

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7587183号
(P7587183)

(45)発行日 令和6年11月20日(2024.11.20)

(24)登録日 令和6年11月12日(2024.11.12)

(51)国際特許分類

F I

H O 1 M 10/6568(2014.01)

H O 1 M 10/6556(2014.01)

H O 1 M 10/625(2014.01)

H O 1 M 10/613(2014.01)

H O 1 M 10/6568

H O 1 M 10/6556

H O 1 M 10/625

H O 1 M 10/613

請求項の数 17 (全31頁)

(21)出願番号	特願2023-503661(P2023-503661)	(73)特許権者	000006655
(86)(22)出願日	令和4年2月7日(2022.2.7)		日本製鉄株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/004683		東京都千代田区丸の内二丁目6番1号
(87)国際公開番号	WO2022/185849	(74)代理人	100149548
(87)国際公開日	令和4年9月9日(2022.9.9)		弁理士 松沼 泰史
審査請求日	令和5年7月25日(2023.7.25)	(74)代理人	100140774
(31)優先権主張番号	特願2021-31920(P2021-31920)		弁理士 大浪 一徳
(32)優先日	令和3年3月1日(2021.3.1)	(74)代理人	100134359
(33)優先権主張国・地域又は機関			弁理士 勝俣 智夫
	日本国(JP)	(74)代理人	100188592
(31)優先権主張番号	特願2021-87651(P2021-87651)		弁理士 山口 洋
(32)優先日	令和3年5月25日(2021.5.25)	(74)代理人	100217249
(33)優先権主張国・地域又は機関			弁理士 堀田 耕一郎
	日本国(JP)	(74)代理人	100221279
			弁理士 山口 健吾

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 バッテリーユニット

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

電池セルを収納するバッテリーパックと、前記バッテリーパックの底面の外側に形成された水冷媒体用流路とを有するバッテリーユニットであって、
前記水冷媒体用流路がZ n系めっき鋼板で構成され、
前記Z n系めっき鋼板の表面には、化成処理皮膜として無機皮膜または樹脂皮膜が形成され、
前記無機皮膜は、S i系成分またはZ r系成分を主成分として含み、
前記バッテリーパックの底面が平坦であることを特徴とする、バッテリーユニット。

【請求項2】

前記水冷媒体用流路同士の間隔が4 0 mm以下であることを特徴とする、請求項1に記載のバッテリーユニット。

【請求項3】

前記バッテリーパックの底面が前記Z n系めっき鋼板を加工した部材で構成され、前記水冷媒体用流路が前記バッテリーパックの底面に直接接触していることを特徴とする、請求項1または2に記載のバッテリーユニット。

【請求項4】

前記水冷媒体用流路が前記Z n系めっき鋼板からなる流路上蓋に接合されており、前記水冷媒体用流路が前記バッテリーパックの底面に前記流路上蓋を介して接合されていることを特徴とする、請求項1または2に記載のバッテリーユニット。

【請求項 5】

前記水冷媒体用流路同士の間隔が10 mm以上40 mm以下であることを特徴とする、請求項1～4の何れか1項に記載のバッテリーユニット。

【請求項 6】

前記水冷媒体用流路同士の間隔が10 mm以上40 mm以下であり、

前記バッテリーパックの底面と前記水冷媒体用流路間との接合がシーラーとスポット溶接またはシーラーと機械接合の複合接合構造となっていることを特徴とする、請求項1～5の何れか1項に記載のバッテリーユニット。

【請求項 7】

前記無機皮膜がV成分、P成分、及びCo成分の少なくとも1種以上を防錆成分として含むことを特徴とする、請求項1～6の何れか1項に記載のバッテリーユニット。

10

【請求項 8】

前記防錆成分が酸化バナジウム、リン酸、及び硝酸Coの何れか1種以上であることを特徴とする、請求項7に記載のバッテリーユニット。

【請求項 9】

前記無機皮膜または前記樹脂皮膜が導電性を有することを特徴とする、請求項1～8の何れか1項に記載のバッテリーユニット。

【請求項 10】

前記無機皮膜は、Si-O結合、Si-C結合、及びSi-OH結合のうち1種以上を含む化合物相で構成されていることを特徴とする、請求項1～9の何れか1項に記載のバッテリーユニット。

20

【請求項 11】

前記無機皮膜の厚みが0 μm超1.5 μm以下であることを特徴とする、請求項1～10の何れか1項に記載のバッテリーユニット。

【請求項 12】

前記樹脂皮膜は、樹脂、防錆顔料、及び導電顔料を含むことを特徴とする、請求項1～6の何れか1項に記載のバッテリーユニット。

【請求項 13】

前記樹脂皮膜は、金属粒子、金属間化合物粒子、導電性酸化物粒子、及び導電性非酸化物セラミクス粒子の何れか1種以上を前記導電顔料として含み、

30

前記導電顔料は、25℃の粉体抵抗率が $185 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$ 以下であり、かつZn、Si、Zr、V、Cr、Mo、Mn、Fe及びWからなる群から選択されるいずれか1種以上を構成元素として含むことを特徴とする、請求項12に記載のバッテリーユニット。

【請求項 14】

前記樹脂皮膜は、前記導電顔料を1.0質量%以上30質量%以下の割合で含むことを特徴とする、請求項12または13に記載のバッテリーユニット。

【請求項 15】

前記樹脂皮膜の平均厚みが1.0 μm以上15 μm以下であることを特徴とする、請求項12～14の何れか1項に記載のバッテリーユニット。

【請求項 16】

40

前記Zn系めっき鋼板がZn-Al-Mgめっき鋼板であり、

前記Zn-Al-Mgめっき鋼板の表面にSi系成分を主成分として含む無機皮膜が形成されていることを特徴とする、請求項1～11の何れか1項に記載のバッテリーユニット。

【請求項 17】

前記Zn系めっき鋼板がZn-Alめっき鋼板であり、

前記Zn-Alめっき鋼板の表面に樹脂皮膜が形成されていることを特徴とする、請求項1～6、12～15の何れか1項に記載のバッテリーユニット。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

本発明は、バッテリーユニットに関する。

本願は、2021年3月1日に、日本に出願された特願2021-31920号及び2021年5月25日に、日本に出願された特願2021-87651号に基づき優先権を主張し、それらの内容をここに援用する。

【背景技術】

【0002】

自動車分野では、CO₂削減のため、EV化が進んでいる。EV自動車に使用される部品のうち、動力源となる電池セルを収納するバッテリーパックには、温度上昇による電池の劣化を防ぐため、冷却構造を設ける必要がある。これまで冷却構造は空冷式が主流であったが、近年では、バッテリーの大容量化に伴い、冷却能が高い水冷式が採用される例が増えてきている（例えば特許文献1、2）。水冷式のバッテリーパックでは、バッテリーパックの外側に冷却水が流れる水冷媒体用流路が形成される。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開2020-107443号公報

【文献】特許第6125624号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0004】

ここで、水冷媒体用流路には有機成分を含んだLLC（ロングライフクーラント）水溶液が冷却液として流れるため、水冷媒体用流路を構成する部材には冷却液に対する高い耐食性（冷却液耐食性）が求められる。また冷却構造（具体的には水冷媒体用流路）をバッテリーパックの外側に設ける場合、バッテリーパック及び冷却構造は自動車の底面部に配置されるため、外部環境にさらされる。したがって、バッテリーパック及び冷却構造を構成する部材には自動車の足回り並みの耐食性（外部耐食性）が求められる。つまり、水冷式のバッテリーパックの外壁部分及び冷却構造を鉄で構成しようとする場合、鉄部材には高い冷却液耐食性及び外部耐食性が求められる。しかし、このような条件を満足する技術はこれまで提案されていなかった。

30

【0005】

そこで、本発明は、上記問題に鑑みてなされたものであり、本発明の目的とするところは、冷却液に対する耐食性（冷却液耐食性）のみならず、外部環境に対する耐食性（外部耐食性）も向上させることが可能な、新規かつ改良されたバッテリーユニットを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記課題を解決するために、本発明のある観点によれば、電池セルを収納するバッテリーパックと、バッテリーパックの底面の外側に形成された水冷媒体用流路とを有するバッテリーユニットであって、水冷媒体用流路がZn系めっき鋼板で構成され、Zn系めっき鋼板の表面には、化成処理皮膜として無機皮膜または樹脂皮膜が形成され、無機皮膜は、Si系成分またはZr系成分を主成分として含み、前記バッテリーパックの底面が平坦であることを特徴とする、バッテリーユニットが提供される。

40

【0007】

ここで、水冷媒体用流路同士の間隔が40mm以下であってもよい。

【0008】

また、バッテリーパックの底面がAl系めっき鋼板またはAl板を加工した部材で構成され、水冷媒体用流路がバッテリーパックの底面に直接接触していてもよい。

【0009】

また、水冷媒体用流路がAl系めっき鋼板またはAl板からなる流路上蓋に接合されて

50

おり、水冷媒体用流路がバッテリーパックの底面に流路上蓋を介して接合されていてもよい。

【0010】

また、水冷媒体用流路同士の間隔が10mm以上40mm以下であってもよい。

【0011】

また、水冷媒体用流路同士の間隔が10mm以上40mm以下であり、バッテリーパックの底面と水冷媒体用流路間との接合がシーラーとスポット溶接またはシーラーと機械接合の複合接合構造となってもよい。

【0012】

また、無機皮膜がV成分、P成分、及びCo成分の少なくとも1種以上を防錆成分として含んでもよい。

【0013】

また、防錆成分が酸化バナジウム、リン酸、及び硝酸Coの何れか1種以上であってもよい。

【0014】

また、無機皮膜または樹脂皮膜が導電性を有していてもよい。

【0015】

また、無機皮膜は、Si-O結合、Si-C結合、及びSi-OH結合のうち1種以上を含む化合物相で構成されていてもよい。

【0016】

また、無機皮膜の厚みが0μm超1.5μm以下であってもよい。

【0017】

また、樹脂皮膜は、樹脂、防錆顔料、及び導電顔料を含んでもよい。

【0018】

また、樹脂皮膜は、金属粒子、金属間化合物粒子、導電性酸化物粒子、及び導電性非酸化物セラミクス粒子の何れか1種以上を導電顔料として含み、導電顔料は、25℃の粉体抵抗率が $185 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$ 以下であり、かつZn、Si、Zr、V、Cr、Mo、Mn、Fe及びWからなる群から選択されるいずれか1種以上を構成元素として含んでもよい。

【0019】

また、樹脂皮膜は、導電顔料を1.0質量%以上30質量%以下の割合で含んでもよい。

【0020】

また、樹脂皮膜の平均厚みが1.0μm以上15μm以下であってもよい。

【0021】

また、Zn系めっき鋼板がZn-Al-Mgめっき鋼板であり、Zn-Al-Mgめっき鋼板の表面にSi系成分を主成分として含む無機皮膜が形成されていてもよい。

【0022】

また、Zn系めっき鋼板がZn-Alめっき鋼板であり、Zn-Alめっき鋼板の表面に樹脂皮膜が形成されていてもよい。

【発明の効果】

【0023】

本発明の上記観点によれば、冷却液に対する耐食性（冷却液耐食性）のみならず、外部環境に対する耐食性（外部耐食性）も向上させることが可能な、新規かつ改良されたバッテリーユニットを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】本実施形態に係るバッテリーユニットの概要を示す断面図である。

【図2】本実施形態に係るバッテリーユニットの他の例を示す断面図である。

【図3】本実施形態に係るバッテリーユニットの他の例を示す断面図である。

10

20

30

40

50

【図４】本実施形態に係るバッテリーユニットの他の例を示す断面図である。

【図５】本実施形態に係るバッテリーユニットの他の例を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【００２５】

以下に添付図面を参照しながら、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。なお、「～」を用いて表される数値限定範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。「超」または「未満」と示す数値は、その値が数値範囲に含まれない。

