

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6441492号
(P6441492)

(45) 発行日 平成30年12月19日 (2018.12.19)

(24) 登録日 平成30年11月30日 (2018.11.30)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z
HO 1 M 4/136 (2010.01)	HO 1 M 4/136
HO 1 M 4/1397 (2010.01)	HO 1 M 4/1397
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z
HO 1 M 4/58 (2010.01)	HO 1 M 4/58

請求項の数 11 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-541649 (P2017-541649)	(73) 特許権者	500239823
(86) (22) 出願日	平成28年6月22日 (2016.6.22)		エルジー・ケム・リミテッド
(65) 公表番号	特表2018-506155 (P2018-506155A)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ
(43) 公表日	平成30年3月1日 (2018.3.1)		ンボーグ, ヨイードロ 128
(86) 国際出願番号	PCT/KR2016/006591	(74) 代理人	100110364
(87) 国際公開番号	W02016/208949		弁理士 実広 信哉
(87) 国際公開日	平成28年12月29日 (2016.12.29)	(74) 代理人	100122161
審査請求日	平成29年8月7日 (2017.8.7)		弁理士 渡部 崇
(31) 優先権主張番号	10-2015-0088190	(72) 発明者	チャールズ・キソク・ソン
(32) 優先日	平成27年6月22日 (2015.6.22)		大韓民国・テジョン・34122・ユソン
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		ーグ・ムンジーロ・188・エルジー・ケ
(31) 優先権主張番号	10-2016-0076868		ム・リサーチ・パーク
(32) 優先日	平成28年6月20日 (2016.6.20)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用電極、その製造方法、それを含むリチウム二次電池用電極アセンブリ、及びそれを含むリチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電極活物質、水系バインダー、並びに

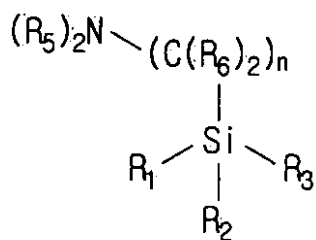
下記の一般式 (1) で示される化合物及び下記の一般式 (2) で示される化合物を含むものであるリチウム二次電池用電極であって、

前記リチウム二次電池用電極は、正極であり、

前記リチウム二次電池は、リチウム硫黄電池であり、

前記電極活物質は、硫黄元素 (S_8 ; elemental sulfur)、硫黄系列化合物及びこれらの混合物からなる群から選ばれるいずれか一つである、リチウム二次電池用電極。

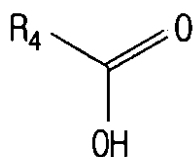
【化 1】



(1)

10

【化 2】



(2)

20

[式中、 $R_1 \sim R_3$ は、それぞれ独立して、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基、炭素数 1 ～ 3 のアルコキシ基及びハロゲン原子からなる群から選ばれるいずれか一つであり、 R_4 は、 H 、 $N(R_7)_2$ 、 CO_2R_7 、 R_8SH 、 $R_8Si(OR_7)_3$ 及び炭素数 1 ～ 3 のアルキル基からなる群から選ばれるいずれか一つであり、 $R_5 \sim R_7$ は、それぞれ独立して、水素又は炭素数 1 ～ 3 のアルキル基であり、 R_8 は、炭素数 1 ～ 3 のアルキレン基であり、 n は 1 ～ 6 の整数である。]

30

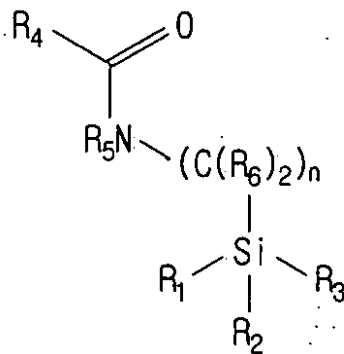
【請求項 2】

前記一般式 (1) で示される化合物、前記一般式 (2) で示される化合物及びこれらの組み合わせからなる群から選ばれるいずれか一つの化合物は、前記水系バインダーを架橋させる架橋反応物質である請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項 3】

前記一般式 (1) で示される化合物と前記一般式 (2) で示される化合物は、化学的に結合され、下記的一般式 (3) で示される請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電極。

【化 3】



10

(3)

[式中、 $R_1 \sim R_3$ は、それぞれ独立して、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基、炭素数 1 ～ 3 のアルコキシ基及びハロゲン原子からなる群から選ばれるいずれか一つであり、

R_4 は、 H 、 $\text{N}(\text{R}_7)_2$ 、 CO_2R_7 、 R_8SH 、 $\text{R}_8\text{Si}(\text{OR}_7)_3$ 及び炭素数 1 ～ 3 のアルキル基からなる群から選ばれるいずれか一つであり、 $R_5 \sim R_7$ は、それぞれ独立して、水素又は炭素数 1 ～ 3 のアルキル基であり、 R_8 は炭素数 1 ～ 3 のアルキレン基である)、

20

n は 1 ～ 6 の整数である。]

【請求項 4】

前記一般式 (1) 及び一般式 (2) において、

$R_1 \sim R_3$ は、全て炭素数 1 ～ 3 のアルコキシ基であり、

R_4 は、 $\text{N}(\text{R}_7)_2$ 、 CO_2R_7 、 R_8SH 及び $\text{R}_8\text{Si}(\text{OR}_7)_3$ からなる群から選ばれるいずれか一つである請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項 5】

前記水系バインダーは、カルボキシメチルセルロース (C C M C)、アルギネート (a l g i n a t e)、カルボニル - シクロデキストリン及びナフィオン (n a f i o n) からなる群から選ばれるいずれか一つである請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電極。

30

【請求項 6】

前記リチウム二次電池用電極は、前記電極全重量に対して、前記水系バインダー 0 . 1 ～ 4 0 重量 %、前記一般式 (1) で示される化合物と前記一般式 (2) で示される化合物 0 . 1 ～ 2 0 重量 % 及び残りの含量の電極活物質を含むものである請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項 7】

電極活物質、水系バインダー、下記の一般式 (1) で示される化合物、及び下記の一般式 (2) で示される化合物を混合して、電極形成用スラリーを製造する工程；及び

40

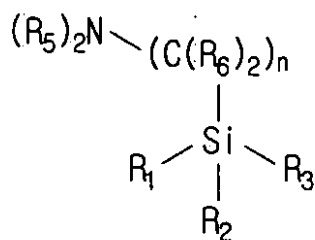
前記電極形成用スラリーを集電体の少なくとも一面にコーティングして、電極を製造する工程；を含むリチウム二次電池用電極の製造方法であって、

