

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7569801号
(P7569801)

(45)発行日 令和6年10月18日(2024.10.18)

(24)登録日 令和6年10月9日(2024.10.9)

(51)国際特許分類		F I	
H 0 1 M	10/052 (2010.01)	H 0 1 M	10/052
H 0 1 M	10/0566(2010.01)	H 0 1 M	10/0566
H 0 1 M	4/13 (2010.01)	H 0 1 M	4/13
H 0 1 M	50/15 (2021.01)	H 0 1 M	50/15
H 0 1 M	50/627(2021.01)	H 0 1 M	50/627
請求項の数 4 (全16頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2021-561291(P2021-561291)	(73)特許権者	000001889
(86)(22)出願日	令和2年11月12日(2020.11.12)		三洋電機株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/042220		大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地
(87)国際公開番号	WO2021/106593	(74)代理人	110001210
(87)国際公開日	令和3年6月3日(2021.6.3)		弁理士法人 Y K I 国際特許事務所
審査請求日	令和5年4月6日(2023.4.6)	(72)発明者	西田 晶
(31)優先権主張番号	特願2019-216920(P2019-216920)		大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パ
(32)優先日	令和1年11月29日(2019.11.29)		ナソニック株式会社内
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	審査官	井原 純
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池、及び非水電解質二次電池の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数の正極と複数の負極がセパレータを介して1枚ずつ交互に積層されてなる電極体と、非水電解液と、前記電極体及び前記非水電解液を収容する外装体と、を備えた非水電解質二次電池であって、前記外装体には、前記非水電解液を注液するための注液部が設けられ、前記複数の正極は、正極芯体と、前記正極芯体の表面に形成された正極合材層とを含み、前記複数の負極は、負極芯体と、前記負極芯体の表面に形成された負極合材層とを含み、前記正極合材層及び前記負極合材層の少なくとも一方の密度は、前記注液部から離れるに從って段階的或いは次第に低下している、非水電解質二次電池。

10

【請求項 2】

前記外装体は、有底角筒状の外装缶と、前記外装缶の開口部を塞ぐ封口板とを含み、前記注液部は、前記封口板に設けられ、前記封口板側から前記外装缶の底部側に向かって前記正極合材層及び前記負極合材層の前記少なくとも一方を三等分し、前記封口板側から順に、第2領域、中間領域、及び第1領域と定義した場合に、当該各領域の密度は、前記第2領域の密度>前記中間領域の密度>前記第1領域の密度の関係を満たす、請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 3】

複数の正極と複数の負極がセパレータを介して1枚ずつ交互に積層されてなる電極体と

20

、非水電解液と、外装体とを備えた非水電解質二次電池の製造方法であって、
正極芯体の表面に前記正極合材層を形成して前記正極を作製する工程と、
負極芯体の表面に前記負極合材層を形成して前記負極を作製する工程と、
前記複数の正極及び前記複数の負極を用いて前記電極体を作製する工程と、
前記外装体の内部に前記電極体を収容した後、前記非水電解液を注液する工程と、
を含み、

前記正極合材層及び前記負極合材層を形成する少なくとも一方の工程において、前記正極合材層及び前記負極合材層の前記少なくとも一方の密度が、前記正極合材層及び前記負極合材層の前記少なくとも一方の第1の端部の反対側の第2の端部から前記第1の端部側に向かって前記第1の端部まで段階的或いは次第に低くなるように前記正極合材層及び前記負極合材層の前記少なくとも一方を形成し、

10

前記非水電解液を注液する工程では、前記正極合材層及び前記負極合材層の前記少なくとも一方の前記第2の端部側から前記第1の端部側に向かって前記非水電解液が移動するように前記外装体の内部に前記非水電解液を注液する、非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項4】

前記第2の端部から前記第1の端部側に向かって前記正極合材層及び前記負極合材層の前記少なくとも一方を三等分し、前記第2の端部から順に、第2領域、中間領域、及び第1領域と定義した場合に、当該各領域の密度は、前記第2領域の密度 > 前記中間領域の密度 > 前記第1領域の密度の関係を満たす、請求項3に記載の非水電解質二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本開示は、非水電解質二次電池、及び非水電解質二次電池の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、正極、負極、及びセパレータを含む電極体と、非水電解液と、これらを収容する外装体とを備えた非水電解質二次電池が広く知られている。例えば、特許文献1には、正極及び負極がセパレータを介して渦巻き状に巻回されてなる巻回型の電極体を備えた円筒形の非水電解質二次電池が開示されている。特許文献1の非水電解質二次電池では、電極体における非水電解液の含浸性を向上させて電池の充放電サイクル特性を向上させるべく、正極及び負極の少なくとも一方の合材層に溝が形成されている。

30

【0003】

また、特許文献2には、正極及び負極の少なくとも一方の合材層に、巻回型の電極体の軸方向に沿って他の領域よりも密度が低い低密度部が形成された円筒形の非水電解質二次電池が開示されている。特許文献2には、合材層の一部に低密度部を設けることで、非水電解液の含浸性が向上すると記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2001-176558号公報

40

【文献】特開2018-137187号公報

【発明の概要】

【0005】

ところで、非水電解液は、外装体の内部に電極体を収容した後、外装体に設けられた注液部から外装体の内部に注液されることが一般的であるが、この際、電極体の全体に非水電解液を含浸させることは重要な課題である。この点について、特許文献1、2に開示された技術は未だ改良の余地がある。なお、特許文献1の非水電解質二次電池では、合材層に溝を形成することにより合材層の活物質量が減少するため、電池の高容量化に課題がある。

【0006】

50

本開示に係る非水電解質二次電池は、複数の正極と複数の負極がセパレータを介して１枚ずつ交互に積層されてなる電極体と、非水電解液と、前記電極体及び前記非水電解液を収容する外装体とを備えた非水電解質二次電池であって、前記外装体には、前記非水電解液を注液するための注液部が設けられ、前記複数の正極は、正極芯体と、前記正極芯体の表面に形成された正極合材層とを含み、前記複数の負極は、負極芯体と、前記負極芯体の表面に形成された負極合材層とを含み、前記正極合材層及び前記負極合材層の少なくとも一方において、前記注液部から離れた第１領域の密度は、前記注液部に近接する第２領域の密度よりも低いことを特徴とする。

