

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2023年12月7日(07.12.2023)



(10) 国際公開番号

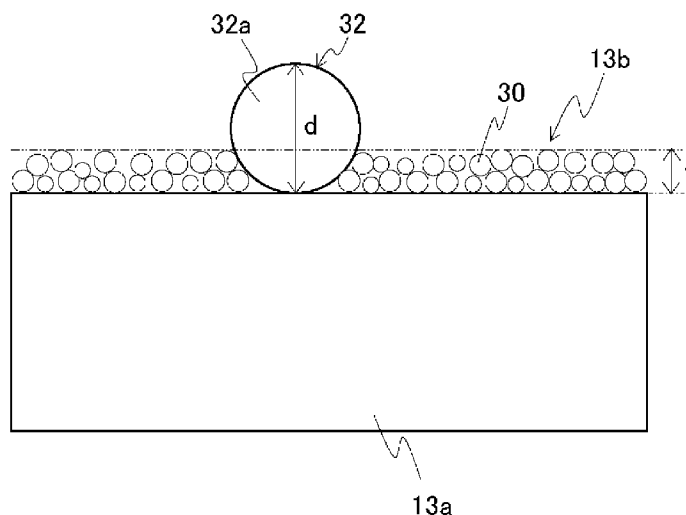
WO 2023/234086 A1

- (51) 国際特許分類:  
*H01M 50/443* (2021.01) *H01M 50/451* (2021.01)  
*H01M 10/0587* (2010.01) *H01M 50/463* (2021.01)  
*H01M 50/434* (2021.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/018873
- (22) 国際出願日: 2023年5月22日(22.05.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2022-088482 2022年5月31日(31.05.2022) JP
- (71) 出願人: パナソニックエナジー株式会社 (PANASONIC ENERGY CO., LTD.) [JP/JP];
- 〒5708511 大阪府守口市松下町1番1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 笠松 真治 (KASAMATSU Shinji). 福田 創太(FUKUDA Sota).
- (74) 代理人: 弁理士法人 Y K I 国際特許事務所 (YKI INTELLECTUAL PROPERTY ATTORNEYS); 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町一丁目34番12号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,

(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池

[図2]



(57) Abstract: Provided is a non-aqueous electrolyte secondary battery in which plastic deformation of a separator is suppressed. A non-aqueous electrolyte secondary battery according to one aspect of the present disclosure comprises an electrode body formed by winding a positive electrode and a negative electrode with a separator therebetween; a non-aqueous electrolyte; and an outer can for accommodating therein the electrode body and the non-aqueous electrolyte. The separator has a base material layer and a filler layer formed at least on one surface of the base material layer. The filler layer contains first inorganic particles and second inorganic particles having a larger average particle diameter than the first inorganic particles, and has protruding parts formed from the second inorganic particles. When the surface of the filler layer is observed by a scanning electron microscope, 10-35 particles of the second inorganic particles forming the



WO 2023/234086 A1

KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,  
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,  
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,  
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,  
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

protruding parts are detected in a range of  $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ .

(57) 要約 : セパレータの塑性変形を抑制した非水電解質二次電池を提供する。本開示の一態様である非水電解質二次電池は、正極及び負極がセパレータを介して巻回された電極体と、非水電解質と、電極体及び非水電解質を収容する外装缶とを備え、セパレータは、基材層と、基材層の少なくとも一方の表面に形成されたフィラー層とを有し、フィラー層は、第1無機粒子と、第1無機粒子よりも平均粒径が大きい第2無機粒子とを含み、且つ、第2無機粒子によって形成された凸部を有し、走査電子顕微鏡でフィラー層の表面を観察した場合に、 $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ の領域に、凸部を形成する第2無機粒子が10個~35個検出される。

## 明 細 書

発明の名称：非水電解質二次電池

### 技術分野

[0001] 本開示は、非水電解質二次電池に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、高出力、高エネルギー密度の二次電池として、非水電解質二次電池が広く利用されている。非水電解質二次電池では、非水電解質を介して正極と負極との間でリチウムイオン等を移動させて充放電を行う。正極及び負極はセパレータを挟んで対向しており、セパレータは、正極と負極を相互に隔離している。

[0003] 特許文献1には、多孔質な基材層と、耐熱性のフィラー層を備えたセパレータが開示されている。このセパレータは、フィラー層に比較的粒径の大きなフィラーを含有することで、フィラー層の表面に無数の凹凸を有している。特許文献1には、フィラー層の表面に形成された無数の凹凸によって、セパレータと電極との間に電解液を保持することができると記載されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2015-76289号公報

### 発明の概要

[0005] ところで、二次電池は充放電を繰り返すことで、電池容量が低下する場合がある。本発明者らが鋭意検討した結果、充放電による電極厚みの増減によってセパレータが塑性変形し薄くなることで、電極間の距離が変化し、電池容量が低下することが判明した。セパレータの塑性変形は、電池容量以外の電池特性にも影響を与える可能性がある。また、安全性の観点からもセパレータの塑性変形の抑制が望まれる。特許文献1に開示された技術は、セパレータの塑性変形については検討しておらず、未だ改良の余地がある。

