

(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2009-152197
(P2009-152197A)

(43) 公開日 平成21年7月9日(2009.7.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1M 4/50 (2006.01)	HO 1M 4/50 102	5H029
HO 1M 10/36 (2006.01)	HO 1M 10/00 111	5H050
HO 1M 4/52 (2006.01)	HO 1M 4/52 102	
HO 1M 4/48 (2006.01)	HO 1M 4/48 102	
HO 1M 4/62 (2006.01)	HO 1M 4/62 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-321318 (P2008-321318)
 (22) 出願日 平成20年12月17日 (2008.12.17)
 (31) 優先権主張番号 10-2007-0133605
 (32) 優先日 平成19年12月18日 (2007.12.18)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 590002817
 三星エスディアイ株式会社
 大韓民国京畿道水原市靈通区▲しん▼洞 5
 75番地
 (74) 代理人 100089037
 弁理士 渡邊 隆
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100108453
 弁理士 村山 靖彦
 (72) 発明者 朴 圭成
 大韓民国京畿道龍仁市器興區農書洞山 1 4
 - 1 番地 三星綜合技術院内

最終頁に続く

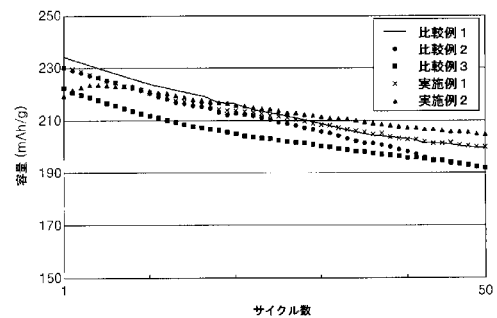
(54) 【発明の名称】 カソード及びこれを採用したリチウム電池

(57) 【要約】

【課題】カソード及びこれを採用したリチウム電池を提供する。

【解決手段】カソード及びこれを採用したリチウム電池に係り、具体的には、伝導性の低下を防止しつつ高容量具現が可能なカソード及びこれを採用したリチウム電池に関するものであり、該カソードは、導電剤、バインダ及びカソード活物質を含むカソード活物質組成物が集電体の一面上に形成され、カソード活物質は、固溶系酸化物と、炭素が表面コーティングされた電気化学的に不活性である物質とを含む。

【選択図】 図 2



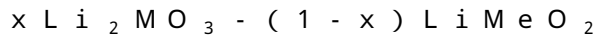
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電剤、バインダ及びカソード活物質を含むカソード活物質組成物が集電体の一面上に形成され、

前記カソード活物質が下記化学式 1 の固溶系酸化物と、炭素が表面コーティングされた電気化学的に不活性である物質とを含むことを特徴とするカソードであって、

(化学式 1)



式中、

$0 < x < 1$ であり、

M 及び Me はそれぞれ独立的に、Mn、Ti、Zr、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Al、Mg、Zr、B、及び Mo からなる群から選択された少なくとも一つ以上の金属であるカソード。

10

【請求項 2】

前記電気化学的に不活性である物質が非遷移金属系酸化物、非遷移金属系フッ化物及び非遷移金属系リン酸物質からなる群から選択された一つ以上であることを特徴とする請求項 1 に記載のカソード。

【請求項 3】

前記電気化学的に不活性である物質が Al_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 、 CeO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 、 AlF_3 及び AlPO_4 からなる群から選択された一つ以上であることを特徴とする請求項 1 に記載のカソード。

20

【請求項 4】

前記電気化学的に不活性である物質が Al_2O_3 であることを特徴とする請求項 1 に記載のカソード。

【請求項 5】

前記炭素の含有量が電気化学的に不活性である物質の重量を基準として、20 重量%以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のカソード。

【請求項 6】

前記化学式 1 の化合物で Me が、Cr、Mn、Co 及び Ni からなる群から選択された少なくとも一つ以上の金属であることを特徴とする請求項 1 に記載のカソード。

30

【請求項 7】

前記化学式 1 の化合物で x が、0.1 から 0.6 であることを特徴とする請求項 1 に記載のカソード。

【請求項 8】

請求項 1 ないし請求項 7 のうちいずれか 1 項に記載のカソードと、

アノードと、

有機電解液とを含むことを特徴とするリチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カソード及びこれを採用したリチウム電池に係り、具体的には、高容量具現が可能でありつつもサイクル特性の改善されたカソード及びこれを採用したリチウム電池に関する。

