

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-174539

(P2017-174539A)

(43) 公開日 平成29年9月28日(2017.9.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 4/38 (2006.01)	H01M 4/38	Z 5H029
H01M 4/36 (2006.01)	H01M 4/36	C 5H050
H01M 10/0566 (2010.01)	H01M 10/0566	
H01M 10/052 (2010.01)	H01M 10/052	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2016-56971 (P2016-56971)	(71) 出願人	899000068
(22) 出願日	平成28年3月22日 (2016. 3. 22)		学校法人早稲田大学
			東京都新宿区戸塚町1丁目104番地
(出願人による申告) 平成25年度～平成27年度、国立研究開発法人科学技術振興機構、委託研究、産業技術力強化法第19条の規定の適用を受ける特許出願		(74) 代理人	100076233
			弁理士 伊藤 進
		(74) 代理人	100101661
			弁理士 長谷川 靖
		(74) 代理人	100135932
			弁理士 篠浦 治
		(72) 発明者	逢坂 哲彌
			東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学
			校法人早稲田大学内
		(72) 発明者	門間 聰之
			東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学
			校法人早稲田大学内

最終頁に続く

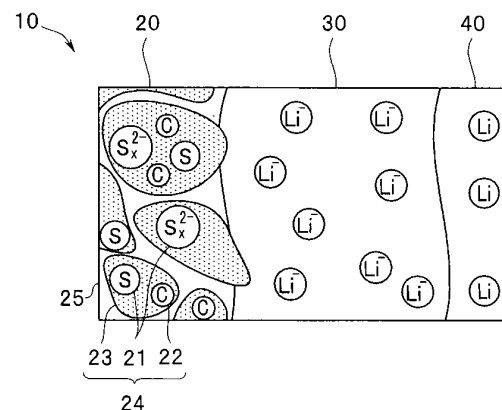
(54) 【発明の名称】 リチウム硫黄二次電池用正極材料およびリチウム硫黄二次電池

(57) 【要約】

【課題】 クーロン効率が高いリチウム硫黄二次電池 10 を提供する

【解決手段】 リチウム硫黄二次電池 10 は、硫黄系正極活物質粒子 21 を含む正極 20 と、電解液 30 と、リチウムを吸蔵脱離する負極活物質を含む負極 40 と、を具備し、前記硫黄系正極活物質粒子 21 が、カチオン交換樹脂 23 で被覆されている。

【選択図】 図 2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カチオン交換樹脂で被覆されている硫黄系正極活物質粒子を含むことを特徴とするリチウム硫黄二次電池用正極材料。

【請求項 2】

前記カチオン交換樹脂が、パーフルオロスルホネート、ポリスチレンスルホネート、または、ポリ 3、4 エチレンジオキシチオフエン / ポリスチレンスルホネートであることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム硫黄二次電池用正極材料。

【請求項 3】

硫黄系正極活物質粒子を含む正極と、電解液と、リチウムを吸蔵脱離する負極活物質を含む負極と、を具備し、

前記硫黄系正極活物質粒子が、カチオン交換樹脂で被覆されていることを特徴とするリチウム硫黄二次電池。

【請求項 4】

前記カチオン交換樹脂が、パーフルオロスルホネート、ポリスチレンスルホネート、または、ポリ 3、4 エチレンジオキシチオフエン / ポリスチレンスルホネートであることを特徴とする請求項 3 に記載のリチウム硫黄二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム硫黄二次電池用正極材料およびリチウム硫黄二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

携帯電話端末の普及や、環境問題に対応した電気自動車やハイブリッド電気自動車の研究開発に伴い、高容量の二次電池が要望されている。このような二次電池としては、既にリチウムイオン二次電池が広く普及している。