前記リチウム二次電池用電極は、正極であり、

前記リチウム二次電池は、リチウム硫黄電池であり、

前記電極活物質は、硫黄元素 (S_8 ; e l e m e n t a l s u l f u r)、硫黄系列化合物及びこれらの混合物からなる群から選ばれるいずれか一つである、リチウム二次電池用電極の製造方法。

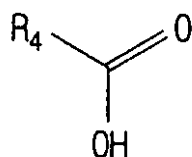
【化 4】



(1)

10

【化 5】



(2)

20

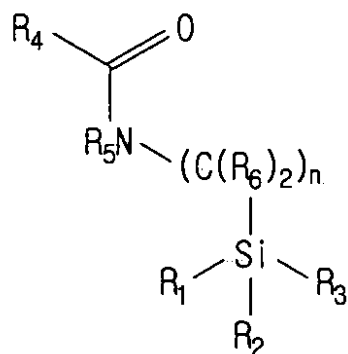
[式中、 $R_1 \sim R_3$ は、それぞれ独立して、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基、炭素数 1 ～ 3 のアルコキシ基及びハロゲン原子からなる群から選ばれるいずれか一つであり、 R_4 は、 H 、 $N(R_7)_2$ 、 CO_2R_7 、 R_8SH 、 $R_8Si(OR_7)_3$ 及び炭素数 1 ～ 3 のアルキル基からなる群から選ばれるいずれか一つであり、 $R_5 \sim R_7$ は、それぞれ独立して、水素又は炭素数 1 ～ 3 のアルキル基であり、 R_8 は、炭素数 1 ～ 3 のアルキレン基であり、 n は 1 ～ 6 の整数である。]

30

【請求項 8】

前記一般式 (1) で示される化合物と前記一般式 (2) で示される化合物は、化学的に結合され、下記的一般式 (3) で示されるものである請求項 7 に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【化 6】



(3)

40

[式中、 $R_1 \sim R_3$ は、それぞれ独立して、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基、炭素数 1 ～ 3 のアルコキシ基及びハロゲン原子からなる群から選ばれるいずれか一つであり、

50

R_4 は、 H 、 $N(R_7)_2$ 、 CO_2R_7 、 R_8SH 、 $R_8Si(OR_7)_3$ 及び炭素数 1 ~ 3 のアルキル基からなる群から選ばれるいずれか一つであり、 $R_5 \sim R_7$ は、それぞれ独立して、水素又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であり、 R_8 は炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基であり、

n は 1 ~ 6 の整数である。]

【請求項 9】

前記電極形成用スラリーを製造する工程は、前記水系バインダーと、前記一般式 (1) で示される化合物及び前記一般式 (2) で示される化合物を混合した後、前記電極活物質と混合する請求項 7 に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項 10】

正極及び負極が分離膜を境界として交互に積層され、

前記正極が請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電極であるリチウム二次電池用電極アセンブリ。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の電極アセンブリを含むリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、架橋された水系バインダーを含むリチウム二次電池用電極、その製造方法、それを含むリチウム二次電池用電極アセンブリ、及びそれを含むリチウム二次電池に関するものである。

【0002】

[関連出願との相互引用]

本願は、韓国特許出願第 10 - 2015 - 0088190 号 (出願日 : 2015 年 6 月 22 日) 及び韓国特許出願第 10 - 2016 - 0076868 号 (出願日 : 2016 年 6 月 20 日) の先権利益を主張するものであり、当該韓国特許出願の文献に開示された全ての内容は本明細書の一部として援用される。

【背景技術】

【0003】

近頃、先端電子産業の発達に伴い、電子装備の少量化及び軽量化が可能になるにつれて、携帯用電子機器の使用が増大している。このような携帯用電子機器の電源として高いエネルギー密度を有する電池の必要性が増大されており、リチウム二次電池の研究が活発に進められている。このようなリチウム二次電池には、リチウムイオン電池、リチウム硫黄電池、リチウム空気電池などがある。

【0004】

また、前記リチウム二次電池に対するエネルギー密度及び安全性などを向上させるための研究が引き続き求められている。その例として、遷移挿入化学 (transition insertion chemistry) において、革新的な転換システム (innovative conversion system) に関する研究が行われており、そのうちの一つがリチウム硫黄システムである。

【0005】

前記リチウム硫黄システムは、 $16Li + S_8 \rightarrow 8Li_2S$ の反応を行うシステムであり、従来のリチウムイオン電池 ($500Wh/kg$) より非常に高いエネルギー ($2,500Wh/kg$) を得ることができるシステムである。前記リチウム硫黄電池は、従来のリチウムイオン電池とリチウムイオンポリマー電池が正極と負極に主に使用している物質 (正極リチウムコバルトオキシド / 負極カーボン) より大容量物質である硫黄とリチウム金属を使用することで、従来のリチウムイオン電池やリチウムイオンポリマー電池より 3 ~ 5 倍以上の大容量が可能になり、物質の価格が安く、環境親和的であるという長所があり、次世代二次電池として注目されている。

【0006】

前記リチウム硫黄電池は、一般に S - S 結合を有する硫黄系物質を正極活物質として使用し、リチウムのようなアルカリ金属、又はリチウムイオンなどの金属イオンの挿入 / 脱挿入が可能な炭素系物質を負極活物質として使用する。前記リチウム硫黄電池は、還元反応時（放電時）S - S 結合が切れて、S の酸化数が低減し、酸化反応時（充填時）S の酸化数が増加して、S - S 結合が再び形成される酸化 - 還元反応を利用して電氣的エネルギーを貯蔵及び生成する。

【 0 0 0 7 】

しかし、前記リチウム硫黄電池は、水系 / 非水系高分子を用いた硫黄 / 炭素充・放電複合体の構造維持が難しく、集電極と複合体と間の低い粘着性により面積当たりの電極ローディングが低く（ $< 2 \text{ m A h / c m}^2$ ）、リチウム - 多黄化物の溶出を抑制する能力が足りない問題があった。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

本発明の目的は、リチウム二次電池、好ましくは、リチウム硫黄電池の初期充・放電効率と寿命を向上させ、電極の面積容量を向上させることができるリチウム二次電池用電極を提供することにある。

