

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7207077号
(P7207077)

(45)発行日 令和5年1月18日(2023.1.18)

(24)登録日 令和5年1月10日(2023.1.10)

(51)国際特許分類	F I
H 0 1 G 11/30 (2013.01)	H 0 1 G 11/30
H 0 1 M 4/13 (2010.01)	H 0 1 M 4/13
H 0 1 M 4/60 (2006.01)	H 0 1 M 4/60
H 0 1 M 4/62 (2006.01)	H 0 1 M 4/62 Z
H 0 1 G 11/38 (2013.01)	H 0 1 G 11/38

請求項の数 8 (全16頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2019-62777(P2019-62777)	(73)特許権者	000003609 株式会社豊田中央研究所 愛知県長久手市横道4-1番地の1
(22)出願日	平成31年3月28日(2019.3.28)	(74)代理人	110000017 弁理士法人アイテック国際特許事務所
(65)公開番号	特開2020-161770(P2020-161770 A)	(72)発明者	蛭田 修 愛知県長久手市横道4-1番地の1 株式 会社豊田中央研究所内
(43)公開日	令和2年10月1日(2020.10.1)	(72)発明者	荻原 信宏 愛知県長久手市横道4-1番地の1 株式 会社豊田中央研究所内
審査請求日	令和3年12月28日(2021.12.28)	(72)発明者	長谷川 正樹 愛知県長久手市横道4-1番地の1 株式 会社豊田中央研究所内
		審査官	北原 昂

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電極用組成物、蓄電デバイス用電極及び蓄電デバイス

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

蓄電デバイスの電極に用いられる電極用組成物であって、
芳香族ジカルボン酸アニオンを含む有機骨格層と前記有機骨格層のカルボン酸に含まれる酸素にアルカリ金属元素が配位して骨格を形成するアルカリ金属元素層とを備える層状構造体の電極活物質と、導電材と、前記電極活物質と前記導電材との100質量部に対して7質量部以上のポリエチレンオキサイド及びスチレンブタジエンゴムを含む結着材と、を含有した、電極用組成物。

【請求項2】

前記電極活物質と前記導電材との100質量部に対して10質量部以下の範囲で前記結着材を含有する、請求項1に記載の電極用組成物。

【請求項3】

前記電極活物質と前記導電材との100質量部に対して1.5質量部以上6.0質量部以下の範囲のカルボキシメチルセルロースを更に含む、請求項1又は2に記載の電極用組成物。

【請求項4】

前記結着材は、前記ポリエチレンオキサイドを前記電極活物質と前記導電材との100質量部に対して2質量部以上5質量部以下の範囲で含み、前記スチレンブタジエンゴムを前記電極活物質と前記導電材との100質量部に対して2質量部以上5質量部以下の範囲で含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の電極用組成物。

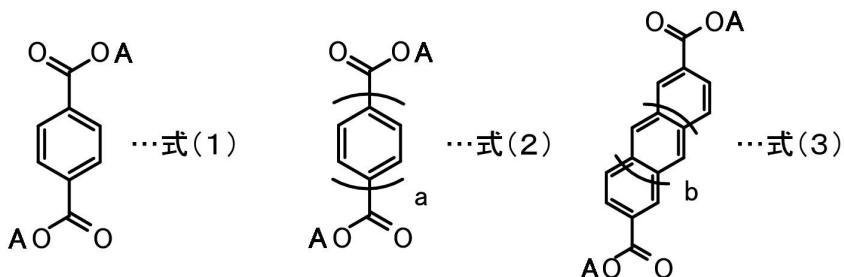
10

20

【請求項 5】

前記電極活物質は、式(1)～(3)のうち1以上で表される構造を有する前記層状構造体である、請求項1～4のいずれか1項に記載の電極用組成物。

【化 1】



10

(但し、aは2以上5以下の整数、bは0以上3以下の整数であり、これらの芳香族化合物は、その構造中に置換基、ヘテロ原子を有してもよい。Aはアルカリ金属である。)

【請求項 6】

請求項1～5のいずれか1項に記載の電極用組成物が集電体上に形成された、蓄電デバイス用電極。

20

【請求項 7】

下記(1)～(5)のうち1以上を満たす、請求項6に記載の蓄電デバイス用電極。

(1) 蓄電デバイス用電極をX線回折測定したときの(111)のピーク強度に対する(300)のピーク強度比 $P(300)/P(111)$ が2.0以上を示す。

(2) 前記X線回折測定での(011)のピーク強度に対する(300)のピーク強度比 $P(300)/P(011)$ が2.0以上を示す。

(3) 前記X線回折測定での(111)のピーク強度に対する(100)のピーク強度比 $P(100)/P(111)$ が6.0以上を示す。

(4) 前記X線回折測定での(011)のピーク強度に対する(100)のピーク強度比 $P(100)/P(011)$ が5.0以上を示す。

30

(5) 前記X線回折測定での(300)のピーク強度に対する(100)のピーク強度比 $P(100)/P(300)$ が1.5以上を示す。

【請求項 8】

請求項5又は6に記載の蓄電デバイス用電極を備えた、蓄電デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本明細書は、電極用組成物、蓄電デバイス用電極及び蓄電デバイスを開示する。

【背景技術】

【0002】

40

従来、蓄電デバイスとしては、2以上の芳香族環構造を有するジカルボン酸アニオンである芳香族化合物を含む有機骨格層と、カルボン酸アニオンに含まれる酸素にアルカリ金属元素が配位して骨格を形成するアルカリ金属元素層と、を有する層状構造体を負極活物質に用いたものが提案されている(例えば、特許文献1参照)。この蓄電デバイスでは、負極は、2質量%以上8質量%以下の範囲で、カルボキシメチルセルロース及びポリビニルアルコールを水溶性ポリマーとして含むことにより、充放電性を高めることができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開2015-198007号公報