【００２６】

< １．バッテリーユニットの全体構成 >

まず、図１に基づいて本実施形態に係るバッテリーユニット１の全体構成について説明する。図１は、本実施形態に係るバッテリーユニット１の概要を示す断面図（バッテリーパック１０の底面部１０ａに垂直な断面図）である。

【００２７】

本実施形態に係るバッテリーユニット１は、自動車の底面部の外側（下方）に設けられる。このため、バッテリーユニット１は自動車の外部環境にさらされる。したがって、バッテリーユニット１には、自動車の足回り並みの耐食性（外部耐食性）が求められる。さらに、バッテリーユニット１の水冷媒体用流路２５には有機成分を含んだＬＬＣ（ロングライフクーラント）水溶液が冷却液として流れるため、水冷媒体用流路２５を構成する部材（バッテリーパック１０の底面部１０ａ及び冷却構造２０）には高い冷却液耐食性が求められる。

【００２８】

バッテリーユニット１は、図示しない電池セルを収納するバッテリーパック１０と、バッテリーパック１０の底面部１０ａの外側（下方）に設けられる冷却構造２０とを有する。バッテリーパック１０は、ハウジング部と、電池セルとを有する。ハウジング部の断面は略矩形状となっており、底面部１０ａと、側面部１０ｂと、上面部１０ｃとに区分される。もちろん、バッテリーパック１０の構造はこの例に限定されない。

【００２９】

バッテリーパック１０の底面部１０ａは、後述する水冷媒体用流路２５に対向し、かつ直接接触している。したがって、バッテリーパック１０の底面部１０ａには、外部耐食性の他、冷却液に対する耐食性（冷却液耐食性）が求められる。そこで、本実施形態では、バッテリーパック１０の底面部１０ａは、Ｚｎ系めっき鋼板で構成される。Ｚｎ系めっき鋼板は、外部耐食性及び冷却液耐食性が高い。このため、バッテリーパック１０の底面部１０ａは高い外部耐食性及び冷却液耐食性を有する。Ｚｎ系めっき鋼板の詳細は後述する。

【００３０】

バッテリーパック１０の底面部１０ａを構成するＺｎ系めっき鋼板の厚さは特に制限されないが、例えば、０．２～１．２ｍｍであることが好ましく、０．４～０．６ｍｍであることがさらに好ましい。この場合、バッテリーパック１０の底面部１０ａの強度を保ちつつ底面部１０ａを薄く形成することができる。したがって、冷却液とバッテリーパック１０の内部構造との距離を狭めることができるので、バッテリーパック１０の冷却効率を高めることができる他、バッテリーパック１０の冷却応答性を高めることができる。

【００３１】

バッテリーパック１０の側面部１０ｂ及び上面部１０ｃの材質は特に制限されないが、これらも底面部１０ａと同様のＺｎ系めっき鋼板で構成されることが好ましい。特に、側面部１０ｂは外部環境にさらされるため、底面部１０ａと同様のＺｎ系めっき鋼板で構成されることが好ましい。なお、上面部１０ｃと側面部１０ｂとはシーラー１０ｄを介して接合されている。上面部１０ｃは車両の底面部に固定される。

【００３２】

冷却構造２０は、バッテリーパック１０の底面部の外側に設けられており、複数の流路形成部２１と、複数の接合部２２とを有する。流路形成部２１は、断面が略矩形状となっ

10

20

30

40

50

ており、内部が空間となっている。そして、この空間が水冷媒体用流路 25 となっている。水冷媒体用流路 25 は、バッテリーパック 10 に直接接触している。もちろん、流路形成部 21 の断面形状はこの例に限定されず、例えば図 4 に示す円弧状であってもよいし、図 5 に示す台形状であってもよいし、さらに他の形状であってもよい。水冷媒体用流路 25 は、図 1 の紙面に垂直な方向（例えばバッテリーパック 10 の底面部 10a の長手方向に平行な方向、もしくは垂直な方向）に延びており、図示しない循環経路に接続されている。もちろん、水冷媒体用流路 25 の延伸方向はこの例に限定されず、例えば底面部 10a 上で湾曲していてもよい。例えば、平面視で U 字形状となっていてよい。そして、この循環経路及び水冷媒体用流路 25 に冷却液が流れる。冷却液は、循環経路内で冷却された後、水冷媒体用流路 25 を流れる。冷却液は、水冷媒体用流路 25 を流れている間にバッテリーパック 10 の熱を吸収する。その後、冷却液は、循環経路内に再度導入される。すなわち、冷却液は循環経路及び水冷媒体用流路 25 を繰り返し流れることで、バッテリーパック 10 の熱を繰り返し吸収する。

【0033】

したがって、水冷媒体用流路 25 を構成する部材、すなわち冷却構造 20 には上述した外部耐食性のみならず、冷却液耐食性が求められる。そこで、本実施形態では、冷却構造 20 は、Zn 系めっき鋼板で構成される。Zn 系めっき鋼板は、外部耐食性及び冷却液耐食性が高い。このため、冷却構造 20 は高い外部耐食性及び冷却液耐食性を有する。さらに、Zn 系めっき鋼板は、同程度の厚さの Al 板と比べて高い強度を有する。ここで、Zn 系めっき鋼板の強度は、例えば引張強度であり、JIS Z 2241 の規定に準拠した引張試験によって測定することができる。Al 板は高い熱伝導率を有するが、Zn 系めっき鋼板を薄く形成することで、Al 板と同程度の熱伝導率を実現することができる。したがって、本実施形態では、冷却液によるバッテリーパック 10 及び冷却構造 20 の腐食が抑制されるので、熱伝導率の低下や目詰まりの原因となるコンタミ（冷却液内にバッテリーパック 10 または冷却構造 20 の成分が溶出すること）を抑制することができる。

【0034】

水冷媒体用流路 25 同士の間隔、言い換えれば隣接する流路形成部 21 の幅方向端部間距離 w は特に制限されないが、40 mm 以下となっていることが好ましい。図 1 に示す例では、流路形成部 21 の断面形状が略矩形状となっているので、流路形成部 21 の幅方向端部間距離 w は、流路形成部 21 の側面部 21b 間の距離と言い換えることができる。図 4、5 に示す例では、流路形成部 21 と接合部 22 との境界部分が流路形成部 21 の幅方向端部となる。これにより、水冷媒体用流路 25 の幅を広くすることができるので、水冷媒体用流路 25 と底面部 10a との接触面積、言い換えれば冷却液とバッテリーパック 10 との接触面積を広くすることができる。本実施形態に係る Zn 系めっき鋼板を使用する場合、水冷媒体用流路 25 同士の間隔を 40 mm 以下とすることで、特に高い冷却効率を得られる。したがって、本実施形態では、バッテリーパック 10 の冷却効率を高めることができる。水冷媒体用流路 25 同士の間隔の下限値は特に制限されないが、10 mm 以上であることが好ましい。水冷媒体用流路 25 同士の間隔を 10 mm 以上とすることで、スポット溶接や機械的な接合手段による接合が可能となり、接合強度の確保が容易となる。

【0035】

さらに、底面部 10a の面積に対する水冷媒体用流路 25 と底面部 10a との接触面積の比は 0.23 以上であることが好ましい。これにより、冷却液とバッテリーパック 10 との接触面積を広くことができ、ひいては、バッテリーパック 10 の冷却効率を高めることができる。上限値は特に制限されないが、接合部 22 と底面部 10a との接合強度をある程度確保することが好ましいことから、0.80 程度であってもよい。接合強度と冷却効率のバランスからは上記比は 0.23 ~ 0.71 であることがより好ましい。つまり、冷却構造 20 の冷却性能は、上記比が大きいほど向上するが、一方でバッテリーパック 10 との接合強度も考慮することが好ましい。このような観点から、上記比は 0.23 ~ 0.71 であることが好ましい。

【0036】

水冷媒体用流路２５の高さ、すなわち流路形成部２１の底面部２１ａ（図４の例では流路形成部２１の下端部２１ａ－１）から流路形成部２１に隣接する接合部２２までのバッテリーユニット１の厚さ方向の距離ｈは特に制限されないが、バッテリーパック１０の冷却効率の観点から０．９～２５．０ｍｍ程度であることが好ましい。一方、流路形成のための加工性の観点からは距離ｈの上限は８．０ｍｍであることが好ましい。すなわち、水冷媒体用流路２５の高さを０．９～８．０ｍｍ程度とすることで、バッテリーパック１０の冷却効率と流路形成のための加工性を両立することができる。

【００３７】

接合部２２は冷却構造２０をバッテリーパック１０に接合するための部材であり、スポット溶接部３０を介してバッテリーパック１０に接合されている。もちろん、接合部２２をバッテリーパック１０に接合する方法はこの例に限定されない。例えば、接合部２２は、機械接合、ネジなどの接合部材によりバッテリーパック１０に接合されていてもよい。さらに、図１に示される通り、接合部の保護や密閉性向上のためにシーラー３５を使用してもよい。なお、シーラー３５を接着剤として（つまり接合部２２とバッテリーパック１０との接着剤として）使用することも可能である。ここで、機械的な接合手段（機械接合）としては、例えばトックスプレソテック社製のＴＯＸ（登録商標）等が挙げられる。また、シーラーとは樹脂を主成分とするもので、隙間への水などの液体（本発明では冷却液）の侵入や隙間からの漏れを防止するために塗布される樹脂を主成分とする塗布型の有機物であり、シーリング剤などとも呼ばれるものである。シーラーもしくはシーリング剤として市販されているものを使用することができる。更に、シーリング機能を有していれば接着剤を用いても良い。接着剤を用いると接合部の強度が増すため、より好適である。接着剤のように接着性を有するシーリング剤を用いる場合はスポット溶接や機械接合などを行わなくても接合強度を担保できるため、スポット溶接や機械接合を行わずに適用することができる。特にバッテリーパック１０を構成する鋼板のめっきの種類や表面の皮膜の種類によっては溶接時の抵抗が大きく、スポット溶接性が劣るものもあるため、機械接合は好適である。また、バッテリーパック１０と冷却構造２０との接合構造は、シーラーとスポット溶接またはシーラーと機械接合の複合接合構造となっていることが好ましい。これにより、水冷媒体用流路２５の気密性を高めつつ、バッテリーパック１０と冷却構造２０との接合強度を高めることができる。図１、４、５に示す例では、バッテリーパック１０と冷却構造２０との接合構造は、シーラーとスポット溶接の複合接合構造となっている。

【００３８】

冷却構造２０は、例えば１枚のＺｎ系めっき鋼板を加工する（例えば曲げ加工、絞り加工等）ことで製造される。したがって、冷却構造２０を安価かつ容易に製造することができる。すなわち、Ｚｎ系めっき鋼板で冷却構造２０を成形することで、従来のようにバッテリーパックの冷却構造をダイキャスト法や鑄造法等で成型する場合に比べて高い生産性で冷却構造２０を製造することができる。ここで、冷却構造２０を構成するＺｎ系めっき鋼板の厚さは特に制限されないが、例えば、０．４～２．０ｍｍであることが好ましく、０．５～１．０ｍｍであることがさらに好ましい。この場合、冷却構造２０の強度を高めつつ、冷却構造２０の加工性（冷却構造２０を製造する際の加工性）を高めることができる。もちろん、冷却構造２０の製造方法はこの例に限定されない。例えば、水冷媒体用流路２５毎に異なるＺｎ系めっき鋼板を用いて冷却構造２０を製造してもよい。この例では、各Ｚｎ系めっき鋼板を加工する（例えば曲げ加工、絞り加工等）ことで各水冷媒体用流路２５に対応する流路形成部２１を形成し、これらをバッテリーパック１０に接合すればよい。

【００３９】

以上述べた通り、本実施形態では、外部環境及び冷却液にさらされるバッテリーパック１０の底面部１０ａ及び冷却構造２０を外部耐食性及び冷却液耐食性に優れたＺｎ系めっき鋼板で構成することとしたので、バッテリーユニット１の外部耐食性及び冷却液耐食性を高めることができる。