【 0 0 0 9 】

本発明の別の目的は、前記リチウム二次電池用電極の製造方法を提供することにある。

【 0 0 1 0 】

20

本発明の更に別の目的は、前記リチウム二次電池用電極を含むリチウム二次電池用電極アセンブリを提供することにある。

【 0 0 1 1 】

本発明の更に別の目的は前記リチウム二次電池用電極アセンブリを含むリチウム二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 2 】

前記目的を達成するために、本発明の発明者は、リチウム二次電池用電極の製造過程で架橋反応物質（cross-linker）を添加することで、水系バインダーの物性を改善することによって、リチウム二次電池、好ましくは、リチウム硫黄電池の寿命を向上させ、低い初期充・放電効率を改善し、電極の面積容量を向上させる可能性があることを見出し、本発明を完成した。

30

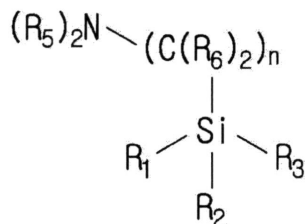
【 0 0 1 3 】

本発明の一実施例によれば、電極活物質、水系バインダー、並びに

下記の一般式（1）で示される化合物及び下記の一般式（2）で示される化合物を含むものであるリチウム二次電池用電極を提供する。

【 0 0 1 4 】

【化 1】

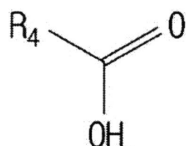


40

（1）

【 0 0 1 5 】

【化 2】



(2)

【0016】

10

[式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基及びハロゲン原子からなる群から選ばれるいずれか一つであり、 R_4 は、 H 、 $\text{N}(\text{R}_7)_2$ 、 CO_2R_7 、 R_8SH 、 $\text{R}_8\text{Si}(\text{OR}_7)_3$ 及び炭素数 1 ~ 3 のアルキル基からなる群から選ばれるいずれか一つであり、 $\text{R}_5 \sim \text{R}_7$ 、それぞれ独立して、水素又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であり、 R_8 は、炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基であり、 n は 1 ~ 6 の整数である。]

【0017】

前記一般式 (1) で示される化合物、前記一般式 (2) で示される化合物及びこれらの組み合わせからなる群から選ばれるいずれか一つの化合物は、前記水系バインダーを架橋させる架橋反応物質であってもよい。

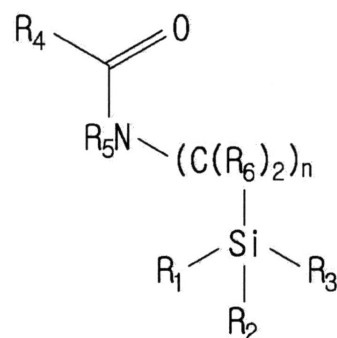
20

【0018】

本発明の一実施例によれば、前記一般式 (1) で示される化合物と前記一般式 (2) で示される化合物は、化学的に結合され、下記の一般式 (3) で示されてもよい。

【0019】

【化 3】



30

(3)

【0020】

[式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基及びハロゲン原子からなる群から選ばれるいずれか一つであり、 R_4 は、 H 、 $\text{N}(\text{R}_7)_2$ 、 CO_2R_7 、 R_8SH 、 $\text{R}_8\text{Si}(\text{OR}_7)_3$ 及び炭素数 1 ~ 3 のアルキル基からなる群から選ばれるいずれか一つであり、 $\text{R}_5 \sim \text{R}_7$ は、それぞれ独立して、水素又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であり、 R_8 は、炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基であり、 n は 1 ~ 6 の整数である。]

40

【0021】

前記一般式 (1) 及び一般式 (2) において、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は、全て炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基であり、 R_4 は、 $\text{N}(\text{R}_7)_2$ 、 CO_2R_7 、 R_8SH 及び $\text{R}_8\text{Si}(\text{OR}_7)_3$ からなる群から選ばれるいずれか一つであってもよい。

【0022】

前記水系バインダーは、カルボキシメチルセルロース (CCMC)、アルギネート (alginate)、カルボニル - シクロデキストリン及びナフィオン (nafion) からなる群から選ばれるいずれか一つであってもよい。

50

【 0 0 2 3 】

前記リチウム二次電池用電極は、前記電極全重量に対して、前記水系バインダー 0.1 ~ 40 重量%、前記一般式 (1) で示される化合物と前記一般式 (2) で示される化合物 0.1 ~ 20 重量% 及び残りの含量の電極活物質を含んでもよい。

前記リチウム二次電池用電極は、正極であってもよい。

【 0 0 2 4 】

本前記リチウム二次電池は、リチウム硫黄電池であり、前記正極活物質は、硫黄元素 (S_8 ; elemental sulfur)、硫黄系列化合物及びこれらの混合物からなる群から選ばれるいずれか一つであってもよい。

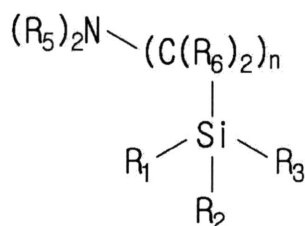
【 0 0 2 5 】

10

発明の別の一実施例によれば、電極活物質、水系バインダー、下記の一般式 (1) で示される化合物、及び下記の一般式 (2) で示される化合物を混合して、電極形成用スラリーを製造する工程；及び前記電極形成用スラリーを集電体の少なくとも一面にコーティングして、電極を製造する工程；を含むリチウム二次電池用電極の製造方法を提供する。

【 0 0 2 6 】

【 化 4 】

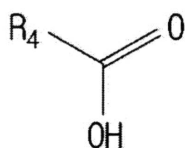


20

(1)

【 0 0 2 7 】

【 化 5 】



30

(2)

【 0 0 2 8 】

[式中、 $R_1 \sim R_3$ は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基及びハロゲン原子からなる群から選ばれるいずれか一つであり、 R_4 は、 H 、 $N(R_7)_2$ 、 CO_2R_7 、 R_8SH 、 $R_8Si(OR_7)_3$ 及び炭素数 1 ~ 3 のアルキル基からなる群から選ばれるいずれか一つであり、 $R_5 \sim R_7$ は、それぞれ独立して、水素又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であり、 R_8 は、炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基であり、 n は 1 ~ 6 の整数である。]