[0006] 本開示の目的は、セパレータの塑性変形を抑制した非水電解質二次電池を

提供することである。

[0007] 本開示の一態様である非水電解質二次電池は、正極及び負極がセパレータを介して巻回された電極体と、非水電解質と、電極体及び非水電解質を収容する外装缶とを備え、セパレータは、基材層と、基材層の少なくとも一方の表面に形成されたフィラー層とを有し、フィラー層は、第1無機粒子と、第1無機粒子よりも平均粒径が大きい第2無機粒子とを含み、且つ、第2無機粒子によって形成された凸部を有し、走査電子顕微鏡でフィラー層の表面を観察した場合に、 $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ の領域に、凸部を形成する第2無機粒子が10個～35個検出されることを特徴とする。

[0008] 本開示に係る非水電解質二次電池によれば、セパレータの塑性変形を抑制することができる。これにより、非水電解質二次電池の充放電サイクル特性等の電池特性や安全性を向上させることができる。

### 図面の簡単な説明

[0009] [図1]実施形態の一例である円筒形の二次電池の縦方向断面図である。  
[図2]実施形態の一例であるセパレータの断面図である。

### 発明を実施するための形態

[0010] 以下では、図面を参照しながら、本開示に係る非水電解質二次電池の実施形態の一例について詳細に説明する。以下では、電極体が円筒形の外装缶に収容された円筒形の二次電池を例示するが、外装缶は円筒形に限定されず、例えば、角形、コイン形等であってもよい。なお、以下の説明において、具体的な形状、材料、数値、方向等は、本開示の理解を容易にするための例示であって、非水電解質二次電池の仕様に合わせて適宜変更することができる。また、以下の説明において、複数の実施形態、変形例が含まれる場合、それらの特徴部分を適宜に組み合わせて用いることは当初から想定されている。

[0011] 図1は、実施形態の一例である円筒形の二次電池10の縦方向断面図である。図1に示す円筒形の二次電池10は、電極体14及び非水電解質（図示せず）が外装缶15に収容されている。なお、以下では、説明の便宜上、外

装缶 15 の軸方向に沿った方向を「縦方向又は上下方向」とし、封口体 16 側を「上」、外装缶 15 の底部側を「下」として説明する。

[0012] 非水電解質の非水溶媒（有機溶媒）としては、カーボネート類、ラクトン類、エーテル類、ケトン類、エステル類等を用いることができ、これらの溶媒は 2 種以上を混合して用いることができる。2 種以上の溶媒を混合して用いる場合、環状カーボネートと鎖状カーボネートを含む混合溶媒を用いることが好ましい。例えば、環状カーボネートとしてエチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）等を用いることができ、鎖状カーボネートとしてジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、及びジエチルカーボネート（DEC）等を用いることができる。エステル類として、酢酸メチル（MA）及びプロピオン酸メチル（MP）等の炭酸エステルを用いることが好ましい。非水溶媒は、これら溶媒の水素原子の少なくとも一部をフッ素等のハロゲン原子で置換したハロゲン置換体を含有していてもよい。ハロゲン置換体として、例えば、フルオロエチレンカーボネート（FEC）及びフルオロプロピオン酸メチル（FMP）等を用いることが好ましい。非水電解質の電解質塩としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド等及びこれらの混合物を用いることができる。非水溶媒に対する電解質塩の溶解量は、例えば 0.5 モル／リットル～2.0 モル／リットルである。

[0013] 電極体 14 は、帯状の正極 11 及び帯状の負極 12 がセパレータ 13 を介して巻回された巻回型の構造を有する。正極 11、負極 12、及びセパレータ 13 は、いずれも帯状の長尺体であって、渦巻状に巻回されることで電極体 14 の径方向に交互に積層される。電極体 14 において、正極 11、負極 12、及びセパレータ 13 は、例えば、10 回から 30 回巻回される。負極 12 は、リチウムの析出を防止するために、正極 11 よりも一回り大きな寸法で形成される。即ち、負極 12 は、正極 11 よりも長手方向及び幅方向（

短手方向)に長く形成される。セパレータ13は、正極11及び負極12よりも一回り大きな寸法で形成され、正極11を挟むように2枚配置される。正極11の長手方向略中央には溶接等により正極リード19が接続され、負極12の巻内側端部には溶接等により負極リード20が接続される。

[0014] 電極体14の上下には、絶縁板17, 18がそれぞれ配置されている。図1に示す例では、正極リード19は、絶縁板17の貫通孔を通して封口体16側に延び、封口体16のフィルタ22の下面に溶接等で接続される。二次電池10では、フィルタ22と電氣的に接続された封口体16の天板であるキャップ26が正極端子となる。他方、負極リード20は、絶縁板18の貫通孔を通して外装缶15の底部側に延び、外装缶15の底部内面に溶接等で接続される。二次電池10では、外装缶15が負極端子となる。なお、負極リード20が巻外側端部に設置されている場合は、負極リード20は絶縁板18の外側を通して、外装缶15の底部側に延び、外装缶15の底部内面に溶接される。

[0015] 外装缶15は、上述の通り、軸方向一方側が開口した有底円筒形状の金属製容器である。外装缶15と封口体16の間にはガスケット27が設けられ、電池内部の密閉性及び外装缶15と封口体16の絶縁性が確保される。外装缶15には、側面部の一部が内側に張り出した、封口体16を支持する溝入部21が形成されている。溝入部21は、外装缶15の周方向に沿って環状に形成されることが好ましく、その上面で封口体16を支持する。封口体16は、溝入部21と、封口体16に対して加締められた外装缶15の開口端部とにより、外装缶15の上部に固定される。

