

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6621994号
(P6621994)

(45) 発行日 令和1年12月18日(2019.12.18)

(24) 登録日 令和1年11月29日(2019.11.29)

(51) Int. Cl.	F I		
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M	4/38	Z
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M	4/36	A
HO 1 M 4/1395 (2010.01)	HO 1 M	4/36	E
HO 1 M 4/1393 (2010.01)	HO 1 M	4/1395	
HO 1 M 4/134 (2010.01)	HO 1 M	4/1393	

請求項の数 17 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-28231 (P2015-28231)	(73) 特許権者	000000284
(22) 出願日	平成27年2月17日 (2015.2.17)		大阪瓦斯株式会社
(65) 公開番号	特開2016-152100 (P2016-152100A)		大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
(43) 公開日	平成28年8月22日 (2016.8.22)	(74) 代理人	110000796
審査請求日	平成29年11月27日 (2017.11.27)		特許業務法人三枝国際特許事務所
		(72) 発明者	西野 仁
			大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
			大阪瓦斯株式会社内
		(72) 発明者	森 康範
			大阪府大阪市西区千代崎三丁目南2番37号
			大阪ガスケミカル株式会社内
		審査官	松村 駿一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用負極材料及びその製造方法、並びに該負極材料を用いたリチウム二次電池用の負極活物質層用組成物、リチウム二次電池用負極及びリチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

導電性炭素粒子、シリコン材料、及びカーボンナノチューブを含むリチウム二次電池用負極材料の製造方法であって、

- (1) 界面活性剤を含有する水性溶媒の溶液に導電性炭素粒子を分散させる工程、
 - (2) 前記工程(1)で得た導電性炭素粒子及び界面活性剤を含有する分散液に、シリコン材料及びカーボンナノチューブを添加し、導電性炭素粒子、シリコン材料、カーボンナノチューブ及び界面活性剤を含む分散液を得る工程、及び
 - (3) 前記工程(2)で得た分散液を濾過又は溶媒溜去によって固形コンポジットを得た後、還元雰囲気下で熱処理を施す工程
- を備える、製造方法。

【請求項2】

前記工程(1)における界面活性剤の添加量が、前記水性溶媒100重量部に対して、0.1~10重量部である、請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】

前記工程(1)における導電性炭素粒子の添加量が、前記界面活性剤100重量部に対して、10~200重量部である、請求項1又は2に記載の製造方法。

【請求項4】

前記工程(2)におけるシリコン材料の添加量が、前記界面活性剤100重量部に対して、100~300重量部である、請求項1~3のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 5】

前記工程(2)におけるカーボンナノチューブの含有量が、前記界面活性剤100重量部に対して、1~50重量部である、請求項1~4のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 6】

前記シリコン材料が、シリコン粒子である、請求項1~5のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 7】

前記シリコン粒子の平均粒子径が、1nm~100μmである、請求項6に記載の製造方法。

【請求項 8】

前記カーボンナノチューブの平均外径が、1nm~500nmである、請求項1~7のいずれかに記載の製造方法。 10

【請求項 9】

前記シリコン材料は、表面が酸化している、請求項1~8のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 10】

前記界面活性剤は、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、アルキル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、臭化n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、2-エチルヘキシル系スルホコハク酸塩、及びアルキルエーテル型非イオン界面活性剤よりなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1~9のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 11】

前記工程(3)における還元雰囲気、前記導電性炭素材料及び前記カーボンナノチューブが還元剤として働く不活性ガス雰囲気である、請求項1~10のいずれかに記載の製造方法。 20

【請求項 12】

前記工程(3)における熱処理は、800~1000で行われる、請求項1~11のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 13】

請求項1~12のいずれかに記載の製造方法により製造されたリチウム二次電池用負極材料と、黒鉛とを混合する、リチウム二次電池用の負極活物質層形成用組成物の製造方法。

【請求項 14】

前記リチウム二次電池用負極材料と前記黒鉛との合計量100重量%に対して、前記リチウム二次電池用負極材料の添加量が3~80重量%である、請求項13に記載の製造方法。 30

【請求項 15】

集電体の上に、請求項1~12のいずれかに記載の製造方法により製造されたリチウム二次電池用負極材料を含む負極活物質層を備える、リチウム二次電池用負極の製造方法。

【請求項 16】

集電体の上に、請求項13又は14に記載の製造方法により製造されたリチウム二次電池用の負極活物質層形成用組成物からなる負極活物質層を備える、リチウム二次電池用負極の製造方法。

【請求項 17】

請求項15又は16に記載の製造方法により製造されたリチウム二次電池用負極を備える、リチウム二次電池の製造方法。 40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池用負極材料及びその製造方法、並びに該負極材料を用いたリチウム二次電池用の負極活物質層用組成物、リチウム二次電池用負極及びリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

携帯電話や携帯用情報機器（電子手帳、ノートパソコン、タブレット型コンピュータ等）等に代表される携帯用電子機器類の小型化・軽量化が目覚しく進展しつつある今日では、そのような携帯用電子機器類を駆動するための小型で軽量の二次電池の開発が要望されている。このような背景の下、小型に構成でき、しかも高エネルギー密度を有するリチウム二次電池（リチウムイオン二次電池等）が注目を集めており、その開発が盛んに行われている。このリチウム二次電池は、上記のような携帯用電子機器の他、電気自動車や再生可能エネルギーの電力貯蔵等にもニーズが広がっており、これらのニーズに対応するため、構成する電極材料の一層の高エネルギー密度化が求められている。

【0003】

一般的なりチウム二次電池としては、デンドライトを生成し易いリチウムではなく、サイクル特性及び安全性に優れたリチウム二次電池を実現可能な負極材料として、リチウムイオンの出入り、すなわち挿入・脱離が可能な炭素材料からなるものが数多く提案されており、実用化されつつある。ここで、炭素材料からなるリチウム二次電池用の負極材料は、主として、1000程度で焼成された炭素系負極材料と、2000を超える温度で焼成された黒鉛系負極材料との2種類に分類することができるが、炭素系負極材料は、リチウムイオンの放出に伴う電位の変化が大きく、安定なりチウム二次電池を構成し難いという欠点がある。これに対し、黒鉛系負極材料は、このような電位の変化が小さく、安定なりチウム二次電池を構成可能であるため、炭素系の負極材料に比べて有利であり、リチウム二次電池用の負極材料として主流になりつつある。

