러나, 순수한 유기 세퍼레이터 재료와 반대로, 이 세퍼레이터는 완전히 용융될 수 없고, 따라서 멜트다운이 불가능하다. 이 안정성 특징은 고에너지 배터리에 대한 매우 많은 양의 에너지로 인해 매우 중요하고, 따라서 흔히 필요하다.
- [0054] 본 발명의 필름 재료의 제조는
- [0055] (a) 규소, 알루미늄, 티탄 또는 지르코늄의 1개 이상의 탄소 함유 (반)금속 산화물 상(A)으로서, 탄화수소 기가 (반)금속에 공유 결합되어 있는 것인 1개 이상의 탄소 함유 (반)금속 산화물 상(A); 및
- [0056] (b) 임의로 1개 이상의 유기 중합체 상(B)
- [0057] 을 포함하는 다공성 필름 재료로부터 중합체 상(B)의 적어도 부분 제거에 의해 가능하고, 탄소 함유 (반)금속 산화물 상(A) 및 중합체 상(B)은 실질적으로 공연속적인 상 도메인을 형성하고, 동일한 상의 2개의 인접한 도메인 사이의 평균 거리는 50 nm 이하, 바람직하게는 10 nm 이하, 특히 5 nm 이하, 특히 2 nm 이하이다.
- [0058] 탄소 함유 (반)금속 산화물 상(A), 바람직한 (반)금속, 바람직한 탄화수소 기, 탄화수소 기 대 (반)금속의 바람직한 비율, 바람직한 상 배치 및 상 치수와 관련하여, 유기 중합체 상(B) 및 필름 복합 재료의 두께와 관련하여, 상기 설명이 동일한 방식으로 적용된다.
- [0059] 필름 복합 재료에서, 필름 복합 재료의 전체 중량을 기준으로 하여, 중합체 상(B)의 비율은 일반적으로 5 내

지 95 중량%, 특히 10 내지 90 중량% 또는 20 내지 80 중량%이고, (반)금속 산화물 상(A)의 비율은 5 내지 95 중량%, 특히 10 내지 90 중량% 또는 20 내지 80 중량%이다.

[0060] 이 필름 복합 재료는 신규하고 마찬가지로 본 발명의 대상의 일부를 형성한다.

[0061] 필름 복합 재료의 제조는 양이온 중합 조건 하에 이하 자세히 기재된 단량체(M1) 및 단량체(M2)의 혼히 2중 공중합을 포함하는 공정에 의해 가능하다.

[0062] 본 발명의 다공성 필름 재료를 제조하기 위해, 제2 단계에서, 중합체 상(B)을 이후 부분적으로, 바람직하게는 50% 이상의 정도로, 특히 70% 이상의 정도로, 특히 90% 이상의 정도로 또는 완전히 제거한다. (반)금속에 결합된 탄화수소 기의 대부분, 바람직하게는 50% 이상, 특히 70% 이상이 필름 재료 내에 잔류하는 방식으로 중합체 상(B)을 제거한다.

[0063] 2중 중합은

[0064] - 산화물을 형성하는 금속 또는 반금속을 갖는 제1 단량체 단위, 및

[0065] - 1개 이상의 화학 결합, 특히 1개 이상의 공유 결합을 통해 제1 단량체 단위에 결합된 제2 유기 단량체 단위

[0066] 를 갖는 1중 이상의 단량체(혼히 2중 단량체)의 중합을 의미하는 것으로 이해된다.

[0067] 2중 단량체의 제1 단량체 단위 및 제2 단량체 단위가 2중 단량체의 중합 과정에서 동시에 중합하여, 제1 단량체 단위가 금속 또는 반금속을 포함하는 제1 산화 중합체 재료를 형성하고, 제2 단량체 단위가 동시에 제2 단량체 단위로부터 형성된 유기 중합체(중합체 상(B))을 형성하는 방식으로 2중 중합의 중합 조건을 선택한다. "동시적으로"란 용어는 제1 단량체 단위 및 제2 단량체 단위의 중합이 동일 속도로 진행된다는 것을 반드시 의미하지는 않는다. 대신에, "동시적으로"는 제1 단량체 단위 및 제2 단량체 단위의 중합이 동력학적으로 연결되고 동일한 중합 조건, 일반적으로 양이온 중합 조건에 의해 촉발된다는 것을 의미하는 것으로 의도된다.

[0068] 중합 조건 하에, 제1 탄소 함유 산화물 상(즉, 탄소 함유 (반)금속 산화물 상(A)) 및 제2 단량체 단위로부터 형성된 유기 중합체에 의해 형성된 제2 상(제2 중합체 재료, 중합체 상(B))으로의 부분 또는 완전 상 분리가 존재한다. 이러한 방식에서, 탄소 함유 (반)금속 산화물 상(A) 및 중합체 상(B)으로 이루어진 복합 재료가 얻어진다. 동시적 중합으로 인해, 탄소 함유 (반)금속 산화물 상(A) 및 중합체 상(B)으로 이루어진 매우 작은 상 면적은 동시 연속 배치를 갖는 탄소 함유 (반)금속 산화물 상(A) 및 중합체 상(B)의 상 도메인인, 수 나노미터의 구역의 치수를 형성한다. 인접한 상 경계 사이의 거리, 또는 인접한 동일한 상의 도메인 사이의 거리는 이례적으로 좁고 평균 50 nm 이하, 혼히 10 nm 이하, 특히 5 nm 이하, 특히 2 nm 이하이다. 특정한 상의 불연속 도메인으로의 거시적으로 가시적인 분리가 존재하지 않는다. 놀랍게도, 상 도메인의 작은 치수에서처럼, 중합체 상(B)을 마지막으로 제거할 때, 상 도메인의 동시 연속 배치가 보존된다.

[0069] 탄소 함유 (반)금속 산화물 상(A)에 존재하고 (반)금속 원자에 결합된 탄화수소 기는, 탄소 원자를 통해 2중 단량체의 (반)금속 원자에 결합된 1개 이상의 탄화수소 기를 보유하는, 상기 설명된 바와 같은, 이 2중 단량체의 중합에서의 적어도 부분 사용으로부터 발생한다.