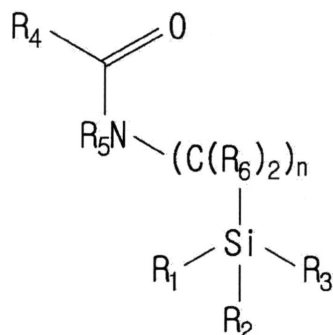
40

【 0 0 2 9 】

前記一般式 (1) で示される化合物と前記一般式 (2) で示される化合物は、化学的に結合され、下記の一般式 (3) で示されてもよい。

【 0 0 3 0 】

【化 6】



(3)

10

【0031】

【式中、 $R_1 \sim R_3$ は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基及びハロゲン原子からなる群から選ばれるいずれか一つであり、 R_4 は、 H 、 $N(R_7)_2$ 、 CO_2R_7 、 R_8SH 、 $R_8Si(OR_7)_3$ 及び炭素数 1 ~ 3 のアルキル基からなる群から選ばれるいずれか一つであり、 $R_5 \sim R_7$ は、それぞれ独立して、水素又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であり、 R_8 は、炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基であり、 n は 1 ~ 6 の整数である。】

【0032】

前記電極形成用スラリーを製造する工程は、前記水系バインダーと前記一般式 (1) で示される化合物及び前記一般式 (2) で示される化合物を混合した後、前記電極活物質と混合することができる。

20

【0033】

本発明の更に別の一実施例によれば、正極及び負極が分離膜を境界として交互に積層され、前記正極及び負極の少なくともいずれか一つは、前記リチウム二次電池用電極であるリチウム二次電池用電極アセンブリを提供する。

【0034】

本発明の更に別の一実施例によれば、前記電極アセンブリを含むリチウム二次電池を提供する。

30

【発明の効果】

【0035】

本発明のリチウム二次電池用電極は、架橋反応物質が水系バインダーと結合し、水系バインダーの物性を改善させることによって、リチウム二次電池、好ましくは、リチウム硫黄電池の初期充・放電効率と寿命を向上させ、電極の面積容量を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0036】

【図 1】架橋反応物質の添加によって改善された水系バインダーの構造を概略的に示した模式図である。

40

【図 2】実施例 1、比較例 1 及び比較例 2 で製造されたリチウム硫黄電池のサイクル特性を示すグラフである。

【図 3】実施例 1、比較例 1 及び比較例 2 で製造されたリチウム硫黄電池の初期充・放電効率を示すグラフである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0037】

本発明は、多様な変換を加えることができ、種々実施例を有してもよいところ、特定実施例を例示して詳細に説明する。しかし、これは、本発明を特定の実施形態に対して限定しようとするものではなく、本発明の思想及び技術範囲に含まれる全ての変換、均等物・代替物を含むものとして理解されるべきであろう。

50

【0038】

本発明で使用した用語は、単に特定の実施例を説明するために使用されたものであって本発明を限定しようとする意図のものではない。単数の表現は、文脈上、明らかに異ならない限り、複数の表現を含む。本発明で、「含む」又は「有する」などの用語は、明細書上に記載された特徴、数字、段階、動作、構成要素、部品又はこれらを組み合わせたものが存在することを指定しようとするものであり、一つ又はそれ以上の他の特徴や数字、段階、動作、構成要素、部品又はこれらを組み合わせたものなどの存在又は付加の可能性を予め排除しないものとして理解されなければならない。

【0039】

本明細書において、特に断らない限り、ハロゲン原子は、フルオロ、塩素、臭素及びヨードからなる群から選ばれたいずれか一つを意味する。

10

【0040】

本明細書において、特に断らない限り、アルキル基は、1次アルキル基、2次アルキル基及び3次アルキル基を含む。

【0041】

本明細書において、特に断らない限り、すべての化合物又は置換基は置換されるか非置換されたものであってもよい。ここで、置換されたとは、水素がハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、チオ基、メチルチオ基、アルコキシ基、ニトリル基、アルデヒド基、エポキシ基、エーテル基、エステル基、カルボニル基、アセタール基、ケトン基、アルキル基、ペルフルオロアルキル基、シクロアルキル基、ヘテロシクロアルキル基、アリル基、ベンジル基、アリール基、ヘテロアリール基、これらの誘導体及びこれらの組み合わせからなる群から選ばれるいずれか一つに代替されたことを意味する。

20

【0042】

本明細書において、特に断らない限り、アルキレン(alkylene)基は、脂肪族飽和炭化水素のうちの異なる2個の炭素原子に結合する2個の水素原子を除いてできる2価の原子団であり、一般式 $-C_nH_{2n}-$ で示され得る。

【0043】

本発明の一実施例に係るリチウム二次電池用電極は、電極活物質、水系バインダー、並びに下記一般式(1)で示される化合物及び下記の一般式(2)で示される化合物を含む。

30

【0044】

前記一般式(1)で示される化合物、前記一般式(2)で示される化合物及びこれらの組み合わせからなる群から選ばれるいずれか一つの化合物は、前記水系バインダーを架橋させる架橋反応物質(cross-linker)であってもよい。

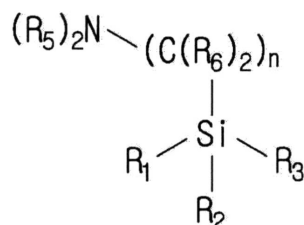
【0045】

前記リチウム二次電池用電極は、前記架橋反応物質を含むことで、前記水系バインダーの物性を改善することができる。これにより、前記リチウム二次電池用電極は、電極活物質、並びに前記一般式(1)で示される化合物、前記一般式(2)で示される化合物及びこれらの組み合わせからなる群から選ばれるいずれか一つの化合物により架橋された水系バインダーを含んでもよい。前記架橋された水系バインダーを含むことによって、前記リチウム二次電池の寿命を向上させ、低い初期充・放電効率を改善し、電極の面積容量を向上させることができる。

40

【0046】

【化 7】

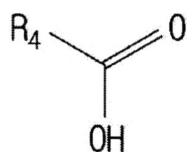


(1)

10

【0047】

【化 8】



(2)

20

【0048】

式中、前記 $R_1 \sim R_3$ は、それぞれ独立して、炭素数 1～3 のアルキル基、炭素数 1～3 のアルコキシ基及びハロゲン原子からなる群から選ばれるいずれか一つであってもよく、好ましくは、前記 $R_1 \sim R_3$ は、全て炭素数 1～3 のアルコキシ基であってもよい。前記 $R_1 \sim R_3$ が全て炭素数 1～3 のアルコキシ基である場合、前記架橋反応物質は、水溶性を保持し、単分子状態でも自体架橋反応が可能であり、単分子状態で自体架橋反応が可能な場合、電極形成用スラリーの物性に影響を及ぼさない。