[0016] 封口体16は、電極体14側から順に、フィルタ22、下弁体23、絶縁部材24、上弁体25、及びキャップ26が積層された構造を有する。封口体16を構成する各部材は、例えば円板形状又はリング形状を有し、絶縁部材24を除く各部材は互いに電氣的に接続されている。下弁体23と上弁体25は各々の中央部で接続され、各々の周縁部の間には絶縁部材24が介在する。電池に異常が発生して内圧が上昇すると、下弁体23が上弁体25を

キャップ26側に押し上げるように変形して破断することにより、下弁体23と上弁体25の間の電流経路が遮断される。さらに内圧が上昇すると、上弁体25が破断し、キャップ26の開口部26aからガスが排出される。

[0017] 以下、電極体14を構成する正極11、負極12、及びセパレータ13について、特にセパレータ13について詳述する。

[0018] [正極]

正極11は、正極集電体と、正極集電体の表面に形成された正極合剤層とを有する。正極集電体には、アルミニウムなどの正極の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。正極集電体の厚みは、例えば、 $10\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ である。

[0019] 正極合剤層は、正極集電体の両面に形成されることが好ましい。正極合剤層の厚みは、例えば、正極集電体の片側で $10\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ である。正極合剤層は、例えば、正極活物質、導電剤、及び結着剤を含む。正極は、例えば、正極集電体の両面に正極活物質、導電剤、結着剤等を含む正極合剤スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、ローラ等を用いて塗膜を圧延することで作製できる。

[0020] 正極合剤層に含まれる正極活物質としては、Co、Mn、Ni等の遷移金属元素を含有するリチウム遷移金属複合酸化物が例示できる。リチウム遷移金属複合酸化物は、例えば $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 、 $\text{LiMPO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$  (Mは、Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、Bのうち少なくとも1種、 $0 < x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.9$ 、 $2.0 \leq z \leq 2.3$ ) である。これらは、1種単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。

[0021] 非水電解質二次電池の高容量化を図ることができる点で、正極活物質は、リチウムニッケル複合酸化物を含むことが好ましい。リチウムニッケル複合酸化物としては、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y$

$O_z$  (MはNa、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、Bのうち少なくとも1種、 $0 < x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.9$ 、 $2.0 \leq z \leq 2.3$ )等が例示できる。リチウムニッケル複合酸化物は、Niの含有率が高いほど、高容量になる。

[0022] 正極合剤層に含まれる導電剤としては、例えば、カーボンブラック(CB)、アセチレンブラック(AB)、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ(CNT)、グラフェン、黒鉛等のカーボン系粒子などが挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0023] 正極合剤層に含まれる結着剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)等のフッ素系樹脂、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリイミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂などが挙げられる。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0024] [負極]

負極12は、負極集電体と、負極集電体の表面に形成された負極合剤層とを有する。負極集電体には、銅などの負極の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。負極集電体の厚みは、例えば、 $5 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ である。

[0025] 負極合剤層は、負極集電体の両面に形成されることが好ましい。負極合剤層の厚みは、例えば、負極集電体の片側で $10 \mu\text{m} \sim 150 \mu\text{m}$ である。負極合剤層は、例えば、負極活物質、及び結着剤を含む。負極は、例えば、負極集電体の両面に負極活物質、結着剤等を含む負極合剤スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、ローラ等を用いて塗膜を圧延することで作製できる。

[0026] 負極合剤層に含まれる負極活物質としては、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出できるものであれば特に限定されず、一般的には黒鉛等の炭素材料が用いられる。黒鉛は、鱗片状黒鉛、塊状黒鉛、土状黒鉛等の天然黒鉛、塊状人造黒鉛、黒鉛化メソフェーズカーボンマイクロビーズ等の人造黒鉛のいずれであってもよい。



- [0027] 負極活物質として、Si、Sn等のLiと合金化する金属、Si、Sn等を含む金属化合物、リチウムチタン複合酸化物などを用いてもよい。例えば、 $SiO_x$  ( $0.5 \leq x \leq 1.6$ ) で表されるSi含有化合物、又は $Li_{2y}SiO_{(2+y)}$  ( $0 < y < 2$ ) で表されるリチウムシリケート相中にSiの微粒子が分散したSi含有化合物などが、黒鉛と併用されてもよい。
- [0028] Si含有化合物は電池の充放電による膨張収縮の割合が大きいので、負極12がSi含有化合物を含む場合は、セパレータ13が塑性変形しやすい。そのため、負極12がSi含有化合物を含む場合には、後述するセパレータ13の効果が顕著である。
- [0029] 負極合剤層に含まれる結着剤としては、例えば、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ニトリルブタジエンゴム(NBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)又はその塩、ポリアクリル酸(PAA)又はその塩(PAA-Na、PAA-K等、また部分中和型の塩であってもよい)、ポリビニルアルコール(PVA)等が挙げられる。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0030] [セパレータ]
- セパレータ13は、正極11及び負極12を相互に隔離し、正極11と負極12とが接触して短絡が発生するのを抑制している。図2は、実施形態の一例であるセパレータ13の断面図である。図2に示す例においては、セパレータ13の上側には正極11が配置され、下側には負極12が配置される。
- [0031] 図2に示すように、セパレータ13は、基材層13aと、基材層13aの少なくとも一方の表面に形成されたフィラー層13bとを有する。本実施形態においては、フィラー層13bが正極11に対向し、基材層13aが負極12に対向する。なお、この例に限定されず、フィラー層13bが負極12に対向し、基材層13aが正極11に対向してもよい。また、セパレータ13は、基材層13aの両面にフィラー層13bを有してもよい。
- [0032] 基材層13aとしては、例えば、イオン透過性及び絶縁性を有する多孔質