【0004】

上記の黒鉛系負極材料は、理論容量が372mAh/gである一方、シリコンは理論容量4200mAh/gであり、実に黒鉛系負極材料の約10倍の理論容量を有するため、シリコン負極の利用が期待されている（非特許文献1～2）。しかしながら、シリコンは充放電に伴う体積変化が極めて大きいため、負極材料が割れたり、電極から剥がれたり（非特許文献3）して実際の容量が低下してしまうことから、十分な充放電容量及びサイクル特性を兼ね備える負極材料とはなり得なかった。

【0005】

十分な充放電容量及びサイクル特性を兼ね備える負極材料を得るため、シリコンを炭素材と複合化させることが検討されている（非特許文献4～5）。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】Robert A. Huggins, Journal of Power Sources, 81-82 (1999) 13-19

【非特許文献2】B. A. Boukamp, G. C. Lesh, and R. A. Huggins, Journal of The Electrochemical Society, volume 128 (1981) 725-729

【非特許文献3】H. Li, X. J. Huang, L. Q. Chen, Z. G. Wu, and Y. Liang, Electrochemical and Solid-State Letters, 2 (11) (1999) 547-549

【非特許文献4】T. Morita and N. Takami, Journal of Electrochemical Society, 153 (2) (2006) A425-A430

【非特許文献5】Xin Zhao, Cary M. Hayner, Mayfair C. Kung, Harold H. Kung, Advanced Energy Materials, 1 (2011) 1079-1084

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

このようなシリコン材料と炭素材との複合化は、分散性と複合化しやすさの観点から、有機溶媒中で分散させる方法のみが検討されてきた。しかしながら、有機溶媒中でシリコン材料と炭素材とを複合化させるためには、高価なフィルタやエバポレータが必要となり、簡便な方法とは言えない。このため、本発明は、より簡便な方法で、十分な充放電容量、クーロン効率及びサイクル特性を兼ね備えるリチウム二次電池用の負極材料を提供することを目的とする。

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記の課題に鑑み、鋭意研究を重ねてきた。その結果、界面活性剤を使用することにより、水性溶媒中であっても、簡便に導電性炭素粒子、シリコン材料、及びカーボンナノチューブを簡便に複合化させることができ、十分な充放電容量、クーロン効率及びサイクル特性を兼ね備えるリチウム二次電池用の負極材料が得られることを見出した。本発明は、このような知見に基づき、さらに研究を重ね、完成したものである。すなわち、本発明は、以下の構成を包含する。

項1．導電性炭素粒子、シリコン材料、及びカーボンナノチューブを含むリチウム二次電池用負極材料の製造方法であって、

(1) 界面活性剤を含有する水溶液に導電性炭素粒子を分散させる工程、

(2) 前記工程(1)で得た導電性炭素粒子及び界面活性剤を含有する分散液に、シリコン材料及びカーボンナノチューブを添加し、導電性炭素粒子、シリコン材料、カーボンナノチューブ及び界面活性剤を含む分散液を得る工程、及び

(3) 前記工程(2)で得た分散液を濾過又は溶媒溜去によって固形コンポジットを得た後、還元雰囲気下で熱処理を施す工程

を備える、製造方法。

項2．前記工程(1)における界面活性剤の添加量が、水性溶媒100重量部に対して、0.1～10重量部である、項1に記載の製造方法。

項3．前記工程(1)における導電性炭素粒子の添加量が、前記界面活性剤100重量部に対して、10～200重量部である、項1又は2に記載の製造方法。

項4．前記工程(2)におけるシリコン材料の添加量が、前記界面活性剤100重量部に対して、100～300重量部である、項1～3のいずれかに記載の製造方法。

項5．前記工程(2)におけるカーボンナノチューブの含有量が、前記界面活性剤100重量部に対して、1～50重量部である、項1～4のいずれかに記載の製造方法。

項6．前記シリコン材料が、シリコン粒子である、項1～5のいずれかに記載の製造方法。

項7．前記シリコン粒子の平均粒子径が、1nm～100μmである、項6に記載の製造方法。

項8．前記カーボンナノチューブの平均外径が、1nm～500nmである、項1～7のいずれかに記載の製造方法。

項9．前記シリコン材料は、表面が酸化している、項1～8のいずれかに記載の製造方法。

項10．前記界面活性剤が、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、アルキル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、臭化n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、2-エチルヘキシル系スルホコハク酸塩、及びアルキルエーテル型非イオン界面活性剤よりなる群から選ばれる少なくとも1種である、項1～9のいずれかに記載の製造方法。

項11．前記工程(3)における還元雰囲気が、不活性ガス雰囲気である、項1～10のいずれかに記載の製造方法。

項12．前記工程(3)における熱処理は、800～1000で行われる、項1～11のいずれかに記載の製造方法。

項13．項1～12のいずれかに記載の製造方法により製造されたリチウム二次電池用負極材料と、黒鉛とを混合する、リチウム二次電池用の負極活物質層形成用組成物の製造方法。

項14．前記リチウム二次電池用負極材料と前記黒鉛との合計量100重量%に対して、前記リチウム二次電池用負極材料の添加量が3～80重量%である、項13に記載の製造方法。

項15．集電体の上に、項1～12のいずれかに記載の製造方法により製造されたリチウム二次電池用負極材料を含む負極活物質層を備える、リチウム二次電池用負極の製造方法。

10

20

30

40

50

項 16 . 集電体の上に、項 13 又は 14 に記載のリチウム二次電池用の負極活物質層形成用組成物からなる負極活物質層を備える、リチウム二次電池用負極の製造方法。