【0049】

前記 R_4 は、 H 、 $N(R_7)_2$ 、 CO_2R_7 、 R_8SH 、 $R_8Si(OR_7)_3$ 及び炭素数 1～3 のアルキル基からなる群から選ばれるいずれか一つであってもよく、好ましくは、 $N(R_7)_2$ 、 CO_2R_7 、 R_8SH 及び $R_8Si(OR_7)_3$ からなる群から選ばれるいずれか一つであってもよい。前記 R_4 が、 $N(R_7)_2$ 、 CO_2R_7 、 R_8SH 及び $R_8Si(OR_7)_3$ からなる群から選ばれるいずれか一つである場合、前記架橋反応物質の水溶性を増加させることができ、これにより、前記架橋反応物質の水溶性が保持され、前記 $R_1 \sim R_3$ に、前記アルコキシ基以外にも他の置換基を適用することができる。また、前記 R_4 の変化を通して、前記架橋反応物質及び電極に多様な物性を付与することが可能になる。

30

【0050】

前記 $R_5 \sim R_7$ は、それぞれ独立して、水素又は炭素数 1～3 のアルキル基であり、 R_8 は炭素数 1～3 のアルキレン基であってもよい。

40

【0051】

前記 n は 1～6 の整数である。 n が 6 を超える場合、前記架橋反応物質の水溶性が低下され、前記水系バインダーに適用が困難になることがある。

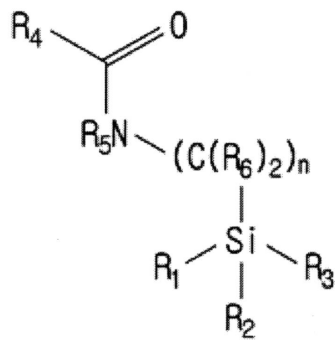
【0052】

また、前記一般式 (1) で示される化合物と前記一般式 (2) で示される化合物が化学的に結合され、下記の一般式 (3) で示されることができる。すなわち、前記架橋反応物質は、前記一般式 (1) で示される化合物又は前記一般式 (2) で示される化合物や、これらの混合物や、これらの化学的結合物である下記の一般式 (3) で示される化合物であってもよい。前記一般式 (1) で示される化合物又は前記一般式 (2) で示される化合物が架橋反応物質である場合、残りの一つの化合物は添加剤として含まれることがある。

50

【 0 0 5 3 】

【 化 9 】



(3)

10

【 0 0 5 4 】

(式中、 $R_1 \sim R_3$ 、 R_4 、 $R_5 \sim R_7$ 、 R_8 、及び前記 n に対する定義は、前記一般式(1)及び一般式(2)の定義と同義であるので、省略する。)

【 0 0 5 5 】

前記架橋反応物質は、前記電極全重量に対して、0.1～20重量%、好ましくは2～10重量%で含まれる。前記架橋反応物質の含量が前記電極全重量に対して、0.1重量%未満のとき、水系バインダー間の架橋度が不十分であり、効果が小さく、20重量%を超えると、水系バインダーだけでなく、前記バインダー間にも進む電極全体の極端な架橋反応により、必要以上に電極が硬化され、導電材と活物質濃度下落により全体的に電池性能が低下される恐れがある。

20

【 0 0 5 6 】

図1は、前記架橋反応物質の添加によって改善された水系バインダー高分子物質の構造を概略的に示した模式図である。前記図1を参考にすれば、水系バインダー高分子が前記架橋反応物質で架橋されることによって、電極の微細又は巨視的な割れ現象を防止し、高ローディング(high-loading)電極を実現することができ、前記水系バインダー物質の分子量が向上され、電極製作後(post-fabrication)の物性を改善することができる。

【 0 0 5 7 】

30

以下、前記架橋反応物質を含むリチウム二次電池用電極について具体的に説明する。好ましくは、前記リチウム二次電池用電極は、リチウム硫黄電池、リチウム空気電池、リチウムセレンウム電池、リチウムテルル電池又はリチウムポロニウム電池における正極であってもよく、前記架橋反応物質を更に含むことを除いては、通常のリチウム二次電池用正極の製造方法により製造される。以下では、前記架橋反応物質をリチウム硫黄電池用正極に適用する場合を主に説明するが、本発明はこれに限定されなく、前記架橋反応物質は、一般的なりチウム二次電池用電極にも適用可能であり、負極にも適用が可能である。

【 0 0 5 8 】

具体的に、前記正極は、一例として、正極集電体及び前記正極集電体上に位置し、正極活物質、水系バインダー、前記架橋反応物質と選択的に導電材を含む正極活物質層を含んでいてもよい。

40

【 0 0 5 9 】

前記正極集電体としては、具体的に優れた導電性を有する発泡アルミニウム、発泡ニッケルなどを用いることが好ましい。

【 0 0 6 0 】

また、前記正極活物質層は、正極活物質として硫黄元素(S_8 ; elemental sulfur)、硫黄系列化合物又はこれらの混合物を含む。前記硫黄系列化合物は、具体的に、 Li_2S_n ($n=1$)、有機硫黄化合物又は炭素-硫黄ポリマー($(C_2S_x)_n$; $x=2.5 \sim 50$, $n=2$)等であってもよい。

【 0 0 6 1 】

50

前記正極活物質層は、前記した正極活物質と共に電子が正極内で円滑に移動するようにするための導電材、及び正極活物質間又は正極活物質と正極集電体との決着力を高めるためのバインダーを含んでいてもよい。

【0062】

前記導電材は、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなどの炭素系物質、又はポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリピロールなどの伝導性高分子であってもよく、正極活物質層全重量に対して、2～40重量%で含まれることが好ましい。導電材の含量が2重量%未満のとき、導電材使用に伴う導電性向上効果が小さくなり、40重量%を超えると、正極活物質の含量が相対的に少なくなり、容量特性が低下される恐れがある。