【0003】

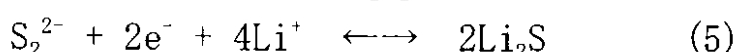
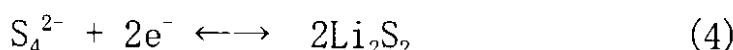
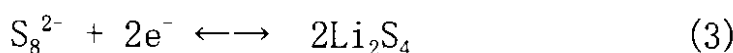
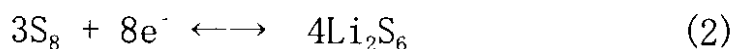
リチウムイオン二次電池よりさらに高容量の二次電池として、正極活物質として硫黄を有するリチウム硫黄電池が着目されている。硫黄は理論容量が 1670 mAh/g 程度であり、リチウムイオン電池の代表的な正極活物質である LiCoO_2 (約 140 mAh/g) より理論容量が 10 倍程度高いと共に、低コストで資源が豊富であるという利点がある。

【0004】

以下の(反応式 1 ~ 5)に示すように、リチウム硫黄電池においては、放電時には正極において例えば、単体硫黄 (S_8) から S_8^{2-} (1)、 S_6^{2-} (2)、 S_4^{2-} (3)、 S_2^{2-} (3) へと順次、還元され多硫化物アニオンとなり、最終的に Li_2S が生成する(5)。一方、負極では、負極中のリチウムがリチウムイオンとして放出され、電解液を經由して正極へと到達し、 Li_2S 生成のための Li 源となる。

【0005】

(反応式 1 ~ 5)



【0006】

ここで、硫黄の還元生成物である、 S_8^{2-} 、 S_6^{2-} 、 S_4^{2-} 、 S_2^{2-} 等の多硫化物とリチウ

10

20

30

40

50

ムとからなる多硫化リチウムは有機溶媒に溶解しやすく電池の電解液にも溶出する。多硫化リチウムの溶出により正極活物質は減少する。

【 0 0 0 7 】

さらに、充電中に、電解液に溶出した多硫化アニオンは、負極表面に到達すると還元され、正極表面に到達すると酸化され、電解液中で、物質移動による短絡が起こる。すると、充電電流を加え続けても充電されないという、いわゆるシャトル効果によってクーロン効率が低下してしまう。

【 0 0 0 8 】

特開 2 0 1 5 - 2 0 1 2 7 0 号公報には、硫黄系正極活物質を含む正極の表面を覆う、リチウムカチオンは通過するが多硫化物アニオンは通過しない高分子膜を具備するリチウム硫黄二次電池が開示されている。高分子膜は正極の表面に、ピロールモノマーとイオン液体とを含む重合液を用いて電解酸化重合法により前記正極に成膜されている。このリチウム硫黄二次電池では、正極の表面が高分子膜で覆われていることにより多硫化リチウムの電解液への溶出が防止されている。

10

【 0 0 0 9 】

しかし、より簡単な構成で多硫化リチウムの電解液への溶出を防止できるリチウム硫黄二次電池用正極材料および、クーロン効率の高いリチウム硫黄二次電池が求められていた。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

20

【 0 0 1 0 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 1 5 - 2 0 1 2 7 0 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 1 】

本発明の実施形態は、多硫化リチウムの電解液への溶出を防止できる硫黄二次電池用正極材料、および、クーロン効率の高いリチウム硫黄二次電池を提供することを目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 2 】

30

本発明の実施形態のリチウム硫黄二次電池用正極材料は、カチオン交換樹脂で被覆されている硫黄系正極活物質粒子を含む。

【 0 0 1 3 】

別の実施形態のリチウム硫黄二次電池は、硫黄系正極活物質粒子を含む正極と、電解液と、リチウムを吸蔵脱離する負極活物質を含む負極と、を具備し、前記硫黄系正極活物質粒子が、カチオン交換樹脂で被覆されている。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 4 】

本発明の実施形態によれば、多硫化リチウムの電解液への溶出を防止できるリチウム硫黄二次電池用正極材料、および、クーロン効率の高いリチウム硫黄二次電池を提供できる。

40

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 5 】

【 図 1 】 実施形態のリチウム硫黄二次電池の構成図である。

【 図 2 】 実施形態のリチウム硫黄二次電池の模式図である。

【 図 3 】 実施形態のリチウム硫黄二次電池の充放電特性を示す図である。

【 図 4 】 実施形態のリチウム硫黄二次電池の充放電特性を示す図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 6 】