40

【背景技術】

【0002】

一般的に、リチウム電池用カソード活物質としては、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$) のような遷移金属化合物が使われている。

【0003】

50

それらカソード活物質の高率特性及び容量を向上させることによって、次世代高容量リチウム電池の具現が可能であり、またリチウム電池の高容量化は、携帯用電子機器の複合化、高機能化の流れに照らしてみると、非常に切実なものであり、電池システム設計及び製造技術の完成だけではなく、材料自体の改善が要求されている。

【0004】

例えば、複合系酸化物のような多様な物質が高容量を有するカソード活物質の代案として提示されているが、かような複合系酸化物のうちの一つである $xLi_2MO_3 - (1-x)LiMeO_2$ は、基本的に Li_2MO_3 と $LiMeO_2$ との固溶体をもって構成される。ところで、 Li_2MO_3 の場合、代表的なものとして Li_2MnO_3 の例を見れば、充電時に Mn が 4+ の酸化数を有し、酸素バンド内に $Mn^{4+}/5+$ の酸化還元電位が存在するので、Mn は電気化学反応に寄与できない。しかし、初期充電時に格子から酸素がリチウムと共に脱離し、放電時に脱離されたリチウムが $Mn^{3+}/4+$ と反応するようになり、高容量が具現される。この過程で結晶構造が不安定化し、高電圧の充放電時にサイクル寿命が劣化するという問題を有することになる。従って実用化のためには、前記のような複合系酸化物の高容量を維持しつつサイクル特性を改善する必要がある。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明が解決しようとする第一の課題は、サイクル特性の改善された高容量カソードを提供することである。

20

【0006】

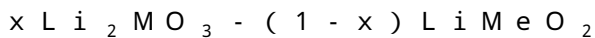
本発明が解決しようとする第二の課題は、前記カソードを具備したリチウム電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

前記第一の課題を達成するために本発明は、導電剤、バインダ及びカソード活物質を含むカソード活物質組成物が集電体の一面上に形成され、前記カソード活物質が下記化学式 1 の固溶系酸化物と、炭素が表面コーティングされた電気化学的に不活性である物質とを含むカソードを提供する：

(化学式 1)



式中、 $0 < x < 1$ であり、M 及び Me はそれぞれ独立的に、Mn、Ti、Zr、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Al、Mg、Zr、B、及び Mo からなる群から選択された少なくとも一つ以上の金属である。

30

【0008】

本発明の一具現例によれば、前記電気化学的に不活性である物質は、非遷移金属系酸化物、非遷移金属系フッ化物及び非遷移金属系リン酸物質からなる群から選択された一つ以上を使用できる。

【0009】

本発明の一具現例によれば、前記電気化学的に不活性である物質は、 Al_2O_3 、MgO、 SiO_2 、 CeO_2 、 ZrO_2 、ZnO、 AlF_3 及び $AlPO_4$ からなる群から選択された一つ以上である。

40

【0010】

本発明の一具現例によれば、前記電気化学的に不活性である物質は、 Al_2O_3 である。

【0011】

本発明の一具現例によれば、前記炭素は、電気化学的に不活性である物質の重量を基準として、20重量%以下、望ましくは、1から15重量%の含有量でコーティングされる。

【0012】

50

本発明の一具現例によれば、前記化学式 1 の化合物で M e は、C r、M n、C o 及び N i からなる群から選択された少なくとも一つ以上の金属を使用できる。

【0013】

本発明の一具現例によれば、前記化学式 1 の化合物で x は、0.1 から 0.6 が望ましい。

【0014】

前記第二の課題を達成するために本発明は、前述のようなカソードと、アノードと、有機電解液とを含むリチウム電池を提供する。

【発明の効果】

【0015】

本発明によるカソードは、固溶系複合物に電気化学的に不活性である物質を添加し、サイクル特性を改善すると同時に、前記電気化学的に不活性である物質の表面を炭素でコーティングすることによって、電気伝導度の低下を防止することが可能になる。従って、前記カソードは、リチウム電池などに有用に使用できる。

