

インサートモールドプロセスを用いた高シール性 電気二重層キャパシタ用ケースカバーの開発

Development of Seal Technology for Electric Double-layer Capacitor Cover
Using Aluminum-Resin Insert Mould Process

駒 月 正 人*

Masato KOMATSUKI

太 田 徹*

Toru OTA

五十嵐 和明**

Kazuaki IGARASHI

安 田 範 史*

Norifumi YASUDA

要 旨

キャパシタに用いるケースカバーには、電解液のシール、正極と負極の絶縁、及び耐圧強度が要求される。これらを満足するために、アルミニウムと樹脂の化学的な結合を基にした成形技術と、樹脂収縮を防止するためのリブ形状を開発した。アルミニウム表面にトリアジンジチオールを電着処理した後、インサートモールドすることによって一体化するプロセスである。トリアジンジチオールの皮膜形成とインサートモールドの成形条件を適正に設定し、アルミニウムと樹脂の接着部にリブを設けて製造されたケースカバーは、使用条件に基づいた加速試験を行った後でも前述の要求特性を満たしており、長期耐久性を確保することができた。

ABSTRACT

Electric double-layer capacitor covers are required to seal in organic liquid electrolytes, isolate positive and negative electrodes, and maintain pressure tightness. An insert mould process using chemically combined aluminum and resin and a rib to prevent resin shrinkage have been developed to enable these requirements to be met. In this process aluminum and resin are bonded by insert moulding after triazinedithiol electrocoating of the aluminum surface. Optimization of the formation of the triazinedithiol coat and insert mould conditions and the establishment of a rib between the aluminum and resin have enabled the production of covers which satisfy the requirements enumerated above after acceleration tests based on actual use conditions. The long-term sealing performance of the new covers has also been verified.

1. まえがき

2002年12月に市場投入された燃料電池乗用車 Honda FCX(以下 FCX)には、蓄電システムとして電気二重層キャパシタ(以下キャパシタ)が搭載されている。キャパシタは、化学反応を伴わないので、バッテリーと比較して高出力が可能であることと、充放電の繰り返し耐久性が優れているという特徴があり、燃料電池同様将来に向

けた新しい環境技術として期待が大きい。本キャパシタには、キャパシタセル内圧や電解液の漏れに対しての信頼性と、正負極の電気的な絶縁性の両面が要求されるケースカバーを採用している。

本稿では、キャパシタセルの信頼性として重要な絶縁及びシール技術として、世界で初めて適用したケースカバーのインサートモールド製法及び信頼性保証技術について報告する。

*和光基礎技術研究センター

**栃木研究所

2. 開発コンセプト

2.1. 求められる信頼性要素

FCX用キャパシタは、設計コンセプトから円筒形を採用している。また、長期使用に耐えられるシール信頼性が要求される。

一般的に丸型のケースカバーでは、アルミ電解コンデンサ用のカバーが前例としてあるが、アルミ電解コンデンサは空気の入りを許容した構造になっているため、極めて浸透性の高い電解液を使用するキャパシタのシールには適用できない。

そこで、求められる信頼性要素として、下記の三項目を掲げ、長期信頼性の観点からキャパシタ用のケースカバーを開発した。

- (1) 浸透性の高い電解液のシール
- (2) 正極と負極の絶縁
- (3) キャパシタセルの内圧上昇に耐えうる強度

2.2. 構造及び材料コンセプト

Fig. 1 にキャパシタケースカバーの例を示す。(1)に開発途中のケースカバーと、(2)に実用化されたFCX用キャパシタケースカバーを示す。図のように形状は異なるが、ケースカバーのコンセプトは同じで、外周部が負極となり中央の端子が正極となっている。材質はどちらもアルミニウムであり、外周部と端子の間に絶縁材として樹脂が介在する。負極の外周部は円筒形のケースと溶接され、正極の端子は電極巻体の集電板と溶接する構造となっているので、溶接とネジ込みを可能にするため、素材の純度と材料強度が高い A3003-H112 を選定した。樹脂は、正極と負極の絶縁と材料強度が必要であり、キャパシタ製造工程での電極内不純物を除去する高温乾燥における耐熱性と耐電解液性、3章で説明するトリアジンジチオールとの化学結合の相性、リサイクルを考慮して熱可塑性樹脂であるポリフェニレンサルファイド樹脂(以下 PPS)を選定した。この PPS には、ガラスファイバと炭酸カルシウムを配合し、その配合比を適正化してアルミニウムの線膨張率に合わせた物を用いた。これにより、溶接時の急な熱入力に対してもアルミニウムとの熱膨張差が少なくなり、接着していたアルミニウム