[0070] 2중 중합은 원칙적으로 공지되어 있고 폴리푸르푸릴 알콜 및 이산화규소에 대한 테트라푸르푸릴옥시실란의 양이온 중합과 관련하여, 폴리푸르푸릴 알콜 및 폴리디메틸실록산에 대한 디푸르푸릴옥시디메틸실란의 양이온 중합과 관련하여 문헌[S. Spange et al., Angew. Chem. Int. Ed., 46 (2007) 628-632]에 처음으로 기재되어 있다. 더욱이, PCT/EP 2008/010169(WO 2009/083083)은 임의로 치환된 2,2'-스피로[4H-1,3,2-벤조디옥사실린] (이하, SPISI)의 2중 중합을 기재하고 있다. PCT/EP 2008/010169에서의 본 발명의 대상에 대한 개시내용은 참조문헌에 의해 전문이 본원에 포함된다. 필름의 제조를 위한 2중 중합은 지금까지 기재되지 않았다. 2중의 상이한 단량체의 2중 공중합은 마찬가지로 지금까지 기재되지 않았다.

[0071] 본 발명의 다공성 필름 재료를 제조하기 위한 출발 재료로서 사용되는 필름 복합 재료의 제조는 양이온 중합 조건 하에

[0072] - 규소, 알루미늄, 티탄 및 지르코늄으로부터 선택된 금속 또는 반금속 원자(M),

[0073] - 1개 이상의 산소 원자를 통해 금속 또는 반금속 원자(M)에 공유 결합된 1개 이상의 양이온 중합성 유기 단량체 단위, 및

[0074] - 탄소 원자를 통해 금속 또는 반금속 원자(M)에 공유 결합된 1개 이상의 탄화수소 기

[0075]로부터 형성된 1종 이상의 단량체(M1)를

[0076] - 규소, 알루미늄, 티탄 또는 지르코늄으로부터 선택된 금속 또는 반금속 원자(M), 및

[0077] - 1개 이상의 산소 원자를 통해 금속 또는 반금속 원자(M)에 공유 결합된 1개 이상의 양이온 중합성 유기 단량체 단위

[0078]로부터 형성된 1종 이상의 단량체(M2)와 공중합하여

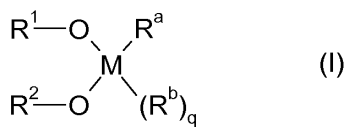
[0079] (a) 1개 이상의 탄소 함유 (반)금속 산화물 상(A); 및

[0080] (b) 1개 이상의 유기 중합체 상(B)

[0081]을 포함하는 필름 복합 재료를 형성하는 것을 포함한다.

[0082] 양이온 중합 조건은, 이 단량체(M1) 및 단량체(M2)의 경우, 단량체 단위(한편 MO₂ 또는 M₂O₃ 및 다른 한편 양이온 중합성 유기 단위)의 동시적 중합을 보장한다.

[0083] 적합한 단량체(M1)의 예는 특히 하기 일반식 I의 단량체이다:



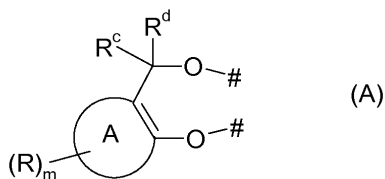
[0084]

[0085] [식 중,

[0086] M은 규소, 알루미늄, 티탄 또는 지르코늄, 특히 규소이고;

[0087] R¹, R²는 동일하거나 상이할 수 있고, 각각 Ar-C(R^c, R^d)- 라디칼이고, 여기서 Ar은 할로젠, CN, C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-알콕시 및 페닐로부터 선택된 1개 또는 2개의 치환기를 임의로 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리이고, R^c, R^d는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸이거나, 함께 산소 원자이거나,

[0088] R¹O 라디칼과 R²O 라디칼은 함께 하기 화학식 A의 라디칼:



[0089]

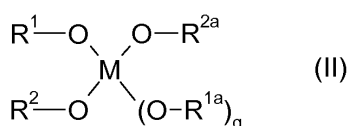
[0090] (식 중, A는 이중 결합에 축합된 방향족 또는 헤테로방향족 고리이고, m은 0, 1 또는 2이고, R은 동일하거나 상이할 수 있고, 할로젠, CN, C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-알콕시 및 페닐로부터 선택되고, R_c, R_d는 각각 상기 정의된 바와 같음)이고;

[0091] q는 M의 원자가에 따라 0 또는 1이고;

[0092] R^a는 C₁-C₁₀₀-알킬, C₃-C₁₀-시클로알킬 또는 아릴, 특히 C₁-C₁₀₀-알킬 또는 페닐이고;

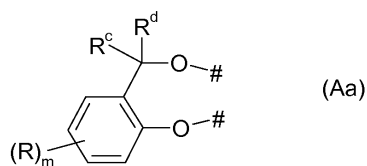
[0093] R^b는 C₁-C₆-알킬 또는 아릴, 바람직하게는 C₁-C₄-알킬 또는 페닐, 특히 메틸임].

[0094] 적합한 단량체(M2)의 예는 특히 하기 일반식 II의 단량체이다:

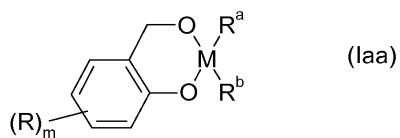
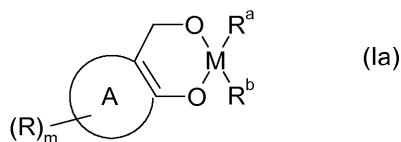


[0095]