【０００７】

本開示に係る非水電解質二次電池の製造方法は、複数の正極と複数の負極がセパレータを介して１枚ずつ交互に積層されてなる電極体と、非水電解液と、外装体とを備えた非水電解質二次電池の製造方法であって、正極芯体の表面に前記正極合材層を形成して前記正極を作製する工程と、負極芯体の表面に前記負極合材層を形成して前記負極を作製する工程と、前記複数の正極及び前記複数の負極を用いて前記電極体を作製する工程と、前記外装体の内部に前記電極体を収容した後、前記非水電解液を注液する工程とを含み、前記正極合材層及び前記負極合材層を形成する少なくとも一方の工程において、合材層の第１の端部側に位置する領域の密度が、前記第１の端部と反対側の第２の端部側に位置する領域の密度よりも低くなるように合材層を形成し、前記非水電解液を注液する工程では、前記第２の端部側から前記外装体の内部に前記非水電解液を注液す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、外装体の内部に非水電解液を注液する際に、電極体の全体に非水電解液を含浸させることができ、電極体の全体にまんべんなく非水電解液を行き渡らせることが可能である。例えば、電極体内における電解液量のバラツキが大きくなると、電池反応が不均一となり性能劣化の原因となるが、本開示に係る非水電解質二次電池によれば、このような不具合の発生を抑制できる。

【図面の簡単な説明】

【０００９】

【図１】図１は、実施形態の一例である非水電解質二次電池の外観を示す斜視図である。

【図２】図２は、実施形態の一例である電極体及び封口板の斜視図である。

【図３】図３は、実施形態の一例である電極体の分解斜視図である。

【図４】図４は、実施形態の一例である電極体の一部を示す断面図及び正極の正面図である。

【図５】図５は、実施形態の一例である正極の製造工程を説明するための図である。

【発明を実施するための形態】

【００１０】

以下、図面を参照しながら、本開示の実施形態の一例について詳細に説明する。なお、以下で例示する複数の実施形態及び変形例を選択的に組み合わせることは当初から想定されている。また、本明細書において、「数値Ａ～数値Ｂ」との記載は特に断らない限り、「数値Ａ以上数値Ｂ以下」を意味する。

【００１１】

図１は実施形態の一例である非水電解質二次電池１０の外観を示す斜視図、図２は非水電解質二次電池１０を構成する電極体１１及び封口板１５の斜視図（外装缶１４を取り除いた状態を示す図）である。図１に例示する非水電解質二次電池１０は、外装体として、外装缶１４と封口板１５を含む角形容器を備えるが、外装体はこれに限定されず、例えば、金属層及び樹脂層を含むラミネートシートで構成された外装体であってもよい。

【００１２】

図１及び図２に例示するように、非水電解質二次電池１０は、電極体１１と、非水電解液と、電極体１１及び非水電解液を収容する有底角筒状の外装缶１４と、外装缶１４の開口部を塞ぐ封口板１５とを備える。非水電解質二次電池１０は、いわゆる角形電池である。電極体１１は、複数の正極２０と複数の負極３０がセパレータ４０を介して１枚ずつ交

10

20

30

40

50

互に積層されてなる積層型の電極体である（詳しくは後述の図３参照）。外装缶１４は軸方向一端が開口した扁平な略直方体形状の金属製容器であり、封口板１５は細長い矩形形状を有する。外装缶１４及び封口板１５は、例えば、アルミニウムを主成分とする金属材料で構成される。

【００１３】

以下では、説明の便宜上、外装缶１４の高さ方向を非水電解質二次電池１０の「上下方向」とし、封口板１５側を「上」、外装缶１４の底部側を「下」とする。また、封口板１５の長手方向に沿う方向を非水電解質二次電池１０の「横方向」とする。

【００１４】

非水電解液は、例えば、非水溶媒と、非水溶媒に溶解した電解質塩とを含む。非水溶媒には、例えばエステル類、エーテル類、ニトリル類、アミド類、及びこれらの２種以上の混合溶媒等を用いてもよい。非水溶媒は、これら溶媒の水素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一ついてもよい。電解質塩には、例えば LiPF_6 等のリチウム塩が使用される。

10

【００１５】

非水電解質二次電池１０は、図示しない正極集電体を介して正極２０と電氣的に接続される正極端子１２と、図示しない負極集電体を介して負極３０と電氣的に接続される負極端子１３とを備える。本実施形態では、封口板１５の長手方向一端側に正極端子１２が、封口板１５の長手方向他端側に負極端子１３がそれぞれ配置されている。正極端子１２及び負極端子１３は、他の非水電解質二次電池１０や回路、機器などに対して電氣的に接続される外部接続端子であり、絶縁部材を介して封口板１５に取り付けられる。

20

【００１６】

外装体を構成する封口板１５には、電極体１１が収容される外装缶１４の内部に非水電解液を注液するための注液部１６が設けられている。詳しくは後述するが、非水電解液は、電極体１１を外装缶１４内に収容して外装缶１４の開口部を封口板１５で塞いだ後、注液部１６から注液される。注液部１６は、例えば、封口板１５に形成された貫通孔と、当該貫通孔を塞ぐゴム製のシール部材とで構成される。また、封口板１５には、電池の異常発生時に開弁してガスを排出するためのガス排出弁１７、及び異常発生時に電流経路を遮断するための電流遮断機構１８が設けられる。

【００１７】

30

図１に示す例では、正極端子１２と負極端子１３の間に、注液部１６及びガス排出弁１７が設けられている。ガス排出弁１７は封口板１５の長手方向中央部に、注液部１６は正極端子１２とガス排出弁１７の間に、それぞれ配置されている。電流遮断機構１８は、正極端子１２の裏側に配置されている。

【００１８】

図２に例示するように、電極体１１は、第１の電極群１１Ａと第２の電極群１１Ｂに分割されている。第１の電極群１１Ａ及び第２の電極群１１Ｂは、例えば、互いに同じ積層構造、寸法を有し、電極体１１の厚み方向に積層配置される。各電極群の上端部には、封口板１５側に延びる複数の正極タブ２３及び複数の負極タブ３３が形成されている。各タブは後述の合材層が形成されずに芯体表面が露出した凸部であって、正極タブ２３は正極集電体を介して正極端子１２と電氣的に接続され、負極タブ３３は負極集電体を介して負極端子１３と電氣的に接続されている。なお、各電極群の外周面は、セパレータ４０で覆われている。

40

【００１９】

図３は、電極体１１の分解斜視図である。図３に例示するように、電極体１１は、複数の正極２０と、複数の負極３０とを含む。電極体１１を構成する各電極群には、例えば、負極３０が正極２０よりも１枚多く含まれ、各電極群の厚み方向両側に負極３０が配置される。図３では、正極２０と負極３０の間に１枚ずつ配置される複数のセパレータ４０を図示しているが、各電極群に含まれるセパレータ４０は１枚であってもよい。この場合、長尺状のセパレータ４０をつづら折りして正極２０と負極３０の間に配置する。

