

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-528893

(P2017-528893A)

(43) 公表日 平成29年9月28日(2017.9.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/134 (2010.01)	HO 1 M 4/134	5HO21
HO 1 M 4/485 (2010.01)	HO 1 M 4/485	5HO29
HO 1 M 10/0566 (2010.01)	HO 1 M 10/0566	5HO50
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/0562	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-516687 (P2017-516687)
 (86) (22) 出願日 平成27年9月24日 (2015.9.24)
 (85) 翻訳文提出日 平成29年3月27日 (2017.3.27)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2015/010117
 (87) 国際公開番号 W02016/052932
 (87) 国際公開日 平成28年4月7日 (2016.4.7)
 (31) 優先権主張番号 10-2014-0130622
 (32) 優先日 平成26年9月29日 (2014.9.29)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

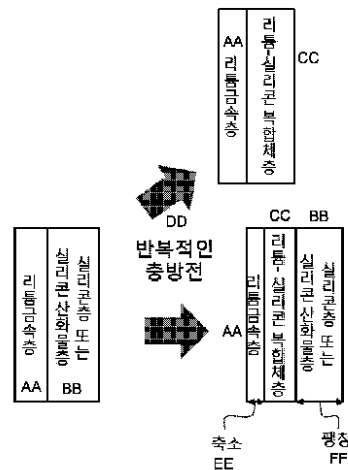
(71) 出願人 500239823
 エルジー・ケム・リミテッド
 大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ
 ンポ-グ, ヨイ-デロ 128
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉
 (74) 代理人 100122161
 弁理士 渡部 崇
 (72) 発明者 ミンチュル・ジャン
 大韓民国・テジョン・34122・ユソ
 -グ・ムンジーロ・188・エルジー・ケ
 ム・リサーチ・パーク

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アノード、これを含むリチウム二次電池、前記リチウム二次電池を含む電池モジュール、およびアノードの製造方法

(57) 【要約】

本明細書は、アノード、これを含むリチウム二次電池、前記リチウム二次電池を含む電池モジュール、およびアノードの製造方法に関する。



AA ... Lithium metal layer
 BB ... Silicon layer or silicon oxide layer
 CC ... Lithium-silicon composite layer
 DD ... Repeated charging and discharging
 EE ... Reduction
 FF ... Expansion

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

集電体、

前記集電体上に備えられたリチウム金属層、および

前記リチウム金属層上に備えられたシリコン層またはシリコンオキシド層を含むアノード。

【請求項 2】

前記リチウム金属層と前記シリコン層またはシリコンオキシド層との間に備えられたリチウム - シリコン複合体層をさらに含む、請求項 1 に記載のアノード。

【請求項 3】

前記シリコン層またはシリコンオキシド層は、前記シリコンまたはシリコンオキシドがリチウムと合金化されたリチウム - シリコン複合体を含む、請求項 1 に記載のアノード。

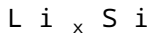
【請求項 4】

前記アノード中のリチウム元素と珪素元素の重量比は 100 : 1 ~ 50 である、請求項 1 に記載のアノード。

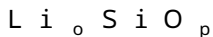
【請求項 5】

前記リチウム - シリコン複合体層は、下記化学式 1 で表されるリチウム - シリコン複合体または下記化学式 2 で表されるリチウム - シリコンオキシド複合体を含む、請求項 2 に記載のアノード：

[化学式 1]



[化学式 2]



前記化学式 1 および 2 において、 x は 1.0 ~ 4.0 の実数であり、 o は各々 0.3 ~ 4.0 の実数であり、 p は各々 0.1 ~ 2.0 の実数である。

【請求項 6】

集電体、

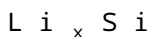
前記集電体上に備えられたリチウム金属層、および

前記リチウム金属層上に備えられ、シリコンまたはシリコンオキシドがリチウムと合金化されたリチウム - シリコン複合体を含有するリチウム - シリコン複合体層を含むアノード。

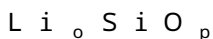
【請求項 7】

前記リチウム - シリコン複合体層は、下記化学式 1 で表されるリチウム - シリコン複合体または下記化学式 2 で表されるリチウム - シリコンオキシド複合体を含む、請求項 6 に記載のアノード：

[化学式 1]



[化学式 2]



前記化学式 1 および 2 において、 x は 1.0 ~ 4.0 の実数であり、 o は各々 0.3 ~ 4.0 の実数であり、 p は各々 0.1 ~ 2.0 の実数である。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のアノードおよびカソードを含み、

前記アノードとカソードとの間に備えられた電解質を含むリチウム二次電池。

【請求項 9】

前記電解質は前記アノードおよびカソードが含浸された電解質液である、請求項 8 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 10】

前記リチウム二次電池は前記アノードとカソードとの間に備えられた分離膜をさらに含む、請求項 9 に記載のリチウム二次電池。

10

20

30

40

50

【請求項 1 1】

前記電解質は固体電解質膜または高分子電解質膜である、請求項 8 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 1 2】

請求項 8 に記載のリチウム二次電池を単位電池として含む電池モジュール。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は 2014 年 09 月 29 日に韓国特許庁に提出された韓国特許出願第 10 - 2014 - 0130622 号の出願日の利益を主張し、その内容の全ては本明細書に含まれる。

10

【0002】

本明細書は、アノード、これを含むリチウム二次電池、前記リチウム二次電池を含む電池モジュール、およびアノードの製造方法に関する。

【背景技術】**【0003】**

近年、電子機器の小型化および軽量化の傾向に応じて電源として作用する電池も小型化および傾向化が求められている。小型軽量化および高容量で充放電可能な電池としてリチウム二次電池が実用化されており、小型ビデオカメラ、携帯電話、ノート型パソコンなどの携帯用電子機器および通信機器などに用いられている。