シートが用いられる。多孔質シートの具体例としては、微多孔薄膜、織布、不織布などが挙げられる。基材層13aの材質は、特に限定されないが、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンと $\alpha$ オレフィンとの共重合体等のポリオレフィン、アクリル樹脂、ポリスチレン、ポリエステル、セルロース、ポリイミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、フッ素樹脂などが例示できる。基材層13aは、単層構造であってもよく、複層構造であってもよい。基材層13aの厚みは、好ましくは $3\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $5\mu\text{m}$ ~ $15\mu\text{m}$ である。

[0033] フィラー層13bは、第1無機粒子30と、第1無機粒子30よりも平均粒径が大きい第2無機粒子32とを含み、且つ、第2無機粒子32によって形成された凸部32aを有する。また、走査電子顕微鏡（SEM、例えば日立ハイテク社製のSU8220）でフィラー層13bの表面を観察した場合に、 $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ の領域に、凸部32aを形成する第2無機粒子32が10個~35個検出される。これにより、二次電池10を充放電した際の正極11及び負極12の膨張収縮によって生じる内部応力を緩和することができるので、セパレータ13の塑性変形を抑制することができる。

[0034] 検出される凸部32aを形成する第2無機粒子32の所定面積（ $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ ）当たりの個数が10個よりも少ないと、フィラー層13bが電極に密着し、セパレータ13の塑性変形を抑制する効果が十分に発現しない。また、検出される凸部32aを形成する第2無機粒子32の個数が35個よりも多いと、凸部32a同士の間には十分な空間が存在せず、セパレータ13の塑性変形を抑制する効果が十分に発現しない。

[0035] 凸部32aは、例えば、フィラー層13bの表面を1000倍に拡大して行うSEM観察により検出できる程度の大きさを有していればよい。フィラー層13bの表面のうち $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ の領域を観察し、SEM観察により検出された凸部32aを形成する第2無機粒子32の個数を数える。異なる3つの領域について観察を行い、各々で検出された個数の平均値を凸部を形成する第2無機粒子の所定面積（ $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ ）当たり

の個数とした。

[0036] 図2に示すように、凸部32aを形成する第2無機粒子32は基材層13aの表面に接触していることが好ましい。フィラー層13bのうち凸部32aを除く部分の表面は略平坦であることが好ましく、その厚みtは、例えば、 $1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ である。凸部32aの平均高さは、フィラー層13bのうち凸部32aとの隣接部分の表面に対して $1\mu\text{m}$ 以上 $9\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。フィラー層13bのうち凸部32aを除く部分の表面が平坦の場合、セパレータ13の厚み方向における第2無機粒子32の粒径をdとすると、凸部32aの高さはdからtを差し引いて算出することができる。なお、凸部32aの平均高さは、所定面積( $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ )における全ての凸部32aの高さを平均して得られる。凸部32aの平均高さは、形状解析レーザ顕微鏡(例えば、キーエンス社製、VK-X1000)を用いて測定することができる。第2無機粒子32の断面形状は、円形状であってもよく、楕円形状であってもよく、特に制限されない。

[0037] 第1無機粒子30の材料として、例えば、金属酸化物、金属窒化物、金属フッ化物、金属炭化物等が挙げられる。金属酸化物としては、例えば、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化ニッケル、酸化珪素、酸化マンガン等が挙げられる。金属窒化物としては、例えば、窒化チタン、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化マグネシウム、窒化ケイ素等が挙げられる。金属フッ化物としては、例えば、フッ化アルミニウム、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウム等が挙げられる。金属炭化物としては、例えば、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタン、炭化タングステン等が挙げられる。また、第1無機粒子30は、ゼオライト( $M_{2/n}O\cdot Al_2O_3\cdot xSiO_2\cdot yH_2O$ 、Mは金属元素、nはMの価数、 $x\geq 2$ 、 $y\geq 0$ )等の多孔質アルミノケイ酸塩、タルク( $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ )等の層状ケイ酸塩、チタン酸バリウム( $BaTiO_3$ )、チタン酸ストロンチウム( $SrTiO_3$ )等の鈷物等でもよい。これらは、1種単独でもよいし、2種以上を併用してもよ