と樹脂の界面に剪断応力が生じないので、接着強度の低下を防ぐことができる。

PPS にガラスファイバを配合している他の理由は破壊強度を上げるためであるが、そのため、成形後収縮に対して異方性を持ち、ガラスファイバの配向方向は収縮が小さく、非配向方向は収縮が大きいという特徴が生まれる。ケースカバーはFig. 2(1)のように3点ゲートで樹脂を射出して成形するため、ガラスファイバは円周方向に配向しやすくなる。従って、径方向の成形後収縮が大きくなり、アルミニウムと樹脂の接着界面に剪断応力が生じて接着破壊の起点となりうる。いったん接着破壊が始まると、残留応力の解放が進んで電解液の漏れ経路が生成してしまう。それを防止するため、樹脂が収縮しないようにFig. 2(2)のような高さ1mmのリブを正極と負極に設け、樹脂ストッパの役割を持たせた。これにより、成形後の残留応力が無くなり長期信頼性が確保できた。5章で述べる加速試験を行うと、リブの有無で違いが顕著に現れた。

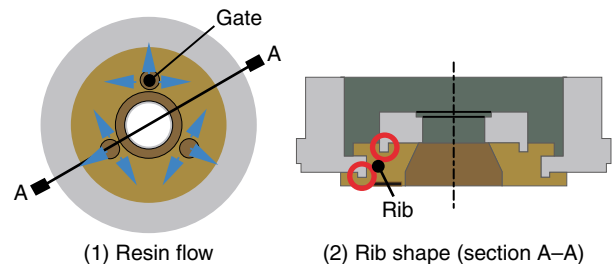


Fig. 2 Resin flow and rib shape

3. プロセスのコンセプトと特徴

3.1. 従来の樹脂インサートモールド技術

一般的に樹脂インサートモールドは、金型の中にアルミニウム部品をインサートした後に樹脂を射出し、樹脂収縮の密着によってアルミニウムと樹脂を物理的に結合させる製法である。

3.2. プロセスのコンセプト

製造工程は、インサートするアルミニウム部品を加工す

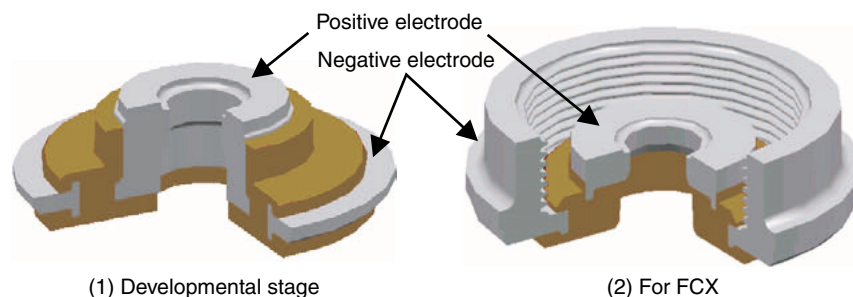


Fig. 1 Perspective view of cover

る切削工程，アルミニウムと樹脂が化学結合するようにトリアジンジチオールを電着する表面処理工程，樹脂を射出成形してケースカバーを作る成形工程の三つに分かれている。従来製法との違いを Fig. 3 に示す。新プロセスでは，表面処理工程(トリアジンジチオール処理)を追加している。

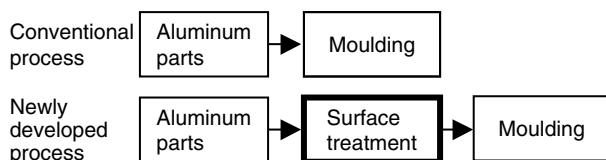


Fig. 3 Comparison of insert mould processes

3.2.1. 切削

ケースカバーの外周部及び端子に相当する部品は，アルミニウムの従来の圧延，鋳造素材を必要寸法に切削で加工する。この工程では，表面処理のエッチングによる寸法変化と成形での収縮による変化をあらかじめ考慮する必要がある。