【0040】

図2及び図3はバッテリーユニット1の他の例を示す。図2に示す例では、冷却構造20とバッテリーパック10との間に流路上蓋26が配置されている。流路上蓋26はZn系めっき鋼板で構成される。図3の例では、流路上蓋26とバッテリーパック10との間にさらにギャップフィラー40を配置している。なお、図2及び図3では、部材間の位置関係を明確にするために、流路上蓋26及びギャップフィラー40は他の部材から離間して描かれているが、実際は流路上蓋26、ギャップフィラー40、及び他の部材は互いに接合されている。何らかの原因（寸法精度の誤差、バッテリーユニット1の底面部10aの表面に複雑な凹凸形状が形成されている等）によって、底面部10aと冷却構造20（ここでは流路上蓋26）とを隙間なく接合することが難しい場合がある。そのような場合に図3に示す構造を採用してもよい。ギャップフィラー40は、一般的に、樹脂に熱伝導性の高い顔料を含めたものであり、ギャップフィラー40を異なる物質間に挿入することで、熱交換効率を向上させることができる。本実施形態では、ギャップフィラー40の熱伝導率が 3.5 W/m 以上であることが好ましく、ギャップフィラー40の例として信越シリコン社製の「SDP-3540-A」が挙げられる。ギャップフィラーの厚さは 0.1 mm ～ 8.0 mm であることが好ましく、 0.5 mm ～ 3.0 mm であることがさらに好ましい。上述したように、バッテリーパック10と冷却構造20とを接続する際に、これらの間に寸法精度のバラツキなどで隙間ができた場合には、熱伝導性のあるギャップフィラー40などを入れて隙間を埋めることで熱交換性を高めることができる。ただし、ギャップフィラー40は、Zn系めっき鋼板よりも熱伝導率が低いこと、部材の寸法精度のバラツキによる隙間を埋めるためには 0.5 mm ～ 3.0 mm が好ましい。

【0041】

なお、図2及び図3の例では、底面部10aは必ずしも上述した金属材で構成されていなくてもよい。底面部10aは冷却液に接触しないからである。

【0042】

<2. Zn系めっき鋼板の構成>

次に、バッテリーパック10及び流路形成部21を構成するZn系めっき鋼板の一例について詳細に説明する。

【0043】

Zn系めっき鋼板は、Znを含むめっき層が形成された鋼板である。めっき層は鋼板の片面にのみ形成されていてもよいが、両面に形成されていることが好ましい。Zn系めっき鋼板としては、例えば亜鉛めっき鋼板、亜鉛－ニッケルめっき鋼板、亜鉛－鉄めっき鋼板、亜鉛－クロムめっき鋼板、亜鉛－アルミニウムめっき鋼板、亜鉛－チタンめっき鋼板、亜鉛－マグネシウムめっき鋼板、亜鉛－マンガンめっき鋼板、亜鉛－アルミニウム（Al）－マグネシウム（Mg）めっき鋼板、亜鉛－アルミニウム－マグネシウム－シリコンめっき鋼板等が挙げられる。さらにはこれらのめっき層に少量の異種金属元素又は不純物として、コバルト、モリブデン、タングステン、ニッケル、チタン、クロム、アルミニウム、マンガン、鉄、マグネシウム、鉛、ビスマス、アンチモン、錫、銅、カドミウム、ヒ素等を含有したものや、シリカ、アルミナ、チタニア等の無機物を分散させたZn系めっき鋼板を用いることもできる。さらには上記のめっきを他の種類のめっきと組み合わせることもでき、例えば鉄めっき、鉄－リンめっき、ニッケルめっき、コバルトめっき等と組み合わせた複層めっきも適用可能である。めっき方法は特に限定されるものではなく、公知の電気めっき法、熔融めっき法、蒸着めっき法、分散めっき法、真空めっき法等のいずれの方法でもよい。

【0044】

さらに、Zn系めっき鋼板の表面（片面のみでもよいが、好ましくは両面）には、化成処理皮膜として無機皮膜または樹脂皮膜が形成されている。無機皮膜は、Si系成分またはZr系成分を主成分（例えば質量%として50質量%以上）として含む。なお、無機皮膜は有機成分を含んでいてもよい。

【0045】

無機皮膜または樹脂皮膜は、導電性を有することが好ましい。この場合、Zn系めっき鋼板の溶接性、あるいは電着塗装性を向上することができる。さらに、無機皮膜は、Si-O結合、Si-C結合、及びSi-OH結合のうち1種以上を含む化合物相で構成されていることが好ましい。また、化合物相中に後述するアクリル樹脂が含まれていることが好ましい。これらの要件が満たされる場合、化成処理皮膜の密着性を高めることができるので、Zn系めっき鋼板の加工部の外部耐食性及び冷却液耐食性を高めることができる。また、無機皮膜は、かつV成分、P成分、及びCo成分の少なくとも1種以上を防錆成分として含んでいることが好ましい。無機皮膜の防錆成分は、酸化バナジウム、リン酸、及び硝酸Coの何れか1種以上であることが好ましい。また、無機皮膜の厚みは0 µm超1.5 µm以下であることが好ましい。この場合、上述した化成処理皮膜の導電性あるいは密着性をさらに高めることができる。

10

【0046】

樹脂皮膜は、樹脂、防錆顔料、及び導電顔料を含むことが好ましい。さらに、樹脂皮膜は、金属粒子、金属間化合物粒子、導電性酸化物粒子、及び導電性非酸化物セラミクス粒子の何れか1種以上を導電顔料として含み、導電顔料は、25℃の粉体抵抗率が $185 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$ 以下であり、かつZn、Si、Zr、V、Cr、Mo、Mn、Fe及びWからなる群から選択されるいずれか1種以上を構成元素として含むことが好ましい。さらに、樹脂皮膜は、導電顔料を1.0質量%以上30質量%以下の割合で含むことが好ましい。さらに、樹脂皮膜の平均厚みが1.0 µm以上15 µm以下であることが好ましい。さらに、導電顔料の平均粒径が樹脂皮膜の平均厚みの0.5倍以上1.5倍以下であることが好ましい。これらの要件のいずれか1つ以上が満たされる場合、Zn系めっき鋼板の外部耐食性及び冷却液耐食性をさらに高めることができる。

20

【0047】

化成処理皮膜の例は例えば特許第4776458号公報、特許第5336002号公報、特許第6191806号公報、特許第6263278号公報、国際公開第2020/202461号公報、特許第4084702号公報等に挙げられている。したがって、これらの公報に挙げられている化成処理皮膜を本実施形態の化成処理皮膜として好適に使用することができる。そこで、ここでは化成処理皮膜の概要を説明する。

【0048】

化成処理皮膜の第1の例は、無機皮膜の例であり、有機ケイ素化合物（シランカップリング剤）を主成分として含む化成処理皮膜である。有機ケイ素化合物は、分子中にアミノ基を1つ含有するシランカップリング剤（A）と、分子中にグリシジル基を1つ含有するシランカップリング剤（B）を固形分質量比〔（A）／（B）〕で0.5～1.7の割合で配合して得られる。有機ケイ素化合物は、分子内に式 $-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ （式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は互いに独立に、アルコキシ基又は水酸基を表し、少なくとも1つはアルコキシ基を表す）で表される官能基（a）を2個以上と、水酸基（官能基（a）に含まれ得るものとは別個のもの）およびアミノ基から選ばれる少なくとも1種の親水性官能基（b）を1個以上含有し、平均の分子量が1000～10000である。

30

【0049】

第1の例では、Zr系成分はジルコニウムフッ化水素酸として化成処理皮膜に含まれる。V成分はバナジウム化合物、P成分はリン酸、Co成分は硫酸コバルト、硝酸コバルト、及び炭酸コバルトからなる群から選択される少なくとも1種として化成処理皮膜に含まれる。バナジウム化合物としては、例えば五酸化バナジウム V_2O_5 、メタバナジン酸 HVO_3 、メタバナジン酸アンモニウム、メタバナジン酸ナトリウム、オキシ三塩化バナジウム VOCl_3 、三酸化バナジウム V_2O_3 、二酸化バナジウム VO_2 、酸化バナジウム、オキシ硫酸バナジウム VOSO_4 、バナジウムオキシアセチルアセトネート $\text{VO}(\text{OC}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{COCH}_3)_2$ 、バナジウムアセチルアセトネート $\text{V}(\text{OC}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{COCH}_3)_3$ 、三塩化バナジウム VCl_3 、リンバナドモリブデン酸などを例示することができる。また、5価のバナジウム化合物を水酸基、カルボニル基、カルボキシル基、1～3級アミノ基、アミド基、リン酸基及びホスホン酸基よりなる群から選ばれ

40

50

る少なくとも1種の官能基を有する有機化合物により、4価～2価に還元したものも使用可能である。

【0050】

化成処理皮膜の第2の例は、無機皮膜の例であり、有機ケイ素化合物（シランカップリング剤）を主成分として含む化成処理皮膜である。有機ケイ素化合物は、その構造中に環状シロキサン構造を有する。ここで「環状シロキサン結合」とは、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合が連続する構成を有し、かつ Si と O の結合のみで構成され、 $\text{Si}-\text{O}$ 繰り返し数が3～8の環状構造を指す。

【0051】

当該有機ケイ素化合物は、分子中にアミノ基を少なくとも1つ含有するシランカップリング剤（A）と、分子中にグリシジル基を少なくとも1つ含有するシランカップリング剤（B）とを固形分質量比〔（A）／（B）〕で0.5～1.7の割合で配合して得られる。こうして得られる有機ケイ素化合物（W）は、分子内に式 $-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ （式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は互いに独立に、アルコキシ基又は水酸基を表し、 R^1 、 R^2 及び R^3 の少なくとも1つはアルコキシ基を表す）で表される官能基（a）を2個以上と、水酸基（但し、官能基（a）が水酸基を含む場合は、その水酸基とは別個のもの）及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の親水性官能基（b）を1個以上含有し、平均の分子量が1000～10000であることが好ましい。

【0052】

第2の例では、Zr系成分はジルコニウム化合物として化成処理皮膜に含まれる。ジルコニウム化合物としては、例えばジルコニウム弗化水素酸、ジルコニウムフッ化アンモニウム、硫酸ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウムなどを例示することができる。ジルコニウム化合物は、これらの中でも、ジルコニウム弗化水素酸であることがより好ましい。ジルコニウム弗化水素酸を用いる場合、より優れた耐食性や塗装性を得ることができる。

【0053】

V成分はバナジウム化合物、P成分はリン酸化合物、Co成分は硫酸コバルト、硝酸コバルト、及び炭酸コバルトからなる群から選択される少なくとも1種として化成処理皮膜に含まれる。バナジウム化合物としては、例えば五酸化バナジウム V_2O_5 、メタバナジン酸 HVO_3 、メタバナジン酸アンモニウム、メタバナジン酸ナトリウム、オキシ三塩化バナジウム VOCl_3 、三酸化バナジウム V_2O_3 、二酸化バナジウム VO_2 、酸化バナジウム、オキシ硫酸バナジウム VOSO_4 、バナジウムオキシアセチルアセトネート $\text{VO}(\text{OC}(\text{=CH}_2)\text{CH}_2\text{COCH}_3)_2$ 、バナジウムアセチルアセトネート $\text{V}(\text{OC}(\text{=CH}_2)\text{CH}_2\text{COCH}_3)_3$ 、三塩化バナジウム VCl_3 、リンバナドモリブデン酸などを例示することができる。また、水酸基、カルボニル基、カルボキシル基、1～3級アミノ基、アミド基、リン酸基及びホスホン酸基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する有機化合物により、5価のバナジウム化合物を4価～2価に還元したものも使用可能である。

【0054】

リン酸化合物としては、例えばリン酸、リン酸アンモニウム塩、リン酸カリウム塩、リン酸ナトリウム塩などを例示することができる。リン酸化合物は、これらの中でも、リン酸であることがより好ましい。リン酸を用いる場合、より優れた耐食性を得ることができる。