い。

- [0038] 第2無機粒子32の材料は、電極体14内部で内部応力が発生した際にも形状を維持できる剛性を有しつつ、非水電解質に対して安定で、充放電反応に寄与しない電気化学的に安定であることが好ましい。第2無機粒子32の材料は、酸化物、硫酸化物、及び、水酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1つである。酸化物としては、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、マグネシアなどが挙げられる。硫化物としては、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウムなどが挙げられる。水酸化物としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムなどが挙げられる。
- [0039] 第1無機粒子30の平均粒径(D50)は、例えば、0.3 $\mu$ m~0.8 $\mu$ mであり、第2無機粒子32のD50は、例えば、3 $\mu$ m~10 $\mu$ mである。本明細書において、平均粒径(D50)は、体積基準の粒度分布において頻度の累積が粒径の小さい方から50%となる粒径を意味し、中位径とも呼ばれる。無機粒子の粒度分布は、レーザ回折式の粒度分布測定装置(例えば、マイクロトラック・ベル社製、MT3000II)を用い、水を分散媒として測定できる。
- [0040] フィラー層13bは、さらに、バインダーを含んでよい。バインダーは基材層13a上に膜を形成できる材料である。バインダーは第1無機粒子30及び第2無機粒子32を基材層13aに接着する機能を有する。バインダーは高分子材料であることが好ましく、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)やポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等のフッ素系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリアミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、ニトリル-ブタジエンゴム(NBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)又はその塩、ポリアクリル酸(PAA)又はその塩、ポリビニルアルコール(PVA)等が例示できる。これらは、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0041] フィラー層13bにおいて、第1無機粒子30の含有量を100質量部と

した場合に、第2無機粒子32の含有量は、例えば、1質量部～10質量部であり、バインダーの含有量は、例えば、1質量部～10質量部である。

## 実施例

[0042] 以下、実施例により本開示をさらに説明するが、本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0043] <実施例>

### [正極の作製]

正極活物質として、 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表されるアルミニウム含有ニッケルコバルト酸リチウムを用いた。100質量部の正極活物質と、1質量部のアセチレンブラック（AB）と、0.9質量部のポリフッ化ビニリデン（PVDF）とを混合し、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）を適量加えて、正極合剤スラリーを調製した。次に、当該正極合剤スラリーを厚み15 $\mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる帯状の正極集電体の両面に塗布、乾燥した後、圧延し、所定の極板サイズに切断して、正極集電体の両面に正極合剤層が形成された正極を作製した。正極の長手方向の略中央部に、合剤層が存在せず集電体表面が露出した正極露出部を設け、アルミニウム製の正極リードを正極露出部に溶接した。

[0044] [負極の作製]

95質量部の黒鉛と、5質量部のSi酸化物（SiO）と、1質量部のカルボキシメチルセルロースナトリウム（CMC-Na）と、1質量部のスチレンブタジエンゴム（SBR）とを混合し、水を適量加えて、負極合剤スラリーを調製した。次に、当該負極合剤スラリーを厚み8 $\mu\text{m}$ の銅箔からなる帯状の負極集電体の両面に塗布、乾燥した後、圧延し、所定の極板サイズに切断して、負極集電体の両面に負極合剤層が形成された負極を作製した。負極の巻内側端部に、合剤層が存在せず集電体表面が露出した負極露出部を設け、ニッケル製の負極リードを負極露出部に溶接した。

[0045] [セパレータの作製]

基材層として、厚み12 $\mu\text{m}$ のポリエチレン製の多孔質基材を用いた。平

均粒径 (D50) が  $0.7 \mu\text{m}$  の第1無機粒子としてのアルミナ ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) 粒子と、D50が  $5 \mu\text{m}$  の第2無機粒子としての水酸化マグネシウム ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) 粒子と、アクリル酸エステル系バインダーエマルジョンとを、100:4:3の固形分質量比で混合した後、固形分濃度が10質量%となるように水を適量加えて分散液を調製した。この分散液を、基材層としての多孔質基材の表面の全域にマイクログラビアコータを用いて塗布した。その後、 $50^\circ\text{C}$ のオーブンで4時間加熱して塗膜を乾燥させ、厚み  $3 \mu\text{m}$  のバインダーの表面から  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  粒子が表面から突出したフィラー層を形成した。走査電子顕微鏡 (株式会社日立ハイテク製、SU8220) を用いた観察の結果、凸部を形成する第2無機粒子の所定面積 ( $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ ) 当たりの個数は、10個であった。凸部の平均高さは、 $2 \mu\text{m}$  であった。

[0046] [非水電解質の調製]

エチレンカーボネート (EC) と、ジメチルカーボネート (DMC) とを、3:7の体積比で混合した混合溶媒100質量部に、ビニレンカーボネート (VC) を5質量部添加し、六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) を1.5モル/リットルの濃度で溶解することにより、非水電解質を調製した。

[0047] [二次電池の作製]

セパレータを介して正極及び負極を渦巻き状に巻回して巻回型の電極体を作製した。このとき、セパレータのフィラー層が正極に対向するようにした。上記電極体の上下に絶縁板をそれぞれ配置し、電極体を外装缶内に収容した。負極リードを有底円筒形状の外装缶の底部に溶接し、正極リードを封口体にそれぞれ溶接した。外装缶内に非水電解質を注入した後、ガスケットを介して封口体により外装缶の開口部を封止した後、 $60^\circ\text{C}$ の恒温槽に15時間静置して非水電解質二次電池を作製した。作製した二次電池の容量は、 $4600 \text{mAh}$  であった。

[0048] [セパレータ厚みの変化率の評価]