項 17 . 項 15 又は 16 に記載のリチウム二次電池用負極を備えたりチウム二次電池。

【発明の効果】

【0009】

本発明のリチウム二次電池用負極材料は、界面活性剤を用いた特定の製造方法により得られるため、水性溶媒中であっても、簡便にシリコン材料とカーボンナノチューブと導電性炭素粒子とを複合化することができる。

【0010】

このため、シリコン材料の膨張を、他材により吸収することができることから、体積膨張を原因として負極材料が割れたり、電極から剥がれたりすることを抑制することができると考えられる。また、本発明のリチウム二次電池用負極材料は、カーボンナノチューブを含ませることにより、導電性炭素粒子同士を結着しやすくし、より高い電子伝導性を付与することができると考えられる。

【0011】

このため、本発明のリチウム二次電池用負極材料は、従来のリチウム二次電池用のシリコン系負極材料に比べても、より簡便な方法で製造することができ、十分な充放電容量、クーロン効率及びサイクル特性を兼ね備えることができる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

1. リチウム二次電池用負極材料の製造方法

本発明のリチウム二次電池用負極材料は、導電性炭素粒子、シリコン材料、及びカーボンナノチューブを含む。このようなリチウム二次電池用負極材料の製造方法は、特に制限されるわけではない。ただし、本発明では、水性溶媒中でも、本発明のリチウム二次電池用負極材料を製造することができることから、水性溶媒中で各成分を混合した後に焼成処理を施す方法が簡便である。

【0013】

このような観点から、本発明のリチウム二次電池用負極材料は、好ましくは、
 (1) 界面活性剤を含有する水溶液に導電性炭素粒子を分散させる工程、
 (2) 前記工程(1)で得た導電性炭素粒子及び界面活性剤を含有する分散液に、シリコン材料及びカーボンナノチューブを添加し、導電性炭素粒子、シリコン材料、カーボンナノチューブ及び界面活性剤を含む分散液を得る工程、及び
 (3) 前記工程(2)で得た分散液を濾過又は溶媒溜去によって固形コンポジットを得た後、還元雰囲気下で熱処理を施す工程
 を備える方法により得ることができる。この工程を採用することで、より簡便にリチウム二次電池用負極材料を得ることができる。

【0014】

工程(1)において使用される界面活性剤としては、特に制限はないが、後述の製造方法において、水性溶媒中でもより簡便に本発明のリチウム二次電池用負極材料を製造できる(導電性炭素粒子、シリコン材料及びカーボンナノチューブを複合化できる)観点から、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル(トリトンX-100等);ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸塩(花王(株)製のエマール20C等のポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム等);アルキル硫酸塩(ドデシル硫酸ナトリウム等);アルキルベンゼンスルホン酸塩(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等);アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩(花王(株)製のベレックスSS-L等のアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム等);-ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物塩(花王(株)製のデモールNL等の-ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム等);ポリカルボン酸型高分子(花王(株)製のデモールEP、花王(株)製のホモゲノールRL-18等);臭化n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウム;2-エチルヘキシル系スルホコハク酸塩(ライオン(株)製のリパール870P等);ポリオキ

10

20

30

40

50

シアルキレングリコール（ライオン（株）製のライオノールTD2007等）；アルキルエーテル型非イオン界面活性剤（（株）ADEKA製のアデカトールLA-1275、（株）ADEKA製のアデカトールSO-145、（株）ADEKA製のアデカトールSP-12、（株）ADEKA製のアデカトールPC-10、味の素ファインテクノ（株）製のアジスバ-RPB821等）等が好ましい。これらのなかでも、後述の製造方法において、水性溶媒中でもより簡便に本発明のリチウム二次電池用負極材料を製造できる（導電性炭素粒子、シリコン材料及びカーボンナノチューブを複合化できる）とともに安価な観点から、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル（トリトンX-100等）；アルキル硫酸塩（ドデシル硫酸ナトリウム等）等がより好ましい。

【0015】

なお、トリトンX-100とは、
化合物名：ポリ（オキシエチレン）＝オクチルフェニルエーテル
化学式： $(C_2H_4O)_x \cdot C_{14}H_{22}O$
メーカー：ロシュ・ダイアグノスティクス株式会社
である。

【0016】

工程（1）において使用される導電性炭素粒子としては、特に制限はなく、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンブラック、グラフェン、膨張黒鉛、黒鉛粉等が挙げられる。

【0017】

導電性炭素粒子の平均粒子径は、特に制限されないが、通常3nm～10μm程度が好ましく、5nm～2μm程度がより好ましい。導電性炭素粒子の平均粒子径を上記範囲内とすることにより、シリコン及びカーボンナノチューブの双方との密着性がさらに増す。なお、導電性炭素粒子の平均粒子径は、電子顕微鏡（SEM）により測定されるものとする。

【0018】

導電性炭素粒子の形態は特に制限されない。導電性炭素材料は、そのまま界面活性剤を含有する水溶液と混合してもよいし、後述の水性溶媒の分散液として、他の成分と混合してもよい。

【0019】

工程（1）において、界面活性剤を含有する水溶液には水性溶媒を使用する。水性溶媒は、導電性炭素粒子、シリコン材料、カーボンナノチューブ及び界面活性剤の分散媒として機能する。

【0020】

水性溶媒としては、例えば、水、エタノール、メタノール、エチレングリコール、グリセリン、2-メトキシエタノール等が使用できる。

【0021】

工程（1）において、各成分の使用量は特に制限されない。具体的には、上記界面活性剤を、水性溶媒100重量部に対して、0.1～10重量部、特に0.2～5重量部含ませることが好ましい。これにより、水性溶媒中であっても、より簡便にシリコン材料及びカーボンナノチューブと導電性炭素粒子とを複合化することができる。

【0022】

また、工程（1）において、上記導電性炭素粒子の使用量は、界面活性剤100重量部に対して10～200重量部、特に50～100重量部使用することが好ましい。これにより、シリコンの膨張収縮により追従してシリコンを包埋しやすくし、電気的コンタクトをより保持することができると考えられる。