50

【 0 0 2 0 】

電極体 1 1 は、上記のように、複数の正極 2 0 と複数の負極 3 0 がセパレータ 4 0 を介して 1 枚ずつ交互に積層された構造を有する。正極 2 0 及び負極 3 0 は、上方に突出した正極タブ 2 3 及び負極タブ 3 3 をそれぞれ含む。言い換えると、正極 2 0 及び負極 3 0 は、各タブが同じ方向を向くように積層配置される。また、正極タブ 2 3 が電極体 1 1 の横方向一端側に、負極タブ 3 3 が電極体 1 1 の横方向他端側にそれぞれ位置すると共に、複数の正極タブ 2 3 が電極体 1 1 の厚み方向に並び、複数の負極タブ 3 3 が電極体 1 1 の厚み方向に並ぶように積層配置される。

【 0 0 2 1 】

図 4 は、電極体 1 1 の一部を示す断面図、及び正極 2 0 の正面図である。図 4 に例示するように、正極 2 0 は、正極芯体 2 1 と、正極芯体 2 1 の表面に形成された正極合材層 2 2 とを含む。正極合材層 2 2 は、正極芯体 2 1 の両面に形成される。同様に、負極 3 0 は、負極芯体 3 1 と、負極芯体 3 1 の表面に形成された負極合材層 3 2 とを含む。負極合材層 3 2 は、負極芯体 3 1 の両面に形成される。負極 3 0 は、正極 2 0 よりも一回り大きく、正極 2 0 の正極合材層 2 2 が形成される範囲には、負極合材層 3 2 が対向配置される。

10

【 0 0 2 2 】

以下、正極 2 0 及び負極 3 0 について、特に正極合材層 2 2 及び負極合材層 3 2 の構成について詳説する。

【 0 0 2 3 】

〔 正 極 〕

20

正極 2 0 は、正極芯体 2 1 の表面のうち正極タブ 2 3 を除く部分（以下、「基部」とする）の全域に正極合材層 2 2 が形成された構造を有する。正極芯体 2 1 には、アルミニウムなどの電池作動電圧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。正極芯体 2 1 の厚みは、例えば $5\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ であり、好ましくは $8\ \mu\text{m} \sim 15\ \mu\text{m}$ である。正極芯体 2 1 の基部は正面視四角形状を有し、当該四角形の一辺から正極タブ 2 3 が突出している。一般的には、1 枚の金属箔を加工して基部と正極タブ 2 3 が一体成形された正極芯体 2 1 が得られる。

【 0 0 2 4 】

正極合材層 2 2 は、例えば正極活物質、導電材、及び結着材を含み、正極芯体 2 1 の基部の両面に形成される。なお、正極合材層 2 2 は、正極タブ 2 3 の付け根に形成されていてもよい。正極合材層 2 2 の厚みは、正極芯体 2 1 の片側で、例えば $40\ \mu\text{m} \sim 120\ \mu\text{m}$ であり、好ましくは $50\ \mu\text{m} \sim 80\ \mu\text{m}$ である。正極 2 0 は、正極芯体 2 1 上に正極活物質、導電材、及び結着材等を含む正極合材スラリーを塗布し、塗膜を乾燥、圧縮して正極合材層 2 2 を正極芯体 2 1 の両面に形成した後、所定の形状にカットすることにより作製できる。

30

【 0 0 2 5 】

正極活物質には、リチウム遷移金属複合酸化物が用いられる。リチウム遷移金属複合酸化物に含有される金属元素としては、Ni、Co、Mn、Al、B、Mg、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Ga、Sr、Zr、Nb、In、Sn、Ta、W等が挙げられる。中でも、Ni、Co、Mnの少なくとも1種を含有することが好ましい。好適な複合酸化物の一例としては、Ni、Co、Mnを含有するリチウム遷移金属複合酸化物、Ni、Co、Alを含有するリチウム遷移金属複合酸化物が挙げられる。

40

【 0 0 2 6 】

正極活物質の体積基準のメジアン径（以下、「D50」とする）は、例えば $2\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ である。体積基準のD50は、体積基準の粒度分布において頻度の累積が粒子径の小さい方から50%となる粒子径を意味し、中位径とも呼ばれる。D50は、レーザー回折式の粒度分布測定装置（例えば、日機装株式会社製、マイクロトラックHRA）を用い、水を分散媒として測定できる。

【 0 0 2 7 】

正極合材層 2 2 に含まれる導電材としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、

50

ケッチェンブラック、黒鉛等の炭素材料が例示できる。正極合材層 2 2 に含まれる結着材としては、ポリテトラフルオロエチレン (P T F E)、ポリフッ化ビニリデン (P V d F) 等のフッ素樹脂、ポリアクリロニトリル (P A N)、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂などが例示できる。また、これらの樹脂と、カルボキシメチルセルローズ (C M C) 又はその塩等のセルローズ誘導体、ポリエチレンオキシド (P E O) などが併用されてもよい。

【 0 0 2 8 】

正極 2 0 において正極芯体 2 1 には、正極合材層に隣接して、図示しない保護層が設けられてもよい。保護層は正極芯体 2 1 の長手方向に沿って帯状に延在している。保護層は正極 2 0 がセパレータ 4 0 を介して負極 3 0 と対向させて電極体を構成したときに、負極 3 0 が正極芯体 2 1 と短絡するのを防止する機能を有する。保護層は、例えば、セラミックス等の無機材料粒子と樹脂バインダなどを含む。正極芯体 2 1 の両面に形成されている保護層の厚みは、例えば $70\text{ }\mu\text{m}$ である。本実施形態では、正極 2 0 の正極芯体 2 1 には、保護層が形成されている正極芯体 2 1 を含んでいる。なお、本実施形態において保護層は、必須の構成要素ではなく、省略されてもよい。

10

【 0 0 2 9 】

正極合材層 2 2 は、密度が均一ではなく、高密度領域と低密度領域を有することができる。具体的には、注液部 1 6 から離れた第 1 領域の密度が、注液部 1 6 に近接する第 2 領域の密度よりも低くなっている。即ち、正極合材層 2 2 の注液部 1 6 から離れた部分に低密度領域が、注液部 1 6 に近い部分に高密度領域が形成されている。正極合材層の密度が均一である場合、注液部 1 6 から離れた第 1 領域には非水電解液が浸透し難くなるが、第 1 領域の密度を低くすることで第 1 領域に非水電解液が含侵され易くなる。