上記二次電池を、 $1380 \text{mA}$  ( $0.3 \text{It}$ ) の定電流で、電池電圧が4

、2 Vになるまで充電を行った後、4.2 Vの定電圧で電流が92 mA (0.021 t) になるまで充電を行った。その後、4600 mA (1.01 t) の定電流で、電池電圧が2.7 Vになるまで放電を行った。この充放電サイクルを、各サイクルの間に20分間の休止時間を挿入しつつ、500サイクル行った。500サイクル後の二次電池を分解してセパレータを取り出した。このセパレータについて、巻内側端部から長手方向の全長の1/3の箇所で、厚みを測定し、測定値を「サイクル後厚み」とした。「サイクル後厚み」と、二次電池に組み入れる前に予め測定したセパレータの「初期厚み」から、以下の計算式にてセパレータ厚みの変化率を算出した。

$$\text{セパレータ厚みの変化率 (\%)} = (\text{初期厚み} - \text{サイクル後厚み}) / (\text{初期厚み}) \times 100$$

[0049] <実施例2>

セパレータの作製において、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子100質量部に対するMg(OH)<sub>2</sub>粒子の混合比率を7質量部に変更したこと以外は、実施例1と同様にして二次電池を作製し、評価を行った。SEM観察の結果、凸部を形成する第2無機粒子の所定面積(100 μm × 100 μm)当たりの個数は、16個であった。凸部の平均高さは、2 μmであった。

[0050] <実施例3>

セパレータの作製において、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子100質量部に対するMg(OH)<sub>2</sub>粒子の混合比率を14質量部に変更したこと以外は、実施例1と同様にして二次電池を作製し、評価を行った。SEM観察の結果、凸部を形成する第2無機粒子の所定面積(100 μm × 100 μm)当たりの個数は、35個であった。凸部の平均高さは、2 μmであった。

[0051] <実施例4>

セパレータの作製において、D50が5 μmのMg(OH)<sub>2</sub>粒子に代えてD50が4 μmのMg(OH)<sub>2</sub>粒子を用い、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子100質量部に対するMg(OH)<sub>2</sub>粒子の混合比率を14質量部に変更したこと以外は、実施例1と同様にして二次電池を作製し、評価を行った。SEM観察の結果

、凸部を形成する第2無機粒子の所定面積（ $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ ）当たりの個数は、26個であった。凸部の平均高さは、 $2\mu\text{m}$ であった。凸部の平均高さは、 $1\mu\text{m}$ であった。

[0052] <実施例5>

セパレータの作製において、D50が $5\mu\text{m}$ の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子に代えてD50が $7\mu\text{m}$ の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子を用い、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子100質量部に対する $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子の混合比率を30質量部に変更したこと以外は、実施例1と同様にして二次電池を作製し、評価を行った。SEM観察の結果、凸部を形成する第2無機粒子の所定面積（ $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ ）当たりの個数は、28個であった。凸部の平均高さは、 $4\mu\text{m}$ であった。

[0053] <実施例6>

セパレータの作製において、D50が $5\mu\text{m}$ の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子に代えてD50が $10\mu\text{m}$ の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子を用い、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子100質量部に対する $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子の混合比率を32質量部に変更したこと以外は、実施例1と同様にして二次電池を作製し、評価を行った。SEM観察の結果、単凸部を形成する第2無機粒子の所定面積（ $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ ）当たりの個数は、10個であった。凸部の平均高さは、 $7\mu\text{m}$ であった。

[0054] <比較例1>

セパレータの作製において、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子を混合しなかったこと以外は、実施例1と同様にして二次電池を作製し、評価を行った。

[0055] <比較例2>

セパレータの作製において、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子100質量部に対する $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子の混合比率を2質量部に変更したこと以外は、実施例1と同様にして二次電池を作製し、評価を行った。SEM観察の結果、凸部を形成する第2無機粒子の所定面積（ $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ ）当たりの個数は、6個であった。

[0056] <比較例3>

セパレータの作製において、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子100質量部に対する $\text{Mg}$



(OH)<sub>2</sub>粒子の混合比率を18質量部に変更したこと以外は、実施例1と同様にして二次電池を作製し、評価を行った。SEM観察の結果、凸部を形成する第2無機粒子の所定面積(100μm×100μm)当たりの個数は、45個であった。

[0057] 実施例及び比較例に係る二次電池の評価結果を表1に記載する。また、表1には、第1無機粒子及び第2無機粒子の種類及びD50、並びに、凸部を形成する第2無機粒子の所定面積(100μm×100μm)当たりの個数を併せて記載する。

[0058] [表1]

	第1無機粒子		第2無機粒子		所定面積当たりの 第2無機粒子の個数 [個]	セパレータ厚み の変化率 [%]
	種類	D50 [μm]	種類	D50 [μm]		
実施例1	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.7	Mg(OH) <sub>2</sub>	5	10	25
実施例2	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.7	Mg(OH) <sub>2</sub>	5	16	20
実施例3	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.7	Mg(OH) <sub>2</sub>	5	35	18
実施例4	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.7	Mg(OH) <sub>2</sub>	4	26	20
実施例5	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.7	Mg(OH) <sub>2</sub>	7	28	25
実施例6	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.7	Mg(OH) <sub>2</sub>	10	10	23
比較例1	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.7	Mg(OH) <sub>2</sub>	-	-	50
比較例2	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.7	Mg(OH) <sub>2</sub>	5	6	45
比較例3	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.7	Mg(OH) <sub>2</sub>	5	45	44

[0059] 実施例の二次電池は、比較例1の二次電池と比較して、セパレータ厚みの変化率が低い。一方、比較例2及び3の二次電池は、セパレータ厚みの変化率が、比較例1の二次電池と同程度である。よって、所定面積当たりの凸部を形成する第2無機粒子の個数が10個～35個となるように、フィラー層が第2無機粒子を含むことで、セパレータの塑性変形が抑制されることがわかる。