【0023】

工程（1）における分散方法は特に制限されず、従来から通常採用される分散方法を採用することができる。必要に応じて、超音波分散等の分散手法を採用してもよい。ただし、よりサイクル特性を向上させる観点から、超音波の強度を強くし過ぎないほうがよい。

10

20

30

40

50

【0024】

工程(2)において使用するシリコン材料としては、シリコンを含む材料(特にシリコンからなる材料)であれば特に制限されないが、結晶シリコン、アモルファスシリコン等のシリコン材料(好ましくはシリコン粒子)の粉末等が挙げられる。

【0025】

結晶シリコン、アモルファスシリコン等のシリコン材料(好ましくはシリコン粒子)の粉末としては、特に制限されないが、汎用の結晶シリコン、アモルファスシリコン等を切削等により粒子(又は粉末)にしたもの等を用いることができる。結晶シリコン、アモルファスシリコン等の製造、加工等の過程において発生する規格外の製品、廃棄物等を使用してもよい。また、本発明において使用する結晶シリコン、アモルファスシリコン等は、形成時にリン系、ホウ素系化合物等の導入によりn型半導体又はp型半導体になっていてもよい。また、シリコン材料は、その表面が酸化されていてもよい。これらのシリコン材料は、単独で用いてもよいし、2種以上を組合せて用いてもよい。

10

【0026】

シリコン材料としてシリコン粒子を使用する場合、その平均粒子径は、特に制限されないが、通常1nm~100 μ m程度が好ましく、5nm~10 μ m程度がより好ましく、10~150nm程度がさらに好ましい。シリコン材料の平均粒子径を上記範囲内とすることにより、割れが発生しにくくなる。なお、シリコン材料の平均粒子径は、電子顕微鏡(SEM)により測定されるものとする。

【0027】

シリコン材料の形態は特に制限されない。シリコン材料は、そのまま導電性炭素粒子及び界面活性剤を含有する分散液と混合してもよいし、上記水性溶媒の分散液として、他の成分と混合してもよい。

20

【0028】

工程(2)で使用するカーボンナノチューブは、黒鉛シート(即ち、黒鉛構造の炭素原子面又はグラフェンシート)がチューブ状に閉じた中空炭素物質であり、その直径はナノメートルスケールであり、壁構造は黒鉛構造を有している。壁構造が一枚の黒鉛シート(単層のグラフェンシート)でチューブ状に閉じた形状のカーボンナノチューブは単層カーボンナノチューブと呼ばれている。一方、複数枚の黒鉛シートがそれぞれチューブ状に閉じて、入れ子状になっているカーボンナノチューブは入れ子構造の多層カーボンナノチューブと呼ばれている。本発明では、単層カーボンナノチューブ及び多層カーボンナノチューブいずれも採用できるが、性能の点では単層カーボンナノチューブが好ましく、入手のしやすさの点では多層カーボンナノチューブ(特に入れ子構造の多層カーボンナノチューブ)が好ましい。

30

【0029】

カーボンナノチューブの平均外径は、柔軟で綿状にもなり、かつ、単独又はバンドル状と多様な形態になり得ることで、様々な粒径のシリコンが包埋できるようになるという観点から、1~500nmが好ましく、1~100nmがより好ましく、5~50nmがさらに好ましい。なお、カーボンナノチューブの平均外径は、電子顕微鏡(SEM)により測定されるものとする。

40

【0030】

カーボンナノチューブの平均長さは、シリコン材料の膨張時の体積変化をより吸収しやすくし、体積膨張を原因として負極材料が割れたり、電極から剥がれたりすることをより抑制する観点、及び膨張によって電氣的導電コンタクトが離れないようする観点から、0.1~100 μ mが好ましく、1~10 μ mがより好ましい。なお、カーボンナノチューブの平均長さは、電子顕微鏡(SEM)により測定されるものとする。

【0031】

カーボンナノチューブの平均アスペクト比は、シリコン材料の膨張時の体積変化をより吸収しやすくし、体積膨張を原因として負極材料が割れたり、電極から剥がれたりすることをより抑制する観点から、5~100000が好ましく、10~10000がより好ま

50

しい。なお、カーボンナノチューブの平均アスペクト比は、電子顕微鏡（SEM）により測定されるものとする。

【0032】

カーボンナノチューブの形態は特に制限されない。カーボンナノチューブは、そのまま導電性炭素粒子及び界面活性剤を含有する分散液と混合してもよいし、上記水性溶媒の分散液として、他の成分と混合してもよい。

【0033】

シリコン材料及びカーボンナノチューブの形態は特に制限されない。例えば、シリコン材料及びカーボンナノチューブの片方又は双方は、そのまま上記した水性溶媒と混合してもよいし、上記した水性溶媒の分散液として、他の成分と混合してもよい。

10

【0034】

工程（2）において、各成分の使用量は特に制限されない。具体的には、上記シリコン材料を、界面活性剤100重量部に対して、100～300重量部、特に150～250重量部使用することが好ましい。これにより、シリコンの膨張収縮により追従してシリコンを包埋しやすくし、電気的コンタクトをより保持することができると考えられる。

【0035】

また、工程（2）において、上記カーボンナノチューブの使用料は、界面活性剤100重量部に対して1～50重量部、特に10～40重量部使用することが好ましい。これにより、シリコンの膨張収縮に際しても、電気的コンタクトをより保持することができると考えられ、同時に、高価なカーボンナノチューブを過剰に使用せず代替導電材の添加がより容易となる。

20

【0036】

工程（2）における分散方法は特に制限されず、従来から通常採用される分散方法を採用することができる。必要に応じて、超音波分散等の分散手法を採用してもよい。ただし、よりサイクル特性を向上させる観点から、超音波の強度を強くし過ぎないほうがよい。

【0037】

このようにして、導電性炭素粒子、シリコン材料、カーボンナノチューブ及び界面活性剤を含む分散液が得られるが、この後、ろ過又は溶媒溜去（エバポレータ等）によって固形コンジットを得た後に還元雰囲気下で熱処理を施すことが好ましい。これにより、本発明のリチウム二次電池用負極材料を得ることができる。