10

【0063】

また、前記バインダーとして、ポリ(酢酸ビニル)、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、アルキル化ポリエチレンオキシド、架橋結合されたポリエチレンオキシド、ポリビニルエーテル、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリビニリデンフルオリド、ポリヘキサフルオロプロピレンとポリビニリデンフルオリドのコポリマー(商品名: Kynar)、ポリ(エチルアクリレート)、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリビニルピリジン、ポリスチレン、これらの誘導体、ブレンド、コポリマーなどが挙げられる。

【0064】

一方、本発明で前記バインダーは、好ましくは、水系バインダーであってもよく、前記水系バインダーとしては、カルボキシメチルセルロース(CMC)、アルギネート(alginate)、カルボニル-β-シクロデキストリン及びナフィオン(nafion)からなる群から選ばれるいずれか一つを使用することができる。

20

【0065】

また、前記バインダーは、前記正極活物質層全重量に対して、0.1～40重量%で含まれることが好ましい。前記バインダーの含量が0.1重量%未満のとき、前記バインダー使用に伴う前記正極活物質間又は前記正極活物質と前記正極集電体と間の決着力改善効果が小さくなり、40重量%を超えると、前記正極活物質の含量が相対的に少なくなり、容量特性が低下される恐れがある。

【0066】

30

前記のような正極は、通常の方法により製造されてもよく、具体的には正極活物質、バインダー及び前記架橋反応物質、選択的に導電材を有機溶媒上で混合して、製造した正極形成用スラリーを、前記正極集電体上に塗布した後、乾燥及び選択的に圧延して、製造することができる。このとき、前記正極活物質、バインダー及び前記架橋反応物質を一度に混合してもよく、前記水系バインダーと前記架橋反応物質を先に混合した後、前記正極活物質と混合してもよい。

【0067】

このとき、前記架橋反応物質は、前記一般式(1)で示される化合物又は前記一般式(2)で示される化合物であるか、これらの混合物であり、これらの化学的結合物である下記の一般式(3)で示される化合物であってもよい。

40

【0068】

このとき、前記有機溶媒としては、前記正極活物質、バインダー、架橋反応物質及び導電材を均一に分散させ、簡単に蒸発されるものを使用することが好ましい。具体的には、アセトニトリル、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、水、イソプロピルアルコールなどが挙げられる。

【0069】

一方、前記リチウム二次電池用電極が負極である場合、前記負極は、負極活物質として、リチウムイオンを可逆的にインターカレーション又はデインターカレーションしうる物質、リチウムイオンと反応して可逆的にリチウム含有化合物を形成しうる物質、リチウム金属及びリチウム合金からなる群から選ばれるものを含む。

50

【0070】

前記リチウムイオンを可逆的にインターカレーション/デインターカレーションしうる物質としては、炭素物質であり、リチウム二次電池で一般に使用される炭素系負極活物質はいずれのものであってもよく、具体的な例としては、結晶質炭素、非晶質炭素又はこれらを共に使用することができる。また、前記リチウムイオンと反応して、可逆的にリチウム含有化合物を形成しうる物質の代表的な例としては、酸化スズ(SnO_2)、窒化チタン、シリコン(Si)などが挙げられるが、これに限定されない。前記リチウム金属の合金は、具体的にリチウムと Si 、 Al 、 Sn 、 Pb 、 Zn 、 Bi 、 In 、 Mg 、 Ga 、または Cd の金属との合金であってもよい。

【0071】

また、前記負極は、前記した負極活物質と共に選択的にバインダー及び導電材を更に含んでもよい。前記バインダーと導電材は、前記正極で説明したものと同様であるので、説明を省略する。

【0072】

但し、前記負極は、前記バインダーとともに前記架橋反応物質をさらに含んでもよい。

【0073】

また、前記負極は、前記した負極活物質を含む負極活性層の支持のための負極集電体を更に含んでもよい。

【0074】

前記負極集電体は、具体的に銅、アルミニウム、ステンレススチール、チタン、銀、パラジウム、ニッケル、これらの合金及びこれらの組み合わせからなる群から選ばれる。前記ステンレススチールは、カーボン、ニッケル、チタン又は銀で表面処理されてもよく、前記合金としては、アルミニウム-カドミウム合金が使用され得る。その他にも焼成炭素、導電材で表面処理された非伝導性高分子、又は伝導性高分子などが使用され得る。

【0075】

本発明のまた別の一実施例によれば、前記した電極を含む電極アセンブリが提供される。

【0076】

具体的に、前記電極アセンブリは、正極及び負極が分離膜を境界として交互に積層されたものであり、このとき、前記正極及び負極の少なくとも一つは、本発明の一実施例に係る架橋反応物質を含む。

【0077】

前記分離膜は、正極と負極と間に介在され、正極及び負極の間を絶縁させる役割を果たすものであり、当該技術分野で通常的に使用されるものであれば特に制限されない。具体的には、耐化学性及び疎水性のポリプロピレンなどのオレフィン系ポリマーガラス繊維又はポリエチレンなどで作られたシートや不織布、クラフトペーパーなどが挙げられ、より具体的には、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート($\text{polyethyleneterephthalate}$)、ポリブチレンテレフタレート($\text{polybutyleneterephthalate}$)、ポリエステル(polyester)、ポリアセタール(polyacetal)、ポリアミド(polyamide)、ポリカーボネート(polycarbonate)、ポリイミド(polyimide)、ポリエーテルエーテルケトン($\text{polyetheretherketone}$)、ポリエーテルスルホン(polyethersulfone)、ポリフェニレンオキシド($\text{polyphenyleneoxide}$)、ポリフェニレンスルファイド($\text{polyphenylenesulfid}$)又はポリエチレンナフタレン($\text{polyethylenenaphthalene}$)などが挙げられ、これらのいずれか一つ又は二つ以上の混合物が使用することができる。

【0078】

本発明の更に別の一実施例によれば、前記した電極アセンブリを含むリチウム二次電池

10

20

30

40

50

を提供する。

【0079】

具体的には、前記リチウム二次電池は、リチウム空気電池、リチウム - 硫黄電池、リチウム - セレニウム電池、リチウム - テルル (Li - Te) 電池又はリチウムポロニウム (Li - Po) 電池などであってもよく、前記した電極アセンブリ及び前記電極アセンブリに含浸された電解質を含む。このとき、電解質は、リチウム二次電池の種類に応じて適切に選ばれていてもよい。