3.2.2. 表面処理

アルミニウム表面を活性化させるために，まずアルカリエッチングをしてから酸による中和を行う。その後，トリアジンジチオールを電着処理(有機メッキ)して，最後に減圧乾燥する(Fig. 4)。

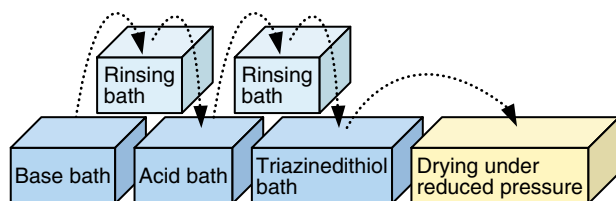


Fig. 4 Treatment process

この電着処理では，Fig. 5 に示すトリアジンジチオールが陽極側のアルミニウムと結合したり，トリアジンジチオール同士で結合を作ることによって約 150 ～ 250nm の皮膜を形成する⁽¹⁾。

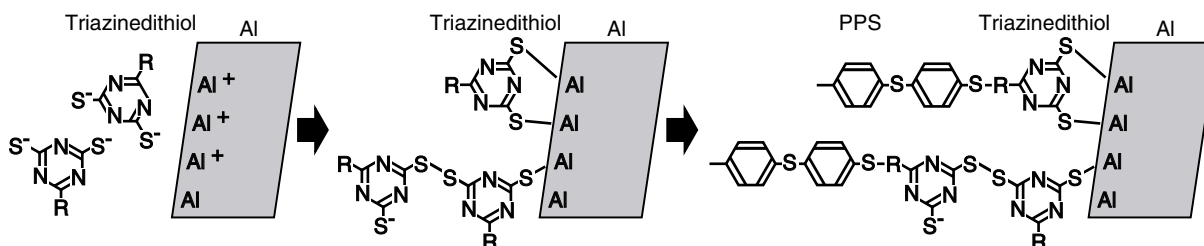


Fig. 5 Sealing mechanism aluminum-triazinedithiol-resin

3.2.3. 成形

成形は，表面処理をしたアルミニウム部品を金型にインサートしてから PPS を射出する。PPS が射出されると，トリアジンジチオールの硫黄や R の部分と PPS の硫黄が化学的に結合することで，アルミニウムと樹脂との界面のシールが完成し，外周部，樹脂，端子の一体成形品ができる。

成形品の接着強度は，成形条件によって大きく変化する。接着強度を左右する要素は，皮膜の官能基と PPS との化学的結合のしやすさと，溶融した PPS 同士の界面であるウェルド部の健全性で，温度を上げると化学結合がしやすく，圧力を上げると樹脂の健全性が確保しやすい。しかし，金型温度を上げすぎるとアルミニウムが膨張することによって金型とのかじりが発生したり，型内圧を上げすぎるとアルミニウム部品が変形したりと不具合が生じる。条件を最適化することで，バランスの取れた成形品を製造することが可能である。

3.3. トリアジンジチオール処理の皮膜解析

皮膜を傷つけないで状態を見るということは従来困難であったが，皮膜の状態と厚みを観察するため，以下の手法により解析した。

まず，皮膜表面の加工ダメージを防ぐために白金をコートした後，ガリウムの集束イオンビーム(FIB)を試料断面に照射した。次に，電界放射型走査顕微鏡(FE-SEM)で観察を行った。その結果，アルミニウムの上に，ピンホールの無い均一なトリアジンジチオールの層が，約 200nm 形成されていることが分かった(Fig. 6)。

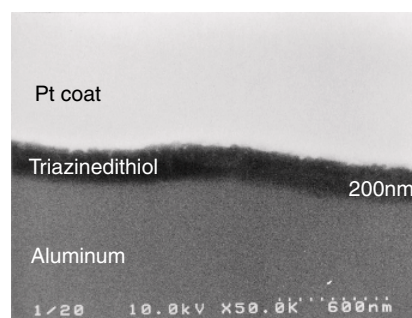


Fig. 6 Cross-section of aluminum and triazinedithiol layer

3.4. プロセスでの特徴

本プロセスでは、アルミニウムと樹脂が強固な化学結合をしているため接着強度が高く、キャパシタ使用中の温度変化などによる内圧上昇にも耐える強度を持つ。また、シール性が良好なため、浸透性の高い電解液が漏れることによる短絡も無く、絶縁を確保することができる。