【発明を実施するための最良の形態】

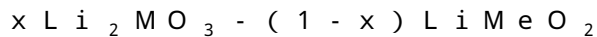
【0016】

以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

【0017】

本発明によるカソードは、下記化学式 1 の固溶系複合物と、炭素で表面コーティングされた電気化学的に不活性である物質とを活物質として含む：

(化学式 1)



式中、 $0 < x < 1$ であり、M 及び M e はそれぞれ独立的に、M n、T i、Z r、V、C r、M n、F e、C o、N i、C u、A l、M g、Z r、B、及び M o からなる群から選択された少なくとも一つ以上の金属である。

【0018】

前記化学式 1 の固溶系複合物は、固溶時に Li_2MO_3 と LiMeO_2 との二成分を有する構造のような層状構造を示し、遷移金属層に過量のリチウムが置換された形態で存在する。高容量カソードとして適用する組成は、リチウムが遷移金属層にほぼ 20% 以内存在する場合である。しかし、遷移金属層でのリチウムの存在は、電気伝導に關与する N i、C o のような遷移金属元素の量を減少させ、結果的に電気伝導度を低下させてしまう。また電気伝導度だけではなく、前記固溶系複合物は、最低 4.5 V 以上に L i を充電させて高容量を得ることができるシステムであるため、高電圧安定性が重要である。特に 4.5 V 付近では、格子から酸素が放出されるため、高電圧での電解質副反応だけではなく、格子構造の劣化も伴う。

【0019】

本発明では、電気化学的に不活性である物質を、前記化学式 1 の固溶系複合物と共に使用して高電圧安定性を向上させつつ、前記電気化学的に不活性である物質の表面を炭素でコーティングし、前記電気化学的に不活性である物質の添加による電気伝導度の低下を防止する。すなわち、炭素で表面コーティングされた電気化学的に不活性な物質を前記化学式 1 の固溶系複合物と共に使用することによって、電気伝導度の低下を防止しつつ、高電圧安定性を改善させることができ、その結果、それらをかソード活物質として含むカソードの伝導性及び高電圧サイクル特性を改善することになる。

【0020】

本発明で使用可能な前記電気化学的に不活性である物質としては、非遷移金属系酸化物、非遷移金属系フッ化物及び/または非遷移金属系リン酸物質があり、さらに具体的には、 Al_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 、 CeO_2 、 ZrO_2 、 ZnO のような非遷移金属系酸化物、 AlF_3 のような非遷移金属系フッ化物、または AlPO_4 のような非遷移金属系リン酸物質を例として挙げるができる。それらのうち非遷移金属系酸化物が望ましく、 Al_2O_3 がさらに望ましい。

10

20

30

40

50

【0021】

前記電気化学的に不活性である物質は、粒子状で前記カソードに適用され、その表面は、炭素でコーティングされる。コーティング可能な炭素としては、特別の制限はなく、難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素、黒鉛、熱分解炭素類、コークス、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、活性炭及びカーボンブラックなどの炭素材料のうちいずれか1種または2種以上を使用できる。このうち、コークス類にはピッチコークス、ニードルコークスまたは石油コークスなどがあり、有機高分子化合物焼成体とは、フェノール樹脂やフラン樹脂のような高分子化合物を適当な温度で焼成して炭素化させたものを意味する。それら炭素材料の形状は、ファイバ状、固状、粒状または鱗片状のうちいずれも使用できる。

【0022】

前記電気化学的に不活性である物質の表面上にコーティングされる炭素の含有量は、前記電気化学的に不活性である物質の重量を基準として20重量%以下、望ましくは1から15重量%の含有量で使用できる。前記炭素の含有量が20重量%を超える場合、目的とする高容量を得難いので望ましくない。

【0023】

前記炭素の表面コーティング方法は特別の制限がなく、例えば非遷移金属のアルコキシド前駆体と共に、前記炭素を有機溶媒内で熱処理して行うことができる。

【0024】

前記カソード活物質以外に、前記カソード活物質組成物を構成する前記導電剤としてカーボンブラックを使用し、バインダとしてフッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリテトラフルオロエチレン及びその混合物、スチレンブタジエンゴム系ポリマーを使用する。

【0025】

このとき、カソード活物質、導電剤及びバインダの含量比は、リチウム電池で一般的に使用するレベルで使用でき、特別に限定されるものではない。

【0026】

前述のようなカソード活物質組成物が形成される集電体としては、リチウム電池でカソード用集電体として使われるものであるならば、いかなる制限もなしに使用できるが、アルミニウム集電体を使用することが望ましい。前記集電体の大きさ及び厚さなどは、リチウム電池で一般的な範囲内で使用できる。