20

【0004】

リチウム二次電池は、高いエネルギーとパワーを有するエネルギー貯蔵装置として、他の電池に比べて容量や作動電圧が高いという優れた長所を有している。しかし、このような高いエネルギーによって電池の安全性が問題となって爆発や火災などの危険性を持っている。特に、最近脚光を浴びているハイブリッド自動車などには高いエネルギーと出力特性が要求されるため、このような安全性がより重要であると言える。

【0005】

一般に、リチウム二次電池はカソード、アノードおよび電解質で構成され、一番目の充電によってカソード活物質から出てきたリチウムイオンがアノード活物質、すなわち、カーボン粒子内に挿入され、放電時に再び脱離されるなどといった両電極を往復しながらエネルギーを伝達する役割をするので充放電が可能となる。

30

【0006】

一方、携帯用電子機器の発達によって高容量の電池が続けて要求されることによって、従来のアノード材として用いられる炭素より単位重さ当たりの容量が遥かに高い高容量のアノード材が活発に研究されている。

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0007】**

本明細書は、アノード、これを含むリチウム二次電池、前記リチウム二次電池を含む電池モジュール、およびアノードの製造方法を提供しようとする。

40

【課題を解決するための手段】**【0008】**

本明細書は、集電体；前記集電体上に備えられたリチウム金属層；および前記リチウム金属層上に備えられたシリコン層またはシリコンオキシド層を含むアノードを提供する。

【0009】

また、本明細書は、集電体；前記集電体上に備えられたリチウム金属層；および前記リチウム金属層上に備えられ、シリコンまたはシリコンオキシドがリチウムと合金化されたリチウム - シリコン複合体を含有するリチウム - シリコン複合体層を含むアノードを提供する。

【0010】

50

なお、本明細書は、前記アノードおよびカソードを含み、前記アノードとカソードとの間に備えられた電解質を含むリチウム二次電池を提供する。

【0011】

さらに、本明細書は、前記リチウム二次電池を単位電池として含む電池モジュールを提供する。

【発明の効果】

【0012】

本明細書の一実施態様によるアノードはリチウム金属の化学的安定性および安全性が向上する。

【0013】

本明細書の一実施態様によるアノードが適用された電池の初期充放電効率が向上する。

【0014】

本明細書の一実施態様によるアノードが適用された電池の充放電サイクル特性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】電池の充放電に応じてリチウム金属の体積が変わるために保護層（パッシベーション層）が剥離されることを示すものである。

【図2】本明細書の一実施態様によるアノードを含む電池を繰り返して充放電する時、金属層または金属酸化物層がリチウム金属層から剥離されないことを示すものである。

【図3】本明細書のまた他の実施態様によるアノードを含む電池を繰り返して充放電する時、金属層または金属酸化物層がリチウム金属層から剥離されないことを示すものである。

【図4】本明細書のまた他の実施態様によるアノードを含む電池を繰り返して充放電する時、リチウム金属層とシリコン層またはシリコンオキシド層が剥離されないことを示すものである。

【図5】本明細書のまた他の実施態様によるアノードを含む電池を繰り返して充放電する時、リチウム金属層とシリコン層が剥離されないことを示すものである。

【図6】本明細書の他の実施態様によるアノードの構造である。

【図7】本明細書の他の実施態様によるアノードの構造である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本明細書について詳細に説明する。

【0017】

本明細書は、リチウム金属層；および前記リチウム金属層上に備えられ、リチウムと合金化が可能な金属または金属酸化物を含有する金属層または金属酸化物層を含むアノードを提供する。

【0018】

前記アノードの厚さは1マイクロメートル以上1,000マイクロメートル以下であってもよい。

【0019】

本明細書において、前記アノードは電池に用いられることができ、前記アノードは電池が放電される時に電子を送り出す電極を意味する。前記アノードは二次電池に用いられることができ、前記アノードは電池の放電時を基準に電子を送り出す電極を意味し、電池の充電時にカソード（還元電極）の役割をすることができる。

【0020】

前記リチウム金属層はリチウム金属元素を含む層を意味する。前記リチウム金属層の材質はリチウム合金、リチウム金属、リチウム合金の酸化物またはリチウム酸化物であってもよい。

【0021】

10

20

30

40

50

本明細書の一実施態様において、前記リチウム金属層はリチウム金属のみからなる層であってもよい。この時、前記リチウム金属層は一部が酸素や水分によって変質するか、不純物を含んでもよい。

【0022】

リチウム金属層のリチウム金属は標準還元電位が -3.040V の金属であり、酸化しようとする傾向が非常に強い金属である。このようなリチウム金属が酸素、硫黄、またはポリスルフィド (poly sulfide) のように酸化させる傾向がある異種物質と接すると、リチウム金属の酸化 (腐食) は急速に進められる。

【0023】

リチウム金属を電極として用いる場合、リチウム金属表面に樹枝状が形成されてリチウム金属の反応性が低下する。

【0024】

そのため、相対的に安定したリチウムイオンを有するリチウム塩を電極材として用いたが、高容量の電池が続けて要求されることによって、高容量のリチウム金属を安定的に電極材として用いる必要性が増加している。

【0025】

前記金属層または金属酸化物層はリチウムと合金化が可能な金属または金属酸化物を含有する層であってもよい。具体的には、前記金属層または金属酸化物層はリチウムと反応して体積が膨張する金属または金属酸化物を含有することができる。

【0026】

前記金属層はリチウムと合金化が可能な金属を含有する層であってもよい。具体的には、前記金属層はリチウムと合金化が可能な金属のみからなる層であってもよい。

【0027】

前記金属酸化物層はリチウムと合金化が可能な金属酸化物を含有する層であってもよい。具体的には、前記金属酸化物層はリチウムと合金化が可能な金属の酸化物のみからなる層であってもよい。