さらに、インサートモールドにより一体成形するので、形状の制約が少ないというメリットもある。

3.4.1. 皮膜の仕様

皮膜は、Fig. 7のように処理時間が増えると厚くなり、ある時間から安定した膜を形成するため、皮膜の安定域で処理時間の設定を行った。

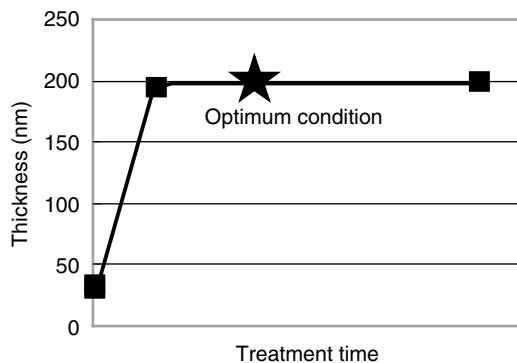


Fig. 7 Thickness of triazinedithiol coating

形成された皮膜中には、アルミニウムと酸素が多く、トリアジンジチオール硫黄と炭素が若干検出された(Fig. 8)。

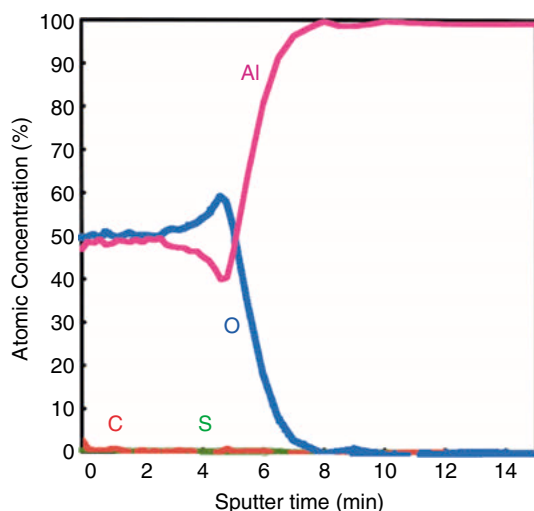


Fig. 8 AES analysis of triazinedithiol coat

3.4.2. 基本成形条件

アルミニウム部品のかじりや変形を抑え、かつ接着強度が高い成形条件を Fig. 9 のように最適化した。この条件で成形したケースカバーの断面写真を Fig. 10 に示す。アルミニウム部と樹脂は良好な結合状態となっている。

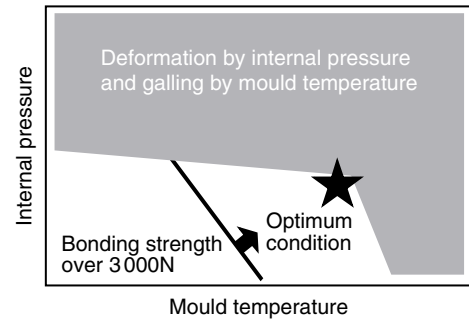


Fig. 9 Insert mould condition



Fig. 10 Cut section of cover

4. シール保証

4.1. 保証の考え方

4.1.1. 化学的保証

一般にアレニウス則(式(1))によると、単純反応の場合、反応速度は温度に依存し、温度が10K上がると速度は2倍になる。

$$k = A \exp(-E_a / RT) \quad (1)$$

k : 反応速度

A : 頻度因子

E_a : 活性化エネルギー

R : 気体定数

T : 絶対温度

そこで、本ケースカバーの劣化挙動がアレニウス則に準拠するかどうかを、電解液にケースカバーを浸漬した状態で温度を変え、接着強度が20%低下する時間をプロットした。結果はFig. 11に示す。劣化挙動はアレニウス則に合致することが確認できた。この結果に基づき、車両への搭載年数を満足するために高温加速試験を行い、シール性に異常が無いことを確認した。ケースカバーのシール性能としては、搭載年数の1.5倍に相当する加速試験に充分耐えられる実力を有する。