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、上述の特許文献1の蓄電デバイスの負極では、ガラス転移温度が室温より高い水溶性ポリマーを用いていることから、室温ではこれらはガラス状態にあり、硬く脆いことがあった。例えば、電極活物質の特性向上のために粒子を小さくするなど比表面積を増加させると、溶媒を増加させ固形分濃度を低くしたペーストとして使用することがある。この場合、溶媒乾燥時に収縮が大きくなり、内部応力が大きくなるため、塗膜が脆くなる傾向にある。このような電極を、巻き取るなどすると、割れなどを生じるなどの問題が生じた。

10

【0005】

本開示は、このような課題に鑑みなされたものであり、層状構造体を電極活物質に用いたものにおいて、柔軟性をより高めることができる電極用組成物、蓄電デバイス用電極及び蓄電デバイスを提供することを主目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上述した目的を達成するために鋭意研究したところ、本発明者らは、芳香族ジカルボン酸金属塩の層状構造体を用いる際に、ガラス転移点の低い特定の結着材を特定の範囲で用いると、柔軟性を高め、湾曲させた際の割れなどを防止することができることを見だし、本開示の発明を完成するに至った。

20

【0007】

即ち、本開示の電極用組成物は、

蓄電デバイスの電極に用いられる電極用組成物であって、

芳香族ジカルボン酸アニオンを含む有機骨格層と前記有機骨格層のカルボン酸に含まれる酸素にアルカリ金属元素が配位して骨格を形成するアルカリ金属元素層とを備える層状構造体の電極活物質と、導電材と、前記電極活物質と前記導電材との100質量部に対して7質量部以上のポリエチレンオキサイド及びスチレンブタジエンゴムを含む結着材と、を含有したものである。

【0008】

本開示の蓄電デバイス用電極は、上述の電極用組成物が集電体上に形成されたものである。また、本開示の蓄電デバイスは、上述の蓄電デバイス用電極を備えたものである。

30

【発明の効果】

【0009】

本明細書で開示する電極用組成物、蓄電デバイス用電極及び蓄電デバイスでは、層状構造体を用いたものにおいて、層状構造体を電極活物質に用いたものにおいて、柔軟性をより高めることができる。このような効果が得られる理由は、例えば、以下のように推察される。ポリエチレンオキサイド及びスチレンブタジエンゴムは、水溶性の結着材であるが、ガラス転移温度が0以下であり、電極を取扱う室温状態では、十分な柔軟性を有している。また、配合量を、層状構造体と導電材の総和を100質量部としたときに、7質量部以上とすることによって、層状構造及び導電材の粒子間に、電極全体にわたって十分に存在することとなり、電極に十分な柔軟性をもたらすものと推察される。

40

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】ピフェニル骨格を有する層状構造体の構造の一例を示す説明図。

【図2】蓄電デバイス20の一例を示す説明図。

【図3】参考例1～5の電極のXRD測定結果。

【図4】実験例1～15の結着材配合量と柔軟性の評価結果。

【発明を実施するための形態】

【0011】

(電極組成物)

50

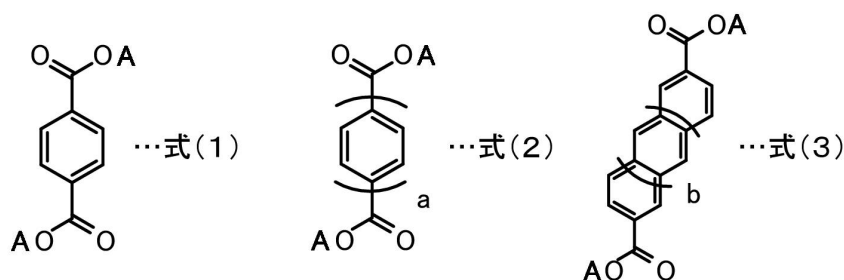
本開示の電極組成物は、電極活物質と、導電材と、結着材と、を含有する。また、この電極組成物は、溶媒を含有したペーストや坯土としてもよい。電極活物質は、芳香族ジカルボン酸アニオンを含む有機骨格層と前記有機骨格層のカルボン酸に含まれる酸素にアルカリ金属元素が配位して骨格を形成するアルカリ金属元素層とを備える層状構造体である。この層状構造体は、2以上の芳香環構造が接続した有機骨格層を有するものとしてもよい。この層状構造体は、芳香族化合物の電子相互作用により層状に形成され、空間群 $P2_1/c$ に帰属される単斜晶型の結晶構造を有するものとするのが、構造的に安定であり、好ましい。この層状構造体は、式(1)~(3)のうち1以上で表される構造を有するものとしてもよい。但し、この式(1)~(3)において、aは2以上5以下の整数であり、bは0以上3以下の整数であり、これらの芳香族化合物は、この構造中に置換基、ヘテロ原子を有してもよい。具体的には、芳香族化合物の水素の代わりに、ハロゲン、鎖状又は環状のアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、スルホニル基、アミノ基、シアノ基、カルボニル基、アシル基、アミド基、水酸基を置換基として持っていてよいし、芳香族化合物の炭素の代わりに、窒素、硫黄、酸素が導入された構造であってもよい。より具体的には、この層状構造体は、式(4)~(5)に示す芳香族化合物としてもよい。なお、式(1)~(5)において、Aはアルカリ金属である。また、層状構造体は、異なるジカルボン酸アニオンの酸素4つとアルカリ金属元素とが4配位を形成する次式(6)の構造を備えているものとするのが、構造的に安定であり、好ましい。但し、この式(6)において、Rは2以上の芳香環構造を有し、複数あるRのうち2以上が同じであってもよいし、1以上が異なってもよい。また、Aはアルカリ金属である。このように、アルカリ金属元素によって有機骨格層が結合した構造を有することが好ましい。