【0028】

前記金属層または金属酸化物層が含有する金属はリチウムと合金化が可能であれば特に限定されないが、例えば、シリコン (Si)、スズ (Sn)、ゲルマニウム (Ge) およびコバルト (Co) のうちいずれか1つ; 2つ以上の合金; または少なくとも1つの酸化物を含むことができる。前記金属酸化物はシリコン (Si)、スズ (Sn)、ゲルマニウム (Ge) およびコバルト (Co) のうち少なくとも1つを含有する酸化物であれば特に限定されないが、例えば、シリコンオキシド (SiO_2)、酸化スズ (SnO_2)、酸化ゲルマニウム (GeO_2) および酸化コバルト (CoO 、 Co_2O_3 、 CoO_2 、 Co_3O_4) などであってもよい。

【0029】

前記金属層または金属酸化物層は、シリコン、スズおよびゲルマニウムのうちいずれか1つ; 2つ以上の合金; または少なくとも1つの酸化物を含むことができる。

【0030】

前記金属層または金属酸化物層は、前記リチウムと合金化が可能な金属として珪素元素を含有するシリコン層またはシリコン酸化物層であってもよい。

【0031】

前記リチウム金属層と前記金属層または金属酸化物層との間に備えられたリチウム - 金属複合体層をさらに含むことができる。

【0032】

前記リチウム - 金属複合体層は、前記リチウム金属層と前記金属層または金属酸化物層との界面において、リチウム金属層のリチウム金属元素と金属層または金属酸化物層の金属元素が接して生成された、リチウム - 金属複合体またはリチウム - 金属酸化物複合体を含むことができる。

【0033】

10

20

30

40

50

本明細書の一実施態様において、前記金属層または金属酸化物層が前記リチウムと合金化が可能な金属として珪素元素を含有するシリコン層またはシリコン酸化物層である場合には、前記リチウム金属層と前記シリコン層またはシリコン酸化物層との間に備えられたリチウム - シリコン複合体層をさらに含むことができる。

【0034】

前記アノードにおいて、リチウムと合金化が可能な金属または金属酸化物の含量に応じて前記金属または金属酸化物がリチウムと合金化されて形成されたリチウム - 金属複合体の含量が影響を受ける。前記アノード内に含まれたリチウムと合金化が可能な金属または金属酸化物の一部または全部はリチウムと合金化されてリチウム - 金属複合体を形成することができる。

10

【0035】

前記金属層または金属酸化物層が前記リチウムと合金化が可能な金属または金属酸化物として珪素元素を含有するシリコン層またはシリコンオキシド層である場合、前記アノード内で前記リチウム元素と前記珪素元素の重量比は100 : 1 ~ 50であってもよい。

【0036】

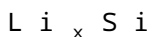
前記アノードにおいて、シリコンの含量に応じて前記シリコンがリチウムと合金化されて形成されたリチウム - シリコン複合体の含量が影響を受ける。前記アノード内に含まれたシリコンの一部または全部はリチウムと合金化されてリチウム - シリコン複合体を形成することができる。

20

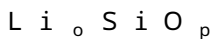
【0037】

前記リチウム - シリコン複合体層は、リチウム - シリコン複合体またはリチウム - シリコンオキシド複合体を含むことができる。具体的には、前記リチウム - シリコン複合体層は、下記化学式1で表されるリチウム - シリコン複合体または下記化学式2で表されるリチウム - シリコンオキシド複合体を含むことができる。

[化学式1]



[化学式2]



前記化学式1および2において、xは1.0 ~ 4.0の実数であり、oは各々0.3 ~ 4.0の実数であり、pは各々0.1 ~ 2.0の実数である。

30

【0038】

前記金属層または金属酸化物層は、リチウム金属層の界面または電解質からリチウム金属を含有したイオンの伝達を受けて前記金属層または金属酸化物層の金属元素と結合されたリチウム - 金属複合体を含むことができる。言い換えれば、前記金属層または金属酸化物層の金属元素のうち一部が伝達を受けたリチウムを含有したイオンと結合してリチウム - 金属複合体またはリチウム - 金属酸化物複合体を形成することができる。

【0039】

前記金属層または金属酸化物層は、リチウム金属層の界面または電解質からリチウム金属を含有したイオンの伝達を受けて前記金属層または金属酸化物層の金属元素と結合されたリチウム - 金属複合体またはリチウム - 金属酸化物複合体からなることができる。言い換えれば、前記金属層または金属酸化物層の金属元素の全部が伝達を受けたリチウムを含有したイオンと結合してリチウム - 金属複合体またはリチウム - 金属酸化物複合体を形成することができる。

40

【0040】

本明細書において、前記金属層または金属酸化物層が前記リチウムと合金化が可能な金属または金属酸化物として珪素元素を含有するシリコン層またはシリコン酸化物層である場合には、前記シリコン層またはシリコン酸化物層はリチウム - シリコン複合体またはリチウム - シリコンオキシド複合体を含むことができる。

【0041】

本明細書において、前記金属層または金属酸化物層が前記リチウムと合金化が可能な金

50

属または金属酸化物として珪素元素を含有するシリコン層またはシリコン酸化物層である場合には、前記シリコン層またはシリコン酸化物層はリチウム金属層の界面または電解質からリチウム金属を含有したイオンの伝達を受けてシリコン層の珪素元素と結合されたりリチウム - シリコン複合体または金属 - シリコンオキシド複合体を含むことができる。言い換えれば、前記シリコン層またはシリコン酸化物層の珪素元素のうち一部が伝達を受けたリチウムを含有したイオンと結合してリチウム - シリコン複合体または金属 - シリコンオキシド複合体を形成することができる。

【0042】

本明細書において、前記金属層または金属酸化物層が前記リチウムと合金化が可能な金属または金属酸化物として珪素元素を含有するシリコン層またはシリコン酸化物層である場合には、前記シリコン層またはシリコン酸化物層はリチウム - シリコン複合体または金属 - シリコンオキシド複合体からなることができる。言い換えれば、前記シリコン層の珪素元素の全部が伝達を受けたリチウム金属を含有したイオンと結合してリチウム - シリコン複合体または金属 - シリコンオキシド複合体を形成することができる。