【0055】

化成処理皮膜の第3の例は、無機皮膜の例であり、アクリル樹脂とジルコニウムとバナジウムとリンとコバルトとを含む。より具体的には、化成処理皮膜は、粒子状のアクリル樹脂（樹脂粒子）と、インヒビター相とを含む。アクリル樹脂は、（メタ）アクリル酸アルキルエステルとの重合体を含む樹脂であることが好ましく、（メタ）アクリル酸アルキルエステルのみを重合した重合体であってもよいし、（メタ）アクリル酸アルキルエステルと、その他のモノマーとを重合した共重合体であってもよい。「（メタ）アクリル」は「

「アクリル」または「メタクリル」を意味する。インヒビター相は、ジルコニウムとバナジウムとリンとコバルトとを含む。ジルコニウムは、アクリル樹脂と架橋構造を形成している。

【0056】

化成処理皮膜の第4の例は、無機皮膜の例であり、炭酸ジルコニウム化合物と、アクリル樹脂と、バナジウム化合物と、リン化合物と、コバルト化合物とを含む。炭酸ジルコニウム化合物としては、例えば炭酸ジルコニウム、炭酸ジルコニウムアンモニウム、炭酸ジルコニウムカリウム、炭酸ジルコニウムナトリウムなどが挙げられ、これらの1種以上を用いることができる。なかでも、耐食性が優れる点で炭酸ジルコニウム、および炭酸ジルコニウムアンモニウムが好ましい。

10

【0057】

アクリル樹脂は、少なくともスチレン (b1) と、(メタ) アクリル酸 (b2) と、(メタ) アクリル酸アルキルエステル (b3) と、アクリロニトリル (d4) とを含むモノマー成分を共重合することから得られた樹脂であって、アクリロニトリル (b4) の量が、当該樹脂の全モノマー成分の固形分質量を基準として、20～38質量%であり、且つ、ガラス転移温度が-12～15℃の水溶性樹脂および水系エマルジョン樹脂である。すなわち、アクリル樹脂は、化成処理皮膜中に樹脂粒子の態様で存在する。

【0058】

バナジウム化合物としては、例えば2～4価のバナジウム化合物、より具体的には、例えば五酸化バナジウム (V_2O_5)、メタバナジン酸 (HVO_3)、メタバナジン酸アンモニウム、メタバナジン酸ナトリウム、オキシ三塩化バナジウム ($VOCl_3$) 等の5価のバナジウム化合物を還元剤で2～4価に還元したもの、三酸化バナジウム (V_2O_3)、二酸化バナジウム (VO_2)、オキシ硫酸バナジウム ($VOSO_4$)、オキシ蔞酸バナジウム [$VO(COO)_2$]、バナジウムオキシアセチルアセトネート [$VO(OC(CH_3)=CHCOCH_3)_2$]、バナジウムアセチルアセトネート [$V(OC(CH_3)=CHCOCH_3)_3$]、三塩化バナジウム (VCl_3)、リンバナドモリブデン酸 $\{H_{15-x}[PV_{12-x}Mo_xO_{40}] \cdot nH_2O$ ($6 < x < 12$, $n < 30$)}、硫酸バナジウム ($VSO_4 \cdot 8H_2O$)、二塩化バナジウム (VCl_2)、酸化バナジウム (VO) 等の酸化数4～2価のバナジウム化合物等が挙げられる。

20

【0059】

リン化合物としては、例えばリンを含有する酸基を有する無機酸アニオン、リンを含有する酸基を有する有機酸アニオンが挙げられる。リンを含有する酸基を有する無機酸アニオンとしては、例えばオルトリン酸、メタリン酸、縮合リン酸、ピロリン酸、トリポリリン酸、テトラリン酸、ヘキサメタリン酸等の無機酸の少なくとも1個の水素が遊離した無機酸アニオンおよびそれらの塩類を挙げることができる。

30

【0060】

リンを含有する酸基を有する有機酸アニオンとしては、例えば、1-ヒドロキシメタン-1, 1-ジホスホン酸、1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸、1-ヒドロキシプロパン-1, 1-ジホスホン酸、1-ヒドロキシエチレン-1, 1-ジホスホン酸、2-ヒドロキシホスホノ酢酸、アミノトリ(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミン-N, N, N', N'-テトラ(メチレンホスホン酸)、ヘキサメチレンジアミン-N, N, N', N'-テトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミン-N, N, N', N'', N''-ペンタ(メチレンホスホン酸)、2-ホスホン酸ブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸、イノシトールヘキサホスホン酸、フィチン酸等の有機ホスホン酸、有機リン酸等の少なくとも1個の水素が遊離した有機酸アニオンおよびそれらの塩類を挙げることができる。

40

【0061】

コバルト化合物としては、例えば硫酸コバルト、硝酸コバルトおよび炭酸コバルトなどが挙げられる。

【0062】

50

化成処理皮膜の第5の例は、樹脂皮膜の例であり、金属粒子、金属間化合物粒子、導電性酸化物粒子、導電性非酸化物セラミクス粒子の何れか1種以上を導電顔料として含む。導電顔料は、25℃の粉体抵抗率が $185 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$ 以下であり、かつZn、Si、Zr、V、Cr、Mo、Mn、Fe及びWからなる群から選択されるいずれか1種以上を構成元素として含む。

【0063】

金属間化合物としては、例えばフェロシリコン、フェロマンガン等が挙げられる。導電性酸化物粒子としては、例えば、酸化物の結晶格子に不純物をドーピングすることで導電性を有する物質（ドーピング型導電性酸化物）もしくは酸化物表面を導電性物質で修飾したタイプのもので使うことができる。前者としてはAl、Nb、Ga、Sn等から選択される1種以上の金属元素をドーピングした金属酸化物（例えば、Alドーピング型酸化亜鉛、Nbドーピング型酸化亜鉛、Gaドーピング型酸化亜鉛、Snドーピング型酸化亜鉛等）など一般に公知のものを使用することができる。後者としては、酸化物に導電性を有する SnO_2 を修飾した酸化亜鉛やシリカなど一般に公知のものを使用することができる。導電性酸化物としてはドーピング型導電性酸化物が好ましく、ドーピング型導電性酸化物としては、Alドーピング型酸化亜鉛が好ましい。

【0064】

導電性非酸化物セラミクス粒子は、酸素を含まない元素又は化合物からなるセラミクスで構成される。導電性非酸化物セラミクス粒子としては、例えば、ホウ化物セラミクス、炭化物セラミクス、窒化物セラミクス、及びケイ化物セラミクスが挙げられる。また、ホウ化物セラミクス、炭化物セラミクス、窒化物セラミクス、及びケイ化物セラミクスとは、それぞれ、ホウ素B、炭素C、窒素N、ケイ素Siを主要な非金属構成元素とする非酸化物セラミクスのことであり、これら一般に公知の非酸化物セラミックで、Zn、Si、Zr、V、Cr、Mo、MnおよびWからなる群から選択されるいずれか1種もしくは複数種を含むものを用いることができる。更に、非酸化物セラミクス粒子は、工業製品の有無、並びに、国内外市場での安定流通性、価格、及び電気抵抗率等の観点から、次に例示する非酸化物セラミクスがより好ましい。例えば、 Mo_2B 、 MoB 、 MoB_2 、 Mo_2B_5 、 NbB_2 、 VB 、 VB_2 、 W_2B_5 、 ZrB_2 、 Mo_2C 、 V_2C 、 VC 、 WC 、 W_2C 、 ZrC 、 Mo_2N 、 VN 、 ZrN 、 Mo_3Si 、 Mo_5Si_3 、 MoSi_2 、 NbSi_2 、 Ni_2Si 、 Ta_2Si 、 TaSi_2 、 TiSi 、 TiSi_2 、 V_5Si_3 、 VSi_2 、 W_3Si 、 WSi_2 、 ZrSi 、 ZrSi_2 、 CrB 、 CrB_2 、 Cr_3C_2 、 Cr_2N 、 CrSi の粒子、これらから選ばれる2種以上の混合物の粒子がより好ましい。

【0065】

化成処理皮膜の第6の例は、樹脂皮膜の例であり、ウレタン結合を有する樹脂と、導電性粒子（導電顔料）とを含む。ウレタン結合を有する樹脂は、（イ）官能基数が少なくとも3のポリエステルポリオール、（ロ）有機ポリイソシアネートのブロック化物または有機ポリイソシアネートと活性水素化合物との反応により得られる末端にNCO基を有するプレポリマーのブロック化物、を含む成膜性樹脂原料から得られた有機樹脂である。

【0066】

（イ）の官能基数が少なくとも3のポリエステルポリオールは、ジカルボン酸、グリコールおよび少なくとも3個のOH基を有するポリオールをエステル化する事により得ることができる。

【0067】

ポリエステルポリオールの製造に用いられるジカルボン酸としては、例えばコハク酸、無水コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン2酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ダイマー酸、などの脂肪族系、例えばフタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、イソフタル酸ジメチルエステル、テレフタル酸、テレフタル酸ジメチルエステル、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸ジメチルエステル、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水ハイミ

ック酸、無水メチルハイミック酸などの芳香族および脂環族系のものが挙げられる。

【0068】

グリコールとしては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ヒドロキシジバリン酸のネオペンチルグリコールエステル、トリエチレングリコール、1, 9-ノナンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、ポリカプロラクトンジオール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリカーボネートジオール、2-n-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオールなどの脂肪族系のもの、例えばシクロヘキサジメタノール、シクロヘキサジオール、2-メチル-1, 1-シクロヘキサジメタノール、キシリレングリコール、ビスヒドロキシエチルテレフタレート、1, 4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、水添ビスフェノールA、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加体、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加体などの脂肪族あるいは芳香族系のものが挙げられる。

【0069】

少なくとも3個のOH基を有するポリオールとしては、例えばグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ジグリセリンおよびこれらのポリオールを開始剤としたエチレンオキサイド付加体、プロピオンオキサイド付加物あるいはε-カプロラクタン付加体などが挙げられる。

【0070】

(ロ)のブロック化物としては、例えば少なくとも2個のNCO基を有する化合物、例えば、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1, 2-プロピレンジイソシアネート、2, 3-ブチレンジイソシアネート、1, 3-ブチレンジイソシアネート、2, 4, 4-または2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナートメチルカプロエートなどの脂肪族ジイソシアネートや、例えば1, 3-シクロペンタンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサジイソシアネート、3-イソシアナートメチル-3, 5, 5-トリメチルヘキシルイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチル-2, 4-シクロヘキサジイソシアネート、メチル-2, 6-シクロヘキサジイソシアネート、1, 2-ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン、1, 3-ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン、トランス-シクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネートなどのシクロアルキレン系ジイソシアネートや、例えばm-キシレンジイソシアネート、m-フェレンジイソシアネート、p-フェレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4-または2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-トリレンジイソシアネート、ジアニジンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネートや、例えばω, ω'-ジイソシアネート-1, 3-ジメチルベンゼン、ω, ω'-ジイソシアネート-1, 4-ジメチルベンゼン、ω, ω'-ジイソシアネート-1, 4-ジエチルベンゼン、α, α, α', α'-テトラメチルメタキシリレンジイソシアネートなどの芳香脂族ジイソシアネートや、例えばトリフェニルメタン-4, 4', 4''-トリイソシアネート、1, 3, 5-トリイソシアネートベンゼン、2, 4, 6-トリイソシアネートトルエン、ω-イソシアネートエチル-2, 6-ジイソシアナートカプロエートなどのトリイソシアネートや、例えば4, 4'-ジフェニルメチルメタン-2, 2', 5, 5'-テトライソシアネートなどのテトライソシアネートのブロック化物や、ダイマー、トリマー、ビュレット、アロファネート、カルボジ

イミド、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート（クルードMDI、c-MDI、ポリメリックMDI）、クルードTDI、などのイソシアネート化合物からの誘導体のブロック化物や、あるいはこれらと活性水素化合物との反応により得られる末端にNCO基を有するプレポリマーのブロック化物が挙げられる。