30

【0038】

熱処理時の雰囲気は還元雰囲気下が好ましく、例えば、水素ガス雰囲気下で行うことができるが、本発明では炭素材料（導電性炭素材料、カーボンナノチューブ等）が還元剤としても働くことから、窒素ガス雰囲気、アルゴンガス雰囲気等の不活性雰囲気においても還元雰囲気下とすることができる。

【0039】

また、の際の圧力、温度及び時間は、特に制限されないが、SiCの生成を抑制するために温度は高すぎないほうがよく、大気圧下での不活性気体流通下において、800～1000、好ましくは850～970の範囲で30分～10時間が好ましい。

【0040】

2. リチウム二次電池用負極材料

このようにして得られる本発明のリチウム二次電池用負極材料は、導電性炭素粒子、シリコン材料、及びカーボンナノチューブを含む。

40

【0041】

このような本発明のリチウム二次電池用負極材料は、シリコン材料の膨張を、他材により吸収することができることから、体積膨張を原因として負極材料が割れたり、電極から剥がれたりすることを抑制することができると考えられる。また、本発明のリチウム二次電池用負極材料は、カーボンナノチューブを含ませることにより、導電性炭素粒子同士を結着しやすくし、より高い電子伝導性を付与することができると考えられる。

【0042】

50

本発明のリチウム二次電池用負極材料において、各成分の含有量は、特に制限されない。

【0043】

具体的には、導電性炭素粒子の含有量は、シリコン材料100重量部に対して、1~200重量部が好ましく、3~50重量部がより好ましい。導電性炭素粒子の含有量をこの範囲内とすることにより、シリコンの膨張収縮により追従してシリコンを包埋しやすくし、電気的コンタクトをより保持することができると考えられる。また、カーボンナノチューブの含有量は、シリコン材料100重量部に対して、1~50重量部が好ましく、3~20重量部がより好ましい。カーボンナノチューブの含有量をこの範囲内とすることにより、シリコンの膨張収縮に際しても、電気的コンタクトをより保持することができると考えられ、同時に、高価なカーボンナノチューブを過剰に使用せず代替導電材の添加がより容易となる。

10

【0044】

本発明のリチウム二次電池用負極材料は、上記のような構成を採用することにより、シリコン材料の体積膨張を、他材により吸収することができるため、体積膨張を原因として負極材料が割れたり、電極から剥がれたりすることを抑制することができる。このため、従来のリチウム二次電池用負極材料と比較すると、後述のように、水性溶媒中で製造することが可能であるためより簡便な方法で製造できるとともに、充放電容量、クーロン効率及びサイクル特性を維持することができる。

【0045】

20

3. リチウム二次電池用の負極活物質層形成用組成物

本発明のリチウム二次電池用負極材料は、上記のような製造方法により得られるため、単に溶媒に分散した時より、各組成のコンポジット化が促進されると考えられるため、黒鉛と混合したリチウム二次電池用の負極活物質層形成用組成物は、分散媒として有機溶媒を使用した場合と比較して充放電容量及びクーロン効率を維持し、サイクル特性をさらに向上させることができる。

【0046】

黒鉛としては、特に制限はなく、天然黒鉛及び人造黒鉛のいずれも使用できる。

【0047】

黒鉛の形状は特に制限されず、例えば、球状、楕円状、方形等の他、鱗片、薄片状等の板状、ロッド状、無定形状等であってもよい。比表面積が高いものが好ましく、球状又は楕円状が好ましい。

30

【0048】

本発明のリチウム二次電池用負極材料と、黒鉛との混合比率は、特に制限されないが、より充放電容量を維持しつつ、サイクル特性をより向上させる観点から、本発明のリチウム二次電池用負極材料と前記黒鉛との合計量100重量%に対して、前記リチウム二次電池用負極材料の含有量が3~80重量%であることが好ましく、5~50重量%がより好ましい。

【0049】

本発明のリチウム二次電池用の負極活物質層形成用組成物には、本発明のリチウム二次電池用負極材料及び黒鉛以外にも、バインダーや、メソフェーズピッチ粉末、等方性ピッチ粉末、樹脂炭等の炭素前駆体を焼成したもの等の炭素材料等の導電材等を含ませてもよい。なお、これらの炭素材料は、単独で用いてもよいし、2種以上を組合せて用いてもよい。

40

【0050】

バインダーとしては、リチウム二次電池に使用されるバインダーであれば特に制限はないが、具体的には、フッ素系ポリマー（ポリフッ化ビニリデン樹脂、ポリテトラフルオロエチレン樹脂等）、ポリオレフィン系ポリマー、合成ゴム等の公知のバインダーを使用することができる。

【0051】

50

導電材の形状・形態は特に限定されるものではなく、鱗片状、塊状、繊維状、ウイスキー状、球状、破碎状等の各種のものが使用できる。なお、導電材は、2種以上の形状・形態のものの混合物であってもよい。

【0052】

また、このような導電材の平均粒径は、特に制限されず、通常、1～50 μm程度が好ましく、5～30 μm程度がより好ましい。なお、黒鉛系炭素材料の平均粒子径は、電子顕微鏡（SEM）により測定されるものとする。

【0053】

本発明のリチウム二次電池用の負極活物質層形成用組成物において、本発明のリチウム二次電池用負極材料及び黒鉛以外の含有量は、特に制限されないが、バインダーを0～30重量%（特に3～15重量%）、導電材を0～40重量%（特に0～5重量%）とすることが、容量、クーロン効率、繰返し特性、エネルギー効率等の観点から好ましい。

10

【0054】

4. リチウム二次電池用負極

本発明のリチウム二次電池用負極は、集電体及び前記集電体上に配置された負極活物質層を主に備えている。

【0055】

集電体は、銅等の金属からなる、例えば箔状、メッシュ状等の部材である。

【0056】

また、負極活物質層は、本発明のリチウム二次電池用負極材料を含んでいてもよいし、本発明のリチウム二次電池用の負極活物質層形成用組成物からなるものでもよい。

20

【0057】

当該負極活物質層が本発明のリチウム二次電池用負極材料を含んでいる場合は、本発明のリチウム二次電池用負極材料以外にも、バインダーを含むことが好ましい。バインダーとしては、リチウム二次電池に使用されるバインダーであれば特に制限はないが、具体的には、フッ素系ポリマー（ポリフッ化ビニリデン樹脂、ポリテトラフルオロエチレン樹脂等）、ポリオレフィン系ポリマー、合成ゴム等の公知のバインダーを使用することができる。

