

Hohe Lebensdauer und Performance

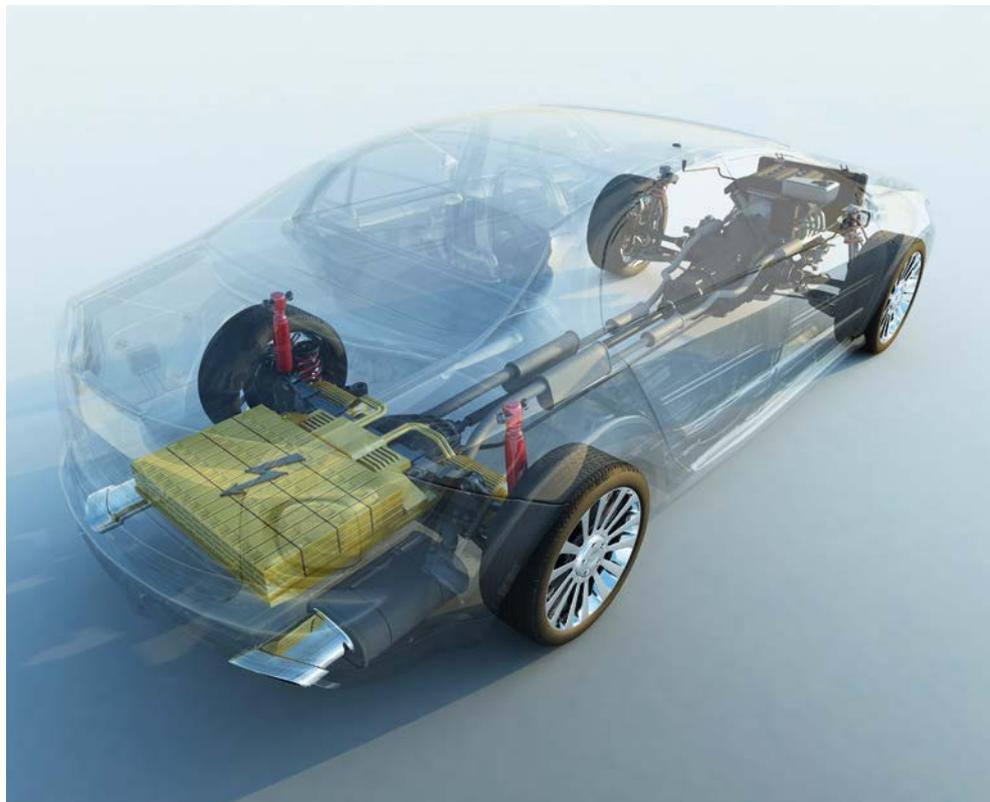
Nanoskaliig strukturierte BOPP-Folien machen Zukunftstechnologien sicherer

BOPP-Folien mit porösen nanoskaliigen Strukturen erhöhen Effizienz und Sicherheit von Lithium-Ionen-Batterien und Doppelschichtkondensatoren – zwei Technologien, die für Zukunftsthemen wie Elektromobilität und erneuerbare Energien eine zentrale Rolle spielen.

Biaxial orientierte Polypropylenfolien (BOPP-Folien) sind aus der heutigen Welt nicht mehr wegzudenken. Entwickelt wurde der Prozess der biaxialen Verstreckung in den sechziger Jahren des letzten Jahrhunderts. Seit dieser Zeit haben BOPP-Folien Einzug in immer weitere Lebensbereiche gehalten. Neue technische Entwicklungen wie mehrschichtige (coextrudierte), siegelbare Folien, Weiß- oder Opakfolien haben die Bandbreite von Funktionalitäten und Anwendungsgebieten ständig erweitert. Der Großteil der heute produzierten BOPP-Folien wird als Verpackungsmaterial für Lebensmittel oder als Etikettenfolie eingesetzt [1]. In technischen Anwendungen, etwa als Dielektrikum in Folienkondensatoren, spielen sie ebenfalls eine wichtige Rolle [2].