【0071】

導電性粒子は、50質量%以上のSiを含有する合金または化合物、もしくはそれらの複合体である耐食性能を持つ粒子である。導電性粒子は、フェロシリコンであることが好ましい。また、化成処理皮膜には、防錆顔料を添加してもよい。防錆顔料としては、例えばストロンチウムクロメート、カルシウムクロメートのような6価クロム酸塩など、公知の防錆顔料が挙げられる。防錆剤として6価クロム化合物の使用を回避したい場合は、ケイ酸イオン、リン酸イオン、バナジン酸イオンのうち一種以上を放出するものなどを用いることができる。

【0072】

もちろん、本実施形態の化成処理皮膜の例は上記に限定されず、例えば後述する実施例に挙げられた化成処理皮膜も好適に使用することができる。

【0073】

上述した化成処理皮膜の形成方法は特に制限されず、上記各組成に対応する化成処理液（皮膜処理液）を公知の方法でZn系めっき鋼板に塗布し、焼付け乾燥すればよい。なお、Zn系めっき鋼板と化成処理皮膜との好ましい組み合わせの一例として、Zn-Al-Mgめっき鋼板とSi系成分を主成分として含む無機皮膜との組み合わせが挙げられる。さらに他の例として、Zn-Alめっき鋼板と樹脂皮膜との組み合わせが挙げられる。

【実施例】

【0074】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、以下に説明する実施例は、あくまでも本発明の一例であり、本発明を限定するものではない。

【0075】

<材料の準備>

加工性に優れる極低炭素鋼として表1に示された鋼成分を有する鋼（残部は鉄及び不純物）を熱間圧延し、酸洗、冷間圧延を経て板厚0.6mmにした冷延鋼板を準備した。

【0076】

【表1】

化学成分 (mass%)							
C	Si	Mn	P	S	Ti	Al	N
0.0015	0.005	0.12	0.03	0.001	0.05	0.03	0.003

【0077】

さらに、当該冷延鋼板を、焼鈍が可能な連続溶融めっき装置によって最高到達板温が820℃となる条件で焼鈍した後に溶融亜鉛めっきすることで溶融亜鉛めっき鋼板も準備した。ここで、焼鈍工程の焼鈍炉内のガス雰囲気は、1.0体積%のH₂を含むN₂雰囲気とした。めっき工程でのめっき浴の成分としては、Zn-0.2質量%Al（以下「GI」とも称する）、Zn-0.09質量%Al（以下「GA」とも称する）、Zn-6質量%Al-3質量%Mg（以下「Zn-Al-Mg」とも称する）、Zn-11質量%Al-3質量%Mg-0.2質量%Si（以下「Zn-Al-Mg-Si」とも称する）の4種を用いた。

【0078】

なお、Zn-0.09質量%Alめっき（GA）の溶融めっき浴を用いた溶融亜鉛めっきでは、以下の工程により合金化溶融亜鉛めっきを行った。すなわち、溶融めっき浴に鋼板を浸漬した。ついで、めっき浴から鋼板を引き抜きながら、スリットノズルからN₂ガ

スを吹き付けてガスワイピングすることで、付着量を調整した。ついで、インダクションヒーターにて板温 480°C で加熱することで合金化させ、めっき層中へ鋼板中の Fe を拡散させた。

【0079】

また、めっきした鋼板のめっきの付着量は、鋼板の片面当たり、 GA は 45 g/m^2 、 GA 以外のめっきは 60 g/m^2 とした。また、比較としてめっきを施さずに連続焼鈍ラインで焼鈍のみ行った冷延鋼板も準備した。

【0080】

ついで、前記の工程で作製しためっき鋼板の表面に必要な応じてロールコーターで化成処理液（皮膜処理液）を塗装した。化成処理液の付着量（すなわち化成処理膜の膜厚）はロールコーターの回転速度とロール間の圧力（一般にニップ圧と呼ばれる）を調整することで行った。これにより、所定の膜厚の化成処理皮膜をめっき鋼板上に形成した。

【0081】

ここで、化成処理膜が無機皮膜となる場合、化成処理液を塗装した後に熱風炉で到達板温が 80°C となる条件で化成処理液を乾燥させた。化成処理膜が樹脂皮膜となる場合、化成処理液をめっき鋼板に塗装する前にめっき鋼板との密着性を高めるための前処理として日本パーカライジング社製の化成処理パルコート E200 をロールコーターでめっき鋼板に塗装して熱風炉で到達板温 80°C となる条件で乾燥させた。その後、ロールコーターで化成処理液を所定の膜厚で塗装したのちに熱風炉で到達板温が 200°C となる条件で乾燥させた。化成処理皮膜はめっき鋼板の両面に施した。なお、各種皮膜を塗装乾燥したのちの膜厚は塗装した鋼板を垂直断面が観察できるように樹脂に埋め込んで研磨したものを走査型電子顕微鏡で観察して測定した。走査型電子顕微鏡での観察倍率は、皮膜の膜厚に応じて適宜最適倍率を選定して行った。

【0082】

なお、無機皮膜を塗布乾燥後に $1.5\text{ }\mu\text{m}$ を超える膜厚で作成したサンプルはいずれの処理液においても皮膜にクラックが入ったり皮膜が脱離するなど均一に製膜した皮膜が得られなかったため、膜厚 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ を超える無機皮膜は製造困難と判断した。各種めっき鋼板に皮膜を被覆することで作成した鋼板の詳細を表 5A～5E に記載する。

【0083】

＜無機系化成処理液の作成方法＞

以下の工程で無機系化成処理液（無機皮膜を形成するための化成処理液）を準備した。すなわち、 Si 系成分を主成分とする無機系化成処理液として γ -アミノプロピルトリエトキシシランを 10 g/L で配合した水溶液を作製した。更に作成した γ -アミノプロピルトリエトキシシラン水溶液に、必要に応じて、酸化バナジウムを 1.3 g/L 、リン酸を 0.7 g/L 、硝酸 Co を 0.5 g/L をそれぞれ配合して無機系化成処理液を作製した。

【0084】

更に、 Zr 系成分を主成分とする無機系化成処理液として炭酸ジルコニウムアンモニウムを 3.0 g/L 配合した水溶液を作製した。更に作成した炭酸ジルコニウムアンモニウム水溶液に、必要に応じて、酸化バナジウムを 1.3 g/L 、リン酸を 0.7 g/L 、硝酸 Co を 0.5 g/L それぞれ配合して無機系化成処理液を作製した。作製した無機系化成処理液の詳細を表 2 に記載する。

【0085】

10

20

30

40

50

【表 2】

皮膜番号	主成分	酸化 バナジウム	リン酸	硝酸Co	乾燥した皮膜の Si-O結合、Si-C結合、 Si-OH結合の有無
Si系無機皮膜-1	γ-アミノプロピルトリエトキシシラン	添加	添加	添加	いずれかの結合あり
Si系無機皮膜-2	γ-アミノプロピルトリエトキシシラン	添加	添加	未添加	いずれかの結合あり
Si系無機皮膜-3	γ-アミノプロピルトリエトキシシラン	未添加	添加	添加	いずれかの結合あり
Si系無機皮膜-4	γ-アミノプロピルトリエトキシシラン	添加	未添加	添加	いずれかの結合あり
Si系無機皮膜-5	γ-アミノプロピルトリエトキシシラン	添加	未添加	未添加	いずれかの結合あり
Si系無機皮膜-6	γ-アミノプロピルトリエトキシシラン	未添加	添加	未添加	いずれかの結合あり
Si系無機皮膜-7	γ-アミノプロピルトリエトキシシラン	未添加	未添加	添加	いずれかの結合あり
Si系無機皮膜-8	γ-アミノプロピルトリエトキシシラン	未添加	未添加	未添加	いずれかの結合あり
Zr系無機皮膜-1	炭酸ジルコニウムアンモニウム	添加	添加	添加	いずれの結合も無し
Zr系無機皮膜-2	炭酸ジルコニウムアンモニウム	添加	添加	未添加	いずれの結合も無し
Zr系無機皮膜-3	炭酸ジルコニウムアンモニウム	未添加	添加	添加	いずれの結合も無し
Zr系無機皮膜-4	炭酸ジルコニウムアンモニウム	添加	未添加	添加	いずれの結合も無し
Zr系無機皮膜-5	炭酸ジルコニウムアンモニウム	添加	未添加	未添加	いずれの結合も無し
Zr系無機皮膜-6	炭酸ジルコニウムアンモニウム	未添加	添加	未添加	いずれの結合も無し
Zr系無機皮膜-7	炭酸ジルコニウムアンモニウム	未添加	未添加	添加	いずれの結合も無し
Zr系無機皮膜-8	炭酸ジルコニウムアンモニウム	未添加	未添加	未添加	いずれの結合も無し

【0086】

なお、無機皮膜にSi-O結合等が含まれるか否かについては以下の方法で確認した。すなわち、作製した無機系化成処理液を上記で作製したいずれかのめっき鋼板上にワイヤーバーを使って塗装し、到達板温80℃となる条件で乾燥させた。これにより、めっき鋼板上に無機皮膜を形成した。ついで、日本分光社製IRT-5200を用いて皮膜表面を測定し、得られた無機皮膜の赤外吸収スペクトルにおける樹脂成分由来の観測ピークの帰属から、無機皮膜がSi-O結合、Si-C結合、Si-OH結合のうち1種以上を含むかどうかをそれぞれ判定した。具体的には、3250cm⁻¹付近、1080~1020cm⁻¹付近、500~300cm⁻¹付近、900~700cm⁻¹付近の少なくとも何

10

20

30

40

50

れかにピークが観測された場合に、無機皮膜が Si-O 結合、 Si-C 結合、 Si-OH 結合のうちいずれか 1 種以上を含むと判定した。判定結果を表 2 に示す。

【0087】

＜樹脂系化成処理液の作製方法＞

以下の工程で樹脂系化成処理液（樹脂皮膜を形成するための化成処理液）を準備した。すなわち、ポリエステル樹脂として東洋紡社製「バイロン（R）300」を溶剤であるシクロヘキサノンに 30 質量％溶解したものを準備し、この溶液の固形分 100 質量部に対してオルネクス社製のメラミン樹脂「CYMEL（R）303」を固形分で 20 質量部添加して混合した。また、作成した混合液の全固形分に対してオルネクス社製の硬化触媒「CYCAT（R）600」を 5 質量％添加して混合した。このようにして樹脂皮膜を得るためのベース処理液を作製した。

10

【0088】

次に、作製したベース処理液に、次に示す粒子を混合することで樹脂系化成処理液を作製した。なお、粒子の添加量は、以下の方法で調整した。すなわち、ベース処理液に添加する粒子の樹脂皮膜中の固形分質量比率（粒子以外の固形分に対する質量比率）を求めて、樹脂皮膜固形分の比重と粒子の比重から体積率を算出した。ついで、算出した体積比率が表 3 に記載される体積率となるように粒子の添加量を調整した。比重は、各物質のカタログ値もしくは文献値を用いた。樹脂系処理液の詳細を表 3 に示す。