20

【 0 0 3 0 】

本実施形態では、封口板 1 5 の正極端子 1 2 とガス排出弁 1 7 の間において、正極タブ 2 3 と上下方向に重なる位置に注液部 1 6 が設けられている。このため、正極合材層 2 2 の密度は、正極タブ 2 3 の近傍で最も高く、正極タブ 2 3 から離れるほど低くなっているもよい。但し、正極 2 0 の生産性の観点から、正極合材層 2 2 の密度は横方向に沿って実質的に一定であることが好ましい。つまり、正極合材層 2 2 の密度は、上下方向に変化し、注液部 1 6 に近い正極合材層 2 2 の上端側が高密度、注液部 1 6 から離れた正極合材層 2 2 の下端側が低密度であることが好ましい。

30

【 0 0 3 1 】

正極合材層 2 2 の密度は、封口板 1 5 側から外装缶 1 4 の底部側に向かって正極合材層 2 2 を三等分 (正極芯体 2 1 の基部に形成された正極合材層 2 2 を上下方向に三等分) し、封口板 1 5 側から順に、第 2 領域 2 2 B、中間領域 2 2 C、及び第 1 領域 2 2 A と定義した場合に、下記の関係を満たすことが好ましい。

【 0 0 3 2 】

第 2 領域 2 2 B の密度 ρ_{22B} > 中間領域 2 2 C の密度 ρ_{22C} > 第 1 領域 2 2 A の密度 ρ_{22A}

密度 ρ_{22A} は密度 ρ_{22C} より低く、密度 ρ_{22C} は密度 ρ_{22B} より低い。正極合材層 2 2 にこのような密度パターンを形成することで、封口板 1 5 に設けられた注液部 1 6 から非水電解液を注液する際に、電極体 1 1 の全体にまんべんなく非水電解液を行き渡らせることが可能となる。

40

【 0 0 3 3 】

正極合材層 2 2 の密度は、所定面積の正極 2 0 の質量から正極芯体 2 1 の質量を差し引いた質量を正極合材層 2 2 の質量とし、当該所定面積と正極合材層 2 2 の質量、及び正極合材層 2 2 の平均厚みから算出できる (負極合材層 3 2 の密度についても同様)。密度 ρ_{22B} 、 ρ_{22C} 、 ρ_{22A} をそれぞれ測定する場合、正極芯体 2 1 の基部に形成された正極合材層 2 2 を上下方向に三等分したものを密度測定サンプル片として使用してもよい。

【 0 0 3 4 】

正極合材層 2 2 の密度は、正極合材層 2 2 の上端から下端に向かって段階的に低下して

50

いてもよく、例えば第2領域22B、中間領域22C、及び第1領域22Aの境界で密度が急峻に変化していてもよい。この場合、各領域の密度は、各領域の全体にわたって一定であってもよい。なお、正極合材層22の密度と共に、正極合材層22の厚みも段階的に変化していてもよい。例えば、電池性能に影響のない範囲で、正極合材層22の上端から下端に向かって厚みが段階的に増加していてもよい。

【0035】

正極合材層22の密度は、上記のように段階的に変化してもよいが、好ましくは正極合材層22の上端から下端に向かって次第に低下する。即ち、正極合材層22には、密度が急峻に変化するような境界が存在しないことが好ましい。例えば、第2領域22B、中間領域22C、及び第1領域22Aの境界に急峻な密度差はなく、かつ各領域の密度は、各領域の上端から下端に向かって次第に低下する。正極合材層22の上下方向に緩やかな密度変化を形成することで、よりスムーズに電解液が移動する。また、電池性能に影響のない範囲で、正極合材層22の上端から下端に向かって厚みが次第に増加していてもよい。

10

【0036】

正極合材層22の上記密度パターンは、正極芯体21の一方の面に形成される正極合材層22のみに適用されてもよいが、電池反応の均一化等の観点から、正極芯体21の両面に形成される各正極合材層22に適用されることが好ましい。また、両方の正極合材層22において密度パターンは同じであることが好ましい。正極合材層22の上記密度パターンは、電極体11を構成する全ての正極20に適用されることが好ましい。

【0037】

20

〔負極〕

負極30は、負極芯体31の表面のうち負極タブ33を除く部分である基部の全域に負極合材層32が形成された構造を有する。負極芯体31には、銅などの電池作動電圧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。負極芯体31の厚みは、例えば $3\mu\text{m}$ ～ $15\mu\text{m}$ であり、好ましくは $5\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ である。正極20の場合と同様に、負極芯体31の基部は正面視四角形状を有し、当該四角形の一辺から負極タブ33が突出している。

【0038】

負極合材層32は、例えば負極活物質、及び結着材を含み、負極芯体31の基部の両面に形成される。なお、負極合材層32は、負極タブ33の付け根に形成されていてもよい。負極合材層32の厚みは、負極芯体31の片側で、例えば $40\mu\text{m}$ ～ $120\mu\text{m}$ であり、好ましくは $50\mu\text{m}$ ～ $80\mu\text{m}$ である。負極30は、負極芯体31上に負極活物質、及び結着材等を含む負極合材スラリーを塗布し、塗膜を乾燥、圧縮して負極合材層32を負極芯体31の両面に形成した後、所定の形状にカットすることにより作製できる。

30

【0039】

負極活物質としては、例えば、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出する炭素系活物質が用いられる。好適な炭素系活物質は、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(MAG)、黒鉛化メソフェーズカーボンマイクロビーズ(MCMB)等の人造黒鉛などの黒鉛である。また、負極活物質には、Si及びSi含有化合物の少なくとも一方で構成されるSi系活物質が用いられてもよく、炭素系活物質とSi系活物質が併用されてもよい。

40

【0040】

負極合材層32に含まれる結着材には、正極20の場合と同様に、フッ素樹脂、PAN、ポリイミド、アクリル樹脂、ポリオレフィン等を用いることもできるが、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)を用いることが好ましい。また、負極合材層32は、さらに、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)などを含むことが好ましい。中でも、SBRと、CMC又はその塩、PAA又はその塩を併用することが好適である。

【0041】

負極合材層32は、正極合材層22と同様に、高密度領域と低密度領域を有することが

50

できる。負極合材層 3 2 の密度は、負極芯体 3 1 の基部に形成された負極合材層 3 2 を上下方向に三等分し、封口板 1 5 側から順に、第 2 領域、中間領域、及び第 1 領域と定義した場合に、下記の関係を満たすことが好ましい。