[0060] 本開示は、以下の実施形態によりさらに説明される。

構成1：

正極及び負極がセパレータを介して巻回された電極体と、非水電解質と、前記電極体及び前記非水電解質を収容する外装缶とを備える非水電解質二次電池であって、

前記セパレータは、基材層と、前記基材層の少なくとも一方の表面に形成

されたフィラー層とを有し、

前記フィラー層は、第1無機粒子と前記第1無機粒子よりも平均粒径が大きい第2無機粒子とを含み、且つ、前記第2無機粒子により形成された凸部を有し、

走査電子顕微鏡により、前記フィラー層の表面の $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ の領域に、前記凸部を形成する前記第2無機粒子が10個～35個検出される、非水電解質二次電池。

構成2：

前記凸部の平均高さは、前記フィラー層のうち前記凸部との隣接部分の表面に対して $1\mu\text{m}$ 以上 $9\mu\text{m}$ 以下である、構成1に記載の非水電解質二次電池。

構成3：

前記第1無機粒子の平均粒径は、 $0.3\mu\text{m}\sim 0.8\mu\text{m}$ であり、前記第2無機粒子の平均粒径は、 $3\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ である、構成1又は2に記載の非水電解質二次電池。

構成4：

前記凸部を形成する前記第2無機粒子は、前記基材層に接触している、構成1～3のいずれか1つに記載の非水電解質二次電池。

構成5：

前記第2無機粒子の材料は、酸化物、硫酸化物、及び、水酸化物のからなる群から選ばれる少なくとも1つである、構成1～4のいずれか1つに記載の非水電解質二次電池。

## 符号の説明

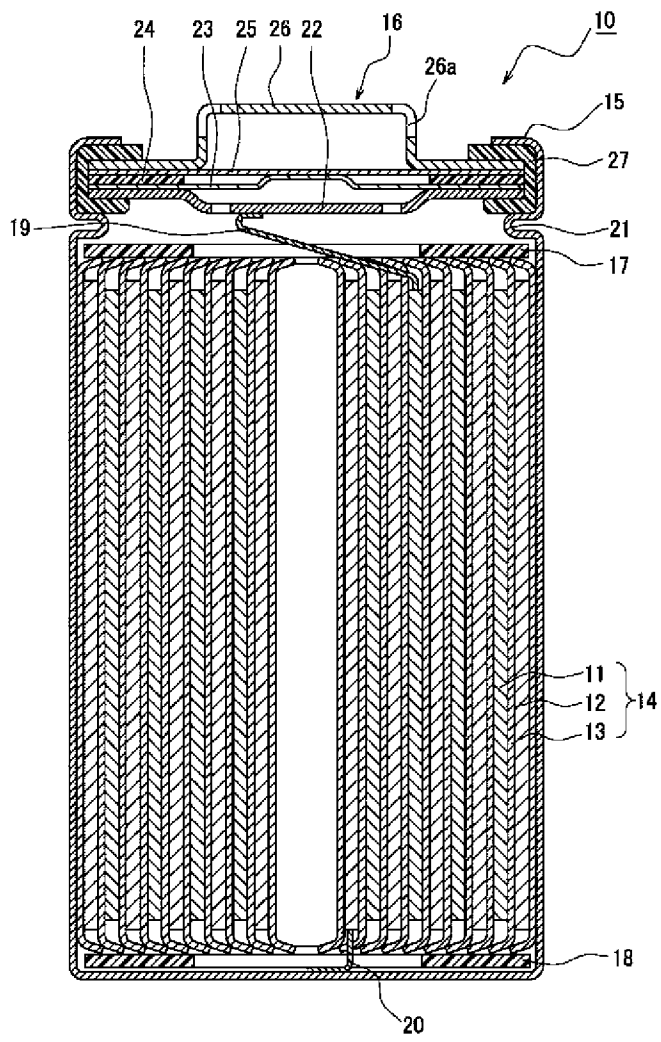
[0061] 10 二次電池、11 正極、12 負極、13 セパレータ、13a 基材層、13b フィラー層、14 電極体、15 外装缶、16 封口体、17、18 絶縁板、19 正極リード、20 負極リード、21 溝入部、22 フィルタ、23 下弁体、24 絶縁部材、25 上弁体、26 キャップ、26a 開口部、27 ガスケット、30 第1無機粒子、3