10

20

【0012】

【化1】

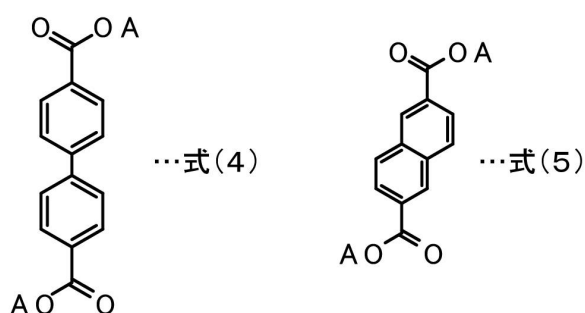


30

(但し、aは2以上5以下の整数、bは0以上3以下の整数であり、これらの芳香族化合物は、その構造中に置換基、ヘテロ原子を有してもよい。Aはアルカリ金属である。)

【0013】

【化2】



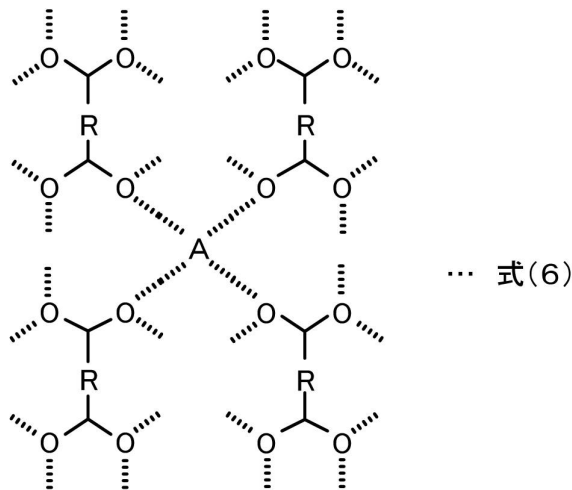
40

(但し、Aはアルカリ金属である。)

50

【 0 0 1 4 】

【 化 3 】



10

但し、Rは1又は2以上の芳香環構造を有し、それぞれ2以上が同じであってもよいし、1以上が異なってもよい。Aはアルカリ金属である。

20

【 0 0 1 5 】

この層状構造体において、有機骨格層は、2以上の芳香環構造を有する場合、例えば、ビフェニルなど2以上の芳香環が結合した芳香族多環化合物としてもよいし、ナフタレンやアントラセン、ピレンなど2以上の芳香環が縮合した縮合多環化合物としてもよい。この芳香環は、五員環や六員環、八員環としてもよく、六員環が好ましい。また、芳香環は、2以上5以下とするのが好ましい。芳香環が2以上では層状構造を形成しやすく、芳香環が5以下ではエネルギー密度をより高めることができる。この有機骨格層は、芳香環に1又は2以上のカルボキシアニオンが結合した構造を有するものとしてもよい。有機骨格層は、ジカルボン酸アニオンのうちカルボン酸アニオンの一方と他方が芳香環構造の対角位置に結合されている芳香族化合物を含むものとするのが好ましい。カルボン酸が結合されている対角位置とは、一方のカルボン酸の結合位置から他方のカルボン酸の結合位置までが最も遠い位置としてもよく、例えば芳香環構造がビフェニルであれば、4, 4'位が挙げられ、ナフタレンであれば2, 6位が挙げられる。

30

【 0 0 1 6 】

アルカリ金属元素層は、例えば図1に示すように、カルボン酸アニオンに含まれる酸素にアルカリ金属元素が配位して骨格を形成している。図1は、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸リチウムを具体例とする、層状構造体の構造の一例を示す説明図である。アルカリ金属元素層に含まれるアルカリ金属は、例えば、Li, Na及びKなどのうちいずれか1以上とすることができるが、Liが好ましい。なお、蓄電デバイスのキャリアであり、充放電により層状構造体に吸蔵・放出される金属イオンは、アルカリ金属元素層に含まれるアルカリ金属元素と異なるものとしてもよいし、同じものとしてもよく、例えば、Li, Na及びKなどのうちいずれか1以上とすることができる。また、アルカリ金属元素層に含まれるアルカリ金属元素は、層状構造体の骨格を形成することから、充放電に伴うイオン移動には関与しないもの、すなわち、充放電時に吸蔵放出されないものと推察される。このように構成された層状構造体は、図1に示すように、構造においては、有機骨格層とこの有機骨格層の間に存在するLi層(アルカリ金属元素層)とにより形成されている。エネルギー貯蔵メカニズムにおいては、層状構造体の有機骨格層はレドックス(e⁻)サイトとして機能する一方、アルカリ金属元素層はキャリアである金属イオンの吸蔵サイト(アルカリ金属イオン吸蔵サイト)として機能するものと考えられる。この層状構造体は

40

50

、例えば、4、4'-ビフェニルジカルボン酸アルカリ金属塩、2、6-ナフタレンジカルボン酸アルカリ金属塩及びテレフタル酸アルカリ金属塩のうち1以上が好ましく、4、4'-ビフェニルジカルボン酸アルカリ金属塩がより好ましい。

【0017】

この層状構造体は、芳香族ジカルボン酸アニオンとアルカリ金属カチオンとを含む溶液を噴霧乾燥する噴霧乾燥法により作製されるものとしてもよい。噴霧乾燥は、スプレードライヤーにより行うものとしてもよい。噴霧乾燥条件は、例えば、装置の規模や作製する電極活物質の量によって適宜調整すればよい。噴霧乾燥する調製溶液は、芳香族ジカルボン酸アニオンの濃度が0.1mol/L以上、より好ましくは、0.2mol/L以上であることが好ましい。また、調製溶液は、芳香族ジカルボン酸アニオンのモル数A(mol)に対するアルカリ金属カチオンのモル数B(mol)であるモル比B/Aが2.2以上であることが好ましい。このように、アルカリ金属カチオンを過剰とすることにより、電極の抵抗をより低減することができ、好ましい。このモル比B/Aは、2.5以上であるものとしてもよい。また、このモル比B/Aは、3.0以下であるものとしてもよい。乾燥温度は、例えば、100以上250以下の範囲とすることが好ましい。100以上では、溶媒を十分に除去することができ、250以下では、消費エネルギーをより低減でき好ましい。乾燥温度は、120以上や150以上がより好ましく、220以下がより好ましい。また、供給液量は、作製する規模にもよるが、例えば、0.1L/h以上2L/h以下の範囲としてもよい。また、調製溶液を噴霧するノズルサイズは、作製する規模にもよるが、例えば、直径0.5mm以上5mm以下の範囲としてもよい。