【0027】

前記本発明によるカソードは、次の通り製造できる。

【0028】

まずバインダ、導電剤、カソード活物質及び有機溶媒を含むスラリを集電体の一面上に均一に塗布した後、これを乾燥させて前記有機溶媒を全て蒸発させることによって、カソード活物質組成物層を前記集電体上に形成する。

【0029】

前記カソード活物質、バインダ及び導電剤と共に、スラリを構成する導電剤及びバインダについては、前述のようなところであり、前記有機溶媒としては、例えばジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネートのような鎖型カーボネート、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、脂肪酸エステル誘導体、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートのような環状カーボネート、ガンマ-ブチラクトン、N-メチルピロリドン、アセトン、水またはそれらの混合物を使用できる。

【0030】

前記本発明によるカソードを採用したリチウム電池は、次の通り製造できる。

【0031】

前述のカソード製造時と同様に、アノード活物質、導電剤、バインダ及び溶媒を混合してアノード活物質スラリを製造し、これを銅集電体に直接コーティングするか、または別

10

20

30

40

50

の支持体上にキャストし、この支持体から剥離させたアノード活物質フィルムを銅集電体にラミネーションしてアノードを得る。このとき、アノード活物質、導電剤、バインダ及び溶媒の含有量は、リチウム電池で一般的に使用する範囲内で使用でき、特別の制限はない。

【0032】

前記アノード活物質としては、リチウム金属、リチウム合金、炭素材またはグラファイトを使用する。アノード活物質組成物で導電剤、バインダ及び溶媒は、カソードの場合と同じものを使用できる。場合によっては、前記カソード電極活物質組成物及びアノード電極活物質組成物に可塑剤をさらに添加し、電極板内部に気孔を形成することも可能である。

10

【0033】

前記カソードとアノードは、セパレータによって分離され、前記セパレータとしては、リチウム電池で一般的に使われるものであるならば、いずれも使用可能である。特に、電解質のイオン移動に対して低抵抗であり、かつ電解液含湿能にすぐれていることが望ましい。例えば、ガラスファイバ、ポリエステル、テフロン（登録商標）、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、前記化合物を組み合わせた材質があって、不織布または織布の形態でもよい。これについてさらに詳細に説明すれば、リチウムイオン電池の場合には、ポリエチレン、ポリプロピレンのような材料からなる巻取り可能なセパレータを使用し、リチウムイオンポリマー電池の場合には、有機電解液含湿能にすぐれるセパレータを使用するが、このようなセパレータは、下記の方法によって製造可能である。

20

【0034】

高分子樹脂、充填剤及び溶媒を混合してセパレータ組成物を準備した後、前記セパレータ組成物を電極上部に直接コーティング及び乾燥してセパレータフィルムを形成するか、または前記セパレータ組成物を支持体上にキャストし及び乾燥した後、前記支持体から剥離させたセパレータフィルムを電極上部にラミネーションして形成できる。

【0035】

前記高分子樹脂は特別に限定されず、電極板のバインダに使われる物質がいずれも使用可能である。例えば、フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート及びその混合物を使用できる。特に、ヘキサフルオロプロピレン含有量が8から25重量%であるフッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体を使用することが望ましい。

30

【0036】

前述のようなカソード極板とアノード極板との間にセパレータを配して電池構造体を形成する。かような電池構造体をワインディングしたり、または折り畳んで円筒形電池ケースやまたは角形電池ケースに入れた後、本発明の有機電解液を注入すれば、リチウムイオン電池が完成する。

【0037】

また、前記電池構造体をバイセル構造に積層した後、これを有機電解液に含浸させ、得られた結果物をポーチに入れて密封すれば、リチウムイオンポリマー電池が完成される。

40

【0038】

前記リチウム電池を構成する有機電解液としては、リチウム塩、及び高誘電率溶媒並びに低沸点溶媒からなる混合有機溶媒を使用できる。

【0039】

本発明に使われる高誘電率溶媒としては、当業界で一般的に使われるものであるならば特別に制限されず、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートのような環状カーボネートまたはガンマ-ブチラクトンなどを使用できる。