【0058】

さらに、負極活物質層には、さらに、導電材として、炭素材料を含ませてもよい。

30

【0059】

炭素材料は、炭素として一般に理解される範疇に入る材料であれば特に制限されないが、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ、メソフェーズピッチ粉末、等方性ピッチ粉末、樹脂炭等の炭素前駆体を焼成したもの等を挙げることができる。なお、これらの炭素材料は、単独で用いてもよいし、2種以上を組合せて用いてもよい。

【0060】

なお、本発明で用いられる炭素材料として特に好ましいものは、X線回折法により得られる(002)面の平均面間隔 d_{002} が0.340 nm以下の炭素材料、特に、0.335～0.340 nmの炭素材料である。

【0061】

上述の炭素材料の形状・形態は特に限定されるものではなく、鱗片状、塊状、繊維状、ウイスキー状、球状、破碎状等の各種のものが使用できる。なお、炭素材料は、2種以上の形状・形態のものの混合物であってもよい。

40

【0062】

また、このような炭素材料の平均粒径は、特に制限されず、通常、1～50 μm程度が好ましく、5～30 μm程度がより好ましい。なお、黒鉛系炭素材料の平均粒子径は、電子顕微鏡（SEM）により測定されるものとする。

【0063】

上記のような負極活物質層において、各成分の含有量は、特に制限されないが、本発明のリチウム二次電池用負極材料を50～100重量部（特に70～95重量部）、バイン

50

ダーを0～30重量部（特に3～15重量部）、炭素材料を0～40重量部（特に0～5重量部）とし、合計を100重量部とすることが、容量、クーロン効率、繰り返し特性、エネルギー効率等の観点から好ましい。

【0064】

また、負極活物質層の厚みは、特に制限されないが、イオンの浸透と電気伝導度を確保しかつロールした際にも剥がれが少ないという点では薄い方が良い一方で、電極あたりのエネルギー密度という点では厚い方が良いという観点から、5～500 μm が好ましく、10～250 μm がより好ましい。

【0065】

このようなりチウム二次電池用負極を形成する場合は、本発明のりチウム二次電池用負極材料を、必要に応じてバインダー及び黒鉛系炭素材料と混合してペースト状にし、そのペーストを集電体上に塗布して負極活物質層を形成することが好ましい。また、本発明の負極活物質層が本発明のりチウム二次電池用の負極活物質層形成用組成物からなる場合は、同様に、本発明のりチウム二次電池用の負極活物質層形成用組成物を集電体上に塗布して負極活物質層を形成することが好ましい。

10

【0066】

5. リチウム二次電池

本発明のりチウム二次電池は、上記した本発明のりチウム二次電池用負極を備えている。また、本発明のりチウム二次電池は、本発明のりチウム二次電池用負極以外に、公知のりチウム二次電池に適用される正極、電解液及びこれらを収納するための容器を備えることができる。

20

【0067】

正極は、リチウムを含有する酸化物、例えば、 LiCoO_2 等のリチウム複合酸化物と公知のバインダーとを混合してペースト状にしたものを金属製等の正極集電体上に塗布したものである。なお、集電体は、一般的にはアルミ箔が用いられるが、負極集電体と同様のものを使用することもできる。

【0068】

また、電解液は、非プロトン性有機溶媒に塩を溶解した電解液であって、正極と負極との間に配置されており、例えば、正極と負極との短絡を防止するための不織布等からなるセパレータに含浸されて保持されている。

30

【0069】

なお、上述の電解液を構成する非プロトン性有機溶媒としては、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、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ギ酸メチル、酢酸メチル等のエステル類；テトラヒドロフランや2-メチルテトラヒドロフラン等のフラン類；ジオキソラン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、メトキシエトキシエタン等のエーテル類；ジメチルスルホキシド；スルホラン、メチルスルホラン等のスルホラン類；アセトニトリル等が挙げられる。これらの非プロトン性有機溶媒は、単独で用いてもよいし、2種以上を組合せて用いてもよい。

【0070】

一方、このような非プロトン性有機溶媒に溶解される塩は、例えば、過塩素酸リチウム、ホウフッ化リチウム、6フッ化リン酸リチウム、6フッ化砒酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、ハロゲン化リチウム、塩化アルミン酸リチウム等のリチウム塩が挙げられる。これらの塩は、単独で用いてもよいし、2種以上を組合せて用いてもよい。

40

【0071】

このような本発明のりチウム二次電池は、負極に本発明の負極材料を用いているため、負極の充放電容量及びサイクル特性が高く、正極の活物質量を抑制することができる。このため、このりチウム二次電池は、多量の正極活物質を収容するための大型の容器を用いる必要がないので、従来のものに比べて小型化することができ、且つ充放電容量が大きく

50

、また、負極が電解液と反応しにくいいため安全性が高い。

【0072】

なお、本発明のリチウム二次電池は、上述の電解液に代えて、公知の無機固体電解質や高分子固体電解質等の他の電解質を用いた場合も同様に実施することができる。

【実施例】

【0073】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって制限されるものではない。

【0074】

[実施例1：負極材料]

実施例1-1

純水(80mL)に、トリトンX-100を800mg(1.0重量%)を添加して界面活性剤の水溶液を得た後、導電性炭素粒子(電気化学工業(株)製のデンカブラック)を600mg添加して分散させ、導電性炭素粒子及び界面活性剤を含有する分散液を得た。その後、この分散液に、入れ子構造の多層カーボンナノチューブ(ALKEMA社製C100)を200mg、平均粒径2 μ mのシリコン粉末を1400mg投入し、超音波バス中で、弱超音波を照射しながら60分間攪拌させることで分散液を得た。この分散液をしばらく放置したところ、10分経過後及び9日経過後のいずれにおいても分散状態が維持されており、固液分離は起こらなかった。この分散液をろ過することで固相を回収し、固形コンポジットを得た後、窒素ガス雰囲気下にて950 $^{\circ}$ Cで1時間焼成した。その後、