【 0 0 4 2 】

第 2 領域 3 2 B の密度 $\rho_{3\ 2\ B}$ > 中間領域 3 2 C の密度 $\rho_{3\ 2\ C}$ > 第 1 領域 3 2 A の密度 $\rho_{3\ 2\ A}$

負極合材層 3 2 の密度は、段階的に変化してもよいが、好ましくは負極合材層 3 2 の上端から下端に向かって徐々に低下する。

【 0 0 4 3 】

正極合材層 2 2 の密度パターンは、負極合材層 3 2 にも適用できるため（上記の通り、好適な密度の値は異なる）、負極合材層 3 2 について上記説明を援用し、以下重複する説明を省略する。電極体 1 1 に対する非水電解液の含浸性を改善するには、正極合材層 2 2 及び負極合材層 3 2 の少なくとも一方において、注液部 1 6 から離れた第 1 領域の密度を、注液部 1 6 に近接する第 2 領域の密度よりも低くすればよい。したがって、正極合材層 2 2 のみに上記密度パターンを適用してもよく、負極合材層 3 2 のみに上記密度パターンを適用してもよい。また、正極合材層 2 2 及び負極合材層 3 2 の両方に上記密度パターンを適用してもよい。

【 0 0 4 4 】

以下、上記構成を備えた非水電解質二次電池 1 0 の製造方法の一例について説明する。非水電解質二次電池 1 0 の製造工程には、正極 2 0 を作製する工程、負極 3 0 を作製する工程、正極 2 0 及び負極 3 0 を用いて電極体 1 1 を作製する工程、及び外装体の内部に電極体 1 1 を収容した後、外装体の内部に非水電解液を注液する工程が含まれる。なお、正極活物質、負極活物質、セパレータ 4 0 等の電極体 1 1 の構成材料には、従来と同様の材料を用いることができる。

【 0 0 4 5 】

本製造工程では、正極合材層 2 2 及び負極合材層 3 2 を形成する少なくとも一方の工程において、合材層の第 1 の端部側に位置する領域の密度が、第 1 の端部と反対側の第 2 の端部側に位置する領域の密度よりも低くなるように合材層を形成する。そして、非水電解液を注液する工程では、合材層の第 2 の端部側から外装体の内部に非水電解液を注液する。つまり、合材層の密度が高い側から低い側に向かって非水電解液が移動するように非水電解液を注液する。

【 0 0 4 6 】

なお、外装体が外装缶 1 4 及び封口板 1 5 で構成される角形の金属製容器である場合、非水電解液の注液後においても注液部 1 6 は存在しているが、非水電解液の注液後に、注液部の位置が明確に特定できない場合がある。いずれの場合も、合材層の密度が高い側から低い側に向かって非水電解液が移動するように非水電解液を注液する必要がある。

【 0 0 4 7 】

正極 2 0 は、上記のように、正極芯体 2 1 の表面に正極合材層 2 2 を形成することで作製される。同様に、負極 3 0 は、負極芯体 3 1 の表面に負極合材層 3 2 を形成することで作製される。そして、電極体 1 1 は、セパレータ 4 0 を介して複数の正極 2 0 と複数の負極 3 0 を 1 枚ずつ交互に積層することで作製される。このとき、正極 2 0 と負極 3 0 は、図 3 に例示する配置となるように積層される。セパレータ 4 0 には、つづら折りされた絶縁性の多孔シートを用いることができる。

【 0 0 4 8 】

図 5 は、正極 2 0 の製造工程を示す図である。図 5 に例示するように、正極 2 0 は、正極芯体 2 1 となる長尺状の金属箔 5 0 に正極活物質等を含む正極合材スラリーを塗布し、塗膜を乾燥、圧延して、金属箔 5 0 の両面に正極合材層 2 2 を形成した後、当該金属箔 5 0 を所定の形状に切断して作製される。金属箔 5 0 は、例えば、レーザー照射や打ち抜き金型加工等、従来公知の方法で切断できる。図 5 では、切断部を仮想線で示している。長尺状の金属箔 5 0 は、例えば、幅方向に 2 枚の正極 2 0 を形成可能な幅であって、正極 2

10

20

30

40

50

0 の 2 枚分の上下方向長さよりやや大きな幅を有する。

【 0 0 4 9 】

正極合材スラリーは、金属箔 5 0 の幅方向両端から一定幅の領域以外の部分に塗布され、金属箔 5 0 の幅方向両端部には金属箔 5 0 の表面が露出した露出部 5 1 が設けられる。正極合材スラリーの塗布により正極合材層 2 2 が両面に形成された金属箔 5 0 は、長手方向に沿って幅方向中央で切断されると共に、正極 2 0 の横方向長さに相当する所定の間隔で幅方向に沿って切断される。また、正極合材層 2 2 と露出部 5 1 の境界に沿って金属箔 5 0 を長手方向に切断し、所定の間隔で露出部 5 1 を切断して正極タブ 2 3 を形成する。

【 0 0 5 0 】

正極合材スラリーは、例えばグラビアコーター、スリットコーター、ダイコーター等の公知の塗布装置を用いて金属箔 5 0 の表面に塗布される。上記のように、第 2 領域 2 2 B の密度 ρ_{22B} > 中間領域 2 2 C の密度 ρ_{22C} > 第 1 領域 2 2 A の密度 ρ_{22A} の密度パターンを有する正極合材層 2 2 を形成する方法は特に限定されず、一例としては、金属箔 5 0 の幅方向に沿って正極合材スラリーの塗布量を変更することで上記密度パターンを形成することができる。

10

【 0 0 5 1 】

正極合材スラリーの塗布量を変更して上記密度パターンを形成する場合、例えば、露出部 5 1 側から金属箔 5 0 の幅方向中央側に向かって次第に塗布量が多くなるようにスラリーを塗布する。このとき、金属箔 5 0 の幅方向中央側から露出部 5 1 側に向かって次第に塗布量が多くなるように塗布すると、露出部 5 1 と正極合材層の境目に合材スラリーが溜まり合材層が盛り上がり、所謂「耳立ち」が生じる。耳立ちが生じている正極シートを巻き取りながら生産し続けると、耳立ち部分に皺が入り最終的に破断に至る恐れがあるため好ましくない。そして、正極合材スラリーの塗膜を加熱乾燥してスラリー中の溶剤を揮発除去する。