10

20

【0018】

この電極組成物は、電極活物質をより多く含むことが好ましく、電極活物質と導電材との100質量部のうち、電極活物質が60質量部以上であることが好ましく、70質量部以上であることがより好ましく、75質量部以上や80質量部以上としてもよい。また、電極活物質は、95質量部以下や90質量部以下、85質量部以下としてもよい。電極活物質を60質量部以上含むものとするれば、電極容量を確保することができ、95質量部以下では、導電材や結着材の量が少なくなり過ぎないため、導電材や結着材の機能を十分に発揮できる。

【0019】

導電材は、電池性能に悪影響を及ぼさない電子伝導性材料であれば特に限定されず、例えば、天然黒鉛(鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛)や人造黒鉛などの黒鉛、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチェンブラック、カーボンウイスカ、ニードルコークス、炭素繊維などの炭素材料、金属(銅、ニッケル、アルミニウム、銀、金など)などの1種又は2種以上を混合したものをを用いることができる。これらの中で、導電材としては、電子伝導性及び塗工性の観点より、カーボンブラック及びアセチレンブラックが好ましい。電極組成物は、電極活物質と導電材との100質量部のうち、導電材を5質量部以上40質量部以下の範囲で含むことが好ましく、10質量部以上がより好ましく、15質量部以上としてもよい。また、電極組成物は、電極活物質と導電材との100質量部のうち、導電材を30質量部以下の範囲で含むことが好ましく、25質量部以下としてもよいし、20質量部以下としてもよい。5質量部以上であれば、電極に十分な導電性を持たせることができ、充放電特性の劣化を抑制できる。また、40質量部以下であれば、活物質や結着材が少なくなり過ぎないため、活物質や結着材の機能を十分に発揮できる。

30

40

【0020】

結着材は、電極活物質と導電材との100質量部に対して7質量部以上のポリエチレンオキサイド(PEO)及びスチレンブタジエンゴム(SBR)を含む。この結着材は、水溶性ポリマーであることが好ましい。また、結着材は、ガラス転移温度が0以下であることが、柔軟性付与の観点からは、より好ましい。水溶性ポリマーとしては、例えば、カルボキシメチルセルロース(CMC)を含むものとしてもよい。ポリエチレンオキサイドは、分子量が100万以上が好ましく、200万以上が更に好ましい。この分子量は、100万以上では、イオン伝導媒体の溶媒中への溶解をより抑制することができる。この分

50

子量は、300万以下の範囲としてもよい。カルボキシメチルセルロースは、例えば、カルボキシメチル基の末端がナトリウムやカルシウムなどである無機塩としてもよいし、カルボキシメチル基の末端がアンモニウムであるアンモニウム塩としてもよい。また、電極組成物は、上述した水溶性ポリマーに加えて、又はこれに代えて他の結着材を含むものとしてもよい。結着材としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、或いはポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂、エチレン-プロピレン-ジエン-モノマー（EPDM）ゴム、スルホン化EPDMゴム、天然ブチルゴム（NBR）等としてもよい。これらは、単独であるいは2種以上の混合物として用いることができる。

【0021】

電極組成物は、電極活物質と導電材との全体を100質量部としたとき、結着材のPEO及びSBRの全体で7.0質量部以上10質量部以下の範囲で含むことが好ましい。この配合量が7.0質量部以上では、結着性を十分確保することができる。また、この配合量が10質量部以下では、電極活物質や導電材の配合量が相対的に確保できるため、電極容量や電極抵抗などの面で好ましい。この結着材は、PEOが電極活物質及び導電材の100質量部に対して2質量部以上であることがより好ましく、3質量部以上としてもよい。また、PEOは、電極活物質及び導電材の100質量部に対して8質量部以下であることがより好ましく、7質量部以下としてもよい。PEOは、イオン伝導性があることから、イオン伝導性の観点からは、より多い方が好ましい。また、結着材は、SBRが電極活物質及び導電材の100質量部に対して2質量部以上であることがより好ましく、3質量部以上としてもよい。また、SBRは、電極活物質及び導電材の100質量部に対して8質量部以下であることがより好ましく、7質量部以下としてもよい。この結着材は、PEO、SBR共に、電極活物質及び導電材の100質量部に対して2～5質量部の範囲が好ましい。また、CMCは、電極活物質と導電材との全体100質量部に対して1.5質量部以上6.0質量部以下の範囲で更に含まれることが好ましい。この配合量が1.5質量部以上では、層状構造体及び導電材の分散性をより高めることができ、6.0質量部以下では、例えば、電極抵抗の増加をより抑制することができる。CMCの配合量は、1.8質量部以上が好ましく、2.0質量部以上がより好ましい。また、CMCの配合量は、5.0質量部以下が好ましく、3.0質量部以下がより好ましい。

【0022】

電極組成物は、溶媒を用いてペースト状又は坯土状にして利用されることが好ましい。この溶媒としては、水を用いてもよいし、例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチレントリアミン、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン、エチレンオキサイド、テトラヒドロフランなどの有機溶媒を用いてもよい。ここでは水溶性ポリマーを用いるため、水が好適である。

【0023】

（蓄電デバイス用電極）

本開示の蓄電デバイス用電極は、電極活物質としての上述した層状構造体と、結着材と、導電材とを含む電極組成物を電極合材とし、集電体に形成されているものとしてもよい。集電体としては、銅、ニッケル、ステンレス鋼、チタン、アルミニウム、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス、Al-Cd合金などのほか、接着性、導電性及び耐還元性向上の目的で、例えば銅などの表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀などで処理したものも用いることができる。このうち、集電体は、アルミニウム金属とすることがより好ましい。即ち、層状構造体は、アルミニウム金属の集電体に形成されていることが好ましい。アルミニウムは、豊富に存在し、耐食性に優れるからである。これらについては、表面を酸化処理することも可能である。集電体の形状については、箔状、フィルム状、シート状、ネット状、パンチ又はエキスパンドされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の形成体などが挙げられる。集電体の厚さは、例えば1～500μmのものが用いられる。