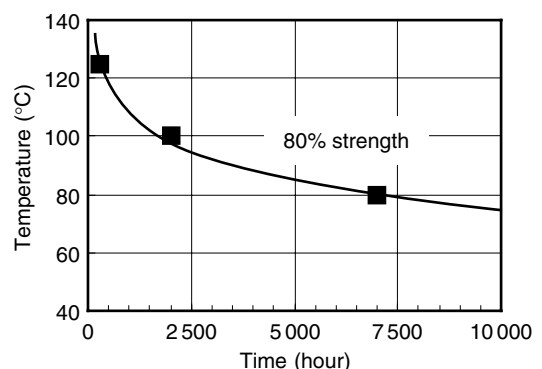


Fig. 11 Degradation of bond strength

4.1.2. 機械的保証

機械的保証要件としては、熱衝撃前後と振動前後のシール性に変化の無いことが挙げられる。熱衝撃特性は、Fig. 12 の熱サイクルを 1000 回行った後、振動特性は、試験機によって規定の振動を加えた後、シール性に変化が無いことを確認した。

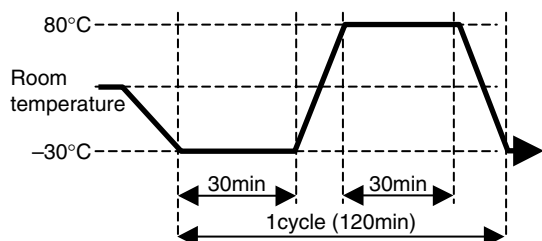


Fig. 12 Thermal shock test cycle diagram

4.2. 品質保証技術

生産にあたっては、電解液漏れに直結する接着不良品の流出をいかに防止するかということが大きな課題である。そのため、製造工程の品質保証技術として、表面処理後の皮膜形成分析である赤外スペクトル測定、接着部欠陥を探す非破壊検査の超音波探傷、シール性と耐圧強度を確認する圧力検査の3つを用いた。

アルミニウム部品の表面処理終了後においては、フーリエ変換赤外線分光光度測定装置を用いて赤外スペクトル測定を行った。吸収位置 1125cm^{-1} におけるトリアジンジチオールの吸光度を測定して、規定通りの皮膜が形成されていることを確認した。

成形後の完成品については、Fig. 13に示す超音波探傷機を用いて超音波探傷を行った。超音波探傷検査は、外周部と端子部の接着部を別々に測定することにより、構造欠陥を検出するものである。この検査手法は、溶接部位のピンホールやマイクロクラックを検査するものであり、アルミニウムと樹脂界面の健全性を評価する手法として十分使えるのかを実機による相関と実験データの積み上げで検証した。

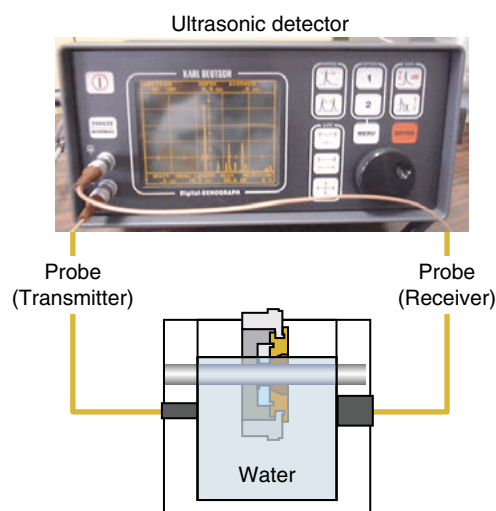


Fig. 13 Ultrasonic inspection

圧力検査は、Fig. 14 のようにセッティングし、背圧 5 MPa をかけることで、漏れ経路の無いことを確認した。

これら3種類の検査を行うことで、不具合品の次工程流出を防止することが可能である。

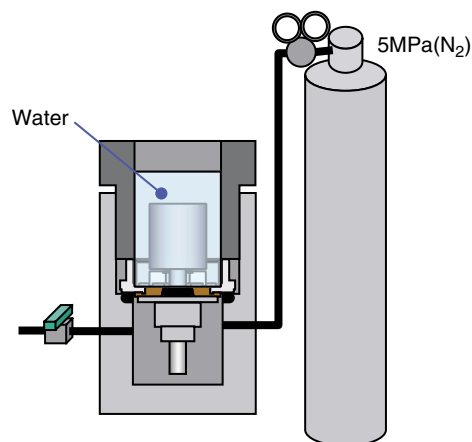


Fig. 14 N₂ pressure inspection

5. 耐久性評価結果

5.1. 高温放置漏れテスト

4章で設定した加速試験後の強度結果を Fig. 15 に示す。接着強度は高いレベルで保持されている。Fig. 16に示すようにアルミニウムと樹脂の接着界面に漏れ経路が無いことから、車両への搭載年数に対して十分なシール性であることを確認した。