- [0096] [식 중,
- [0097] M은 규소, 알루미늄, 티탄 또는 지르코늄, 특히 규소이고;
- [0098] R^1 , R^2 는 동일하거나 상이할 수 있고, 각각 $Ar-C(R^c, R^d)-$ 라디칼이고, 여기서 Ar은 할로젠, CN, C_1-C_6 -알킬, C_1-C_6 -알콕시 및 페닐로부터 선택된 1개 또는 2개의 치환기를 임의로 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리이고, R^c , R^d 는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸이거나, 함께 산소 원자이거나,
- [0099] R^1O 라디칼과 R^2O 라디칼은 함께 화학식 I에 대해 상기 정의된 바와 같은 화학식 A의 라디칼이고,
- [0100] R^{1a} 및 R^{2a} 는 각각 R^1 및 R^2 에 대해 기재된 정의 중 하나를 갖고, 여기서 $R^{1a}O$ 및 $R^{2a}O$ 라디칼은, $q = 1$ 일 때, 함께 바람직하게는 화학식 I에 대해 상기 정의된 바와 같은 화학식 A의 라디칼일 수 있고,
- [0101] q 는 M의 원자가에 따라 0 또는 특히 1임].
- [0102] 방향족 라디칼은 화학식 I 및 화학식 II와 관련하여 탄소환식 방향족 탄화수소 라디칼, 예컨대 페닐 또는 나프틸을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0103] 헤테로방향족 라디칼은 화학식 I 및 화학식 II와 관련하여 고리 구성원 중 1개가 질소, 산소 및 황으로부터 선택된 이종원자이고, 1개 또는 2개의 추가의 고리 구성원이 임의로 질소 원자일 수 있고, 나머지 고리 구성원이 탄소인 일반적으로 5개 또는 6개의 고리 구성원을 갖는 이종환식 방향족 라디칼을 의미하는 것으로 이해된다. 헤테로방향족 라디칼의 예로는 푸릴, 티에닐, 피롤릴, 피라졸릴, 이미다졸릴, 옥사졸릴, 이속사졸릴, 피리딜 및 티아졸릴을 들 수 있다.
- [0104] 축합 방향족 라디칼 또는 고리는 화학식 I 및 화학식 II와 관련하여 탄소환식, 방향족, 2가 탄화수소 라디칼, 예컨대 o-페닐렌(벤조) 또는 1,2-나프틸렌(나프토)를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0105] 축합 헤테로방향족 라디칼 또는 고리는 화학식 I 및 화학식 II와 관련하여 2개의 인접한 탄소 원자가 화학식 A 또는 하기 화학식 Ia 및 화학식 IIa에 도시된 이종 결합을 형성하는 상기 정의된 바와 같은 이종환식 방향족 라디칼을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0106] 화학식 I의 단량체의 제1 실시양태에서, R^1O 및 R^2O 기는 함께 상기 정의된 바와 같은 화학식 A의 라디칼, 특히 하기 화학식 Aa의 라디칼이다:



- [0107]
- [0108] [식 중, #, m, R, R^c 및 R^d 는 각각 상기 정의된 바와 같음].
- [0109] 화학식 II의 단량체의 제1 실시양태에서, R^1O 및 R^2O 기, 및 $R^{1a}O$ 및 $R^{2a}O$ 기는, 각각의 경우에 함께 화학식 A의 라디칼, 특히 상기 정의된 바와 같은 화학식 Aa의 라디칼이다.
- [0110] 화학식 A 및 화학식 Aa에서, 변수 m은 특히 0이다. m이 1 또는 2일 때, R은 특히 메틸 또는 메톡시 기이다. 화학식 A 및 화학식 Aa에서, R^c 및 R^d 는 특히 각각 수소이다.
- [0111] 단량체(M1) 중에서, $q = 1$ 이고, R^1O 및 R^2O 기가 함께 화학식 A의 라디칼, 특히 화학식 Aa의 라디칼(여기서, R^c 및 R^d 는 각각 수소임)인 화학식 I의 것이 바람직하다. 이 단량체는 하기 화학식 Ia 및 화학식 Iaa로 기재될 수 있다:



화학식 I a에서, 변수는 각각 하기 정의된 바와 같다:

M은 Si, Ti 또는 Zr, 특히 Si이고;

A는 이중 결합에 축합된 방향족 고리이고;

m은 0, 1 또는 2, 특히 0이고;

R은 독립적으로 할로젠, CN, C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-알콕시 및 페닐로부터 선택되고, 특히 메틸 또는 메톡시이고;

R^a는 C₁-C₁₀₀-알킬, C₃-C₁₀-시클로알킬 또는 아릴, 특히 C₁-C₁₀₀-알킬 또는 페닐이고;

R^b는 C₁-C₆-알킬, 특히 메틸이다.

화학식 I aa에서, 변수는 각각 하기 정의된 바와 같다:

M은 Si, Ti 또는 Zr, 특히 Si이고;

m은 0, 1 또는 2, 특히 0이고;

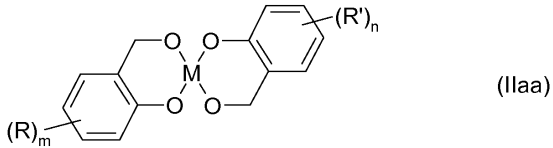
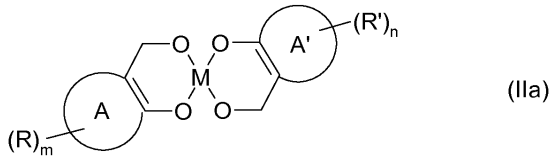
R은 독립적으로 할로젠, CN, C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-알콕시 및 페닐로부터 선택되고, 특히 메틸 또는 메톡시이고;

R^a는 C₁-C₁₀₀-알킬, C₃-C₁₀-시클로알킬 또는 아릴, 특히 C₁-C₁₀₀-알킬 또는 페닐이고;

R^b는 C₁-C₆-알킬, 특히 메틸이다.

화학식 I a 또는 화학식 Iaa의 단량체의 예로는 2,2-디메틸-4H-1,3,2-벤조디옥사실린(화학식 I aa의 화합물(여기서, M = Si, m = 0, R^a = R^b = 메틸)), 2,2-디페닐-4H-1,3,2-벤조디옥사실린(화학식 I aa의 화합물(여기서, M = Si, m = 0, R^a = R^b = 페닐)), 2-메틸-2-페닐-4H-1,3,2-벤조디옥사실린(화학식 I aa의 화합물(여기서, M = Si, m = 0, R^a = 페닐, R^b = 메틸)), 2-메틸-2-시클로헥실-4H-1,3,2-벤조디옥사실린(화학식 I aa의 화합물(여기서, M = Si, m = 0, R^a = 시클로헥실, R^b = 메틸)), 2-메틸-2-옥타데실-4H-1,3,2-벤조디옥사실린(화학식 I aa의 화합물(여기서, M = Si, m = 0, R^a = 옥타데실, R^b = 메틸)) 및 2-메틸-2-폴리이소부테닐-4H-1,3,2-벤조디옥사실린(화학식 I aa의 화합물(여기서, M = Si, m = 0, R^a = 폴리이소부테닐, R^b = 메틸))을 들 수 있다. 이러한 단량체는, 예를 들면 문헌[M. Wieber et al. Journal of Organometallic Chemistry, 1, 1963, 93, 94]로부터 공지되어 있거나, 여기에 기재된 기술에 의해 제조할 수 있다.