10

【0043】

リチウム金属は水分との反応性が高い物質であるため、水分と反応してリチウム金属電極の表面が変質したり、リチウム金属電極の表面上に樹枝状の結晶が形成されたりする。

【0044】

このようなリチウム金属の化学的安全性および安定性を確保するために、図1に示すように、リチウム金属電極上に保護膜を形成することができるが、リチウム金属は電池の充電および放電を繰り返しながら体積が変化するためにリチウム金属上に備えられた保護膜が剥離されうる。

20

【0045】

しかし、本明細書のアノードは、繰り返される充放電に応じたリチウム金属層の体積変化によって保護層である金属層または金属酸化物層が剥離されないという長所がある。具体的には、図2および図3に示すように、リチウム金属層のリチウムが消耗するにつれて体積が減っても、保護層である金属層または金属酸化物層がリチウムと合金化が可能な金属または金属酸化物を含むため、リチウム金属層と保護層である金属層または金属酸化物層との間にリチウム - 金属複合体層が形成され、リチウム金属層と金属層または金属酸化物層間の界面が剥離されずに維持できる。それにより、リチウム金属の化学的安全性および安定性が向上するという長所がある。

30

【0046】

本明細書において、前記金属層または金属酸化物層が前記リチウムと合金化が可能な金属または金属酸化物として珪素元素を含有するシリコン層である場合には、図4および5に示すように、リチウム金属層のリチウムが消耗するにつれて体積が減っても、シリコン層またはシリコン酸化物層のリチウムと合金化が可能な珪素元素がリチウム金属層のリチウム金属元素と反応して、リチウム金属層とシリコン層またはシリコン酸化物層との界面においてリチウム - シリコン複合体層を形成して、リチウム金属層とシリコン層間の界面が剥離されずに維持できる。

40

【0047】

本明細書の一実施態様によるアノードが適用された電池の初期充放電効率が向上できる。リチウム金属層と金属または金属酸化物層間の界面が剥離されずに維持されるため、初期およびサイクルの効率が向上する。

【0048】

前記アノードは集電体をさらに含むことができる。具体的には、前記アノードは、集電体、前記集電体上に備えられたリチウム金属層、および前記リチウム金属層上に備えられた金属層または金属酸化物層を含むことができる。

【0049】

前記集電体はアノードの集電を行うものであって、電気伝導性を有する材料であればいずれにしてもよく、当技術分野で一般的に用いられる材料および方法を利用して製造され

50

ることができる。例えば、カーボン、ステンレス、ニッケル、アルミニウム、鉄およびチタンからなる群より選択される1つまたは2つ以上を用いることができる。

【0050】

前記集電体の形態は、各々、フィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質体、発泡体または不織布体など、様々な形態が可能である。

【0051】

本明細書は、集電体；前記集電体上に備えられたリチウム金属層；および前記リチウム金属層上に備えられたシリコン層またはシリコンオキシド層を含むアノードを提供する。

【0052】

前記リチウム金属層上にシリコン層またはシリコンオキシド層が備えられたアノードに関して重複する説明は省略し、上述したものを引用することができる。

10

【0053】

前記アノードは、前記リチウム金属層と前記シリコン層またはシリコンオキシド層との間に備えられたリチウム-シリコン複合体層をさらに含むことができる。

【0054】

前記シリコン層またはシリコンオキシド層は、前記シリコンまたはシリコンオキシドがリチウムと合金化されたリチウム-シリコン複合体またはリチウム-シリコンオキシド複合体を含むことができる。

【0055】

前記アノード内で前記リチウム元素と前記珪素元素の重量比は100：1～50であってもよい。

20

【0056】

前記リチウム-シリコン複合体層は、前記化学式1で表されるリチウム-シリコン複合体または前記化学式2で表されるリチウム-シリコンオキシド複合体を含むことができる。

【0057】

本明細書は、リチウム金属層；および前記リチウム金属層上に備えられ、リチウムと合金化が可能な金属または金属酸化物がリチウムと合金化されたリチウム-金属複合体またはリチウム-金属酸化物複合体を含有するリチウム-金属複合体層を含むアノードを提供する。

30

【0058】

前記リチウム-金属複合体層は、前記金属層または金属酸化物層のリチウムと合金化が可能な金属元素の全部がリチウム金属を含有したイオンと結合してリチウム-金属複合体またはリチウム-金属酸化物複合体を形成したものであってもよい。

【0059】

図6に示すように、前記アノードは、リチウム金属層；および前記リチウム金属層上にリチウム-金属複合体層を含むことができる。

【0060】

前記リチウム-金属複合体層は、リチウムと合金化が可能な金属または金属酸化物として珪素元素が含まれたリチウム-シリコン複合体層であってもよい。

40

【0061】

前記リチウム-シリコン複合体層は、前記シリコン層またはシリコン酸化物層のシリコン元素の全部がリチウム金属を含有したイオンと結合してリチウム-シリコン複合体またはリチウム-シリコンオキシド複合体を形成したものであってもよい。

【0062】

図7に示すように、前記アノードは、リチウム金属層；および前記リチウム金属層上にリチウム-シリコン複合体層を含むことができる。

【0063】

前記リチウム-シリコン複合体層は、下記化学式1で表されるリチウム-シリコン複合体または下記化学式2で表されるリチウム-シリコンオキシド複合体を含むことができる

50

。

【化学式 1】

 Li_xSi

【化学式 2】

 Li_oSiO_p

前記化学式 1 および 2 において、 x は 1.0 ~ 4.0 の実数であり、 o は各々 0.3 ~ 4.0 の実数であり、 p は各々 0.1 ~ 2.0 の実数である。