ピース篩にかけることで粒径を一定(53 μ m以下)に制御し、実施例1-1の負極材料を得た。この負極材料において、各成分の混合比率は、シリコン：多層カーボンナノチューブ：導電性炭素粒子=70：10：30(重量比)であった。

【0075】

実施例1-2

界面活性剤として、トリトンX-100の代わりにドデシル硫酸ナトリウムを用いたこと以外は実施例1-1と同様に、実施例1-2の負極材料を得た。この負極材料において、各成分の混合比率は、シリコン：多層カーボンナノチューブ：導電性炭素粒子=70：10：30(重量比)であった。この実施例1-2の途中で製造した分散液(焼成前)をしばらく放置したところ、10分経過後及び9日経過後のいずれにおいても分散状態が維持されており、固液分離は起こらなかった。

【0076】

実施例1-3

界面活性剤として、トリトンX-100の代わりにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを用いたこと以外は実施例1-1と同様に、実施例1-3の負極材料を得た。この負極材料において、各成分の混合比率は、シリコン：多層カーボンナノチューブ：導電性炭素粒子=70：10：30(重量比)であった。この実施例1-3の途中で製造した分散液(焼成前)をしばらく放置したところ、10分経過後及び9日経過後のいずれにおいても分散状態が維持されており、固液分離は起こらなかった。

【0077】

実施例1-4

界面活性剤として、トリトンX-100の代わりに臭化n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムを用いたこと以外は実施例1-1と同様に、実施例1-4の負極材料を得た。この負極材料において、各成分の混合比率は、シリコン：多層カーボンナノチューブ：導電性炭素粒子=70：10：30(重量比)であった。この実施例1-4の途中で製造した分散液(焼成前)をしばらく放置したところ、10分経過後及び9日経過後のいずれにおいても分散状態が維持されており、固液分離は起こらなかった。

【0078】

実施例1-5

界面活性剤として、トリトンX-100の代わりにライオン(株)製のリパール870

10

20

30

40

50

Pを用いたこと以外は実施例1-1と同様に、実施例1-5の負極材料を得た。この負極材料において、各成分の混合比率は、シリコン：多層カーボンナノチューブ：導電性炭素粒子 = 70 : 10 : 30 (重量比)であった。この実施例1-5の途中で製造した分散液(焼成前)をしばらく放置したところ、10分経過後及び9日経過後のいずれにおいても分散状態が維持されており、固液分離は起こらなかった。

【0079】

実施例1-6

界面活性剤として、トリトンX-100の代わりに(株)ADEKA製のアデカトールL-1275を用いたこと以外は実施例1-1と同様に、実施例1-6の負極材料を得た。この負極材料において、各成分の混合比率は、シリコン：多層カーボンナノチューブ：導電性炭素粒子 = 70 : 10 : 30 (重量比)であった。この実施例1-6の途中で製造した分散液(焼成前)をしばらく放置したところ、10分経過後及び9日経過後のいずれにおいても分散状態が維持されており、固液分離は起こらなかった。

10

【0080】

実施例1-7

界面活性剤として、トリトンX-100の代わりに(株)ADEKA製のアデカトールSO-145を用いたこと以外は実施例1-1と同様に、実施例1-7の負極材料を得た。この負極材料において、各成分の混合比率は、シリコン：多層カーボンナノチューブ：導電性炭素粒子 = 70 : 10 : 30 (重量比)であった。この実施例1-7の途中で製造した分散液(焼成前)をしばらく放置したところ、10分経過後及び9日経過後のいずれにおいても分散状態が維持されており、固液分離は起こらなかった。

20

【0081】

実施例1-8

界面活性剤として、トリトンX-100の代わりに(株)ADEKA製のアデカトールSP-12を用いたこと以外は実施例1-1と同様に、実施例1-8の負極材料を得た。この負極材料において、各成分の混合比率は、シリコン：多層カーボンナノチューブ：導電性炭素粒子 = 70 : 10 : 30 (重量比)であった。この実施例1-8の途中で製造した分散液(焼成前)をしばらく放置したところ、10分経過後及び9日経過後のいずれにおいても分散状態が維持されており、固液分離は起こらなかった。

30

【0082】

実施例1-9

界面活性剤として、トリトンX-100の代わりに(株)ADEKA製のアデカトールPC-10を用いたこと以外は実施例1-1と同様に、実施例1-9の負極材料を得た。この負極材料において、各成分の混合比率は、シリコン：多層カーボンナノチューブ：導電性炭素粒子 = 70 : 10 : 30 (重量比)であった。この実施例1-9の途中で製造した分散液(焼成前)をしばらく放置したところ、10分経過後及び9日経過後のいずれにおいても分散状態が維持されており、固液分離は起こらなかった。

【0083】

実施例1-10

導電性炭素粒子として、電気化学工業(株)製のデンカブラックの代わりに電気化学工業(株)製のデンカブラックDB57を用いたこと以外は実施例1-2と同様に、実施例1-10の負極材料を得た。この負極材料において、各成分の混合比率は、シリコン：多層カーボンナノチューブ：導電性炭素粒子 = 70 : 10 : 30 (重量比)であった。この実施例1-10の途中で製造した分散液(焼成前)をしばらく放置したところ、10分経過後及び9日経過後のいずれにおいても分散状態が維持されており、固液分離は起こらなかった。

40

【0084】

実施例1-11

導電性炭素粒子として、電気化学工業(株)製のデンカブラックの代わりに電気化学工業(株)製のDB128を用いたこと以外は実施例1-2と同様に、実施例1-11の負

50

極材料を得た。この負極材料において、各成分の混合比率は、シリコン：多層カーボンナノチューブ：導電性炭素粒子 = 70：10：30（重量比）であった。この実施例 1 - 1 の途中で製造した分散液（焼成前）をしばらく放置したところ、10分経過後及び9日経過後のいずれにおいても分散状態が維持されており、固液分離は起こらなかった。