2 第2無機粒子

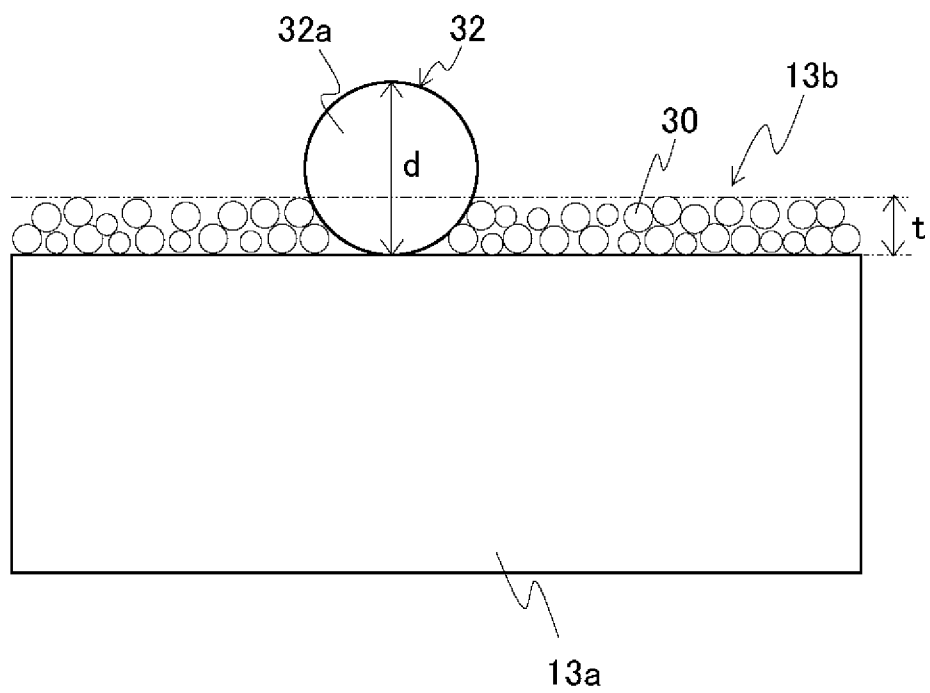
## 請求の範囲

- [請求項1] 正極及び負極がセパレータを介して巻回された電極体と、非水電解質と、前記電極体及び前記非水電解質を収容する外装缶とを備える非水電解質二次電池であって、
- 前記セパレータは、基材層と、前記基材層の少なくとも一方の表面に形成されたフィラー層とを有し、
- 前記フィラー層は、第1無機粒子と前記第1無機粒子よりも平均粒径が大きい第2無機粒子とを含み、且つ、前記第2無機粒子によって形成された凸部を有し、
- 走査電子顕微鏡で前記フィラー層の表面を観察した場合に、 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ の領域に、前記凸部を形成する前記第2無機粒子が10個～35個検出される、非水電解質二次電池。
- [請求項2] 前記凸部の平均高さは、前記フィラー層のうち前記凸部との隣接部分の表面に対して $1\mu\text{m}$ 以上 $9\mu\text{m}$ 以下である、請求項1に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項3] 前記第1無機粒子の平均粒径は、 $0.3\mu\text{m} \sim 0.8\mu\text{m}$ であり、前記第2無機粒子の平均粒径は、 $3\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ である、請求項1に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項4] 前記凸部を形成する前記第2無機粒子は、前記基材層に接触している、請求項1に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項5] 前記第2無機粒子の材料は、酸化物、硫酸化物、及び、水酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1つである、請求項1に記載の非水電解質二次電池。

[図1]



[図2]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/018873

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>H01M 50/443</i> (2021.01)i; <i>H01M 10/0587</i> (2010.01)i; <i>H01M 50/434</i> (2021.01)i; <i>H01M 50/451</i> (2021.01)i; <i>H01M 50/463</i> (2021.01)i FI: H01M50/443 M; H01M10/0587; H01M50/434; H01M50/451; H01M50/463 A		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M50/443; H01M10/0587; H01M50/434; H01M50/451; H01M50/463		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2022-2173 A (TEIJIN LTD) 06 January 2022 (2022-01-06)	1-5
A	JP 2019-501500 A (LG CHEM, LTD.) 17 January 2019 (2019-01-17)	1-5
A	JP 2015-115132 A (MITSUBISHI PAPER MILLS LTD) 22 June 2015 (2015-06-22)	1-5
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>19 July 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>01 August 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2023/018873**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2022-2173	A	06 January 2022	WO	2021/241689	A1	
				EP	4160807	A1	
				KR	10-2023-0007474	A	
				CN	115668626	A	
-----							
JP	2019-501500	A	17 January 2019	US	2018/0315969	A1	
				EP	3367466	A1	
				WO	2017/213444	A1	
				KR	10-2017-0138958	A	
				CN	108370015	A	
-----							
JP	2015-115132	A	22 June 2015	(Family: none)			
-----							



A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 50/443(2021.01)i; H01M 10/0587(2010.01)i; H01M 50/434(2021.01)i; H01M 50/451(2021.01)i; H01M 50/463(2021.01)i FI: H01M50/443 M; H01M10/0587; H01M50/434; H01M50/451; H01M50/463 A		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M50/443; H01M10/0587; H01M50/434; H01M50/451; H01M50/463 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2022-2173 A (帝人株式会社) 06.01.2022 (2022 - 01 - 06)	1-5
A	JP 2019-501500 A (エルジー・ケム・リミテッド) 17.01.2019 (2019 - 01 - 17)	1-5
A	JP 2015-115132 A (三菱製紙株式会社) 22.06.2015 (2015 - 06 - 22)	1-5
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	19.07.2023	国際調査報告の発送日 01.08.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）  福井 晃三 4X 1192  電話番号 03-3581-1101 内線 3435	

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/018873

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2022-2173	A	06.01.2022	WO	2021/241689	A1	
				EP	4160807	A1	
				KR	10-2023-0007474	A	
				CN	115668626	A	
-----							
JP	2019-501500	A	17.01.2019	US	2018/0315969	A1	
				EP	3367466	A1	
				WO	2017/213444	A1	
				KR	10-2017-0138958	A	
				CN	108370015	A	
-----							
JP	2015-115132	A	22.06.2015	(ファミリーなし)			
-----							