【0064】

本明細書は、集電体；前記集電体上に備えられたリチウム金属層；および前記リチウム金属層上に備えられ、シリコンまたはシリコンオキシドがリチウムと合金化されたりチウム - シリコン複合体を含有するリチウム - シリコン複合体層を含むアノードを提供する。

10

【0065】

前記リチウム金属層上にリチウム - シリコン複合体層が備えられたアノードについて重複する説明は省略し、上述したものを引用することができる。

【0066】

前記リチウム - シリコン複合体層は、前記化学式 1 で表されるリチウム - シリコン複合体または前記化学式 2 で表されるリチウム - シリコンオキシド複合体を含むことができる。

。

【0067】

本明細書は、前記アノード；およびカソードを含み、前記アノードとカソードとの間に備えられた電解質を含むリチウム二次電池を提供する。

20

【0068】

前記リチウム二次電池の形態は制限されず、例えば、コイン型、平板型、円筒型、錐型、ボタン型、シート型または積層型であってもよい。

【0069】

前記リチウム二次電池はリチウム空気電池であってもよい。具体的には、前記リチウム二次電池のカソードは空気極であってもよい。

【0070】

前記リチウム二次電池は、カソード電解液およびアノード電解液を保管するそれぞれのタンクおよびそれぞれの電解液を電極セルに移動させるポンプをさらに含み、フローバッテリーに製造されることができる。

30

【0071】

前記電解質は前記アノードおよびカソードが含浸された電解質液であってもよい。

【0072】

前記リチウム二次電池は、前記アノードとカソードとの間に備えられた分離膜をさらに含むことができる。前記アノードとカソードとの間に位置する分離膜は、アノードとカソードを互いに分離または絶縁させ、アノードとカソードとの間にイオン輸送を可能にするものであれば、いずれにしてもよい。例えば、非導電性多孔性膜または絶縁性多孔性膜であってもよい。より具体的には、ポリプロピレン素材の不織布やポリフェニレンスルフィド素材の不織布のような高分子不織布；またはポリエチレンやポリプロピレンのようなオレフィン系樹脂の多孔性フィルムを例示することができる、これらを 2 種以上併用してもよい。

40

【0073】

前記リチウム二次電池は、分離膜によって区分されたカソード側のカソード電解液およびアノード側のアノード電解液をさらに含むことができる。前記カソード電解液およびアノード電解液は各々溶媒および電解塩を含むことができる。前記カソード電解液およびアノード電解液は同一であるかまたは異なる溶媒を含むことができる。

【0074】

前記電解液は水系電解液または非水系電解液であってもよい。前記水系電解液は溶媒として水を含むことができ、前記非水系電解液は溶媒として非水系溶媒を含むことができる

50

。

【0075】

前記非水系溶媒は当技術分野で一般的に用いられるものを選択することができ、特に限定されないが、例えば、カーボネート系、エステル系、エーテル系、ケトン系、有機硫黄 (organosulfur) 系、有機リン (organophosphorous) 系、非陽子性溶媒およびこれらの組み合わせからなる群より選択されることができる。

【0076】

前記電解塩は水または非水系有機溶媒において陽イオンおよび陰イオンに解離するものをいい、リチウム二次電池においてリチウムイオンを伝達できるものであれば特に限定されず、当技術分野で一般的に用いられるものを選択することができる。

10

【0077】

前記電解液において、電解塩の濃度は0.1M以上3M以下であってもよい。この場合にリチウム二次電池の充放電特性が効果的に発現できる。

【0078】

前記電解質は固体電解質膜または高分子電解質膜であってもよい。

【0079】

前記固体電解質膜および高分子電解質膜の材質は特に限定されず、当技術分野で一般的に用いられるものを採用することができる。例えば、前記固体電解質膜は複合金属酸化物を含むことができ、前記高分子電解質膜は多孔性基材の内部に導電性高分子が備えられた膜であってもよい。

20

【0080】

前記カソードは、リチウム二次電池において電池が放電される時、電子を受け入れ、リチウム含有イオンが還元する電極を意味する。その逆に、電池の充電時にはアノード (酸化電極) の役割をしてカソード活物質が酸化して電子を送り出し、リチウム含有イオンを失うことになる。

【0081】

前記カソードは、カソード集電体および前記カソード集電体上に形成されたカソード活物質層を含むことができる。

【0082】

本明細書において、前記アノードと共にリチウム二次電池に適用され、放電時にリチウム含有イオンが還元し、充電時に酸化するものであれば、前記カソード活物質層のカソード活物質の材質は特に限定されない。例えば、遷移金属酸化物であってもよく、具体的には LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiFePO_4 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (ここで、 $x+y+z=1$)、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ および Li_2MnO_3 のうち少なくとも1つを含むことができる。

30

【0083】

本明細書は前記リチウム二次電池を単位電池として含む電池モジュールを提供する。

【0084】

前記電池モジュールは、本明細書の一実施態様による2以上のリチウム二次電池の間に備えられたバイポーラ (bipolar) プレートでスタック (stacking) して形成されることができる。

40

【0085】

前記リチウム二次電池がリチウム空気電池である場合、前記バイポーラプレートは外部から供給される空気をリチウム空気電池の各々に含まれたカソードに供給することができるように多孔性であってもよい。例えば、多孔性ステンレススチールまたは多孔性セラミックを含むことができる。

【0086】

前記電池モジュールは、具体的には、電気自動車、ハイブリッド電気自動車、プラグインハイブリッド電気自動車または電力貯蔵装置の電源として用いられることができる。

【0087】

50

本明細書は、リチウム金属層を準備するステップ、金属層または金属酸化物層を準備するステップ、および製造されたリチウム金属層と金属層または金属酸化物層を付着するステップを含むアノードの製造方法を提供する。前記金属層または金属酸化物層は、前記リチウムと合金化が可能な金属または金属酸化物として珪素元素を含有するシリコン層またはシリコン酸化物層であってもよい。