【0085】

比較例 1 - 1

界面活性剤を用いなかったこと以外は実施例 1 - 1 と同様の処理を行おうとしたところ、水系では分散液が得られず、負極材料を製造することができなかった。

【0086】

参考例 1 - 1

溶媒として、純水の代わりにエタノールを用いたこと以外は実施例 1 - 1 と同様に、参考例 1 - 1 の負極材料を得た。なお、エタノールを使用する場合は、ろ過用のフィルタが溶解するため、エバポレータを用いて溶媒を溜去した。このため、工程が煩雑で且つ高価になった。また、溜去時には突沸が頻繁に起こり、回収効率が低くなることもあり、定量的な実験が困難であった。この負極材料において、各成分の混合比率は、シリコン：多層カーボンナノチューブ：導電性炭素粒子 = 70：10：30（重量比）であった。

10

【0087】

[実施例 2：負極活物質層形成用組成物]

実施例 2 - 1

黒鉛（大阪ガスケミカル（株）製の OMAC-R）81.0 重量部、実施例 1 - 1 で得た負極材料 9.0 重量部、アセチレンブラック（電気化学工業製のデンカブラック）6.0 重量部、バインダーとしてシリコンブタジエンゴム（SBR）2.0 重量部、及び造粘剤としてカルボキシメチルセルロース（CMC）2.0 重量部をメノウ乳鉢で混合し、実施例 2 - 1 のリチウム二次電池用負極合材（リチウム二次電池用の負極活物質層形成用組成物）を得た。

20

【0088】

実施例 2 - 2

実施例 1 - 1 で得た負極材料の代わりに実施例 1 - 2 で得た負極材料を使用したこと以外は実施例 2 - 1 と同様に、実施例 2 - 2 のリチウム二次電池用負極合材（リチウム二次電池用の負極活物質層形成用組成物）を得た。

30

【0089】

実施例 2 - 3

実施例 1 - 1 で得た負極材料の代わりに実施例 1 - 10 で得た負極材料を使用したこと以外は実施例 2 - 1 と同様に、実施例 2 - 3 のリチウム二次電池用負極合材（リチウム二次電池用の負極活物質層形成用組成物）を得た。

【0090】

実施例 2 - 4

実施例 1 - 1 で得た負極材料の代わりに実施例 1 - 11 で得た負極材料を使用したこと以外は実施例 2 - 1 と同様に、実施例 2 - 11 のリチウム二次電池用負極合材（リチウム二次電池用の負極活物質層形成用組成物）を得た。

40

【0091】

参考例 2 - 1

実施例 1 - 1 で得た負極材料の代わりに参考例 1 - 1 で得た負極材料を使用したこと以外は実施例 2 - 1 と同様に、参考例 2 - 1 のリチウム二次電池用負極合材（リチウム二次電池用の負極活物質層形成用組成物）を得た。

【0092】

[充放電試験用セルの製造]

上記の実施例 2 - 1 ~ 2 - 4 又は比較例 2 - 1 で得たリチウム二次電池用負極合材（リチウム二次電池用の負極活物質層形成用組成物）を、コインセル評価治具にセットした。この際、電極厚みは 50 μm 、電極密度は 1.59 g/cm^3 となるように調整した。セ

50

パレータにはガラスフィルターを使用し、 1 M LiPF_6 を添加したエチレンカーボネート/メチルエチルカーボネート (EC/MEC) = 3 : 7 (体積比) を電解液とし、対極はリチウム金属 ($16\text{ mm} \times 1\text{ mm}$) を用いた。組み立ては、内部圧 10 N/cm^2 となるよう、アルゴン雰囲気下、露点 -80 以下のグローブボックス内で行った。

【0093】

これにより、実施例 2 - 1 ~ 2 - 4 及び比較例 2 - 1 について、充放電試験用セルを得た。

【0094】

[試験例 1 : 充放電試験]

上記で得た充放電試験用セルを 30 の恒温槽内に設置し、充放電試験を実施した。充放電の条件は以下：

- (I) シリコン材料の容量に対して 0.2 C の定電流で 0.001 V になるまで充電
- (II) 0.001 V の定電圧で、8 時間充電
- (III) シリコン材料の容量に対して 0.2 C の定電流で 2.5 V になるまで放電のとおりとした。

【0095】

上記の (I) ~ (III) の充放電を 10 回繰り返し、特性評価を行った。結果を表 1 に示す。表 1 の結果は、測定を 2 回行い、平均値を取ったものである。なお、表 1 において、放電容量の単位は mAh/g 、クーロン効率及び容量維持率の単位は % である。

【0096】

【表 1】

	10回目 平均放電容量	10回目 平均クーロン効率	10サイクル 容量維持率
実施例 2 - 1	305.9	95.9	62.4
実施例 2 - 2	309.5	96.3	67.8
実施例 2 - 3	320.7	96.9	66.7
実施例 2 - 4	306.3	96.3	65.3
参考例 2 - 1	200.1	88.9	41.2

【0097】

このように、本発明によれば、簡便な方法で製造できる水系溶媒を使用しても、有機溶媒を使用した場合と同程度の性能を得ることができた。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
H 0 1 M 4/133 (2010.01) H 0 1 M 4/134
H 0 1 M 4/133

(56) 参考文献 国際公開第 2 0 1 4 / 1 9 2 9 0 6 (W O , A 1)
特表 2 0 1 3 - 5 2 2 8 2 0 (J P , A)
特表 2 0 1 3 - 5 3 0 9 0 8 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 2 / 1 4 0 7 9 0 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 1 3 / 0 6 6 5 9 3 (W O , A 1)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 4 / 3 8
H 0 1 M 4 / 3 6
H 0 1 M 4 / 1 3 9 5
H 0 1 M 4 / 1 3 9 3
H 0 1 M 4 / 1 3 4
H 0 1 M 4 / 1 3 3