20

【 0 0 5 2 】

塗膜を加熱乾燥した後、圧延ローラー等を用いて塗膜を圧縮する際、塗膜を形成した金属箔 5 0 の幅方向の中央部から端部に向かって圧延ローラーの圧延荷重を強くする。例えば、圧延ローラーの幅方向の両端に大きな荷重を加えて圧延ロールを逆クラウン形状に撓ませて圧縮する方法や、逆クラウン形状の圧延ローラーを用いて圧縮する方法等を用いることができる。これらの方法を用いて上述の露出部 5 1 側から金属箔 5 0 の幅方向中央側に向かって次第に塗布量が多くなるようにスラリーを塗布した金属箔 5 0 を圧縮すると、金属箔 5 0 の両面に、金属箔 5 0 の幅方向中央側から露出部 5 1 側に向かって次第に高密度となる正極合材層 2 2 が形成される。

30

【 0 0 5 3 】

次に、正極合材層 2 2 が形成された金属箔 5 0 を所定位置で切断すると、金属箔 5 0 の両面に上記密度パターンを有する正極合材層 2 2 を備えた正極 2 0 を得ることができる。

【 0 0 5 4 】

非水電解質二次電池 1 0 の製造工程では、高密度領域である第 2 領域 2 2 B が、封口板 1 5 に近い正極合材層 2 2 の上端側に位置し、低密度領域である第 1 領域 2 2 A が、外装缶 1 4 の底部に近い正極合材層 2 2 の下端側に位置するように、電極体 1 1 が外装缶 1 4 内に收容される。負極合材層 3 2 に上記密度パターンを適用する場合は、負極 3 0 についても、高密度領域である第 2 領域が封口板 1 5 側に、低密度領域である第 1 領域が外装缶 1 4 の底部側に位置するように配置する。このとき、上述の正極 2 0 と略同等の工程を適用することで負極 3 0 を作製することができる。なお、電極体 1 1 は、複数の正極 2 0 の各正極タブ 2 3 を正極集電体に、複数の負極 3 0 の各負極タブ 3 3 を負極集電体にそれぞれ溶接等により接続した後、外装缶 1 4 内に收容される。

40

【 0 0 5 5 】

電極体 1 1 を外装缶 1 4 内に收容して、外装缶 1 4 の開口部を封口板 1 5 で塞いだ後、封口板 1 5 に設けられた注液部 1 6 から非水電解液を注液する。これにより、非水電解液は、正極合材層 2 2 の上端から電極体 1 1 に浸透して高密度領域である第 2 領域 2 2 B に

50

含浸された後、中間領域 2 2 C、第 1 領域 2 2 A の順に、正極合材層 2 2 の下端側に向かって素早く浸透し、正極合材層 2 2 の全体に含浸される。

【 0 0 5 6 】

以下、本開示の実験例を参照して説明をするが、本開示はこの実験例により限定されるものではなく、電極体を構成する正極の正極合材層及び負極の負極合材層の少なくとも一方において、注液部から離れた第 1 領域の密度は、注液部に近接する第 2 領域の密度よりも低くなっていればよい。

【 0 0 5 7 】

まず正極 2 0 について、第 2 領域 2 2 B の密度 ρ_{22B} 、中間領域 2 2 C の密度 ρ_{22C} 、及び第 1 領域 2 2 A の密度 ρ_{22A} の実験例は以下の通りである。以下の値は、正極活物質としてニッケルコバルトマンガン酸リチウム (N C M) を用いた場合における各密度の平均値の一例であって、各密度の好ましい範囲は正極活物質の種類等によって変化する。

10

【 0 0 5 8 】

(実験例 1)

第 2 領域 2 2 B の密度 ρ_{22B} を 3.72 g/cm^3 、中間領域 2 2 C の密度 ρ_{22C} を 3.62 g/cm^3 、第 1 領域 2 2 A の密度 ρ_{22A} を 3.52 g/cm^3 となるように正極 2 0 を作製した。

【 0 0 5 9 】

(実験例 2)

第 2 領域 2 2 B の密度 ρ_{22B} を 3.67 g/cm^3 、中間領域 2 2 C の密度 ρ_{22C} を 3.57 g/cm^3 、第 1 領域 2 2 A の密度 ρ_{22A} を 3.47 g/cm^3 となるように正極 2 0 を作製した。

20

【 0 0 6 0 】

(実験例 3)

第 2 領域 2 2 B の密度 ρ_{22B} を 3.62 g/cm^3 、中間領域 2 2 C の密度 ρ_{22C} を 3.52 g/cm^3 、第 1 領域 2 2 A の密度 ρ_{22A} を 3.42 g/cm^3 となるように正極 2 0 を作製した。

【 0 0 6 1 】

(実験例 4)

第 2 領域 2 2 B の密度 ρ_{22B} を 3.59 g/cm^3 、中間領域 2 2 C の密度 ρ_{22C} を 3.57 g/cm^3 、第 1 領域 2 2 A の密度 ρ_{22A} を 3.55 g/cm^3 となるように正極 2 0 を作製した。

30

【 0 0 6 2 】

(実験例 5)

第 2 領域 2 2 B の密度 ρ_{22B} を 3.57 g/cm^3 、中間領域 2 2 C の密度 ρ_{22C} を 3.47 g/cm^3 、第 1 領域 2 2 A の密度 ρ_{22A} を 3.37 g/cm^3 となるように正極 2 0 を作製した。

【 0 0 6 3 】

(実験例 6)

第 2 領域 2 2 B の密度 ρ_{22B} を 3.52 g/cm^3 、中間領域 2 2 C の密度 ρ_{22C} を 3.42 g/cm^3 、第 1 領域 2 2 A の密度 ρ_{22A} を 3.32 g/cm^3 となるように正極 2 0 を作製した。

40

【 0 0 6 4 】

(実験例 7)

第 2 領域 2 2 B の密度 ρ_{22B} を 3.44 g/cm^3 、中間領域 2 2 C の密度 ρ_{22C} を 3.34 g/cm^3 、第 1 領域 2 2 A の密度 ρ_{22A} を 3.23 g/cm^3 となるように正極 2 0 を作製した。

【 0 0 6 5 】

(実験例 8)

第 2 領域 2 2 B の密度 ρ_{22B} を 3.37 g/cm^3 、中間領域 2 2 C の密度 ρ_{22C} を

50

3.27 g/cm³、第1領域22Aの密度 ρ_{22A} を3.16 g/cm³となるように正極20を作製した。

【0066】

(実験例9)

第2領域22Bの密度 ρ_{22B} を3.30 g/cm³、中間領域22Cの密度 ρ_{22C} を3.20 g/cm³、第1領域22Aの密度 ρ_{22A} を3.08 g/cm³となるように正極20を作製した。

【0067】

(実験例10)

第2領域22Bの密度 ρ_{22B} を3.23 g/cm³、中間領域22Cの密度 ρ_{22C} を3.13 g/cm³、第1領域22Aの密度 ρ_{22A} を3.01 g/cm³となるように正極20を作製した。