【0024】

この蓄電デバイス用電極において、ピフェニル骨格を有する有機骨格層を備える層状構造体を噴霧乾燥法により作製するものとしてもよい。この層状構造体では、剥片の集合を内包して形成される中空球状構造を有する状態で得られる。この中空粒子は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下の範囲で得られる。中空球状構造や剥片状構造における剥片の厚みは、例えば $1\ \text{nm}$ 以上 $100\ \text{nm}$ 以下であり、好ましくは、 $1\ \text{nm}$ 以上 $20\ \text{nm}$ 以下である。また、剥片構造の平板部の最大長さは、 $5\ \mu\text{m}$ 以下であり、 $2\ \mu\text{m}$ 以下としてもよい。この電極は、この中空球状構造を解砕し剥片状の層状構造体を用いることにより、所定の結晶面で配向した状態で作製される。この電極は、電極をX線回折測定したときに、 (111) のピーク強度に対する (300) のピーク強度比 $P(300)/P(111)$ が 2.0 以上を示すものとしてもよい。即ち、 (300) のピーク強度が (111) のピーク強度の 2 倍以上を示すものとしてもよい。この強度比は、 2.5 以上を示すことがより好ましく、 3.0 以上を示すことが更に好ましい。また、この強度比は、 5.0 以下であるものとしてもよい。この範囲では、層状構造体の層間隔などが良好であり、電極抵抗をより低減することができる。また、この電極は、電極をX線回折測定したときに、X線回折測定での (011) のピーク強度に対する (300) のピーク強度比 $P(300)/P(011)$ が 2.0 以上を示すものとしてもよい。即ち、 (300) のピーク強度が (011) のピーク強度の 2 倍以上を示すものとしてもよい。この強度比は、 2.5 以上を示すことがより好ましく、 3.0 以上を示すことが更に好ましい。また、この強度比は、 5.0 以下であるものとしてもよい。この範囲では、層状構造体の層間隔などが良好であり、電極抵抗をより低減することができる。また、この電極は、電極をX線回折測定したときに、X線回折測定での (111) のピーク強度に対する (100) のピーク強度比 $P(100)/P(111)$ が 6.0 以上を示すものとしてもよい。即ち、 (100) のピーク強度が (111) のピーク強度の 6 倍以上を示すものとしてもよい。この強度比は、 6.5 以上を示すことがより好ましく、 6.6 以上を示すことが更に好ましい。また、この強度比は、 10.0 以下であるものとしてもよい。この範囲では、層状構造体の層間隔などが良好であり、電極抵抗をより低減することができる。また、この電極は、電極をX線回折測定したときに、 (011) のピーク強度に対する (100) のピーク強度比 $P(100)/P(011)$ が 5.0 以上を示すものとしてもよい。即ち、 (100) のピーク強度が (011) のピーク強度の 5 倍以上を示すものとしてもよい。この強度比は、 6.0 以上を示すことがより好ましく、 6.5 以上を示すことが更に好ましい。また、この強度比は、 10.0 以下であるものとしてもよい。この範囲では、層状構造体の層間隔などが良好であり、電極抵抗をより低減することができる。また、この電極は、電極をX線回折測定したときに、 (300) のピーク強度に対する (100) のピーク強度比 $P(100)/P(300)$ が 1.5 以上を示すものとしてもよい。即ち、 (100) のピーク強度が (300) のピーク強度の 1 倍以上を示すものとしてもよい。この強度比は、 1.8 以上を示すことがより好ましく、 2.0 以上を示すことが更に好ましい。また、この強度比は、 5.0 以下であるものとしてもよい。この範囲では、層状構造体の層間隔などが良好であり、電極抵抗をより低減することができる。また、電極は、電極をX線回折測定したときに、このように、電極は、電極内部に存在する活物質の小さな剥片が特異的な配向をしており、 $n00$ 面に相当するピーク強度が大きくなる傾向を示す。また、この電極は、表面を走査型電子顕微鏡で観察したときに平滑な面を有するものとしてもよい。この電極活物質は、容易に解砕され、剥片を高分散した電極とすることができるため、電極表面がより平滑になる。このピーク強度比を満たす電極は、特に $4,4'$ -ピフェニルジカルボン酸アルカリ金属塩を含むものとしてもよい。

【0025】

(蓄電デバイス)

本開示の蓄電デバイスは、正極と、負極と、イオン伝導媒体とを備えている。この蓄電デバイスは、例えば、電気二重層キャパシタやハイブリッドキャパシタ、疑似電気二重層キャパシタ、リチウムイオン電池などとしてもよい。この負極は、上述した蓄電デバイス用電極としてもよい。電極活物質としての層状構造体は、キャリアであるアルカリ金属イ

10

20

30

40

50

オンを吸蔵放出するものである。キャリアのアルカリ金属イオンとしては、リチウムイオン、ナトリウムイオン及びカリウムイオンなどが挙げられ、このうちリチウムイオンが好ましい。以下、キャリアをリチウムイオンとする蓄電デバイスについて主として説明する。