【0088】

前記リチウム金属層と金属層または金属酸化物層を付着する方法は、圧力によって圧着するか、熱と圧力によって熱圧着してもよい。

【0089】

本明細書は、リチウム金属層を準備するステップ、および前記リチウム金属層上に金属層または金属酸化物層を形成するステップを含むアノードの製造方法を提供する。前記金属層または金属酸化物層は、前記リチウムと合金化が可能な金属または金属酸化物として珪素元素を含有するシリコン層またはシリコン酸化物層であってもよい。

10

【0090】

前記リチウム金属層上に金属層または金属酸化物層を形成する方法は、リチウム金属層上に金属または金属酸化物を蒸着するか、金属または金属酸化物を含む組成物をリチウム金属層上に塗布して形成してもよい。

【0091】

前記金属または金属酸化物を含む組成物はバインダー樹脂をさらに含むことができる。

【0092】

前記リチウムと合金化が可能な金属または金属酸化物として珪素元素を含有するシリコン層またはシリコン酸化物層を準備する場合、前記組成物はシリコンまたはシリコン酸化物、バインダー樹脂および溶媒を含むことができる。

20

【0093】

前記バインダー樹脂および溶媒の種類は特に限定されないが、当技術分野で一般的に用いられるものを採用することができる。例えば、前記バインダー樹脂はポリビニリデンフルオライド (PVdF、polyvinylidene fluoride) を含むことができる。

【0094】

前記シリコンまたはシリコン酸化物の100重量部を基準に、前記バインダー樹脂の含量は5重量部~20重量部であってもよい。

30

【0095】

本明細書は、金属層または金属酸化物層を準備するステップ、および金属層または金属酸化物層上にリチウム金属層を形成するステップを含むアノードの製造方法を提供する。前記金属層または金属酸化物層は、前記リチウムと合金化が可能な金属または金属酸化物として珪素元素を含有するシリコン層またはシリコン酸化物層であってもよい。

【0096】

前記金属層または金属酸化物層上にリチウム金属層を形成する方法は、リチウム金属を蒸着するか、軟質のリチウム金属を塗布するか、スパッタリング法でリチウム金属層を形成してもよい。

40

【0097】

前記金属層または金属酸化物層が前記リチウムと合金化が可能な金属または金属酸化物として珪素元素を含有するシリコン層またはシリコン酸化物層である場合には、前記シリコン層またはシリコン酸化物層はシリコンを蒸着して形成されるか、シラン系化合物を蒸着または塗布して層を形成し、それを還元させて製造されてもよい。この時、前記シラン系化合物は水素化珪素 ($\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$) および前記水素化珪素の水素原子が炭化水素基、ハロゲン基、アルコキシ基、ヒドロキシ基などで置換された有機化合物を含むことができ、例えば、シラン、クロロシラン、ジクロロシラン、トリクロロシラン、テトラアルキルシラン、クロロトリアルキルシラン、ジクロロジアルキルシランおよびトリクロロアルキルシランのうち少なくとも1つを含むことができるが、これらに限定されるものでは

50

ない。

【0098】

本明細書において、前記炭化水素基は炭素と水素のみからなる有機化合物の官能基であり、前記炭化水素基は直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、アルケニル基、フルオレン基、シクロアルキル基およびアリール基のうちいずれか1つの基または2つ以上の基が連結された基であってもよい。

【0099】

本明細書において、前記ハロゲン基としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが挙げられるが、これらのみに限定されるものではない。

【0100】

本明細書において、前記アルコキシ基は炭素数1～12であることが好ましく、より具体的にはメトキシ、エトキシ、イソプロピルオキシなどが挙げられるが、これらのみに限定されるものではない。

【0101】

本明細書において、前記アルキル基は直鎖もしくは分岐鎖であってもよく、炭素数は特に限定されないが、1～12であることが好ましい。具体的な例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基などが挙げられるが、これらのみに限定されるものではない。

【0102】

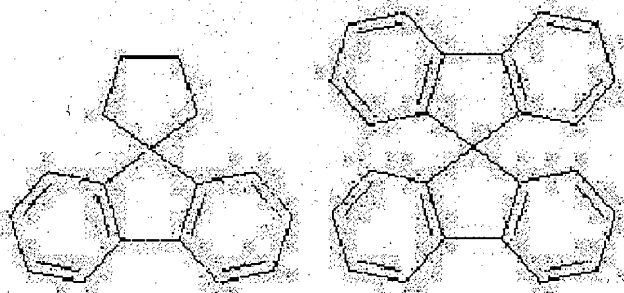
本明細書において、前記アルケニル基は直鎖もしくは分岐鎖であってもよく、炭素数は特に限定されないが、2～12であることが好ましい。具体的な例としてはブテニル基；ペンテニル基；またはスチルベニル(stylybenyl)基、スチレニル(styrenyl)基などのアリール基が連結されたアルケニル基が挙げられるが、これらのみに限定されるものではない。

【0103】

本明細書において、フルオレニル基は2個の環状有機化合物が1個の原子を介して連結された構造であり、その例としては

【0104】

【化1】



【0105】

などが挙げられる。

【0106】

本明細書において、フルオレニル基は開かれたフルオレニル基の構造を含み、ここで、開かれたフルオレニル基は2個の環状化合物が1個の原子を介して連結された構造において片方の環状化合物が連結が切れた状態の構造であって、その例としては