단량체(M2) 중에서, q = 1이고, R¹O 및 R²O 기, 및 R^{1a}O 및 R^{2a}O 기가, 각각의 경우에 함께 화학식 A의 라디칼, 특히 화학식 Aa의 라디칼(여기서, R^c 및 R^d는 각각 수소임)인 화학식 II의 것이 바람직하다. 이 단량체는 하기 화학식 IIa 및 화학식 IIaa로 기재될 수 있다:



[0129]

[0130]

[0131]

[0132]

[0133]

[0134]

[0135]

[0136]

[0137]

[0138]

[0139]

[0140]

[0141]

[0142]

[0143]

화학식 IIa에서, 변수는 각각 하기 정의된 바와 같다:

M은 Si, Ti 또는 Zr, 특히 Si이고;

A, A'는 각각 독립적으로 이중 결합에 축합된 방향족 고리이고;

m, n은 각각 독립적으로 0, 1 또는 2, 특히 0이고;

R, R'는 각각 독립적으로 할로젠, CN, C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-알콕시 및 페닐로부터 선택되고, 특히 메틸 또는 메톡시이다.

화학식 IIaa에서, 변수는 각각 하기 정의된 바와 같다:

M은 Si, Ti 또는 Zr, 특히 Si이고;

m, n은 각각 독립적으로 0, 1 또는 2, 특히 0이고;

R, R'는 각각 독립적으로 할로젠, CN, C₁-C₆-알킬, C₁-C₆-알콕시 및 페닐로부터 선택되고, 특히 메틸 또는 메톡시이다.

화학식 IIa 또는 화학식 IIaa의 단량체의 일례는 2,2'-스피로비스-[4H-1,3,2-벤조디옥사실린](화학식 IIaa의 화합물(여기서, M = Si, m = n = 0)이다. 이러한 단량체는 선행 국제 특허 출원 PCT/EP 2008/010169로부터 공지되어 있거나, 여기에 기재된 기술에 의해 제조할 수 있다.

일반적으로, 중합에서, (반)금속 산화물 상(A)에서의 탄화수소 기의 원하는 양이 얻어지도록 서로에 대한 단량체(M1) 및 단량체(M2)의 물비를 선택한다. 일반적으로, 서로에 대한 단량체(M1) 및 단량체(M2)의 물비는 5:95 내지 95:5 범위, 흔히 1:9 내지 95:5 또는 1:4 내지 9:1 범위, 특히 3:7 내지 85:15 범위, 특히 2:3 내지 4:1 범위이다.

본 발명에 따른 방법에서의 중합 조건은, 단량체(M1) 및 단량체(M2)의 중합에서, 상(A)을 형성하는 단량체 단위, 즉 MOR^aR^b , MOR^a , MO_2 또는 M_2O_3 기, 및 중합체 상(B)을 형성하는 단량체 단위, 즉 양이온 중합성 유기 단위가 동시에 중합되도록 선택한다. "동시적으로"란 용어는 제1 단량체 단위 및 제2 단량체 단위의 중합이 동일 속도로 진행한다는 것을 반드시 의미하지는 않는다. 대신에, "동시적으로"는 제1 단량체 단위 및 제2 단량체 단위의 중합이 동력학적으로 연결되고 동일한 중합 조건에 의해 촉발된다는 것을 의미하는 것으로 의도된다.

단량체(M1) 및 단량체(M2)의 경우, 공중합이 양이온 중합 조건 하에 수행될 때에 동시적 중합이 보장된다. 단량체(M1) 및 단량체(M2)의 공중합, 특히 상기 정의된 일반식 I, 일반식 Ia, 일반식 Iaa의 단량체와, 일반식 II, 일반식 IIa 또는 일반식 IIaa의 단량체와의 공중합을 특히 양성자성 촉매작용 하에 또는 비양성자성 루이스 산의 존재 하에 수행한다. 여기서 바람직한 촉매는 브뢴스테드 산, 예를 들면 유기 카복실산, 예를 들면 트리플루오로아세트산, 트리클로로아세트산, 포름산, 클로로아세트산, 디클로로아세트산, 하이드록시아세트산(글리콜산), 락트산, 시아노아세트산, 2-클로로프로피온산, 2,3-비스하이드록시프로피온산, 말산, 타르타르산, 만델산, 벤조산 또는 o-하이드록시벤조산, 및 유기 설펡산, 예컨대 메탄설펡산, 트리플루오로메탄설펡산 또는 톨루엔설펡산이다. 무기 브뢴스테드 산, 예컨대 HCl, H₂SO₄ 또는 HClO₄가 마찬가지로 적합하다. 사용된 루이스 산은, 예를 들면 BF₃, BCl₃, SnCl₄, TiCl₄ 또는 AlCl₃일 수 있다. 착물 형태로 결합되거나 이온

성 액체 중에 용해된 루이스 산을 또한 사용할 수 있다. 산을 통상적으로 단량체를 기준으로 하여 0.1 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 5 중량%의 양으로 사용한다.

[0144] 바람직한 촉매는 유기 카복실산, 특히 $pK_a(25^\circ\text{C})$ 가 0 내지 5, 특히 1 내지 4 범위인 유기 카복실산, 예를 들면 트리플루오로아세트산, 트리클로로아세트산, 포름산, 클로로아세트산, 디클로로아세트산, 하이드록시아세트산(글리콜산), 락트산, 시아노아세트산, 2-클로로프로피온산, 2,3-비스하이드록시프로피온산, 말산, 락트산 또는 *o*-하이드록시벤조산이다.