【0026】

正極は、キャパシタやリチウムイオンキャパシタなどに用いられている公知の正極を用いてもよい。正極は、例えば、正極活物質として炭素材料を含むものとしてもよい。炭素材料としては、特に限定されるものではないが、例えば、活性炭類、コークス類、ガラス状炭素類、黒鉛類、難黒鉛化性炭素類、熱分解炭素類、炭素繊維類、カーボンナノチューブ類、ポリアセン類などが挙げられる。このうち、高比表面積を示す活性炭類が好ましい。炭素材料としての活性炭は、比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましい。比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上では、放電容量をより高めることができる。この活性炭の比表面積は、作製の容易性から $3000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $2000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。なお、正極では、イオン伝導媒体に含まれるアニオン及びカチオンの少なくとも一方を吸着・脱離して蓄電するものと考えられるが、さらに、イオン伝導媒体に含まれるアニオン及びカチオンの少なくとも一方を挿入・脱離して蓄電するものとしてもよい。

【0027】

あるいは、正極は、一般的なリチウムイオン電池に用いられる正極としてもよい。この場合、正極活物質としては、遷移金属元素を含む硫化物や、リチウムと遷移金属元素とを含む酸化物などを用いることができる。具体的には、 TiS_2 、 TiS_3 、 MoS_3 、 FeS_2 などの遷移金属硫化物、基本組成式を $\text{Li}_{(1-x)}\text{MnO}_2$ ($0 < x < 1$ など、以下同じ) や $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ などとするリチウムマンガン複合酸化物、基本組成式を $\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2$ などとするリチウムコバルト複合酸化物、基本組成式を $\text{Li}_{(1-x)}\text{NiO}_2$ などとするリチウムニッケル複合酸化物、基本組成式を $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($a + b + c = 1$) や $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_4$ ($a + b + c = 2$) などとするリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物、基本組成式を LiV_2O_3 などとするリチウムバナジウム複合酸化物、基本組成式を V_2O_5 などとする遷移金属酸化物などを用いることができる。また、正極活物質は、リン酸鉄リチウムなどとしてもよい。これらのうち、リチウムの遷移金属複合酸化物、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 などが好ましい。なお、「基本組成式」とは、他の元素を含んでもよい趣旨である。

【0028】

正極は、例えば上述した正極活物質と導電材と結着材とを混合し、適当な溶媒を加えてペースト状の正極合材としたものを、集電体の表面に塗布乾燥し、必要に応じて電極密度を高めるべく圧縮して形成してもよい。正極に用いる導電材、結着材、溶媒、集電体は、例えば、蓄電デバイス用電極で例示したものを適宜用いることができる。

【0029】

この蓄電デバイスにおいて、イオン伝導媒体は、支持塩と有機溶媒とを含む非水系電解液としてもよい。支持塩は、公知のリチウム塩としてもよい。このリチウム塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 などが挙げられ、このうち LiPF_6 や LiBF_4 などが好ましい。この支持塩は、非水電解液中の濃度が 0.1 mol/L 以上 5 mol/L 以下であることが好ましく、 0.5 mol/L 以上 2.0 mol/L 以下であることがより好ましい。支持塩を溶解する濃度が 0.1 mol/L 以上では、十分な電流密度を得ることができ、 5 mol/L 以下では、電解液をより安定させることができる。また、この非水電解液には、リン系、ハロゲン系などの難燃剤を添加してもよい。有機溶媒としては、例えば、非プロトン性の有機溶媒を用いることができる。このような有機溶媒としては、例えば環状カーボネート、鎖状カーボネート、環状エステル、環状エーテル、鎖状エーテル等が挙げられる。環状カーボネートとしては、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、ピニレンカーボネート等がある。鎖状カーボネートとしては、例えば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等がある。環状エステルカーボネートとしては、例えば

ガンマブチロラクトン、ガンマバレロラクトン等がある。環状エーテルとしては、例えばテトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等がある。鎖状エーテルとしては、例えばジメトキシエタン、エチレングリコールジメチルエーテル等がある。これらは単独で用いてもよいし、複数を混合して用いてもよい。また、非水系電解液としては、そのほかにアセトニトリル、プロピルニトリルなどのニトリル系溶媒やイオン液体、ゲル電解質などを用いてもよい。

【0030】

この蓄電デバイスは、正極と負極との間にセパレータを備えていてもよい。セパレータとしては、蓄電デバイスの使用範囲に耐えうる組成であれば特に限定されるものではないが、例えば、ポリプロピレン製不織布やポリフェニレンスルフィド製不織布などの高分子不織布、ポリエチレンやポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂の微多孔フィルムが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、複合して用いてもよい。

10

【0031】

この蓄電デバイスの形状は、特に限定されないが、例えばコイン型、ボタン型、シート型、積層型、円筒型、偏平型、角型などが挙げられる。また、電気自動車等に用いる大型のものなどに適用してもよい。図2は、蓄電デバイス20の一例を示す模式図である。この蓄電デバイス20は、集電体21に正極合材層22を形成した正極シート23と、集電体24に負極合材層27を形成した負極シート28と、正極シート23と負極シート28との間に設けられたセパレータ29と、正極シート23と負極シート28との間を満たすイオン伝導媒体30とを備える。この蓄電デバイス20では、正極シート23と負極シート28との間にセパレータ29を挟み、これらを捲回して円筒ケース32に挿入し、正極シート23に接続された正極端子34と負極シート28に接続された負極端子36とを配設して形成されている。この負極シート28は、上述した芳香族ジカルボン酸金属塩の層状構造体を電極活物質とし、ポリエチレンオキサイド及びスチレンブタジエンゴムを含む結着材を有する蓄電デバイス用電極である。

20

【0032】

以上詳述した電極組成物、蓄電デバイス用電極及び蓄電デバイスでは、層状構造体を用いたものにおいて、柔軟性をより高めることができる。このような効果が得られる理由は、例えば、以下のように推察される。ポリエチレンオキサイド及びスチレンブタジエンゴムは、水溶性の結着材であるが、ガラス転移温度が0以下であり、電極を取扱う室温状態では、十分な柔軟性を有している。また、配合量を、層状構造体と導電材の総和を100質量部としたときに、7質量部以上とすることによって、層状構造及び導電材の粒子間に、電極全体にわたって十分に存在することとなり、電極に十分な柔軟性をもたらすものと推察される。このため、電極を捲回したり、製造時に巻き取ったりしても、電極の割れなどの不具合の発生をより抑制することができる。特に、微粉末の層状構造体を用いる際は、溶媒を加えてペースト状にする際に、粘度を下げるために固形分濃度を下げることがある。この場合に、乾燥時の収縮が大きくなり内部応力が大きくなるため、塗膜が脆くなる傾向にあり、割れなどが生じやすい。噴霧乾燥したビフェニル構造を有する層状構造体は、剥片の微粒子であり、特に本開示の技術を適用する意義が大きい。