以下、本発明の実施形態のリチウム硫黄二次電池 1 0 (以下「電池」ともいう) につい

50

て説明する。

【0017】

<構成>

図1に示すように、電池10は、硫黄系正極活物質を含む正極20と、電解液30と、リチウムイオンを吸蔵脱離する負極活物質を含む負極40とを主要構成要素として具備する。

【0018】

電池10は、正極20と負極40とをセパレータ35を介して離間して配置し、セパレータ35に電解液30を含ませて単位セルが構成されている。すなわち、コインセルケース51/ガスケット52/負極40/セパレータ35(電解液30)/正極20/スペーサ53/スプリングワッシャー54/上蓋55が順に配置されている。

10

【0019】

そして、図2に示す様に、電池10の正極20はカチオン交換樹脂23で外周面が被覆されている硫黄系正極活物質粒子21を含む。リチウムカチオンはカチオン交換樹脂23を通過するが多硫化物アニオンおよび多硫化物アニオンリチウム塩はカチオン交換樹脂23を通過しない。このため、電池10は、正極20から電解液30への多硫化リチウムの溶出を防止できる。

【0020】

なお、後述するように、電池10の正極20には、導電材としてケッチェンブラック(KB)22が、結着材25としてポリフッ化ビニリデン(PVdF)も含まれている。KB22は硫黄系正極活物質粒子21とともに、カチオン交換樹脂23により外面が覆われている。

20

【0021】

カチオン交換樹脂23は、スルホン酸基及び/またはカルボン酸基を有する樹脂である。カチオン交換樹脂としては、カチオン交換基が導入されたトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、スチレン-ジビニルベンゼン、
、
-トリフルオロスチレンなどのアイオノマー誘導体などの、種々の周知のカチオン交換アイオノマーを使用することができる。

【0022】

カチオン交換樹脂としては、例えば、パーフルオロスルホネート、ポリスチレンスルホネート、または、ポリ3、4-エチレンジオキシチオフエン/ポリスチレンスルホネートが、安定性および多硫化物アニオンおよび多硫化物アニオンリチウム塩に対する遮蔽性の観点から好ましい。

30

【0023】

なお、カチオン交換樹脂は、 H^+ をカチオン種として含むため、予めリチウムイオンでイオン交換される。イオン交換の方法は特に制限されない。例えば、リチウム塩が溶解した溶液にカチオン交換樹脂を10~40で3~24時間含浸させる方法が挙げられる。リチウム塩溶液に用いられる溶媒も特に制限されず、例えば、水、ジメチルカーボネート、エチレンカーボネートなどが挙げられる。

【0024】

なお、硫黄系活物質は、単体硫黄、金属硫化物、金属多硫化物、及び有機硫黄化合物からなる群から選択される少なくとも一つを含んでできればよい。金属硫化物としては、リチウム多硫化物; Li_2S_n ($1 \leq n \leq 8$)が挙げられ、金属多硫化物としては、 TS_n ($T=Ni, Co, Cu, Fe, Mo, Ti, Nb, 1 \leq n \leq 4$)が挙げられる。又、有機硫黄化合物としては、有機ジスルフィド化合物、カーボンスルフィド化合物が挙げられる。

40

【0025】

なお、硫黄系活物質として製造時に単体硫黄(S)を含む正極は、放電中は多硫化リチウムを含み、放電終了時には硫化リチウム(Li_2S)を含むように変化する。単体硫黄、硫化リチウムおよび多硫化リチウム等は、粒径1~100 μm 程度の粒子である。