【0040】

また、低沸点溶媒も当業界で一般的に使われるものであり、ジメチルカーボネート、エ

50

チルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネートのような鎖型カーボネート、ジメトキシエタン、ジエトキシエタンまたは脂肪酸エステル誘導体などを使用でき、特別に制限されるものではない。

【0041】

前記高誘電率溶媒と低沸点溶媒との混合体積比は、1：1から1：9であることが望ましく、前記範囲を外れるときには、放電容量及び充放電寿命の側面で望ましくない。

【0042】

また前記リチウム塩は、リチウム電池で一般的に使われるものであるならば、いずれも使用可能であり、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 LiBF_4 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 及び $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ からなる群から選択された一つ以上の化合物が望ましい。

10

【0043】

有機電解液のうちの前記リチウム塩の濃度は、0.5から2Mほどであることが望ましいが、リチウム塩の濃度が0.5M未満であれば、電解液の伝導度が低くなって電解液の性能が落ち、2.0Mを超えるときには、電解液の粘度が上昇してリチウムイオンの移動性が低下するという問題点があって望ましくない。

【0044】

以下、本発明について、実施例及び比較例を挙げて詳細に説明するが、本発明がそれらに限定されるものではない。

<比較例1>

20

【0045】

活物質としては、燃焼合成法で合成され、サブ-ミクロン以下の大きさを有する $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ を使用し、前記活物質とケッチェンブラック(EC-600JD)とを94：3重量比で均一に混合した後、N-メチルピロリドン(NMP)にポリフッ化ビニリデン(PVDF)を加えた導電剤溶液を添加し、活物質：炭素導電剤：バインダ=94：3：3重量比になるようにスラリを製造した。15 μm 厚のアルミニウムホイル上に前記スラリをコーティングした後で乾燥してカソードを製造し、さらに真空乾燥後にコインセル(CR2016タイプ)を製造して充放電実験を実施した。セル製造時に対極(Counter electrode)としては金属リチウムを使用し、電解質としては1.3M LiPF_6 (EC：DEC(3：7)中)を利用した。充放電条件は、充電時に4.55Vまで0.5C電流密度で定電流充電後に定電圧を加え、電流が0.05Cまで落ちるまで維持した。放電は、2Vまで0.5C定電流で放電させた。

30

<比較例2>

【0046】

前記比較例1の活物質に Al_2O_3 を合剤対比で1重量%混合したことを除いては、前記比較例1と同じ方法で電極及びセルを製造し、充放電を実施した。

<比較例3>

【0047】

前記比較例1の活物質に Al_2O_3 を合剤対比で3重量%混合したことを除いては、前記比較例1と同じ方法で電極及びセルを製造し、充放電を実施した。

40

<実施例1>

【0048】

前記比較例1の活物質に、炭素のコーティングされた Al_2O_3 を合剤対比で1重量%混合したことを除いては、前記比較例1と同じ方法で電極及びセルを製造し、充放電を実施した。

【0049】

前記炭素コーティングは、スクロースの溶けているエタノール溶液に、アルミニウムイソプロポキシドを加え、攪拌及び乾燥した後で、窒素雰囲気中で900、1時間熱処理して Al_2O_3 に炭素コーティングを行った。コーティングされた炭素含有量は、 Al_2O_3

50

3 対比で約10重量%レベルであった。

< 実施例 2 >

【0050】

前記比較例1の活物質に、炭素のコーティングされた Al_2O_3 を合剤対比で3重量%混合したことを除いては、前記比較例1と同じ方法で電極及びセルを製造し、充放電を実施した。

【0051】

前記炭素コーティングは、実施例1と同一に行った。

【0052】

前記実施例1で炭素のコーティングされた Al_2O_3 のFT-IRの結果を図1に示した。1,364 cm^{-1} に位置したDバンドと1,585 cm^{-1} に位置したGバンドとのピーク強度を比較してみれば、D/G比=0.84であって、表面コーティングされた炭素が結晶化されているということを確認することができる。従って、不導体 Al_2O_3 が電極内に混合されても、炭素がコーティングされているので、伝導度低下を防止できるということを確認することができる。