[0145] 물질 중에 또는 바람직하게는 적어도 부분적으로 불활성 용매 또는 희석제 중에 중합을 수행할 수 있다. 적합한 용매 또는 희석제는 유기 용매, 예를 들면 할로젠화 탄화수소, 예컨대 디클로로메탄, 트리클로로메탄, 디클로로에텐, 클로로부탄 또는 클로로벤젠, 방향족 탄화수소, 예컨대 톨루엔, 크실렌, 쿠멘 또는 *tert*-부틸벤젠, 지방족 및 지환족 탄화수소, 예컨대 시클로헥산 또는 헥산, 환식 또는 지환식 에테르, 예컨대 테트라하이드로푸란, 디옥산, 디에틸 에테르, 메틸 *tert*-부틸 에테르, 에틸-*tert*-부틸 에테르, 디이소프로필 에테르 및 상기 언급된 유기 용매의 혼합물이다. 단량체(M1) 및 단량체(M2)가 중합 조건 하에 충분히 가용성인(25°C 에서의 용해도, 10 중량% 이상) 유기 용매가 바람직하다. 이것은 특히 방향족 탄화수소, 환식 및 지환식 에테르 및 이러한 용매의 혼합물을 포함한다.

[0146] 실질적인 물의 부재(즉, 중합 시작시 물의 농도가 0.1 중량% 미만) 중에 단량체(M1) 및 단량체(M2)의 공중합을 수행하는 것이 바람직하다. 따라서, 바람직한 단량체(M1) 및 단량체(M2) 또는 화학식 I 및 화학식 II의 단량체는 중합 조건 하에 물을 제거하지 않는 단량체이다. 이것은 특히 화학식 Iaa, 화학식 IIa 및 화학식 IIaa의 단량체를 포함한다.

[0147] 중합 온도는 통상적으로 0 내지 150°C 범위, 특히 20 내지 120°C 범위이다.

[0148] 중합 과정에서, 일반적으로 통상의 용매 중에 불용성인 탄소 함유 (반)금속 산화물 상(A)을 형성하는 복합 재료가 직접적으로 필름 재료로서 얻어지거나, 가공에 의해 필름 재료를 제공하게 하는 형태로, 예를 들면 불활성 유기 희석제 중의 필름 재료의 현탁액 또는 에멀션 형태로 얻어지는 방식으로 본 발명의 공중합을 일반적으로 수행할 수 있다. 중합에 의해 얇은 중합체 필름을 제조하는 방법은 당업자에게 공지되어 있고, 단량체(M1) 및 단량체(M2)의 공중합에 의한 필름 복합체의 제조와 유사한 방식으로 적용할 수 있다.

[0149] 제1 실시양태에서, 임의로 용해된 형태로 존재하는 단량체(M1) 및 단량체(M2)의 박층을 중합하여 필름 재료를 형성한다. 예를 들면, 단량체(M1) 및 단량체(M2)의 용융물 또는 단량체(M1) 및 단량체(M2)의 용액의 박층을 촉매의 존재 하에 적합한 용매 중에 중합 완료할 수 있고, 존재하는 임의의 용매를 중합 후 제거할 수 있다. 이것은 복합 재료의 박층을 형성시킨다. 평활한 표면을 갖는 지지체에서 중합을 수행하는 것이 바람직하다. 지지체는 일반적으로 이로부터 중합체를 박리시킬 수 있도록 선택된다. 예를 들면, 선택된 지지체는 평활한 소수성 표면, 예를 들면 Teflon 또는 폴리이소부텐 유도체로 코팅된 평활한 표면 또는 규소 처리 평활한 표면, 예를 들면 Teflon 또는 폴리이소부텐 유도체로 코팅된 유리 또는 금속 표면 또는 규소 처리 유리 또는 금속 표면일 수 있다.

[0150] 적어도 부분적으로 불활성 용매 또는 희석제 중에 공중합을 수행하는 것이 유용한 것으로 밝혀졌다. 여기서의 절차는 중합 시작시 촉매의 존재 하에 단량체(M1) 및 단량체(M2)의 용융물을 부분적으로 중합하는 것, 용매 또는 희석제를 첨가하여 중합 과정에서 점도를 감소시키는 것 및 이렇게 얻은 혼합물을 지지체 상에 박층으로 중합 완료하는 것일 수 있다. 또한, 적합한 용매 중에 단량체의 용액을 제조하고, 촉매를 첨가하고 임의로 가열함으로써 중합을 개시하고, 이후 부분적으로 중합된 반응 혼합물을, 예를 들면 지지체 상에 박층으로 중합 완료할 수 있다. 임의의 용매를, 예를 들면 가열함으로써 및/또는 감압을 인가함으로써 중합 동안 제거할 수 있다.

[0151] 제2 실시양태에서, 적합한 유기 용매 중의 단량체(M1) 및 단량체(M2)의 용액을 촉매의 존재 하에 공중합하고, 이런 경우, 유기 용매 중의 복합체의 난용성으로 인해, 복합 재료가 미립자 고체의 현탁액 형태로 얻어진다. 이 현탁액을 특히 공지된 방식으로, 임의로 가열하면서, 추가로 가공하여 복합 재료의 필름을 생성할 수 있다.

[0152] 후속적으로, 중합체 상(B)을 이렇게 얻은 복합 재료로부터 각각의 경우 복합 재료 중에 존재하는 중합체 상(B)을 기준으로 하여 적어도 부분적으로, 바람직하게는 50% 이상의 정도로, 특히 70% 이상의 정도로 또는 80% 이상의 정도로 제거할 수 있거나, 완전히 제거할 수 있다. 중합체 상(B)의 제거를 산화적 분해에 의해 또는 이것을 유기 용매로 삼출시킴으로써 수행할 수 있다.