Die Technologie

Die Treofan Group, Raunheim, hat in den vergangenen Jahren eine neue Prozesstechnologie entwickelt, die es ermöglicht, Polypropylenfolien mit porösen nanoskaliigen Strukturen im großtechnischen Maßstab herzustellen [3]. Solche Folientypen konnten bisher nur in einem aufwendigen Verfahren, dem sogenannten Wet-Prozess, produziert werden. Hier wird zunächst ein Öl oder Wachs in das Polyolefin eingemischt, dann die Folie extrudiert und anschließend verstreckt, bevor das Wachs bzw. Öl mit einem organischen Lösungsmittel wieder aus der Folie herausgelöst wird. Abschließend muss die Folie einem Trockenschritt unterzogen werden, um Reste des organischen Lösungsmittels zu entfernen.



Mikroporöse Folien finden Anwendung in Separatoren für Lithium-Ionen-Batterien (Bild: istockphoto)

Aufgrund der Verwendung entzündlicher Lösungsmittel ist dieser Prozess auf Anlagen mit limitierter Größe und Durchsatz beschränkt. Zudem fallen neben den Produktionskosten erhebliche Zusatzkosten für die Gewährleistung der Sicherheit und das Verhindern von Umweltbelastungen an.

Bei dem von Treofan neu entwickelten Prozess zur Bildung mikroporöser Strukturen kann auf die Verwendung von Ölen und Wachsen und damit auch der organischen Lösungsmittel vollkommen verzichtet werden. Der Effekt der Poren-

bildung und des Ausbildens der Nanostrukturen basiert auf der Umwandlung einer besonderen Kristallmodifikation des Polypropylens während des Verstreckens. Wesentliche Prozessschritte sind

- die Extrusion einer β -kristallinen Castfolie,
- das Verstrecken dieser Castfolie in Längsrichtung, wobei sich die β -Kristallite in α -Kristallite umwandeln, und das anschließende Verstrecken der Folie in Querrichtung.

Die Ausbildung der porösen Struktur basiert auf der Tatsache, dass sich

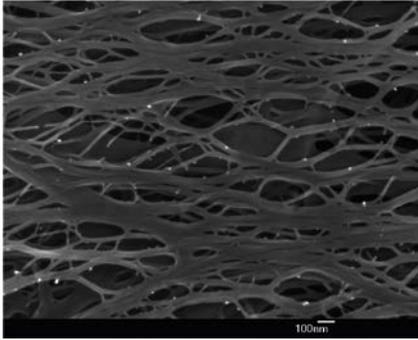


Bild 1. Netzwerkstruktur der TreoPore-Separatorfolie mit hoher Porosität (Bilder: Treofan)

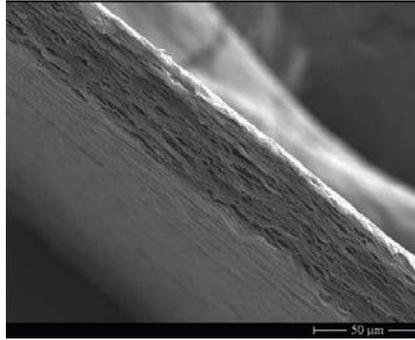


Bild 2. Schnittkante der Separatorfolie

β -Spherulite des Polypropylens bei mechanischer Beanspruchung in die thermodynamisch stabileren α -Spherulite umwandeln (Spherulite sind die übergeordneten Aggregate der Polypropylenkristallite). Da die α -Spherulite eine höhere Dichte als die β -Spherulite haben, kommt es dann zum Schrumpfen und dem Ausbilden von Vakuolen an den Grenzen der Kristallite.

Das wesentliche Know-how von Treofan betrifft die Ausbildung einer β -kristallinen Polypropylen-Castfolie, wobei Höhe und homogene Verteilung der β -Kristallite entscheidend sind. Hierzu ist ein sogenannter β -Nukleator [4] als Additiv von zentraler Bedeutung. Das β -kristalline Polypropylen lässt sich zwar auch ohne Zusatz dieser Nukleatoren mittels einer speziellen Temperaturführung erzeugen, allerdings liegt dann der β -Anteil meist nicht höher als 10 %, während für die Ausbildung einer homogenen porösen Struktur Werte oberhalb von 60 % notwendig sind.