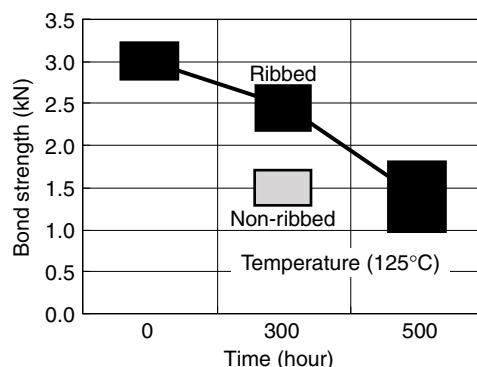


Fig. 15 Bond strength after acceleration test

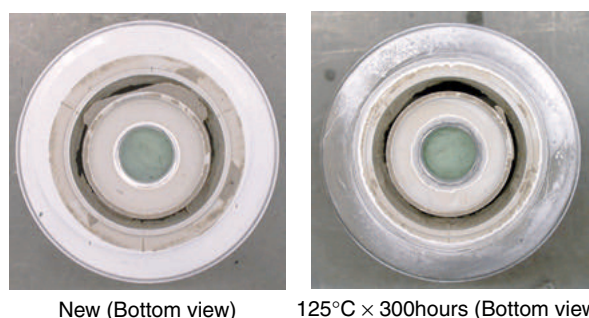


Fig. 16 Adhesion condition after acceleration test

5.2. 実用耐久テスト

実用上の寿命保証の観点から、キャパシタセル1個あたり45°Cでの連続電圧印加試験を実施した。規定の時間における電解液の漏れは無く、テスト後の皮膜分析による炭素、酸素、窒素、アルミニウムの変化もほとんど無く (Fig. 17), 車両への搭載年数に対して十分なシール性であることを確認した。

5.3. パルス圧力耐久性確認テスト

ケースカバーの圧力に対する耐久性を確認するために、パルス圧力耐久試験機を製作しテストを行なった。この試験機は、圧力変動を加えることで短時間に耐久性を確認す

ることができる装置である。装置の概要は Fig. 18 に示す。

キャパシタセル内の最大圧力変動を測定するため、内部に超小型圧力センサを設置し測定を行なった。その結果は Fig. 19 のように、温度を-20°Cから80°Cに変えると、キャパシタセル内の圧力は0.13MPa増加するというものであった。同様に1回の充放電あたりの内圧変化も測定したが、無視できるレベルであった。この測定結果から、圧力変化の最大値0.13MPaにおける保証年数での繰り返し回数を目標値として設定した。