- [0153] 산화적 분해의 경우, 중합에서 얻은 필름 복합 재료는 일반적으로 산소 함유 분위기 내에서, 예를 들면 공기 또는 산소 농후 공기 내에서 열 처리한다.
- [0154] 열 처리를 일반적으로 300 내지 700℃ 범위, 특히 400 내지 600℃ 범위의 온도에서 수행한다. 더 높은 온도에서, (반)금속 원자에 결합된 탄화수소 기의 증가된 산화적 분해를 수행할 수 있지만, 특정한 한계 내에서 허용될 수 있다. 산소 함유 분위기 내에서의 산소 함량은 일반적으로 10 용적% 이상, 특히 15 내지 100 용적% 범위이다.
- [0155] 삼출의 경우, 단량체(M1) 및 단량체(M2)의 중합에서 얻은 필름 복합 재료는 일반적으로 중합체 상(B)이 가용성인 유기 용매로 처리할 수 있다. 이는 탄소 함유 (반)금속 산화물 상(A)으로부터 중합체 상(B)을 적어도 부분적으로 삼출시키고, 이의 결과 본 발명의 다공성 필름 재료가 잔류한다.
- [0156] 중합체 상을 삼출시키기에 적합한 용매로는 극성 아미드, 예컨대 N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 케톤, 예컨대 아세톤 또는 시클로헥사논, 아세토니트릴, 클로로탄화수소, 예컨대 디클로로메탄, 카보네이트, 예컨대 에틸렌 카보네이트(2-옥사-1,3-디옥솔란), 프로필렌 카보네이트(2-옥사-1,3-디옥산), 디에틸 카보네이트, 에테르, 예컨대 디에틸 에테르, 1,2-디메톡시에탄, 에스테르, 예컨대 에틸 포르메이트, 에틸 아세테이트, 프로필 포르메이트, 프로필 아세테이트 등을 들 수 있다. 승온에서 및/또는 장시간에 걸쳐 유기 용매로 처리함으로써 삼출을 일반적으로 수행한다. 삼출에 필요한 조건은 일상적인 실험에 의해 당업자가 결정할 수 있다.
- [0157] 이렇게 얻은 다공성 필름 재료는 전기화학 전지에서 세퍼레이터 재료로서 적합하고, 이에 따라 이 전지에서 세퍼레이터를 제조하기에 특히 적합하다.
- [0158] 본 발명에 있어서, 전기화학 전지 또는 배터리는 임의의 종류의 배터리, 커패시터 및 축전지(2차 배터리), 특히 알칼리 금속 전지 또는 배터리, 예를 들면 리튬, 리튬 이온, 리튬-황 및 알칼리 토금속 배터리 및 축전지, 또한 Supercaps, Goldcaps, BoostCaps 또는 Ultracaps의 명칭에 의해 공지된 고에너지 또는 고성능 시스템 및 전해 커패시터 및 이중층 커패시터 형태의 것을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0159] 본 발명의 다공성 필름 재료는 알칼리 금속 이온의 이동에 기초한 전기화학 전지, 특히 리튬 금속, 리튬-황 및 리튬 이온 전지 또는 배터리 및 특히 리튬 이온 2차 전지 또는 2차 배터리에 특히 적합하다. 본 발명의 다공성 필름 재료는 리튬-황 전지의 군으로부터 선택된 전기화학 전지에 특히 적합하다.
- [0160] 따라서, 본 발명은 본 발명의 다공성 필름 재료로부터 형성된 1개 이상의 세퍼레이터 층을 갖는 특히 리튬 이온 전지, 특히 리튬 이온 2차 전지를 제공한다. 이 전지는 일반적으로 하나 이상의 리튬 이온 전지 적합 애노드, 리튬 이온 전지에 적합한 캐소드, 전해질 및 애노드와 캐소드 사이에 배치되고 본 발명의 필름 재료를 포함하는 1개 이상의 세퍼레이터 층을 갖는다.
- [0161] 따라서, 본 발명은 본 발명의 다공성 필름 재료로부터 형성된 1개 이상의 세퍼레이터 층을 갖는 특히 리튬-황 전지, 특히 리튬-황 2차 전지를 제공한다. 이 전지는 일반적으로 하나 이상의 리튬-황 전지 적합 애노드, 리튬-황 전지에 적합한 캐소드, 전해질 및 애노드와 캐소드 사이에 배치되고 본 발명의 필름 재료를 포함하는 1개 이상의 세퍼레이터 층을 갖는다.
- [0162] 적합한 애노드 및 캐소드 물질, 적합한 전해질 및 가능한 배치와 관련하여, 관련 선행 기술, 예를 들면 배경 기술에 인용된 선행 기술 및 상응하는 논문 및 참고서: 예를 들면, 문헌[Wakihara et al. (editors) in Lithiumion Batteries, 1st edition, Wiley VCH, Weinheim, 1998; David Linden: Handbook of Batteries (McGraw-Hill Handbooks). 3rd edition, McGraw-Hill Professional, New York 2008; J. O. Besenhard: Handbook of Battery Materials. Wiley-VCH, 1998]를 참조한다.
- [0163] 유용한 캐소드는 특히 캐소드 물질이, 전기활성 성분으로서, 리튬-전이 금속 산화물, 예를 들면 리튬-산화코발트, 리튬-산화니켈, 리튬-코발트-니켈-산화물, 리튬-산화망간(스피넬), 리튬-니켈-코발트-산화알루미늄, 리튬-니켈-코발트-산화망간 또는 리튬-산화바나듐, 황화리튬 또는 리튬 폴리설파이드, 예컨대 Li_2S , Li_2S_8 , Li_2S_6 , Li_2S_4 또는 Li_2S_3 또는 리튬-전이 금속 포스페이트, 예컨대 리튬-철 포스페이트를 포함하는 캐소드이다. 전기활성 성분으로서 요오드, 산소, 황 등을 포함하는 캐소드 물질이 또한 적합하다.
- [0164] 유용한 애노드는 특히 애노드 물질이, 전기활성 성분으로서, 흑연, 금속 리튬, 리튬-흑연 화합물, 리튬 합금, 예를 들면 리튬-규소 합금, 나노결정질 규소 또는 리튬-금속 산화물, 예컨대 리튬 티타네이트(예를 들면,

Li₄Ti₅O₁₂)를 포함하는 애노드 물질이다.