Das von Treofan entwickelte Verfahren arbeitet den Nukleator nanoskalig in das Polypropylen ein. So wird eine ausreichende Anzahl in der Polypropylenfolie homogen verteilter β -Spheruliten erzielt. Der Nukleator wird dem Polypropylen nur in sehr geringen Konzentrationen zugesetzt, damit er keine störende Komponente in der Endfolie darstellt.

Die Eigenschaften der Folien

Mit dem neu entwickelten Prozess lassen sich mikroporöse Folien mit Porositätswerten von über 65 % (Dichte $<0,3 \text{ g/cm}^3$) und einheitlicher Porengröße im Bereich von 50 nm (Bubble-Point-Methode) herstellen (**Bild 1**). Foliendicken können im Bereich von 15 bis 100 μm variiert werden,

wobei es insbesondere bei dünneren Folien auf eine gute Verteilung des nanoskaligen Nukleators ankommt (**Bild 2**), da Agglomerate den Produktionsprozess erheblich beeinträchtigen würden. Daneben verfügen die Folien über die für den BOPP-Prozess (**Bild 3**) typischen guten mechanischen Eigenschaften wie beispielsweise Reißfestigkeit in beiden Orientierungsrichtungen.

Die Anwendungsbeispiele

Lithium-Ionen-Batterien: Ein wichtiges Anwendungsgebiet für mikroporöse BOPP-Folien stellen Separatoren für elektrochemische Zellen da. Separatoren sind elektrisch nicht leitende poröse Folien, die in diesen Zellen die Elektroden (Anode und Kathode) elektrisch voneinander isolieren, gleichzeitig aber beim Laden oder Entladen der Zellen den Transport der Ionen von einer Elektrode zur anderen Elektrode ermöglichen. Eine hohe Porosität ist hier von Vorteil, da hierdurch möglichst viele Ionen verlustfrei gleichzeitig von Elektrode zu Elektrode migrieren können. Gleichzeitig ist Polypropylen aufgrund seiner Isolareigenschaften und der chemischen Beständigkeit das perfekte Material, um die Elektroden elektrisch voneinander zu isolieren.

Lithium-Batterien zählen heute zu den wichtigsten Alternativen als Energiespeicher in der Elektromobilität, aber auch als Energiezwischenspeicher, wie sie bei der Umstellung auf erneuerbare Energien benötigt werden. Sie sind noch relativ teuer, und ein nicht unerheblicher Anteil der Materialkosten geht auf die benötigten Separatorfolien zurück. Hier kann der BOPP-Prozess durch seine hohe Effizienz einen erheblichen Beitrag zur Kostensenkung leisten. »



Bild 3. Produktionsanlage für Separatorfolien

Auch die Sicherheit der Lithium-Zellen ist entscheidend für den Durchbruch dieser Speichertechnologie. Gefährlich werden kann es, wenn das an der Kathode abgeschiedene Lithium in direkten Kontakt mit der Anode kommt und spontan und unkontrolliert reagiert. Dies zu verhindern, ist Aufgabe des Separators. Im Fall eines Kurzschlusses sowie bei Überhitzung oder mechanischer Beschädigung der Batterie muss der Separator eine stabile Barriere zwischen den Elektroden bilden und im Idealfall den Ionenfluss durch Verschließen der Poren unterbrechen. Letzteres wird als Shut-Down-Effekt bezeichnet.

Diesen Effekt erzielt die Treofan-BOPP-Folie durch das Schmelzen einer Polymerkomponente, sobald die Temperatur innerhalb der Zelle über die Schmelztemperatur hinaus steigt. Auch hier bietet der BOPP-Prozess ganz neue

Möglichkeiten, Separatoren mit optimalen Eigenschaften für die Anwendung im großtechnischen Maßstab zu fertigen.