10

【0053】

図2は、比較例1、2、3と実施例1、2で得られたセルに対し、2.0-4.55V vs. Li区間で、0.5C充放電サイクル特性を示している。電気化学的に不活性である Al_2O_3 と炭素のコーティングされた Al_2O_3 とが混合されるほど容量は減少している。しかし、サイクル特性は、添加量が増えるほど向上しているが、これについて図3で棒グラフで比較した。50サイクル後に何も添加していない比較例1の $Li_{1.2}Ni_{0.16}Co_{0.08}Mn_{0.56}O_2$ 粉末の場合、初期放電容量対比で85.3%維持、 Al_2O_3 が1重量%添加された比較例2の場合、これよりさらに落ちて83.3%、 Al_2O_3 が3重量%添加された比較例3の場合、サイクル特性が向上して86.4%ほど維持された。炭素のコーティングされた実施例1及び2では、それぞれ86.6%、93.5%とサイクル特性が大きく向上している。これは、不導体である Al_2O_3 のみ混合される場合、電極の伝導度が添加前に比べて劣化されるが、炭素がコーティングされて混合される場合、かような問題がないので、 Al_2O_3 が混合されても、サイクル特性が十分に改善されるということが分かる。

20

【産業上の利用可能性】

30

【0054】

本発明のカソード及びこれを採用したリチウム電池は、例えば、電源関連の技術分野に効果的に適用可能である。

【図面の簡単な説明】

【0055】

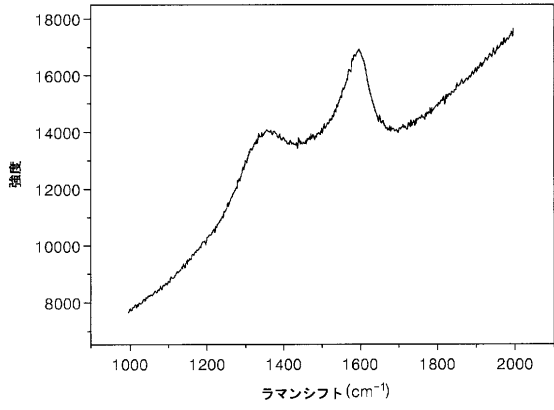
【図1】実施例1で得られた炭素のコーティングされた Al_2O_3 のFT-IR結果を示すグラフである。

【図2】比較例1、2、3と実施例1、2とで得られたセルに対し、2.0-4.55V vs. Li区間での0.5C充放電サイクル特性を示すグラフである。

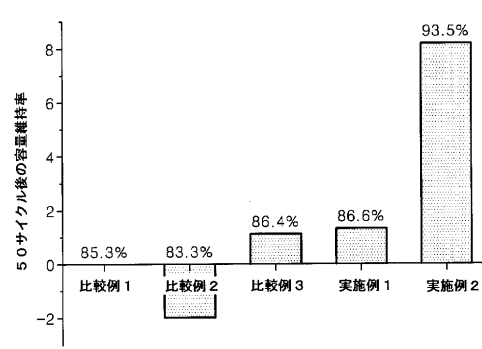
【図3】比較例1、2、3と実施例1、2とで得られたセルの50サイクル後の容量維持率を示すグラフである。

40

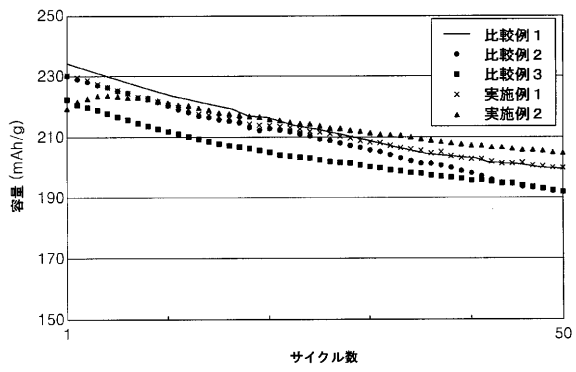
【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】



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	4/02	(2006.01)		H 0 1 M	10/00		1 0 2			
				H 0 1 M	4/02		1 0 2			

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AK18 AL06 AL07 AL12 AM03 AM04 AM07
 DJ08 EJ05 HJ01 HJ02
 5H050 AA07 AA08 BA17 CA07 CA08 CA09 CA29 CB07 CB08 CB12
 DA09 EA10 EA12 EA23 EA24 FA18 HA01 HA02