【0026】

50

正極 20 は、カチオン交換樹脂で被覆された硫黄系活物質に加えて、結着材および導電材を含んでもよい。

【0027】

導電材は、電池性能に悪影響を及ぼさない電子伝導性材料であれば特に限定されず、例えば、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛）や人造黒鉛などの黒鉛、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチェンブラック、カーボンウィスカ、ニードルコークス、炭素繊維、金属（銅、ニッケル、アルミニウム、銀、金など）などの 1 種又は 2 種以上を混合したものをを用いることができる。これらの中で、導電材としては、電子伝導性及び塗工性の観点より、カーボンブラック、ケッチェンブラック（KB）及びアセチレンブラック等の炭素粒子が好ましい。これらの炭素粒子は、1 種で用いてもよいし、2 種以上を混合して用いてもよい。KB は、中空シェル状の構造を有する、粒径 5 ~ 40 nm 程度の高導電率炭素粒子である。

10

【0028】

結着材としては、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエーテルニトリル（PEN）、ポリイミド（PI）、ポリアミド（PA）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメチルアクリレート（PMA）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリアクリル酸（PAA）、ポリアクリル酸リチウム（PAA Li）、エチレンオキシド若しくは一置換エポキシサイドの開環重合物などのポリアルキレンオキシサイド、又はこれらの混合物が挙げられる。

20

【0029】

結着剤として、カチオン交換樹脂を用いることが出来る。カチオン交換樹脂は結着剤としての機能を有するため、結着剤を含まない正極材料、すなわち、カチオン交換樹脂で被覆された硫黄系正極活物質粒子および導電材からなる正極材料の作製も可能である。結着剤を有していない正極材料は、硫黄系正極活物質の含有率を高くできるので、より高容量である。

【0030】

また、結着剤として、カチオン交換樹脂と一般的な結着剤の混合物を用いてもよい。

【0031】

そして、これら電極材料のスラリー（ペースト）を、導電性の担体（集電体）に塗布して乾燥することにより、電極材料を担体に担持させて正極 20 が製造される。集電体としては、アルミニウム、ニッケル、銅、ステンレス鋼などの導電性の金属を、箔、メッシュ、エキスパンドグリッド（エキスパンドメタル）、パンチドメタルなどに形成したものが挙げられる。また、導電性を有する樹脂又は導電性フィラーを含有させた樹脂を集電体として使用してもよい。集電体の厚さは、例えば 5 ~ 30 μm であるが、この範囲に限定されない。

30

【0032】

なお、負極 40 としては、リチウム、リチウム合金、リチウムを吸蔵脱離可能な炭素もしくは金属、リチウム / 不活性硫黄の複合物、ナトリウム合金からなる群から選択される 1 又は 2 以上の負極活物質を含んでいればよい。負極に含まれる負極活物質は、リチウムイオンを吸蔵脱離するよう作用する。負極活物質としては、チタン酸リチウム、リチウム金属、ナトリウム金属、リチウムアルミ合金、リチウムスズ合金、リチウムケイ素合金、ナトリウムケイ素合金、リチウムアンチモン合金等の金属材料、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、グラファイト、活性炭、カーボンファイバー、コークス、ソフトカーボン、ハードカーボンなどの結晶性炭素材や非結晶性炭素材等の炭素材料といった従来公知の負極材料を用いることができる。このうち、容量、入出力特性に優れた電池を構成できることから、炭素材料、リチウム、または、リチウム遷移金属複合酸化物を用いるのが望ましい。

40

【0033】

50

正極 20 と負極 40 の間に配置されているセパレータ 35 は、必須の構成要素ではないが、極間距離を短くでき、かつ、電解液 30 の担持機能を有する。

【0034】

セパレータ 35 としては、例えば、電解液 30 を吸収保持するガラス繊維製セパレータ、ポリマーからなる多孔性シート及び不織布を挙げることができる。多孔性シートは、例えば、微多孔質のポリマーで構成される。このような多孔性シートを構成するポリマーとしては、例えば、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP) などのポリオレフィン；PP/PE/PP の 3 層構造をした積層体、ポリイミド、アラミドが挙げられる。特にポリオレフィン系微多孔質セパレータ及びガラス繊維製セパレータは、有機溶媒に対して化学的に安定であるという性質があり、電解液 30 との反応性を低く抑えることができることから好ましい。多孔性シートからなるセパレータの厚みは限定されないが、車両のモータ駆動用二次電池の用途においては、単層又は多層で全体の厚み 4 ~ 60 μm であることが好ましい。また、多孔性シートからなるセパレータの微細孔径は、最大で 10 μm 以下 (通常、10 ~ 100 nm 程度)、空孔率は 20 ~ 80 % であることが好ましい。