【0080】

前記電解質は、非水性有機溶媒とリチウム塩を更に含む。

【0081】

前記非水性有機溶媒は、具体的に、アリール化合物、二環式エーテル、非環式カーボネート、スルホキシド化合物、ラクトン化合物、ケトン化合物、エステル化合物、硫酸塩化合物、サルファイト化合物などと同じ極性溶剤であってもよい。より具体的には、前記非水性有機溶媒は、1, 2 - ジメトキシエタン、1, 2 - ジエトキシエタン、1, 2 - ジブトキシエタン、ジオキソラン (DOL)、1, 4 - ジオキサン、テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、エチルメチルカーボネイトウ (EMC)、メチルプロピルカーボネート (MPC)、エチルプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ブチルエチルカーボネート、エチルプロパン酸 (EP)、トルエン、キシレン、ジメチルエーテル (DME)、ジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル (TEGME)、ジグリライム、テトラグリライム、ヘキサメチルリン酸トリアミド (hexamethyl phosphoric triamide)、ブチロラクトン (GBL)、アセトニトリル、プロピオニトリル、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、N - メチルピロリドン、3 - メチル - 2 - オキサゾリドン、酢酸エステル、酪酸エステル及びプロピオン酸エステル、ジメチルホルムアミド、スルホラン (SL)、メチルスルホラン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、硫酸ジメチル、エチレングリコールジアセタート、ジメチルサルファイト、又はエチレングリコールサルファイトなどが挙げられる。この中でも、トリエチレングリコールモノメチルエーテル/ジオキソラン/ジメチルエーテルの混合溶媒がより好ましい。

【0082】

また、前記リチウム塩は、リチウム二次電池で使用するリチウムイオンを提供しうる化合物であれば、特に制限なく使用することができる。具体的には、前記リチウム塩には、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ (BETI; Lithium bis(perfluoroethylsulfonyl)imide)、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (LiTF SI; Lithium bis(Trifluoromethanesulfonyl)imide)、 $\text{LiN}(\text{C}_a\text{F}_{2a+1}\text{SO}_2)(\text{C}_b\text{F}_{2b+1}\text{SO}_2)$ (但し、a及びbは自然数、好ましくは、 $1 \leq a \leq 20$ であり、 $1 \leq b \leq 20$ である)、リチウムポリ[4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフェノキシ]スルホニルイミド (LiPHFIPSI; lithium poly[4, 4' - (hexafluoroisopropylidene)diphenoxy]sulfonylimide)、 LiCl 、 LiI 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 等が挙げられ、この中でも、LiTF SI、BETI又はLiPHFIPSIなどのスルホニル基 - 含有イミドリチウム化合物がより好ましい。

【0083】

また、前記リチウム塩は、電解質中に、0.6 ~ 2 Mの濃度で含まれるのが好ましい。リチウム塩の濃度が0.6 M未満のとき、電解質の伝導率が低くなり、電解質性能が低下され、2 Mを超えると、電解質の粘度が増加してリチウムイオンの移動性が減少される恐れがある。

10

20

30

40

50

【0084】

前記電解質は、前記電解質構成の他にも電池の寿命特性向上、電池容量減少抑制、電池の放電容量向上などを目的に一般に電解質に用いられる添加剤（以下、‘その他の添加剤’という）を更に含んでもよい。

【0085】

前述のように本発明に係るリチウム二次電池は、充填遅延現象及び充填過電圧現象が改善され、初期放電容量特性が向上されたため、速い充填速度が求められる携帯電話、ノートブックコンピュータ、デジタルカメラ、ビデオカメラなどの携帯用機器や、ハイブリッド電気自動車（HEV；hybrid electric vehicle）、プラグインハイブリッド電気自動車（PHEV；plug-in HEV）等の電気自動車分野、及び中・大型エネルギー貯蔵システムに有用である。

10

【0086】

以下、本発明を下記実施例によって詳細に説明する。しかし、下記実施例は、本発明を例示するためのものであり、本発明の内容が下記実施例によって限定されるものではない。

【0087】

[実施例1：正極の製造]

（実施例1）

1.2重量%の水系CMC（4.17g）に、Denka blackを添加した後、PDMミキサーで自転1500rpm、空転1000rpmで5～10分間混合した後、ジルコニアボール（～12g）を添加した後、S/Super-P（9/1重量比）複合体（1.5g）を添加し、前記と同じ条件で混合した。

20

【0088】

その後、前記一般式（1）において、 $R_1 \sim R_3$ が皆エトキシ基であり、 R_5 及び R_6 は皆水素であり、 n が3の化合物と、前記一般式（2）において、 R_4 が R_8SH であり、 R_8 がエチレン基の化合物とを混合し、添加した後（50重量% in water、0.10g）、前記と同じ条件で混合した。

【0089】

最終的に、複合体（S/Super-P = 9：1重量比）：Denka Black：バインダー（CMC / 架橋反応物質 = 1：1重量比） = 75：20：5の重量比でスラリーを製造し、これを極板上にコーティングした後、乾燥して、正極を製造した。

30

【0090】

（実施例2）

1.2重量%の水系CMC（4.17g）に、前記一般式（1）において、 $R_1 \sim R_3$ が皆エトキシ基であり、 $R_5 \sim R_6$ が皆水素であり、 n が3の化合物と、前記一般式（2）において、 R_4 が CO_2H であり、 R_8 がメチレン基の化合物とを混合し、添加した後（水中50重量%、0.10g）、Denka blackを更に添加し、PDMミキサーで自転1500rpm、空転1000rpmで5～10分間混合した後、ジルコニアボール（～12g）を添加した後、S/Super-P（9/1重量比）複合体（1.5g）添加し、前記と同じ条件で混合した。最終的に複合体（S/Super-P = 9：1重量比）：Denka Black：バインダー（CMC / 架橋反応物質 = 1：1重量比） = 75：20：5の重量比でスラリーを製造し、これを極板上にコーティングした後、乾燥して、正極を製造した。

40

【0091】

（実施例3）

前記実施例1で、前記一般式（3）において、 $R_1 \sim R_3$ が皆エトキシ基であり、 R_4 が R_8SH であり、 $R_5 \sim R_6$ が皆水素であり、 R_8 がエチレン基であり、 n が3のものを前記一般式（1）及び一般式（2）で示される化合物に代替したことを除いては、実施例1と同様に実施して、正極を製造した。

【0092】

50

(比較例 1)

前記実施例 1 で、前記一般式 (1) 及び一般式 (2) で示される化合物を用

【0093】

(比較例 2)