10

【0068】

次に負極30について、第2領域32Bの密度 ρ_{32B} 、中間領域32Cの密度 ρ_{32C} 、及び第1領域32Aの密度 ρ_{32A} の実験例は、以下の通りである。以下の値は、負極活物質として黒鉛を用いた場合における各密度の平均値の一例であって、各密度の好ましい範囲は負極活物質の種類等によって変化する。

【0069】

(実験例11)

第2領域32Bの密度 ρ_{32B} を1.70 g/cm³、中間領域32Cの密度 ρ_{32C} を1.68 g/cm³、第1領域32Aの密度 ρ_{32A} を1.66 g/cm³となるように負極30を作製した。

20

【0070】

(実験例12)

第2領域32Bの密度 ρ_{32B} を1.63 g/cm³、中間領域32Cの密度 ρ_{32C} を1.57 g/cm³、第1領域32Aの密度 ρ_{32A} を1.52 g/cm³となるように負極30を作製した。

【0071】

(実験例13)

第2領域32Bの密度 ρ_{32B} を1.58 g/cm³、中間領域32Cの密度 ρ_{32C} を1.52 g/cm³、第1領域32Aの密度 ρ_{32A} を1.47 g/cm³となるように負極30を作製した。

30

【0072】

(実験例14)

第2領域32Bの密度 ρ_{32B} を1.53 g/cm³、中間領域32Cの密度 ρ_{32C} を1.47 g/cm³、第1領域32Aの密度 ρ_{32A} を1.42 g/cm³となるように負極30を作製した。

【0073】

(実験例15)

第2領域32Bの密度 ρ_{32B} を1.48 g/cm³、中間領域32Cの密度 ρ_{32C} を1.47 g/cm³、第1領域32Aの密度 ρ_{32A} を1.46 g/cm³となるように負極30を作製した。

40

【0074】

(実験例16)

第2領域32Bの密度 ρ_{32B} を1.48 g/cm³、中間領域32Cの密度 ρ_{32C} を1.42 g/cm³、第1領域32Aの密度 ρ_{32A} を1.37 g/cm³となるように負極30を作製した。

【0075】

(実験例17)

第2領域32Bの密度 ρ_{32B} を1.43 g/cm³、中間領域32Cの密度 ρ_{32C} を

50

1.37 g/cm³、第1領域32Aの密度 ρ_{32A} を1.32 g/cm³となるように負極30を作製した。

【0076】

(実験例18)

第2領域32Bの密度 ρ_{32B} を1.39 g/cm³、中間領域32Cの密度 ρ_{32C} を1.35 g/cm³、第1領域32Aの密度 ρ_{32A} を1.30 g/cm³となるように負極30を作製した。

【0077】

(実験例19)

第2領域32Bの密度 ρ_{32B} を1.36 g/cm³、中間領域32Cの密度 ρ_{32C} を1.31 g/cm³、第1領域32Aの密度 ρ_{32A} を1.26 g/cm³となるように負極30を作製した。

【0078】

(実験例20)

第2領域32Bの密度 ρ_{32B} を1.32 g/cm³、中間領域32Cの密度 ρ_{32C} を1.28 g/cm³、第1領域32Aの密度 ρ_{32A} を1.22 g/cm³となるように負極30を作製した。

【0079】

(非水電解液の含浸速度評価)

実験例1～20の正極20と負極30について、非水電解液の含浸速度の測定を行った。測定方法は、圧縮後の正極板に定量(1 μ ml)の非水電解液を垂らして、完全に染み込むまでの時間を含浸時間としてストップウォッチで計測した。これらの結果を表1と表2に示す。

【0080】

【表1】

	第2領域	含浸時間 (sec)	中間領域	含浸時間 (sec)	第1領域	含浸時間 (sec)
	密度 ρ_{22B} (g/cm ³)		密度 ρ_{22C} (g/cm ³)		密度 ρ_{22A} (g/cm)	
実験例1	3.72	604	3.62	364	3.52	230
実験例2	3.67	467	3.57	287	3.47	186
実験例3	3.62	364	3.52	230	3.42	152
実験例4	3.59	340	3.57	287	3.55	300
実験例5	3.57	287	3.47	186	3.37	126
実験例6	3.52	230	3.42	152	3.32	104
実験例7	3.44	157	3.34	117	3.23	70
実験例8	3.37	123	3.27	90	3.16	61
実験例9	3.30	100	3.20	65	3.08	50
実験例10	3.23	70	3.13	55	3.01	45

【0081】

10

20

30

40

50

【表 2】

	第 2 領域	含侵時間 (sec)	中間領域	含侵時間 (sec)	第 1 領域	含侵時間 (sec)
	密度 ρ_{32B} (g/cm ³)		密度 ρ_{32C} (g/cm ³)		密度 ρ_{32A} (g/cm ³)	
実験例 1 1	1.70	163	1.68	143	1.66	126
実験例 1 2	1.63	101	1.57	72	1.52	53
実験例 1 3	1.58	73	1.52	53	1.47	42
実験例 1 4	1.53	54	1.47	42	1.42	33
実験例 1 5	1.48	44	1.47	41	1.46	39
実験例 1 6	1.48	42	1.42	33	1.37	25
実験例 1 7	1.43	34	1.37	25	1.32	21
実験例 1 8	1.39	28	1.35	23	1.30	18
実験例 1 9	1.36	24	1.31	19	1.26	13
実験例 2 0	1.32	21	1.28	15	1.22	11

10

【0082】

実験例 1 ~ 20 の結果から、含侵時間は正極合材層や負極合材層の密度が高い領域と密度が低い領域とでは、密度が低い領域で早いことが分かる。即ち、密度 ρ_{22A} や ρ_{32A} が密度 ρ_{22C} や ρ_{32C} より低く、密度 ρ_{22C} や ρ_{32C} が密度 ρ_{22B} や ρ_{32B} より低い密度パターンを形成することで、封口板 15 に設けられた注液部 16 から注液された非水電解液は、注液部と反対側の缶底部に向かってスムーズに非水電解液が移動できる。つまり電極体の全体にまんべんなく非水電解液を行き渡らせることが可能となることを意味している。