Ein weiteres Problem bei der Verwendung von Lithium-Batterien ist die sogenannte Dendritenbildung. Beim Be- und Entladen von Lithium-Ionen-Batterien scheidet sich metallisches Lithium bevorzugt an bestimmten Stellen der Elektroden ab und bildet dort Dendriten. Diese können durch den Separator hindurchwachsen und die Batterie infolge eines internen Kurzschlusses unbrauchbar machen. Dieses Dendritenwachstum kann durch Porengrößen deutlich unterhalb von 1 µm verhindert werden. Porengrößen unter 100 nm, wie sie im Falle der Treofan-Folien vorliegen, sind dafür ideal geeignet.

Doppelschichtkondensatoren: Ein weiteres Anwendungsfeld mikroporöser BOPP-Folien in elektrochemischen Zellen sind Separatoren für Doppelschichtkondensatoren [6]. Doppelschichtkondensatoren, auch Ultrakondensatoren oder Ultracaps genannt, können hohe Ladungen elektrischer Energie in Sekunden speichern und wieder abgeben. Auch dies ist eine Eigenschaft, die insbesondere im Bereich der Elektromobilität und der erneuerbaren Energien relevant ist.

Ihre Speicherkapazität ist eher gering, sie liegt bei etwa 5 % des Energiegehalts von Lithium-Ionen-Batterien. Dafür können sie aber, im Gegensatz zu den Batterien, millionenfach geladen und entladen werden. Auch hier migrieren beim Laden

und Entladen Ionen durch den Separator zu den Elektroden und zurück. Da beim Doppelschichtkondensator besonders hohe Ströme fließen, ist ein niedriger Widerstand für den Ionenfluss von entscheidender Bedeutung. Ein zu hoher Innenwiderstand würde beim Laden und Entladen die Effizienz beeinträchtigen und zum Erwärmen des Doppelschichtkondensators führen, was im schlimmsten Fall eine Überhitzung und damit einen Ausfall des Bauteils verursacht.

Derzeit werden als Separatoren in Doppelschichtkondensatoren hauptsächlich Papiere eingesetzt, da bislang nur diese aufgrund ihrer hohen Porosität einen ausreichend niedrigen Widerstand gewährleisten konnten. Allerdings hat die geringe chemische Beständigkeit von Papier ein frühzeitiges Altern des Kondensators zur Folge. Polypropylen ist hier aufgrund seiner chemischen Beständigkeit und der Kompatibilität mit den verwendeten organischen Elektrolyten ein ideales Substrat. Die mittels des neuartigen Prozesses produzierten Polypropylen-Separatoren mit Porositätswerten von über 65% können die Lebensdauer und Leistung dieser Bauteile erhöhen [6, 7].

Synthetische Papiere: Ein weiteres interessantes Anwendungsgebiet für biaxialverstreckte poröse BOPP-Folien als Papierersatz ist synthetisches Papier. So könnten z. B. Etiketten für blasgeformte Container auf Basis dieser Technologie realisiert werden. Bei dem Blasformprozess wird ein Polyolefinschlauch in eine Form hinein extrudiert und aufgeblasen, wobei der Schlauch die vorgegebene Form annimmt. Der Container kann dann anschließend mit einem Etikett, meist aus Papier, beklebt werden.

Bei einem effizienteren Verfahren wird das Etikett direkt in die Form eingelegt und verbindet sich dann über eine Hot-Melt-Klebstoffschicht beim Aufblasen mit dem Container. Der Nachteil hierbei ist allerdings, dass es oft zur Ausbildung von Blasen oder Orangenhaut infolge von Lufteinschlüssen kommt. Etikettenfolien, die mittels des neuen Treofan-Prozesses gefertigt wurden, ermöglichen aufgrund ihrer Porosität und der nanostrukturierten Oberfläche ein blasenfreies, glattes Anbinden des Etiketts an den Container in der Form ohne Hot-Melt-Klebstoff. Dies sieht optisch hochwertig aus und macht den Prozess des Etikettierens effizienter [8]. ■

Der Autor

Dr. rer. nat. Bertram Schmitz ist Projektleiter Forschung bei der Treofan Group, Raunheim.

Service

Literatur & Digitalversion

Das Literaturverzeichnis und ein PDF des Artikels finden Sie unter www.kunststoffe.de/878205