【0107】

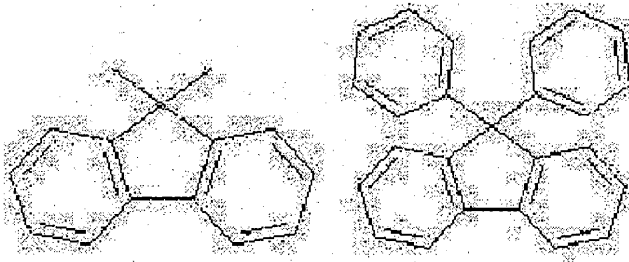
10

20

30

40

【化 2】



10

【0108】

などが挙げられる。

【0109】

本明細書において、前記シクロアルキル基は単環もしくは多環であってもよく、炭素数は特に限定されないが、6～40であることが好ましい。具体的な例としてはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基などが挙げられるが、これらのみに限定されるものではない。

【0110】

本明細書において、前記アリール基は単環式もしくは多環式であってもよく、炭素数は特に限定されないが、6～40であることが好ましい。単環式アリール基の例としてはフェニル基、ビフェニル基、テルフェニル基、スチルベンなどが挙げられ、多環式アリール基の例としてはナフチル基、アントラセニル基、フェナントレン基、ピレニル基、ペリレニル基、クリセニル基、フルオレン基などが挙げられるが、これらのみに限定されるものではない。

20

【0111】

前記アノードの製造方法において、前記リチウム金属層および金属層または金属酸化物層に関する説明は上述したものを引用することができる。

【0112】

[実施例]

以下では実施例を通じて本明細書をより詳細に説明する。但し、以下の実施例は本明細書を例示するためのものに過ぎず、本明細書を限定するためのものではない。

30

【0113】

[実施例1]

シリコンとPVdFを90：10重量比で含む組成物をリチウムホイル上に10 μmコーティングして保護層 (passivation layer) を形成してアノードを製造した。

【0114】

[比較例1]

保護層なしに純粋なリチウムホイルをアノードとして用いた。

40

【0115】

[比較例2]

リチウムホイル上に実施例1の保護層の代わりにLithium phosphorus oxynitride (LiPON) をスパッターで10 μmの保護層を形成してアノードを製造した。

【0116】

[実験例1]

電池の効率を下記の条件で電池セルを構成してサイクル効率特性を測定した。その結果は下記の表1に示す。

【0117】

50

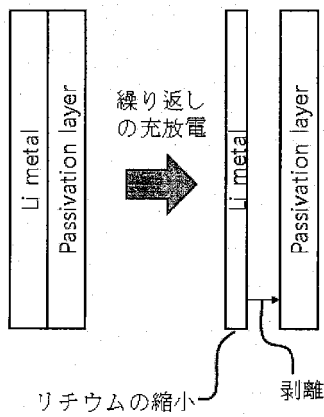
- Working electrode : 実施例 1 と比較例 1 および 2 のアノード
- Counter electrode : リチウム金属電極
- 電解液 : リチウム塩が含まれたカーボネート系電解質および溶媒

【 0 1 1 8 】

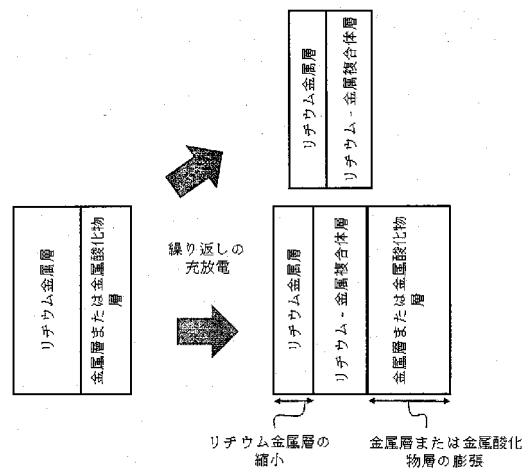
【 表 1 】

	サイクル効率 (%)
実施例 1	9 6
比較例 1	6 5
比較例 2	7 2

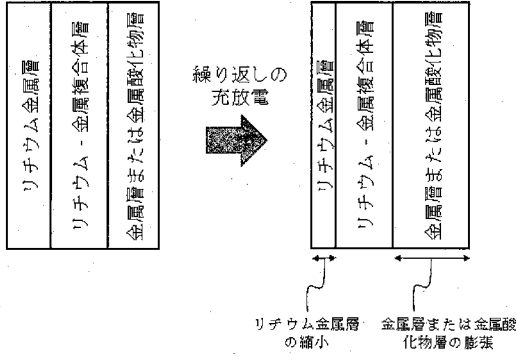
【 図 1 】



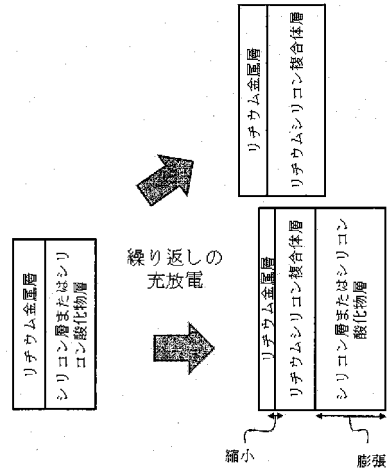
【 図 2 】



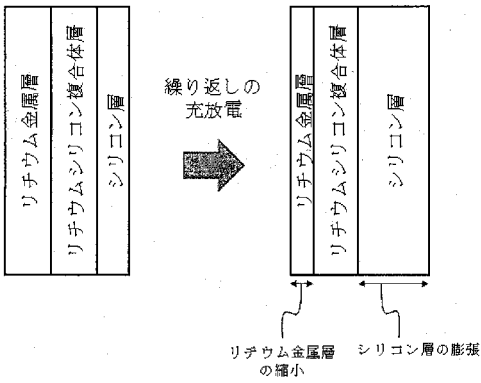
【 図 3 】



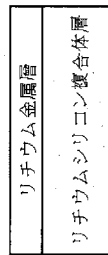
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 7 】