前記実施例 1 で、前記一般式 (1) において、 $R_1 \sim R_3$ が皆エトキシ基であり、 R_5 及び R_6 が皆水素であり、 n が 3 の化合物だけを用い、前記一般式 (2) で示される化合物を用いないことを除いては、実施例 1 と同様に実施して、正極を製造した。

【0094】

[実施例 2 : リチウム硫黄電池の製造]

前記実施例及び比較例で製造された正極を用いて、リチウム硫黄電池を製造した。
このとき、厚さ $150 \mu\text{m}$ のリチウム金属を負極として用いた。

10

【0095】

前記製造した正極と負極と間に多孔性ポリエチレンのセパレーターを介在して電極アセンブリを製造し、前記電極アセンブリをケース内部に位置させた後、ケース内部で電解液 (TD2) を注入して、リチウム硫黄電池を製造した。このとき、前記電解液は、トリエチレングリコールモノメチルエーテル (TEGDME) / ジオキソラン (DOL) / ジメチルエーテル (DME) (混合体積比 = 1 / 1 / 1) ならなる有機溶媒に、1 M 濃度のリチウムビス(トリフルボロメタンソルポニル)イミド (LiTFSI) を溶解して製造した電解質中に、ジリチウムスルファイド (Li_2S) と元素硫黄 (elemental sulfur) を添加した後、磁力攪拌機を利用して、90 で 48 時間反応し、電解質中にリチウムポリスルフィドを合成して製造した。

20

【0096】

[実験例 1]

前記実施例及び比較例で製造されたリチウム硫黄電池に対して、下記方法でサイクル特性及び充放電効率 (CE ; coulombic efficiency) を評価した。

詳しくは、実施例及び比較例で製造されたリチウム硫黄電池に対して、室温 (25)、 $1.5 \sim 2.8 \text{ V}$ 駆動電圧範囲内、 $0.1 \text{ C} / 0.1 \text{ C}$ の条件で充・放電を 100 回行い、サイクル特性及び充放電効率をそれぞれ評価した。その結果を図 2 及び 3 にそれぞれ示した。

【0097】

30

図 2 は、実施例 1、比較例 1 及び比較例 2 で製造されたリチウム硫黄電池のサイクル特性を示すグラフであり、図 3 は、実施例 1、比較例 1 及び比較例 3 で製造されたリチウム硫黄電池の初期充・放電効率を示すグラフである。

【0098】

図 2 及び図 3 に示されるように、前記架橋反応物質を添加した実施例 1 で製造された電池は、20 回充放電後にも 600 mAh を保持し、比較例 1 で製造された電池に比べて電池の容量が大きく保持され、比較例 2 で製造された電池に比べて電池の容量が 6 サイクル以降から差が出始め、その差がますます大きくなることを確認した (図 2)。また、実施例で製造された電池の場合に、初期充放電効率が比較例 1 で製造された電池に比べて大きく向上しており、前記比較例 1 及び 2 で製造された電池に比べてクーロン効率が改善されたことを確認した (図 3)。

40

【0099】

通常的にクーロン効率は、100 に近いほど良いとされており、比較例 1 の低いクーロン効率は過充電が生じたことを意味し、比較例 2 の 100 を越えるクーロン効率は副反応が生じたことを示唆する。

【0100】

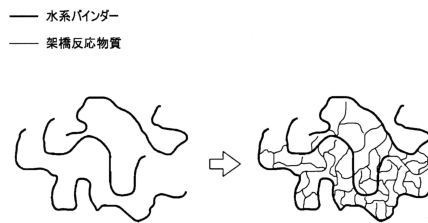
(産業上利用の可能性)

本発明は、リチウム二次電池用電極、その製造方法、それを含むリチウム二次電池用電極アセンブリ、及びそれを含むリチウム二次電池に関するものであり、前記リチウム二次電池用電極は、架橋反応物質が水系バインダーと結合し、水系バインダーの物性を改善さ

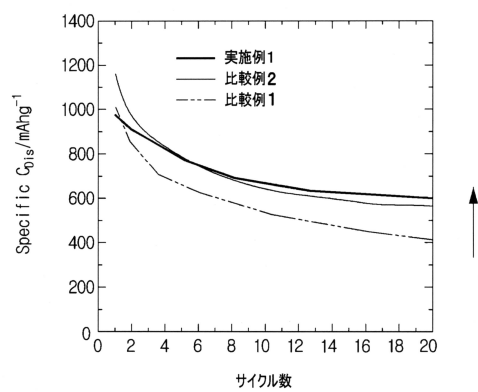
50

せることによって、リチウム二次電池、好ましくは、リチウム硫黄電池の初期充・放電効率と寿命を向上させ、電極の面積容量を向上させることができる。

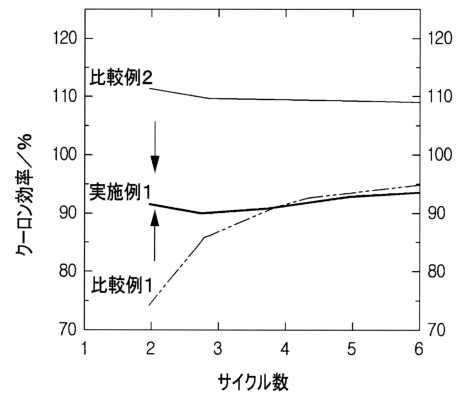
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
H 0 1 M 10/052 (2010.01)		H 0 1 M 10/052
H 0 1 M 10/0585 (2010.01)		H 0 1 M 10/0585

(72)発明者 ビョン・ヒョ・ジュン
大韓民国・テジョン・３４１２２・ユソン - グ・ムンジ - ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 ソン・ウン・パク
大韓民国・テジョン・３４１２２・ユソン - グ・ムンジ - ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 ドウ・キョン・ヤン
大韓民国・テジョン・３４１２２・ユソン - グ・ムンジ - ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 キ・ヨン・クォン
大韓民国・テジョン・３４１２２・ユソン - グ・ムンジ - ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

審査官 赤樫 祐樹

(56)参考文献 特表２０１０ - ５０３１７４ (J P , A)
中国特許出願公開第１０４６００２７１ (C N , A)
特開平１１ - １７６４２５ (J P , A)
特開２００２ - ０７５４４７ (J P , A)
特開２０１４ - １１６１６４ (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2
H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7