10

【0035】

< 製造方法 >

次に、電池 10 の製造方法について説明する。

【0036】

< S / KB 複合体 >

単体硫黄 (S_8) を硫黄系活物質 21 とし、単体硫黄 (S) 50 重量%と、導電材としてケッチェンブラック (KB) 22 を 50 重量%の割合でミキサーにより混合し、さらに 155、窒素雰囲気下で 12 時間の加熱処理を行うことで、S / KB (硫黄 / ケッチェンブラック) 複合体が作製された。

20

【0037】

S / KB 複合体は、硫黄粒子 21 と炭素粒子 22 とが均一に分散している複合体である。

【0038】

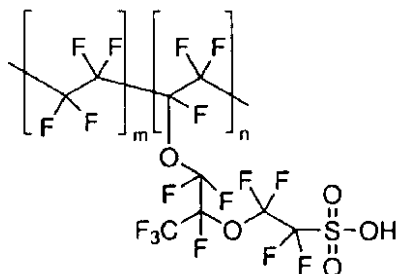
< カチオン交換樹脂のイオン交換 >

一方、カチオン交換樹脂 23 として、(A) フッ素化スルホン酸樹脂である Nafion (登録商標)、(B) ポリスチレンスルホネート (PSS)、または (C) ポリ 3, 4 エチレンジオキシチオフェン / ポリスチレンスルホネート (PEDOT / PSS) を用いた。

30

【0039】

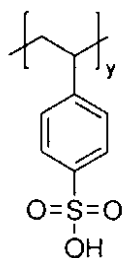
< フッ素化スルホン酸樹脂 >



40

【0040】

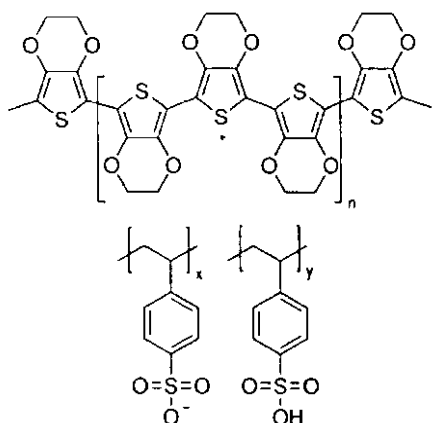
< PSS >



【0041】

< PEDOT / PSS >

10



20

【0042】

カチオン交換樹脂水溶液 ($\text{pH} = 2 \sim 3$) に $\text{Li}(\text{OH})$ 水溶液を加え、 $\text{pH} 7$ とし、放置することで、リチウムイオンでイオン交換した。

【0043】

< S / KB / カチオン交換樹脂複合体 >

S / KB 複合体 90 wt % と、リチウムイオンでイオン交換したカチオン交換樹脂水溶液 10 wt % とを混合し、110 で 24 時間攪拌した後、真空乾燥 (50、24 時間) し、S (21) と KB (22) とが、カチオン交換樹脂 23 に覆われている S / KB / カチオン交換樹脂複合体 24 を作製した。

30

【0044】

< 正極 >

S / KB / カチオン交換樹脂複合体 24 (90 重量%) に、結着材 (バインダ-) としてポリフッ化ビニリデン (PVdF) 25 を 10 重量% 添加し、適量の N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) を加え、スラリー状に混練した。得られたスラリーを 200 μm 厚のアルミニウム箔 (集電体) に塗布した後、乾燥して NMP を蒸発させた後、プレスすることにより、S / KB / カチオン交換樹脂複合体 24 を含む正極 20 が作製された。正極 20 の厚さは 15 μm から 20 μm である。