【0089】

20

30

40

50

【表 3】

皮膜番号	導電性粒子		
	種類	粉体抵抗率	添加量
		($\Omega \text{ cm}$)	(体積%)
樹脂皮膜-1	VB2	$\leq 185 \times 10^{-6}$	30
樹脂皮膜-2	VB2	$\leq 185 \times 10^{-6}$	5
樹脂皮膜-3	VB2	$\leq 185 \times 10^{-6}$	10
樹脂皮膜-4	VB2	$\leq 185 \times 10^{-6}$	50
樹脂皮膜-5	Al-ZnO	$\leq 185 \times 10^{-6}$	30
樹脂皮膜-6	Zn	$\leq 185 \times 10^{-6}$	30
樹脂皮膜-7	Fe-Si	$\leq 185 \times 10^{-6}$	30
樹脂皮膜-8	Fe-Si	$\leq 185 \times 10^{-6}$	5
樹脂皮膜-9	Fe-Si	$\leq 185 \times 10^{-6}$	10
樹脂皮膜-10	Fe-Si	$\leq 185 \times 10^{-6}$	50
樹脂皮膜-11	Fe-Mn	$\leq 185 \times 10^{-6}$	30
樹脂皮膜-12	ZrB2	$\leq 185 \times 10^{-6}$	30
樹脂皮膜-13	MoSi2	$\leq 185 \times 10^{-6}$	30
樹脂皮膜-14	CrB2	$\leq 185 \times 10^{-6}$	30
樹脂皮膜-15	WSi2	$\leq 185 \times 10^{-6}$	30
樹脂皮膜-16	Ni	$\leq 185 \times 10^{-6}$	30
樹脂皮膜-17	アルミナ	$\leq 185 \times 10^{-6}$	30
樹脂皮膜-18	導電Ti	$> 185 \times 10^{-6}$	30
樹脂皮膜-19	TiO2	$> 185 \times 10^{-6}$	30
樹脂皮膜-20	AlN	$> 185 \times 10^{-6}$	30
樹脂皮膜-21	未添加		

【0090】

・ホウ化バナジウム：日本新金属社製「VB₂-O」をふるいにて分級し、平均粒径3.1 μm にしたものを用いた。以下、「VB2」とも称する。なお、平均粒径は、分級した各粒度区分の質量%に基づいて算出した。

・Alドーピング型酸化亜鉛：ハクステック社製導電性酸化亜鉛（Al-Doped ZnO）「23-K」、1次粒径120～250 nm（カタログ値）を用いた。以下「Al-ZnO」とも称する。

・金属亜鉛：試薬の亜鉛粒を、ふるいを用いて分級し平均粒径10 μm としたものを用いた。以下「Zn」とも称する。

・フェロシリコン：丸紅テツゲン社製のフェロシリコンを粉砕機で微粒子状に粉砕し、ふるいを用いて分級し平均粒径3.5 μm としたものを用いた。以下「Fe-Si」とも称する。

・フェロマンガニウム：丸紅テツゲン社製のフェロシリコンを粉砕機で微粒子状に粉砕し、ふるいを用いて分級し平均粒径3.5 μm としたものを用いた。以下、「Fe-Mn」とも称する。

・ホウ化ジルコニウム：日本新金属社製「ZrB₂-O」をふるいにて分級し、平均粒径2 μm にしたものを用いた。以下、「ZrB2」とも称する。

- ・ケイ化モリブデン：日本新金属社製「 $\text{MoSi}_2\text{-F}$ 」をふるいにて分級し、平均粒径 $3.5\text{ }\mu\text{m}$ にしたものを用いた。以下、「 MoSi_2 」とも称する。
- ・ホウ化クロム：日本新金属社製「 $\text{CrB}_2\text{-O}$ 」をふるいにて分級し、平均粒径 $5\text{ }\mu\text{m}$ にしたものを用いた。以下、「 CrB_2 」とも称する。
- ・ケイ化タングステン：日本新金属社製「 $\text{B}_2\text{-O}$ 」をふるいにて分級し、平均粒径 $2\text{ }\mu\text{m}$ にしたものを用いた。以下、「 WSi_2 」とも称する。
- ・ニッケル：試薬のニッケル粉末を、ふるいを用いて分級し平均粒径 $5\text{ }\mu\text{m}$ としたものを用いた。以下「 Ni 」とも称する。
- ・導電性酸化チタン：石原産業社製 Sn ドープ型酸化チタン「 ET-500W 」平均粒径 $2\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ (カタログ値) を用いた。以下「導電 Ti 」とも称する。
- ・アルミナ：昭和電工社製細粒アルミナ「 A-42-2 」平均粒径 (粒度分布中心径) $4.7\text{ }\mu\text{m}$ (カタログ値) を用いた。以下「アルミナ」とも称する。
- ・酸化チタン：石原産業社製「タイプーク^(R) CR-95 」、平均粒径 $0.28\text{ }\mu\text{m}$ (カタログ値) を用いた。以下「 TiO_2 」とも称する。
- ・窒化アルミニウム：トクヤマ社製フィルター用窒化アルミニウム粉末、粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ (カタログ値) を用いた。以下「 AlN 」とも称する。

【0091】

なお、表3中の粒子の粉体抵抗率は、三菱ケミカルアナリテック社製粉体抵抗測定システム MCP-PD51 型を用いて、それぞれの粉体を 25°C で 10MPa 圧縮した時の抵抗値として求めた。

【0092】

<作成した金属板の評価>

(0. 強度の評価)

作製した Zn 系めっき銅板等の強度を JIS Z 2241 の規定に準拠した引張試験によって評価した。この結果、 Zn 系めっき銅板等の強度はいずれも 270MPa 以上であった。ついで、 Zn 系めっき銅板等と同程度の厚さを有する Al 板 (A6063) を準備し、この Al 板の強度を上記と同様の方法で評価したところ、 200MPa 以下であった。したがって、 Zn 系めっき銅板等が高い強度を有することが確認できた。

【0093】

(1. 耐冷却液性の評価)

作製した Zn 系めっき銅板等をバッテリーユニットの冷却構造 (冷却装置) に用いた時の耐冷却液性を調査した。具体的には、作製した Zn 系めっき銅板等をエリクセン加工することで、 $\phi 50\text{mm}$ 、絞り高さ 40mm のカップ形状の円筒加工品を作製した。この円筒加工品の内側に冷却液を 30mL 加えたのち、蓋をして密閉した。冷却液には、日産自動車社のロングライフクーラント液を水で $30\text{質量}\%$ に希釈した水溶液を用いた。これらを 90°C の恒温槽に 1000 時間静置し、冷却液浸漬部の銅板の劣化を促進させた。また、クーラント液が劣化した場合を想定して、当該ロングライフクーラント液の $30\text{質量}\%$ 水溶液中に蟻酸を 800ppm 添加した劣化液を用いた同様の試験もおこなった。試験後、円筒加工品に浸漬した冷却液を取り除き、円筒加工品を乾燥させたのちに、冷却液浸漬部の腐食状況を観察し、次に示す基準で耐冷却液性を評価した。結果を表5A～5Eに示す。

5点：外観変化なし

4点：黒色に変色している、もしくは点状の白錆が発生している。

3点：白錆が発生しているが冷却液浸漬部の白錆発生面積が冷却液浸漬部の総面積に対して 20% 未満である。

2点：白錆発生率が 20% 以上 80% 未満である。

1点：白錆発生率が 80% 以上である、もしくは赤錆が発生している。

【0094】

(2. 耐食性試験)

バッテリーユニット (冷却構造含む) が外気に触れる部分での耐食性評価として耐食性

10

20

30

40

50

試験を実施した。外気に触れる部位には、電着塗装を施すことが一般的であるため、本発明においては電着塗装後の耐食性を評価した。

【0095】

具体的には、作製した鋼板を巾70mm×長さ150mmのサイズに切断した鋼片を、脱脂、表面調整、りん酸亜鉛処理した後に電着塗装した。具体的には、日本パーカライジング社製脱脂剤「ファインクリーナーE6408」に鋼片を60℃の条件で5分間浸漬すること脱脂を行った。脱脂した鋼片を日本パーカライジング社製「プレパレンX」に40℃の条件で5分間浸漬することで、表面調整を行った。その後に、鋼片を日本パーカライジング社製りん酸亜鉛化成剤「パルボンドL3065」に35℃の条件で3分間浸漬することで、りん酸亜鉛処理を行った。りん酸亜鉛処理を行った後の鋼片を水洗して150℃雰囲気

10

【0096】

作成した試験片を用いてサイクル腐食試験（CCT）を行った。CCTのモードは自動車工業規格JASO-M609に準じて行った。電着塗膜にカット疵を入れた面を評価面として、評価面に塩水が噴霧されるように試験機に設置してサイクル腐食試験を行った。

【0097】

試験は120サイクル（8時間で1サイクル）行い、カット部からの腐食状態を観察して、次の基準で耐食性を評価した。結果を表5A～5Eに示す。

20

5点：カット部からの塗膜膨れ幅が15mm以内で、赤錆発生無しの場合

4点：カット部からの塗膜膨れ幅が15mm超、20mm以内で、赤錆発生無しの場合

3点：カット部からの塗膜膨れ幅が20mm超で、赤錆発生無しの場合

2点：カット部から赤錆が僅かに発生していた場合

1点：カット部全面から赤錆が発生していた場合

【0098】

<バッテリーユニットでの冷却特性評価>

（1．バッテリーユニットの作成）

作製したZn系めっき鋼板等を用いて図3に記載のバッテリーユニット1を作製した。具体的には、切断加工のみの平板材をケース上蓋（上面部10c）及び流路上蓋26とした。これとは別に用意したZn系めっき鋼板等をプレス機によって角筒深絞り加工し、加工後にフランジ部分を切断することでバッテリーパック10の他の部分（底面部10a及び側面部10b）を作製した。また、バッテリーパック10の底面部10aが巾315mm×長さ2000mmとなるよう加工した。加工時には防錆油をZn系めっき鋼板等に塗布し、加工後にアルカリ脱脂によって油を除去した。角筒形状のポンチ肩R、ダイス肩R、コーナーRは全て20mmとした。冷却構造20もプレス加工によって作製した。冷却構造20における各Rは10mmとし、流路本数、流路幅、及び流路間距離が表4に示す値となるように作製した。

30

【0099】

40

【表 4】

流路同士の間隔	流路幅	流路本数	バッテリー底面に対する冷却路面積比
10mm	51mm	5本	0.81
15mm	45mm	5本	0.71
18mm	15mm	9本	0.43
30mm	41.25mm	4本	0.52
30mm	27mm	5本	0.43
30mm	17.5mm	6本	0.23
40mm	15mm	5本	0.23
45mm	9mm	5本	0.14
5mm	57mm	5本	0.9
50mm	3mm	5本	0.048

【0100】

ついで、冷却構造20の接合部22に図3に示す要領でシーラー35を塗布し、冷却構造20と流路上蓋26とを重ね合わせた。ついで、接合部22と流路上蓋26とをスポット溶接にて接合した。以後、スポット溶接を「SW」とも称する。なお、いくつかの水準においては、スポット溶接の代わりに、トックスプレソテック社製の機械接合方法「TOX」（登録商標）を用いて接合部22と流路上蓋26とを接合した。なお、水冷媒体用流路25同士の間隔が10mm未満と狭くスポット溶接の溶接チップを挿入することができずに溶接できなかったものについては、シーラーのみで両者を接着させた。また、めっき銅板に被覆した樹脂皮膜の膜厚が15μm超のものは皮膜が導通せず溶接が困難であったため、TOXとシーラーの併用で両者を接着させた。ついで、冷却構造20を室温で2週間放置することでシーラーを硬化させた。なお、シーラーは信越シリコン社製の「シーラント45N」を用いた。

【0101】

ついで、流路上蓋26の外表面全域に信越シリコン社製の「SDP-3540-A」を塗布し、その上にバッテリーパック10の底面部10aを図3の要領で貼付け、室温で1週間放置することでギャップフィラー40を硬化させた。以上の工程により、図3に示すバッテリーユニット1を製造した。なお、図1及び図2に示すバッテリーユニット1も併せて製造した。具体的には、図2に示す要領で流路上蓋26に直接バッテリーパック10を接合させた。この時、流路上蓋26とバッテリーパック10とをネジで接合した。また、図1に示す要領で冷却構造20にシーラー35を塗布し、冷却構造20とバッテリーパック10とを重ね合わせた。ついで、接合部22とバッテリーパック10とをスポット溶接にて接合した。なお、水冷媒体用流路25同士の間隔が10mm未満と狭くスポット溶接の溶接チップを挿入することができずに溶接できなかったものについては、シーラーのみで両者を接着させた。