[0165] 전기활성 성분 이외에, 애노드 및 캐소드는 또한 추가의 성분, 예를 들면

[0166] - 전기 전도성 또는 전기활성 성분, 예컨대 탄소 블랙, 흑연, 탄소 섬유, 탄소 나노섬유, 탄소 나노관 또는 전기 전도성 중합체;

[0167] - 결합제, 예컨대 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 셀룰로스, 카복시메틸셀룰로스(CMC), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리아크릴로니트릴메틸 메타크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌, 스티렌-부타디엔-공중합체, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로에틸렌 공중합체, 폴리비닐리덴 디플루오라이드(PVdF), 폴리비닐리덴 디플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체(PVdF-HFP), 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌, 퍼플루오로알킬 비닐 에테르 공중합체, 비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 비닐리덴 플루오라이드-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-클로로플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-아크릴산 공중합체(나트륨 이온의 삽입 존재 및 부재), 에틸렌-메타크릴산 공중합체(나트륨 이온의 삽입 존재 및 부재), 에틸렌-메타크릴산 에스테르 공중합체(나트륨 이온의 삽입 존재 및 부재), 폴리이미드 및 폴리이소부텐

[0168] 을 포함할 수 있다.

[0169] 2개의 전극, 즉 애노드 및 캐소드를 본 발명의 세퍼레이터 및 액체 또는 그 외 고체 전해질을 사용하여 특히 공지된 방식으로 서로에 연결될 수 있다. 이의 말단에, 예를 들면 본 발명의 필름 재료를, 예를 들면 적층에 의해 아웃풋 전도체(애노드 또는 캐소드)가 제공된 2개의 전극 중 1개에 도포하고, 이것을 전해질에 함침시키고, 이후 아웃풋 전도체가 제공된 반대로 충전된 전극을 도포하고, 임의로 이렇게 얻은 샌드위치를 윈딩하고 이것을 배터리 하우징에 도입할 수 있다. 절차는 또한 아웃풋 전도체, 캐소드, 세퍼레이터, 애노드 및 아웃풋 전도체 요소를 적층하여 시트 또는 필름 형태로 샌드위치를 형성하고, 임의로 샌드위치를 윈딩하고, 이것을 배터리 하우징으로 봉합하고, 이후 배치를 전해질에 함침시키는 것일 수 있다.

[0170] 유용한 액체 전해질은 적합한 비양성자성 용매, 예를 들면 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트 및 이와 하기 용매: 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디메톡시에탄, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 부티로락톤, 아세토니트릴, 에틸 아세테이트, 메틸 아세테이트, 톨루엔 및 크실렌, 특히 에틸렌 카보네이트와 디에틸 카보네이트 중 1종 이상과의 혼합물 중의 특히 리튬 염 및 용융 리튬 염의 비수성 용액(일반적으로 물 함량이 20 ppm 미만), 예를 들면 리튬 헥사플루오로포스페이트, 리튬 퍼클로레이트, 리튬 헥사플루오로아르세네이트, 리튬 트리플루오로메틸설포네이트, 리튬 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드 또는 리튬 테트라플루오로보레이트, 특히 리튬 헥사플루오로포스페이트 또는 리튬 테트라플루오로보레이트의 용액을 포함한다.

[0171] 전극 사이에 액체 전해질, 특히 액체 유기 전해질에 함침된 본 발명의 세퍼레이터 층을 배치한다.

[0172] 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위해 제공되고 비제한 방식으로 해석되어서는 안 된다.

[0173] 출발 재료

[0174] 올리고이소부테닐디클로로메틸실란: 알킬디클로로메틸실란(알킬 라디칼이 수 평균 분자 중량이 약 1000 달톤(약 17.8개의 이소부텐 반복 단위)인 올리고이소부테닐 라디칼임).

[0175] A. 단량체의 제조

[0176] 제조 실시예 1: 2,2'-스피로비스[4H-1,3,2-벤조디옥사실린](비스)

[0177] 살리실 알콜(1.0937 mol) 135.77 g을 85℃에서 무수 톨루엔 중에 용해하였다. 후속적으로, 테트라메톡시실란(TMOS) 83.24 g(0.5469 mol)을 천천히 적하하고, TMOS 첨가 1/3 후, 테트라-n-부틸암모늄 플루오라이드(THF 중 1M) 0.3 mL를 한꺼번에 주입하였다. 혼합물을 85℃에서 1 시간 동안 교반하고 이후 메탄올/톨루엔 공비혼합물을 증류하였다(63.7℃). 잔류 톨루엔을 회전 증발기에서 제거하였다. 생성물을 이렇게 얻은 반응 혼합물로부터 n-헥산에 의해 약 70℃에서 용해하였다. 20℃로 냉각한 후, 투명한 용액을 따라냈다. n-헥산을 제거한 후, 표제 화합물은 흰색 고체로서 잔류하였다. 생성물을 톨루엔 중에 용해시키고 n-헥산으로 재침전함으로써 추가의 불순물이 없도록 정제할 수 있었다.

[0178] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25℃, TMS) δ [ppm] = 5.21 (m, 4H, CH₂), 6.97-7.05 (m, 6H), 7.21-7.27 (M, 2H).