40

【0045】

カチオン交換樹脂 23 は、硫黄系正極活物質粒子 21 の外面を覆っていれば多硫化リチウムの溶出を防止できる。このため、正極 20 におけるカチオン交換樹脂 23 の含有率は、硫黄系正極活物質粒子 21 の 10 wt % 以上であることが好ましい。なお、カチオン交換樹脂 23 の含有率の上限は、正極 20 の導電率との関係で決定されるが、30 wt % 以下が好ましいが、カチオン交換樹脂 23 の導電率が高い場合には、50 wt % 以下でもよい。

【0046】

正極 20 (集電体を除く) に含まれる各成分の重量比 (wt %) は、S / KB / カチオン交換樹脂 / PVdF = 40 . 5 / 40 . 5 / 9 . 0 / 10 である。すなわち、本実施形態の電池 10 の正極 20 におけるカチオン交換樹脂 23 の含有率は、硫黄系正極活物質粒

50

子（単体硫黄）21の22.2wt%である。

【0047】

負極40は、厚さ500 μ mのリチウム金属板を、厚さ500 μ m10mmのステンレスディスクに、貼り付けることで作製した。

【0048】

電解液30には、1、2-ジメトキシエタンと1、3-ジオキソランとが、それぞれ50体積%の溶媒にリチウム塩としてリチウムビス(トリフルオロメチルスルフォニル)アミド(LiTFSa)を溶解した。セパレータ35には、ポリプロピレン多孔性シートを用いた。

【0049】

アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、6mmの正極20に電解液30を適量加え、60で60分間、電解液30を正極20に浸漬させた。正極20と負極40とを、セパレータ35を介して積層し、さらに電解液30を注入した後、2032型のコインセルケース51(SUS304製の厚さ3.2mm)に封入し、負極40の上にスペーサ53を載置した。スペーサ53の上にスプリングワッシャー54を配置した。スプリングワッシャー54の上から上蓋55でコインセルケース51を封止し、図1に示す構造のリチウム-硫黄電池10を作製した。なお、コインセルケース51の側壁にはガスケット52が介装されている。

10

【0050】

<評価>

上記方法で作製した実施形態の電池10の特性評価結果を以下に示す。なお、比較のため、電池10と同じ構成で、(D)カチオン交換樹脂で被覆されていないS/KB複合体を用いて比較例の電池も作製し、同様に評価、解析を行った。

20

【0051】

定電流充放電評価は、カットオフ電位を、1.5V-3.0V(vs.Li/Li⁺)、電流密度25 μ A/cm²で、充放電速度を、0.1C~1Cに変化しながら各10サイクル行った。

【0052】

図3および図4に充放電特性を示す。

【0053】

図3に示すように、(A)フッ素化スルホン酸樹脂、(B)PSS、または(C)PEDOT/PSSにより被覆されているS/KB/カチオン交換樹脂複合体を含む電池の初回クーロン効率は、それぞれ、(A)77%、(B)90%、(C)87%であった。これに対して、(D)カチオン交換樹脂で被覆されていないS/KB複合体を含む電池の初回クーロン効率は、70%であった。

30

【0054】

上記結果から、カチオン交換樹脂に被覆された硫黄系正極活物質粒子を含む正極では、多硫化リチウムの電解液への溶出が抑制されていることは明らかである。

【0055】

一方、図4に示す様に、初期放電容量は、(A)758mA/g、(B)823mA/g、(C)1167mA/g、(D)917mA/gであった。

40

【0056】

なお、(C)PEDOT/PSSで被覆された硫黄系正極活物質粒子を含む電池の放電容量が高く、(A)Nafion(登録商標)または(B)PSSで被覆された硫黄系正極活物質粒子を含む電池の放電容量が低いのは、導電率の影響と考えられる。

【0057】

すなわち、PEDOTは、高導電性ポリマーであり、PEDOT/PSSの導電率は、1S/cm以上である。

【0058】

以上の結果から、実施形態の電池10は、Nafion(登録商標)、PSS、またはPEDOT/PSS等のカチオン交換樹脂に被覆された硫黄系正極活物質粒子を含む正極

50

20では、生成した多硫化リチウムの電解液30への溶出が少ないために、電池のクーロン効率が高い。さらに、PEDOT/PSS等の導電率が1S/cm以上、好ましくは10S/cm以上のカチオン交換樹脂に被覆された硫黄系正極活物質粒子を含む正極を有する電池では放電容量も高い。