【0102】

ついで、バッテリーパック10の内部の底面にラバーヒーターを発熱するバッテリーセルの代替として敷き詰め、ケース上蓋にて蓋をした。蓋をする際にケースフランジ部にはシーラー10dを塗布して密閉状態とした。シーラーは信越シリコン社製の「シーラント45N」を用いた。なお、バッテリーパック10及び冷却構造20を構成する金属材は、同一のものとした。すなわち、1つのバッテリーユニット1を構成するバッテリーパック10、流路上蓋26及び冷却構造20は、同じ金属材で製造されている。

【0103】

(2. バッテリーユニットの冷却特性評価試験)

作製したバッテリーユニット1のラバーヒーターに電流を流してバッテリーユニット1を加熱した。ここで、ラバーヒーターの表面温度が50℃となる電流値を事前に探索しておき、その電流値を固定値としてラバーヒーターに流した。ついで、水冷媒体用流路25に冷却液を流した。冷却液は、PITWORK社のロングライフクーラント液を水で30質量%に希釈した水溶液を用いた。また、冷却構造20の両側の流路端にホース、ポンプ、及びチラーを取り付けて循環経路を構成し、この循環経路内で冷却液を循環させた。ここで、冷却水の温度が25～30℃となるようにチラーを制御した。そして、冷却水循環開始から1時間後の冷却流路間の中間部分直上のケース内ラバーヒーター表面の温度を測定し、温度が冷却水を循環させていない状態の時より8℃以上低くなっていた場合を◎、温度低下が8℃未満5℃以上であった場合を○、5℃未満2℃以上を△、2℃未満を×と評価した。なお、バッテリーユニット1の冷却特性評価試験は、空調にて25℃に保たれた室内で行った。結果を表5A～5Eに示す。

【0104】

10

20

30

40

50

【表 5 A】

No.	銅板種	皮膜			耐冷却液性		流路 同士の 間隔	流路 本数	流路幅	バッテリー底 面に対する 冷却路 面積比	接合方法	バッテリーユニット構造			備考
		種類	膜厚 (μm)	蟻酸 なし	蟻酸 あり	耐食 性						ケース -冷却 構造 (図1)	ケース -上蓋- 冷却 構造 (図2)	ケース -G.F.- 上蓋- 冷却 構造 (図3)	
1	Zn-Al-Mg	Si系無機皮膜-1	0.5	5点	5点	5点	10mm	5本	51mm	0.81	TOX®+シーラー	◎	◎	◎	本願発明例
2	Zn-Al-Mg	Si系無機皮膜-1	0.5	5点	5点	5点	10mm	5本	51mm	0.81	SW+シーラー	◎	◎	◎	本願発明例
3	Zn-Al-Mg	Si系無機皮膜-1	0.5	5点	5点	5点	15mm	5本	45mm	0.71	SW+シーラー	◎	◎	◎	本願発明例
4	Zn-Al-Mg	Si系無機皮膜-1	0.5	5点	5点	5点	15mm	5本	45mm	0.71	TOX®+シーラー	◎	◎	◎	本願発明例
5	Zn-Al-Mg	Si系無機皮膜-1	0.5	5点	5点	5点	18mm	9本	15mm	0.43	SW+シーラー	◎	◎	○	本願発明例
6	Zn-Al-Mg	Si系無機皮膜-1	0.5	5点	5点	5点	30mm	4本	41.25mm	0.52	TOX®+シーラー	◎	◎	○	本願発明例
7	Zn-Al-Mg	Si系無機皮膜-1	0.5	5点	5点	5点	30mm	4本	41.25mm	0.52	SW+シーラー	◎	◎	○	本願発明例
8	Zn-Al-Mg	Si系無機皮膜-1	0.5	5点	5点	5点	30mm	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
9	Zn-Al-Mg	Si系無機皮膜-1	0.5	5点	5点	5点	30mm	6本	17.5mm	0.23	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
10	Zn-Al-Mg	Si系無機皮膜-1	0.5	5点	5点	5点	40mm	5本	15mm	0.23	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
11	Zn-Al-Mg	Si系無機皮膜-1	0.5	5点	5点	5点	45mm	5本	9mm	0.14	SW+シーラー	△	△	△	本願発明例
12	Zn-Al-Mg	Si系無機皮膜-1	0.5	5点	5点	5点	50mm	5本	3mm	0.048	SW+シーラー	×	×	×	本願発明例
13	Zn-Al-Mg	Si系無機皮膜-1	0.5	5点	5点	5点	5mm	5本	57mm	0.9	シーラーのみ	◎	◎	◎	本願発明例
14	Zn-Al-Mg	Si系無機皮膜-1	0.1	4点	4点	5点	30mm	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
15	Zn-Al-Mg	Si系無機皮膜-1	0.3	5点	5点	5点	30mm	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
16	Zn-Al-Mg	Si系無機皮膜-1	1.2	5点	5点	5点	30mm	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
17	Zn-Al-Mg	Si系無機皮膜-1	1.5	5点	5点	5点	30mm	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
18	Zn-Al-Mg	Si系無機皮膜-2	0.5	5点	5点	5点	30mm	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
19	Zn-Al-Mg	Si系無機皮膜-3	0.5	5点	5点	5点	30mm	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
20	Zn-Al-Mg	Si系無機皮膜-4	0.5	5点	5点	5点	30mm	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
21	Zn-Al-Mg	Si系無機皮膜-5	0.5	5点	5点	5点	30mm	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
22	Zn-Al-Mg	Si系無機皮膜-6	0.5	5点	5点	5点	30mm	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
23	Zn-Al-Mg	Si系無機皮膜-7	0.5	5点	5点	5点	30mm	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
24	Zn-Al-Mg	Si系無機皮膜-8	0.5	4点	4点	5点	30mm	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例

【 0 1 0 5 】

10

20

30

40

50

【表 5 B】

No.	銅板種	皮膜		耐冷却液性		流路 同士の 間隔	流路 本数	流路幅	バッテ リー底 面に対 する 冷却路 面積比	接合方法	バッテリーユニット構造			備考
		種類	膜厚 (μm)	蟻酸 なし	蟻酸 あり						ケース -冷却 構造 (図1)	ケース -上蓋- 冷却 構造 (図2)	ケース -G.F.- 上蓋- 冷却 構造 (図3)	
25	Zn-Al-Mg	Zr系無機皮膜-1	0.5	4点	4点	5点	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
26	Zn-Al-Mg	Zr系無機皮膜-1	0.5	4点	4点	5点	5本	27mm	0.43	TOX®+シーラー	◎	○	○	本願発明例
27	Zn-Al-Mg	Zr系無機皮膜-2	0.5	4点	4点	5点	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
28	Zn-Al-Mg	Zr系無機皮膜-3	0.5	4点	4点	5点	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
29	Zn-Al-Mg	Zr系無機皮膜-4	0.5	4点	4点	5点	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
30	Zn-Al-Mg	Zr系無機皮膜-5	0.5	4点	4点	5点	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
31	Zn-Al-Mg	Zr系無機皮膜-6	0.5	4点	4点	5点	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
32	Zn-Al-Mg	Zr系無機皮膜-7	0.5	4点	4点	5点	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
33	Zn-Al-Mg	Zr系無機皮膜-8	0.5	3点	3点	5点	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
34	Zn-Al-Mg	樹脂皮膜-1	0.5	5点	5点	5点	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
35	Zn-Al-Mg	樹脂皮膜-1	0.5	5点	5点	5点	5本	27mm	0.43	TOX®+シーラー	◎	○	○	本願発明例
36	Zn-Al-Mg	樹脂皮膜-7	0.5	5点	5点	5点	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
37	Zn-Al-Mg	樹脂皮膜-7	0.5	5点	5点	5点	5本	27mm	0.43	TOX®+シーラー	◎	○	○	本願発明例
38	Zn-Al-Mg-Si	Si系無機皮膜-1	0.5	4点	4点	5点	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
39	Zn-Al-Mg-Si	樹脂皮膜-1	0.5	5点	5点	5点	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
40	Zn-Al-Mg-Si	樹脂皮膜-1	0.5	5点	5点	5点	5本	27mm	0.43	TOX®+シーラー	◎	○	○	本願発明例
41	Zn-Al-Mg-Si	樹脂皮膜-7	0.5	5点	5点	5点	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
42	Zn-Al-Mg-Si	樹脂皮膜-7	0.5	5点	5点	5点	5本	27mm	0.43	TOX®+シーラー	◎	○	○	本願発明例
43	GI	Si系無機皮膜-1	0.5	2点	2点	5点	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
44	GI	Si系無機皮膜-1	0.5	5点	5点	5点	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
45	GI	Si系無機皮膜-1	0.5	5点	5点	5点	5本	27mm	0.43	TOX®+シーラー	◎	○	○	本願発明例
46	GI	Si系無機皮膜-1	0.5	5点	5点	5点	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
47	GI	Si系無機皮膜-1	0.5	5点	5点	5点	5本	27mm	0.43	TOX®+シーラー	◎	○	○	本願発明例

【 0 1 0 6 】

10

20

30

40

50

【表 5 C】

No.	銅板種	皮膜			耐冷却液性		流路 同士の 間隔	流路 本数	流路幅	パッテ リ-底 面に対 する 冷却路 面積比	接合方法	バッテリーユニット構造			備考
		種類	膜厚 (μm)	蟻酸 なし	蟻酸 あり	耐食 性						ケース -冷却 構造 (図1)	ケース -上蓋- 冷却 構造 (図2)	ケース -G.F.- 上蓋- 冷却 構造 (図3)	
48	GA	Si系無機皮膜-1	0.5	2点	2点	5点	30mm	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
49	GA	樹脂皮膜-1	5.5	5点	5点	5点	10mm	5本	51mm	0.81	TOX®+シーラー	◎	◎	◎	本願発明例
50	GA	樹脂皮膜-1	5.5	5点	5点	5点	10mm	5本	51mm	0.81	SW+シーラー	◎	◎	◎	本願発明例
51	GA	樹脂皮膜-1	5.5	5点	5点	5点	15mm	5本	45mm	0.71	SW+シーラー	◎	◎	◎	本願発明例
52	GA	樹脂皮膜-1	5.5	5点	5点	5点	15mm	5本	45mm	0.71	TOX®+シーラー	◎	◎	◎	本願発明例
53	GA	樹脂皮膜-1	5.5	5点	5点	5点	18mm	9本	15mm	0.43	SW+シーラー	◎	◎	○	本願発明例
54	GA	樹脂皮膜-1	5.5	5点	5点	5点	30mm	4本	41.25mm	0.52	SW+シーラー	◎	◎	○	本願発明例
55	GA	樹脂皮膜-1	5.5	5点	5点	5点	30mm	4本	41.25mm	0.52	TOX®+シーラー	◎	◎	○	本願発明例
56	GA	樹脂皮膜-1	5.5	5点	5点	5点	30mm	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
57	GA	樹脂皮膜-1	5.5	5点	5点	5点	30mm	6本	17.5mm	0.23	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
58	GA	樹脂皮膜-1	5.5	5点	5点	5点	40mm	5本	15mm	0.23	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
59	GA	樹脂皮膜-1	5.5	5点	5点	5点	45mm	5本	9mm	0.14	SW+シーラー	△	△	△	本願発明例
60	GA	樹脂皮膜-1	5.5	5点	5点	5点	50mm	5本	3mm	0.048	SW+シーラー	×	×	×	本願発明例
61	GA	樹脂皮膜-1	5.5	5点	5点	5点	5mm	5本	57mm	0.9	シーラーのみ	◎	◎	◎	本願発明例
62	GA	樹脂皮膜-1	2	5点	3点	3点	30mm	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
63	GA	樹脂皮膜-1	3	5点	5点	5点	30mm	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
64	GA	樹脂皮膜-1	8	5点	5点	5点	30mm	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
65	GA	樹脂皮膜-1	15	5点	5点	5点	30mm	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
66	GA	樹脂皮膜-1	18	5点	5点	5点	30mm	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
67	GA	樹脂皮膜-2	5.5	5点	5点	5点	30mm	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
68	GA	樹脂皮膜-3	5.5	5点	5点	5点	30mm	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
69	GA	樹脂皮膜-4	5.5	5点	5点	5点	30mm	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
70	GA	樹脂皮膜-5	5.5	5点	5点	5点	30mm	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
71	GA	樹脂皮膜-6	5.5	5点	5点	5点	30mm	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例