- [0179] ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS): δ [ppm] = 66.3 (CH_2), 119.3, 122.3, 125.2, 125.7, 129.1, 152.4.
- [0180] ^{29}Si -CP-MAS (79.5 MHz): δ [ppm] = -78.4
- [0181] 제조 실시예 2: 2-메틸-2-옥타데실-[4H-1,3,2-벤조디옥사실린]
- [0182] 교반기, 환류 응축기 및 적하 깔때기가 구비된 1 ℓ 4구 플라스크 내에서, 살리실 알콜 31.7 g(0.25 mol) 및 건조 N-에틸디소프로필아민 66.7 g(0.52 mol)을 아르곤 하에 무수 톨루엔 100 ml 중에 22°C에서 현탁시켰다. 옥타데실메틸디클로로실란(95%; 0.25 mol) 110 g을 용융하고 건조 톨루엔 100 ml 중에 용해하였다. 이 용액을 23 내지 27°C에서 55 분 내에 적하하고, 이 과정 중 발열 반응이 관찰되었다. 얼음 욕에 의한 냉각을 27°C의 최대 반응 온도에서 유지시켰다. 첨가를 완료한 후, 온도를 40°C로 상승시키고, (45°C로 가열함이 없이) 발열성이 다시 관찰되었다. 이후, 반응 용기를 냉수에 의해 40°C로 냉각시키고, 이것을 이 온도에서 1 시간 동안 교반한 후 실온으로 냉각시켰다. 현탁액을 실온에서 밤새 정치시켰다. 침전물(염산염)을 N_2 하에 P40 유리 프리트를 통해 흡인에 의해 여과하고, 여액을 120°C/5 mbar에서 회전 증발에 의해 농축하였다. 수율 80.9 g(이론의 77%).
- [0183] 제조 실시예 3: 2-메틸-2-올리고(이소부테닐)-[4H-1,3,2-벤조디옥사실린]
- [0184] 교반기, 환류 응축기 및 적하 깔때기가 구비된 2 ℓ 4구 플라스크 내에서, 살리실 알콜 12.5 g(0.1 mol) 및 건조 N-에틸디소프로필아민 26 g(0.2 mol)을 아르곤 하에 무수 톨루엔 150 ml 중에 22°C에서 현탁시켰다. 올리고이소부테닐디클로로메틸실란 110 g(0.1 mol) 및 톨루엔 100 ml의 혼합물을 22°C에서 70 분 내에 적하 깔때기에 의해 이에 적하하였다. 이 과정 중, 내부 온도를 최대 27.4°C로 상승시켰다. 이르게는 첨가 % 후반부터, 추가 발열이 관찰되지 않았고 나머지를 신속히 첨가하였다. 혼합물을 RT에서 90 분 동안 교반하고 이후 80°C(내부 온도)로 가열하였다. 교반하면서, 혼합물을 22°C로 냉각시키고, 침전된 염산염을 흡인 필터에 의해 여과하였다. 이후, 톨루엔 용액을 120°C 및 5 mbar에서 회전 증발에 의해 농축하여 고체 물질 형태의 표제 화합물 78 g(이론의 67%)을 얻었다.
- [0185] B. 필름 복합 재료의 제조
- [0186] 실시예 1:
- [0187] 단량체 A(2,2'-스피로비-[4H-1,3,2-벤조디옥사실린]) 1.5 mmol 및 단량체 B(2,2-디메틸-4H-1,3,2-벤조디옥사실린) 3.5 mmol을 불활성 가스 하에 플라스크로 도입하고 모두 용융될 때까지 혼합물을 가열하였다. 이후, 트리플루오로아세트산 65.8 mg과 테트라하이드로푸란 0.5 ml의 혼합물을 첨가하고 혼합물을 85°C로 30 분 동안 가열하였다. 후속적으로, 균일한 용액이 존재할 때까지 테트라하이드로푸란 2 ml를 첨가하였다. 이후, 플라스크 내용물을 건조기 내에서 제조된 Teflon 필름 접시(직경 대략 6 cm)에 도입하고, 건조기로의 온화한 질소 스트림으로, 우선 400 mbar 및 45°C에서 2 시간 동안 이후 90°C에서 4 시간 동안 건조 캐비닛 내에서 완전히 중합하였다. 두께 470 μm 의 담황색 연결 필름을 얻었다.
- [0188] 실시예 2:
- [0189] 제조는 실시예 1에서와 같고, 차이는 다음과 같다. 트리플루오로아세트산과 테트라하이드로푸란의 혼합물 대신에, 락트산 52 mg을 첨가하고 혼합물을 85°C에서 4 분 동안 중합하고 이후 테트라하이드로푸란 2 ml를 첨가하였다. 두께 450 μm 의 담황색 연결 필름을 얻었다.
- [0190] 실시예 3:
- [0191] 2,2'-스피로비-[4H-1,3,2-벤조디옥사실린](톨루엔 중 45%) 1.5 mmol 및 단량체 B(2,2-디메틸-4H-1,3,2-벤조디옥사실린) 3.5 mmol을 불활성 가스 하에 반응 용기에 도입하였다. 후속적으로, 톨루엔(0.5 ml) 중의 트리플루오로아세트산 65.8 mg을 첨가하고, 혼합물을 교반하고 85°C로 가열하였다. 85°C에서 5 분 동안 부분 중합을 수행하였다. 후속적으로, 플라스크 내용물을 불활성 가스 하에 실란처리 페트리 접시(직경 대략 5 cm)로 옮기고, 형성된 필름을 85°C에서 3.5 시간 동안 중합하였다. 두께 150 μm 의 황색 필름을 얻었다.
- [0192] 150°C 및 900 mbar에서 30 분 동안 후처리에 의해 이 필름으로부터 톨루엔 용매를 제거할 수 있었다.
- [0193] 실시예 4:
- [0194] 2,2'-스피로비-[4H-1,3,2-벤조디옥사실린](톨루엔 중 45%) 2.2 mmol 및 단량체 B(2,2-디메틸-4H-1,3,2-벤조디

옥사실린) 3.3 mmol을 불활성 가스 하에 반응 용기에 도입하였다. 후속적으로, 톨루엔(0.5 ml) 중의 트리플루오로아세트산 65.8 mg을 첨가하고, 혼합물을 교반하고 85℃로 가열하였다. 85℃에서 5 분 동안 부분 중합을 수행하였다. 후속적으로, 플라스크 내용물을 불활성 가스 하에 실란처리 페트리 접시(직경 대략 5 cm)로 옮기고, 형성된 필름을 85℃에서 3.5 시간 동안 중합하였다. 두께 120 μm 의 황색 필름을 얻었다.

[0195] 150℃ 및 900 mbar에서 30 분 동안 후처리에 의해 이 필름으로부터 톨루엔 용매를 제거할 수 있었다.

[0196] C. 다공성 필름 재료의 제조

[0197] 실시예 4: (본 발명이 아님)

[0198] 실시예 1로부터 얻은 필름(900 mg)을 산소 하에 8 시간 동안 800℃ 가열하였다. 흰색 복합재 125 mg이 잔류하였다. 원소 분석은 순수한 SiO_2 (C: 0.5 g/100 g, H: 0.8 g/100 g, Si: 43 g/100 g, O: 55.7 g/100 g)을 나타냈다.

[0199] 실시예 5:

[0200] 실시예 1에 따라 제조된 필름(900 mg)을 산소 하에 8 시간 동안 500℃로 가열하였다.

[0201] 실시예 6:

[0202] 실시예 1에 따라 제조된 필름(200 mg)을 아세톤(2 ml) 중에 22℃에서 8 시간 동안 저장하였다. 후속적으로, 필름을 꺼내고, 아세톤으로 세정하고 50℃ 및 900 mbar에서 2 시간 동안 건조시켰다.