【0059】

なお、以上の説明では、実験のため、簡単な構造の電池10について説明した。しかし、電池10のような単位セルを複数個、積層した構造の電池、または、同じ積層構造のセルを巻回してケースに収容した構造の電池等であってもよい。

【0060】

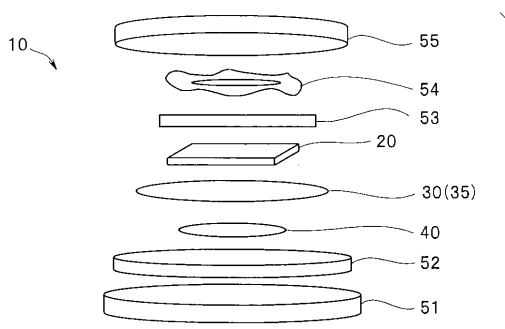
すなわち、本発明は、上述した実施形態等に限定されるものではなく、発明の趣旨を逸脱しない範囲内において種々の変更、組み合わせ、および応用が可能であることは勿論である。

【符号の説明】

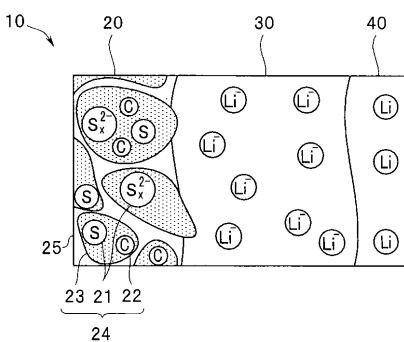
【0061】

- 10 ... リチウム硫黄二次電池
- 20 ... 正極
- 21 ... 硫黄系正極活物質粒
- 22 ... 導電材
- 23 ... カチオン交換樹脂
- 24 ... S/KB/カチオン交換樹脂複合体
- 30 ... 電解液
- 40 ... 負極

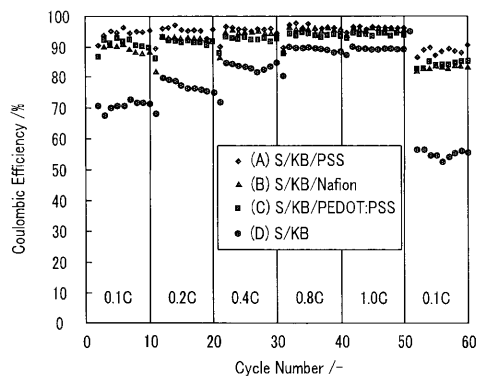
【図1】



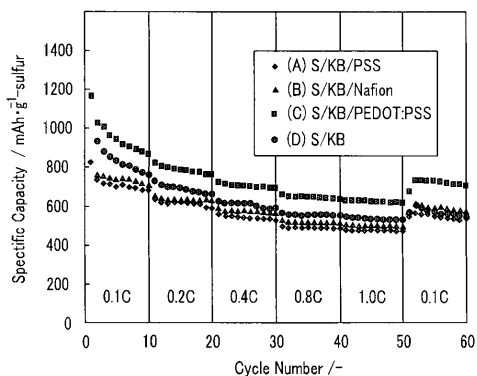
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 横島 時彦

東京都新宿区戸塚町 1 丁目 1 0 4 番地 学校法人早稲田大学内

(72)発明者 奈良 洋希

東京都新宿区戸塚町 1 丁目 1 0 4 番地 学校法人早稲田大学内

F ターム(参考) 5H029 AJ01 AJ03 AK05 AL03 AL06 AL07 AL08 AL11 AL12 AL13
AL18 AM03 AM04 AM05 AM07 DJ08 DJ16 EJ12
5H050 AA01 AA08 BA15 CA11 CB03 CB07 CB08 CB09 CB11 CB12
CB29 DA09 EA23 FA17 FA18