20

【0083】

以上のように、上記構成を備え、複数の正極と複数の負極がセパレータを介して 1 枚ずつ交互に積層されてなる電極体 11 を備えた非水電解質二次電池 10 によれば、外装缶 14 の内部に非水電解液を注液する際に、電極体 11 の全体に非水電解液を含浸させることができ、電極体 11 の全体にまんべんなく非水電解液を行き渡らせることが可能である。また、電池の充放電による電極体 11 の膨張により、非水電解液は電極体 11 の外側に押し出されるが、電極体 11 は正極 20 と負極 30 がセパレータ 40 を介して 1 枚ずつ交互に積層された構造を有するため、巻回型の電極体と比べて非水電解液の浸透性が良好である。つまり、電極体 11 の上下左右から非水電解液が浸透する。非水電解質二次電池 10 によれば、合材層の上記密度パターンと、電極体 11 の積層構造の相乗効果により、電極体 11 に対する非水電解液の含浸性が大きく向上するため、電極体内における非水電解液量のバラツキが原因で発生する性能劣化を抑制できる。

30

【0084】

上記実施形態は、本開示の目的を損なわない範囲で適宜設計変更できる。例えば、図 2 では、第 1 の電極群 11A 及び第 2 の電極群 11B を含む電極体 11 を例示したが、電極体 11 は複数の電極群に分割されていなくてもよい。また、複数の正極 20 の一部のみ、又は複数の負極 30 の一部の上に、上記密度パターンの合材層を形成する構成も想定される。

40

【符号の説明】

【0085】

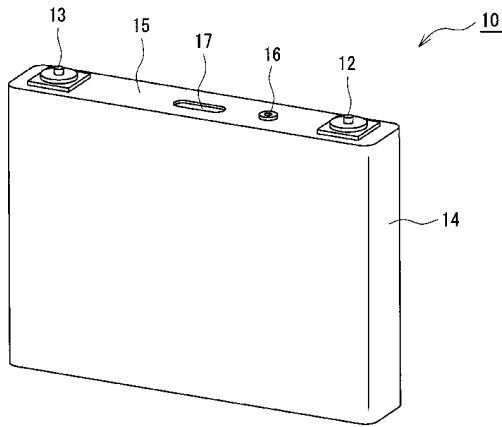
- 10 非水電解質二次電池
- 11 電極体
- 11A 第 1 の電極群
- 11B 第 2 の電極群
- 12 正極端子

50

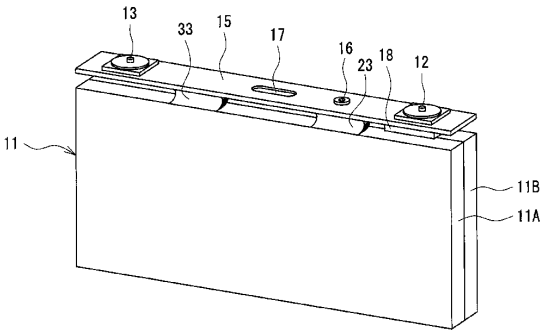
- 1 3 負極端子
- 1 4 外装缶
- 1 5 封口板
- 1 6 注液部
- 1 7 ガス排出弁
- 1 8 電流遮断機構
- 2 0 正極
- 2 1 正極芯体
- 2 2 正極合材層
- 2 2 A 第 1 領域
- 2 2 B 第 2 領域
- 2 2 C 中間領域
- 2 3 正極タブ
- 3 0 負極
- 3 1 負極芯体
- 3 2 負極合材層
- 3 3 負極タブ
- 4 0 セパレータ
- 5 0 金属箔
- 5 1 露出部

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

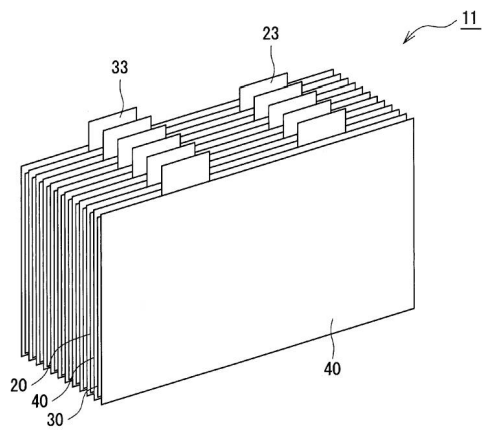
20

30

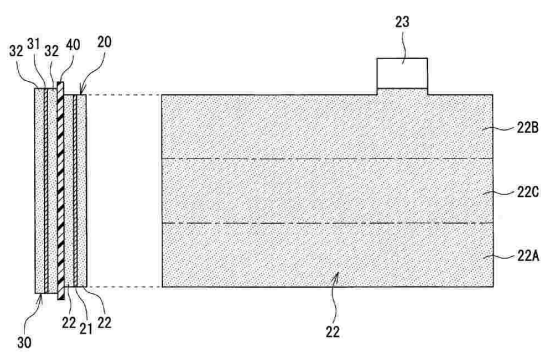
40

50

【図 3】

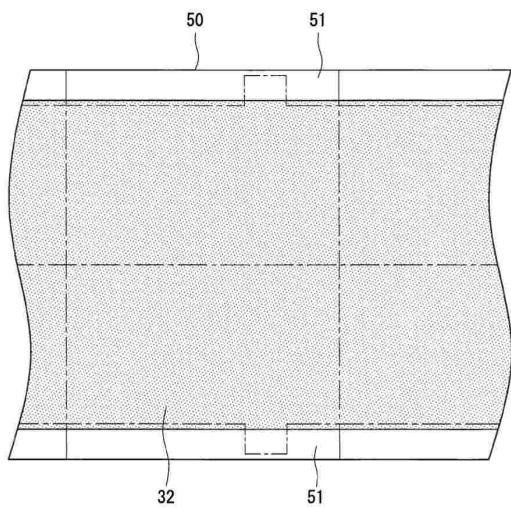


【図 4】



10

【図 5】



20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I
H 0 1 M 10/0585(2010.01) H 0 1 M 10/0585

(56)参考文献 特開 2 0 0 4 - 2 0 7 2 5 3 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 0 9 0 9 8 0 (J P , A)
特開 2 0 1 4 - 0 7 5 1 8 7 (J P , A)
特開 2 0 1 3 - 1 6 4 9 1 5 (J P , A)
特開 2 0 1 6 - 0 5 8 1 8 1 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 8 / 0 2 1 2 1 4 (W O , A 1)
特開 2 0 0 6 - 2 7 8 1 8 2 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 2 0 9 4 1 1 (J P , A)
欧州特許出願公開第 0 9 6 7 6 7 2 (E P , A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7
H 0 1 M 1 0 / 3 6 - 1 0 / 3 9
H 0 1 M 4 / 1 3
H 0 1 M 5 0 / 1 5
H 0 1 M 5 0 / 6 2 7