耐久試験の結果は、目標値を大幅に上回る過酷な条件でもケースカバーのアルミニウムと樹脂界面での破壊は無く、充分な耐久性を確認できた。

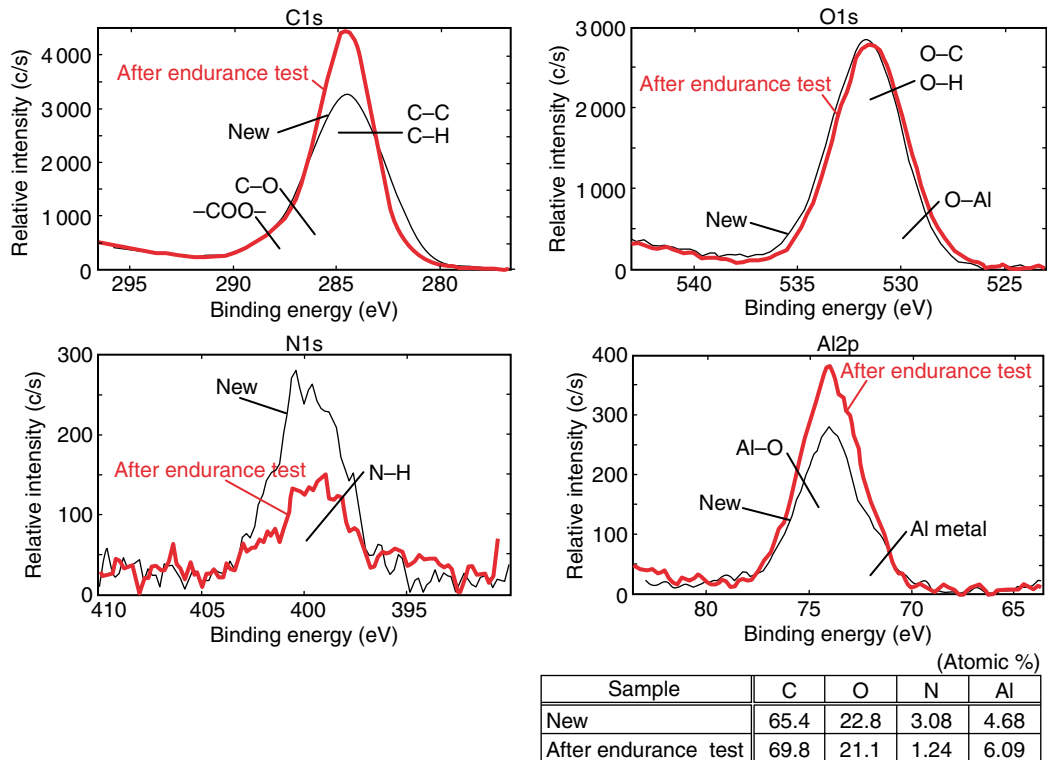


Fig. 17 XPS analysis after endurance test

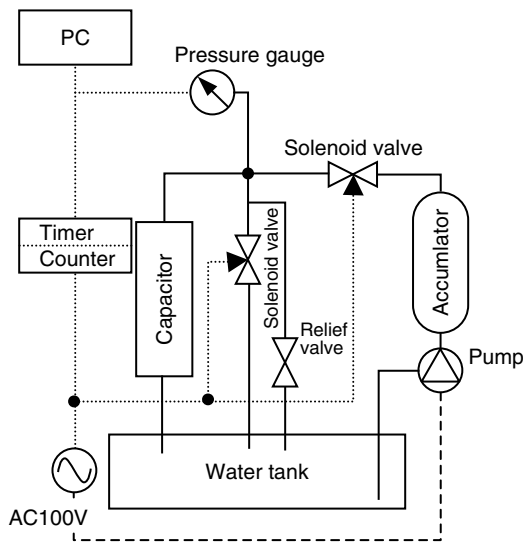


Fig. 18 Pulse pressure test

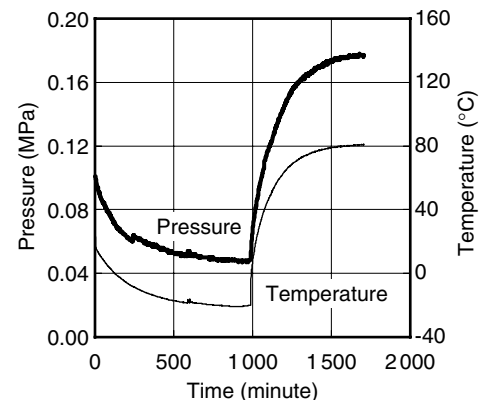


Fig. 19 Inner pressure of capacitor with temperature change

6. まとめ

本インサートモールド製法は、樹脂収縮を防止するためのリブを設けたアルミニウムと樹脂との界面にトリアジンジチオールを処理することによって、信頼性の高い接合を可能とし、キャパシタ用ケースカバーへの適合性が証明でき、世界初の実用化を可能とした。

また、トリアジンジチオールの処理条件とインサートモールドの成形条件、及び品質保証技術の皮膜形成分析、超音波探傷、圧力検査を確立することで製品としての信頼性が得られ、今まで困難であった極薄膜の解析手法や劣化解析及び加速試験手法を新たに確立できた。

謝 辞

最後に、本開発を遂行するにあたり、ご協力を頂きました社内外の関係者の方々に、紙面を借りて厚く御礼申し上げます。

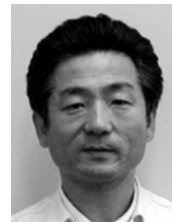
参考文献

- (1) 佐々木英幸, 小林伊智郎, 斎聖一, 於本立也, 森邦夫:
トリアジンジチオール化合物を電解重合したステンレス
鋼板とナイロン樹脂の射出成形による直接接着, 高分子
論文集, Vol.55, No.8, p. 470-476(1998)

■ 著 者 ■



駒月正人



五十嵐和明



太田 徹



安田 範史