【 0 1 0 7 】

10

20

30

40

50

【表 5 D】

No.	銅板種	皮膜		耐冷却液性		流路 同士の 間隔	流路 本数	流路幅	バッテ リ-底 面に対 する 冷却路 面積比	接合方法	バッテリーユニット構造			備考
		種類	膜厚 (μm)	蟻酸 なし	蟻酸 あり						ケース -冷却 構造 (図1)	ケース -上蓋- 冷却 構造 (図2)	ケース -G.F.- 上蓋- 冷却 構造 (図3)	
72	GA	樹脂皮膜-7	5.5	5点	5点	5点	5本	51mm	0.81	TOX®+シーラー	◎	◎	◎	本願発明例
73	GA	樹脂皮膜-7	5.5	5点	5点	5点	5本	51mm	0.81	SW+シーラー	◎	◎	◎	本願発明例
74	GA	樹脂皮膜-7	5.5	5点	5点	5点	5本	45mm	0.71	SW+シーラー	◎	◎	◎	本願発明例
75	GA	樹脂皮膜-7	5.5	5点	5点	5点	5本	45mm	0.71	TOX®+シーラー	◎	◎	◎	本願発明例
76	GA	樹脂皮膜-7	5.5	5点	5点	5点	9本	15mm	0.43	SW+シーラー	◎	◎	○	本願発明例
77	GA	樹脂皮膜-7	5.5	5点	5点	5点	4本	41.25mm	0.52	SW+シーラー	◎	◎	○	本願発明例
78	GA	樹脂皮膜-7	5.5	5点	5点	5点	4本	41.25mm	0.52	TOX®+シーラー	◎	◎	○	本願発明例
79	GA	樹脂皮膜-7	5.5	5点	5点	5点	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
80	GA	樹脂皮膜-7	5.5	5点	5点	5点	6本	17.5mm	0.23	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
81	GA	樹脂皮膜-7	5.5	5点	5点	5点	5本	15mm	0.23	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
82	GA	樹脂皮膜-7	5.5	5点	5点	5点	5本	9mm	0.14	SW+シーラー	△	△	△	本願発明例
83	GA	樹脂皮膜-7	5.5	5点	5点	5点	5本	3mm	0.048	SW+シーラー	×	×	×	本願発明例
84	GA	樹脂皮膜-7	5.5	5点	5点	5点	5本	57mm	0.9	シーラーのみ	◎	◎	◎	本願発明例
85	GA	樹脂皮膜-8	5.5	5点	5点	5点	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例

【 0 1 0 8 】

【表 5 E】

No.	鋼板種	皮膜			耐冷却液性		耐食性	流路同士の 間隔	流路 本数	流路幅	バッテ リー底 面に対 する 冷却路 面積比	接合方法	バッテリーユニット構造			備考
		種類	膜厚 (μm)	蟻酸 なし	蟻酸 あり	ケース -冷却 構造 (図1)							ケース -上蓋- 冷却 構造 (図2)	ケース -G.F.- 上蓋- 冷却 構造 (図3)		
86	GA	樹脂皮膜-9	5.5	5点	5点	5点	5点	30mm	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
87	GA	樹脂皮膜-10	5.5	5点	5点	5点	5点	30mm	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
88	GA	樹脂皮膜-11	5.5	5点	5点	5点	5点	30mm	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
89	GA	樹脂皮膜-12	5.5	5点	5点	5点	5点	30mm	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
90	GA	樹脂皮膜-13	5.5	5点	5点	5点	5点	30mm	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
91	GA	樹脂皮膜-14	5.5	5点	5点	5点	5点	30mm	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
92	GA	樹脂皮膜-15	5.5	5点	5点	5点	5点	30mm	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
93	GA	樹脂皮膜-16	5.5	5点	5点	5点	5点	30mm	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
94	GA	樹脂皮膜-17	5.5	5点	5点	5点	5点	30mm	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	本願発明例
95	GA	樹脂皮膜-18	18	5点	5点	5点	5点	30mm	5本	27mm	0.43	TOX®+シーラー	◎	○	○	本願発明例
96	GA	樹脂皮膜-19	18	5点	5点	5点	5点	30mm	5本	27mm	0.43	TOX®+シーラー	◎	○	○	本願発明例
97	GA	樹脂皮膜-20	18	5点	5点	5点	5点	30mm	5本	27mm	0.43	TOX®+シーラー	◎	○	○	本願発明例
98	GA	樹脂皮膜-21	18	5点	5点	5点	5点	30mm	5本	27mm	0.43	TOX®+シーラー	◎	○	○	本願発明例
99	Zn-Al-Mg	無し	0	1点	1点	1点	5点	30mm	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	比較例
100	Zn-Al-Mg-Si	無し	0	1点	1点	1点	5点	30mm	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	比較例
101	GI	無し	0	1点	1点	1点	5点	30mm	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	比較例
102	GA	無し	0	1点	1点	1点	5点	30mm	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	比較例
103	CR	無し	0	1点	1点	1点	1点	30mm	5本	27mm	0.43	SW+シーラー	◎	○	○	比較例

【0109】

表 5 A ～ 5 E に示すように、本実施形態の要件を満たす本願発明例においては、冷却液に対する耐食性（冷却液耐食性）のみならず、外部環境に対する耐食性（外部耐食性）で優れた結果が得られた。また、大半の本願発明例において冷却効率も高い評価結果が得られた。めっき層が Zn-Al-Mg であるもの、水冷媒体用流路同士の間隔が 40 mm 以下であるもの、無機皮膜に防錆成分が含まれるもの、樹脂皮膜の厚さが 1.0 ～ 15 μm のもの、樹脂皮膜に導電顔料が含まれるもの、導電顔料の粉体抵抗率が $185 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$ 以下のもの等においては特に優れた結果が得られた。したがって、本実施形態に係るバッテリーユニット 1 は、冷却液に対する耐食性（冷却液耐食性）のみならず、外部環境

に対する耐食性（外部耐食性）も優れていることがわかった。

【0110】

これに対し、本実施形態の要件を満たさない比較例、すなわち、化成処理皮膜が施されていないもの、めっきを施していないものにおいては、冷却液耐食性及び外部耐食性のいずれか（または両方）で悪い結果が得られた。

【0111】

以上、添付図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明はかかる例に限定されない。本発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者であれば、特許請求の範囲に記載された技術的思想の範疇内において、各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、これらについても、当然に本発明の技術的

10

【符号の説明】

【0112】

- 1 バッテリーユニット
- 10 バッテリーパック
- 10a 底面部
- 10b 側面部
- 10c 上面部
- 20 冷却構造
- 21 流路形成部
- 22 接合部
- 25 水冷媒体用流路
- 30 スポット溶接部

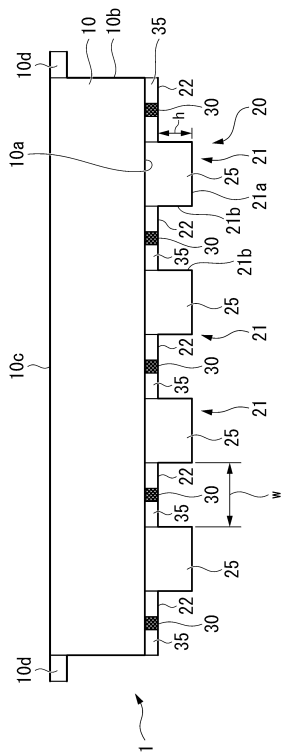
20

30

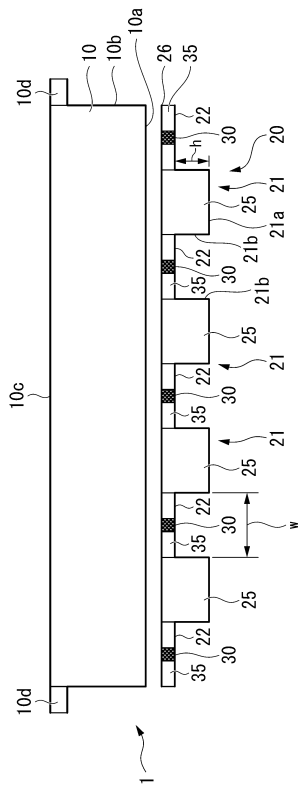
40

50

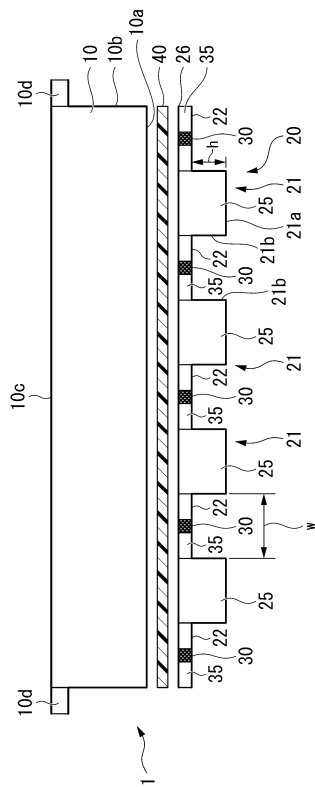
【図面】
【図 1】



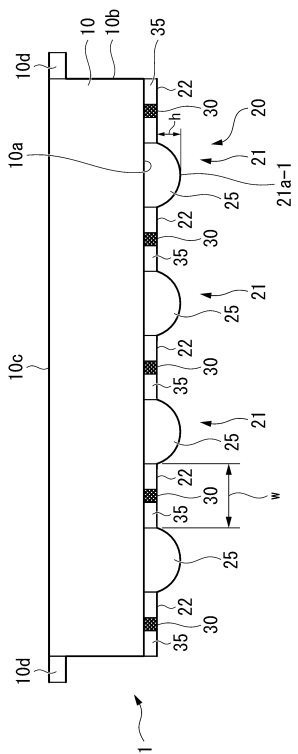
【図 2】



【図 3】



【図 4】



10

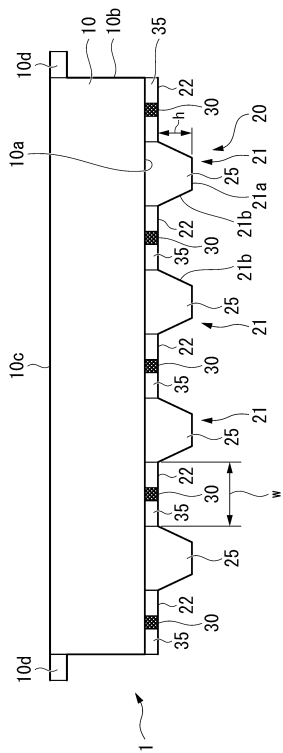
20

30

40

50

【図 5】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (74)代理人 100207686
弁理士 飯田 恭宏
- (74)代理人 100224812
弁理士 井口 翔太
- (72)発明者 三宅 恭平
東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内
- (72)発明者 古賀 敦雄
東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内
- (72)発明者 植田 浩平
東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内
- (72)発明者 三日月 豊
東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内
- (72)発明者 乗田 克哉
東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内
- (72)発明者 松井 翔
東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内
- (72)発明者 大毛 隆志
東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内
- 審査官 辻丸 詔
- (56)参考文献 特開2014-157756 (JP, A)
特開2016-177924 (JP, A)
国際公開第2016/093286 (WO, A1)
国際公開第2012/147860 (WO, A1)
特開2004-042622 (JP, A)
特開2014-186865 (JP, A)
国際公開第2020/027299 (WO, A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H01M 10/6568
H01M 10/6556
H01M 10/625
H01M 10/613