30

【0033】

なお、本開示は上述した実施形態に何ら限定されることはなく、本開示の技術的範囲に属する限り種々の態様で実施し得ることはいうまでもない。

40

【実施例】

【0034】

以下には、本開示の蓄電デバイスを具体的に作製した例について説明する。まず、層状構造体をスプレードライ法及び溶液混合法により合成し、電極を作製して評価した例を参考例として説明する。

【0035】

[参考例1]

(噴霧乾燥法での4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジリチウムの層状構造体の合成)

50

スプレードライ法により層状構造体を作製した。4, 4' - ビフェニルジカルボン酸ジリチウムの合成には、出発原料として4, 4' - ビフェニルジカルボン酸および水酸化リチウム1水和物 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) を用いた。0.44 mol/Lとなるように水に水酸化リチウムを加え攪拌し、水溶液を調製した。そして、4, 4' - ビフェニルジカルボン酸のモル数A (mol) に対する水酸化リチウムのモル数B (mol) であるモル比B/Aが2.2となるように、すなわち、4, 4' - ビフェニルジカルボン酸が0.20 mol/Lとなるように水溶液を調製した。調製した水溶液を用いてスプレードライヤー (Mini Spray Dryer B-290、日本ビュッヒ製) を用いて噴霧乾燥させ、4, 4' - ビフェニルジカルボン酸ジリチウムを析出させた。用いたスプレードライヤーのノズル直径は1.4 mm、溶液の噴霧量は0.4 L/時間、乾燥温度は150 °Cで行い、4, 4' - ビフェニルジカルボン酸ジリチウムを合成した。

10

【0036】

(4, 4' - ビフェニルジカルボン酸ジリチウム電極の作製)

上記手法で作製した4, 4' - ビフェニルジカルボン酸リチウムを79質量%、粒子状炭素導電材としてカーボンブラック (東海カーボン、TB5500) を14質量%、水溶性ポリマーであるポリビニルアルコール (ゴウセネックス、T-330、日本合成化学) を2.8質量%、スチレンブタジエン共重合体 (SBR: 日本ゼオン、BM-400B) を4.2質量%を混合し、分散媒として水を適量添加、分散してスラリー状合材とした。このスラリー状合材を10 μm厚の銅箔集電体に単位面積当たりの4, 4' - ビフェニルジカルボン酸ジリチウム活物質が3 mg/cm²となるように均一に塗布し、120 °Cで真空加熱乾燥させて塗布シートを作製した。その後、塗布シートを加圧プレス処理し、2 cm²の面積に打ち抜いて円盤状の電極を準備した。

20

【0037】

(蓄電デバイス: 二極式評価セルの作製)

エチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC)、エチルメチルカーボネート (EMC) とを体積比で30:40:30の割合で混合した非水溶媒に、支持電解質の六フッ化リン酸リチウムを1.0 mol/Lになるように添加して非水電解液を作製した。上記の手法にて作製した4, 4' - ビフェニルジカルボン酸ジリチウム電極を作用極とし、リチウム金属箔 (厚さ300 μm) を対極として、両電極の間に上記非水電解液を含浸させたセパレータ (東レ東燃製) を挟んで二極式評価セルを作製した。

30

【0038】

[参考例2~4]

スプレードライヤーにて4, 4' - ビフェニルジカルボン酸ジリチウムを合成した後に、120 °Cで真空乾燥を行った以外は、参考例1と同様の処理を行ったものを参考例2とした。4, 4' - ビフェニルジカルボン酸に対する水酸化リチウムのモル比を2.5として水溶液を調製し、スプレードライヤーにて合成した以外は、参考例1と同様の処理を行ったものを参考例3とした。また、スプレードライヤーにて4, 4' - ビフェニルジカルボン酸リチウムを合成した後に、120 °Cで真空乾燥を行った以外は参考例3と同様の処理を行ったものを参考例4とした。

【0039】

[参考例5]

溶液混合法により層状構造体を作製した。出発原料として4, 4' - ビフェニルジカルボン酸および水酸化リチウム1水和物 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) を用いて、水酸化リチウム1水和物 (0.556 g) にメタノール (100 mL) を加え攪拌した後に4, 4' - ビフェニルジカルボン酸1.0 gを加え、1時間攪拌した。その後、攪拌後溶媒を除去し、真空下150 °Cで16時間乾燥することにより、白色の粉末試料の4, 4' - ビフェニルジカルボン酸リチウムを得た。これを用いた以外は、参考例1と同様の処理を行ったものを参考例5とした。

40

【0040】

(X線回折測定)

50

参考例 1 ~ 5 の電極の X 線回折測定を行った。測定は、放射線として Cu K 線（波長 1.54051 Å）を使用し、X 線回折装置（リガク製 Ultima IV）を用いて行った。また、測定は、X 線の単色化にはグラファイトの単結晶モノクロメーターを用い、印加電圧を 40 kV、電流 30 mA に設定し、5 ° / 分の走査速度で、電極活物質については 2θ = 5 ° ~ 60 ° の角度範囲で行い、電極については 2θ = 5 ° ~ 35 ° の角度範囲で行った。

【0041】

（充放電特性評価）

上記作製した二極式評価セルを 20 °C の温度環境下、0.1 mA で 0.5 V まで還元した容量を放電容量とした。また、その後 0.1 mA で 1.5 V まで酸化した容量を充電容量とした。また、得られた充放電カーブを用い、電位差に対して充放電カーブの微分値を算出し微分曲線を得た。また、この微分曲線にある 2 つの異なる内部抵抗性微分カーブのピーク差から充放電分極を算出し、印加電流を考慮して IV 抵抗を算出した。なお、IV 抵抗は、2 サイクル目の充放電カーブを用いた。