【 図 6 】




【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/010117

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>H01M 4/134(2010.01)i, H01M 4/131(2010.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/48(2010.01)i</i> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 4/134; H01M 4/40; H01M 4/48; H01M 10/40; H01M 4/66; H01M 4/26; H01M 4/36; H01M 4/62; H01M 4/04; H01M 4/58; H01M 4/70; H01M 4/131; H01M 4/38 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: lithium metal layer, silicon layer, anode, lithium silicate		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2007-0202408 A1 (NAKANISHI, Shinji et al.) 30 August 2007 See paragraphs [0026], [0045]-[0046], [0050], [0060]-[0065]; figure 1.	1,4,8-12
Y		2-3,5-7
Y	JP 05095863 B2 (PANASONIC CORPORATION) 12 December 2012 See claim 1; paragraphs [0057]-[0070]; figure 4.	2-3,5-7
A	US 2007-0122700 A1 (MIYACHI, Mariko et al.) 31 May 2007 See claims 1, 3-5; figure 4.	1-12
A	US 2011-0136012 A1 (YAGI, Hiromasa et al.) 09 June 2011 See claim 1.	1-12
A	JP 2007-280926 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND. CO., LTD.) 25 October 2007 See paragraphs [0062]-[0078]; figure 3.	1-12
<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 29 JANUARY 2016 (29.01.2016)		Date of mailing of the international search report 29 JANUARY 2016 (29.01.2016)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korea Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seomsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/010117

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2007-0202408 A1	30/08/2007	JP 2007-227219 A	06/09/2007
JP 05095863 B2	12/12/2012	CN 102473902 A	23/05/2012
		CN 102473902 B	29/07/2015
		EP 2472648 A1	04/07/2012
		EP 2472648 A4	19/08/2015
		JP 2013-132428 A1	18/07/2013
		US 2012-0107684 A1	03/05/2012
		WO 2011-132428 A1	27/10/2011
US 2007-0122700 A1	31/05/2007	JP 04752508 B2	17/08/2011
		US 8377591 B2	19/02/2013
		WO 2005-064714 A1	14/07/2005
US 2011-0136012 A1	09/06/2011	CN 102113162 A	29/06/2011
		CN 102113162 B	28/08/2013
		JP 04602478 B2	22/12/2010
		US 8603196 B2	10/12/2013
		WO 2010-016217 A1	11/02/2010
JP 2007-280926 A	25/10/2007	CN 100499216 C	10/06/2009
		CN 101038962 A	19/09/2007
		KR 10-1162794 B1	05/07/2012
		US 2007-0218365 A1	20/09/2007
		US 7754390 B2	13/07/2010

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2015/010117

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/134(2010.01)i, H01M 4/131(2010.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/48(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/134; H01M 4/40; H01M 4/48; H01M 10/40; H01M 4/66; H01M 4/26; H01M 4/36; H01M 4/62; H01M 4/04; H01M 4/58; H01M 4/70; H01M 4/131; H01M 4/38 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC		
국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eCOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 리튬금속층, 실리콘층, 애노드, 리튬 실리케이트		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2007-0202408 A1 (NAKANISHI, SHINJI 등) 2007.08.30 단락 [0026], [0045]-[0046], [0050], [0060]-[0065]; 도면 1 참조.	1, 4, 8-12
Y		2-3, 5-7
Y	JP 05095863 B2 (PANASONIC CORPORATION) 2012.12.12 청구항 1; 단락 [0057]-[0070]; 도면 4 참조.	2-3, 5-7
A	US 2007-0122700 A1 (MIYACHI, MARIKO 등) 2007.05.31 청구항 1, 3-5; 도면 4 참조.	1-12
A	US 2011-0136012 A1 (YAGI, HIROMASA 등) 2011.06.09 청구항 1 참조.	1-12
A	JP 2007-280926 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND. CO., LTD.) 2007.10.25 단락 [0062]-[0078]; 도면 3 참조.	1-12
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2016년 01월 29일 (29.01.2016)	국제조사보고서 발송일 2016년 01월 29일 (29.01.2016)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140	심사관 김동석 전화번호 +82-42-481-5405	

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2015년 1월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2015/010117

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2007-0202408 A1	2007/08/30	JP 2007-227219 A	2007/09/06
JP 05095863 B2	2012/12/12	CN 102473902 A	2012/05/23
		CN 102473902 B	2015/07/29
		EP 2472648 A1	2012/07/04
		EP 2472648 A4	2015/08/19
		JP 2013-132428 A1	2013/07/18
		US 2012-0107684 A1	2012/05/03
		WO 2011-132428 A1	2011/10/27
US 2007-0122700 A1	2007/05/31	JP 04752508 B2	2011/08/17
		US 8377591 B2	2013/02/19
		WO 2005-064714 A1	2005/07/14
US 2011-0136012 A1	2011/06/09	CN 102113162 A	2011/06/29
		CN 102113162 B	2013/08/28
		JP 04602478 B2	2010/12/22
		US 8603196 B2	2013/12/10
		WO 2010-016217 A1	2010/02/11
JP 2007-280926 A	2007/10/25	CN 100499216 C	2009/06/10
		CN 101038962 A	2007/09/19
		KR 10-1162794 B1	2012/07/05
		US 2007-0218365 A1	2007/09/20
		US 7754390 B2	2010/07/13

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
H 0 1 M 10/0565 (2010.01)		H 0 1 M	10/0565	
H 0 1 M 2/16 (2006.01)		H 0 1 M	2/16	P

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ

(72) 発明者 ジョン・キュ・キム
大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72) 発明者 ビョンクック・ソン
大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72) 発明者 ソン・ホ・イ
大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

F ターム(参考) 5H021 EE02

5H029	AJ02	AJ05	AJ12	AK01	AK03	AL03	AL11	AL12	AM02	AM03
	AM04	AM12	AM16	DJ04	EJ12	HJ01	HJ02	HJ12		
5H050	AA02	AA07	AA15	BA17	BA18	CA01	CA08	CA09	CB03	CB11
	CB12	DA03	DA19	HA01	HA02	HA12				