10

【0042】

（結果と考察）

表 1 に参考例 1 ~ 5 の製造方法、電極のピーク強度比と IV 抵抗値とをまとめて示した。また、図 3 は、参考例 1 ~ 5 の電極の XRD 測定結果である。図 3 に示すように、スプレードライ法により作製した電極活物質を含む参考例 1 ~ 4 の電極においては、従来の溶液混合法と同じ 2θ 位置にピークが出現した。ピーク強度においてはスプレードライ法により作製した電極において、n00 面に相当するピーク強度が大きくなる傾向を示した。これは電極内部に存在する活物質の小さな剥片が特異的な配向をしていることを示す。特に、参考例 1 ~ 4 の電極では、X 線回折測定において (300) のピーク強度が (111) や (011) のピーク強度の 2 倍以上を示し、また、(100) のピーク強度が (111) や (011) のピーク強度の 5 倍以上を示すことがわかった。具体的には、ピーク強度比 P(300) / P(111) が 2.0 以上、P(300) / P(011) が 2.0 以上、P(100) / P(111) が 6.0 以上、P(100) / P(011) が 5.0 以上、及び P(100) / P(300) が 1.5 以上を示した。このピーク強度比は、いずれか 1 以上を満たせば、剥片状の配向した活物質であると推定できるものと推察された。また、表 1 に示すように、スプレードライ法で合成した層状構造体により作製した電極では、溶液混合法に比して IV 抵抗がより低減することがわかった。また、上記ピーク強度比を満たせば、層状構造体がスプレードライ法で作製されたものであると特定できることがわかった。

20

30

【0043】

【表 1】

	製造方法 ¹⁾	電極のXRDピーク強度比					IV抵抗 Ω
		(300)/(111)	(300)/(011)	(100)/(111)	(100)/(011)	(100)/(300)	
参考例1	スプレードライ	3.18	3.20	7.54	7.60	2.38	358
参考例2		3.81	3.51	7.70	7.09	2.02	345
参考例3		2.85	2.73	6.83	6.54	2.40	402
参考例4		3.37	2.91	6.61	5.72	1.98	300
参考例5	溶液混合法	1.77	0.89	0.35	0.18	0.20	507

40

1) 4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジリチウム

【0044】

50

次に、結着材の種類及び配合量を変更して電極を作製、柔軟性を評価した結果を実験例として説明する。なお、実験例 1 ~ 5 が実施例に相当し、実験例 6 が参考例に相当し、実験例 7 ~ 15 が比較例に相当する。

【 0 0 4 5 】

(4 , 4 ' - ビフェニルジカルボン酸ジリチウム電極の作製)

スプレードライ法で作製した 4 , 4 ' - ビフェニルジカルボン酸ジリチウム (S D - B p h) を 8 0 質量部、導電材としてカーボンブラック (東海カーボン、T B 5 5 0 0 (直径約 5 0 n m)) を 2 0 質量部、結着材としてのカルボキシメチルセルロース (C M C : ダイセルファインケム、C M C ダイセル 1 1 2 0) を 3 . 0 質量部、ポリエチレンオキサ이드 (P E O : 分子量 2 0 0 万、ガラス転移温度 - 6 5) を 2 . 0 質量部、スチレンブタジエン共重合体 (S B R : J S R 製 T R D 2 0 0 1、ガラス転移温度 - 5) を 5 . 0 質量部となるように秤量して混合し、分散媒として水を適量添加、分散してスラリー状合材とした。このスラリー状合材を 1 0 μ m 厚の銅箔の集電体に単位面積当たりの 4 , 4 ' - ビフェニルジカルボン酸ジリチウム活物質が 2 . 5 m g / c m ² となるように均一に塗布し、加熱乾燥させて塗布シートを作製した。その後、塗布シートを加圧プレス処理し、1 0 c m ² の面積に打ち抜いて電極とした。

10

【 0 0 4 6 】

[実験例 1 ~ 1 5]

上記作製した電極を実験例 1 とした。また、C M C、P E O 及び S B R の配合比を表 2 に示したものとしたものを適宜、実験例 2 ~ 1 5 とした。

20

【 0 0 4 7 】

(柔軟性評価試験)

作製した電極の柔軟性を表化した。柔軟性評価は、J I S - K 5 6 0 0 - 5 - 1 「塗料一般試験方法第 5 部：塗膜の機械的性質第 1 節：耐屈曲性」に基づいて、直径 1 0 m m の金属棒に、作製した電極を巻き付け、割れの発生の有無を評価した。割れの生じなかったものを「○」、割れが生じたものを「×」とした。

【 0 0 4 8 】

(結果と考察)

表 2 に実験例 1 ~ 1 5 の添加剤の種別、電極材料の配合比 (質量部)、柔軟性の評価結果をまとめた。図 4 は、実験例 1 ~ 1 5 の結着剤の配合比と柔軟性の評価結果である。図 4 に示すように、ポリエチレンオキサイド (P E O) の配合量とスチレンブタジエンゴム (S B R) の配合量との和が、活物質及び導電材の 1 0 0 質量部に対して 7 質量部以上とすると、電極に柔軟性が付与され、割れなどを生じなくなることがわかった。この配合比は、P E O、S B R 共に、活物質及び導電材の 1 0 0 質量部に対して 2 ~ 5 質量部の範囲が好ましいことがわかった。一般的に、微粉末を用いる際は、溶媒を加えてペースト状にする際に、粘度を下げるために溶媒を増やし固形分濃度を下げることがある。この場合に、乾燥時の収縮が大きくなり内部応力が大きくなるため、塗膜が脆くなる傾向にあり、割れなどが生じやすい。特に、噴霧乾燥したビフェニル構造を有する層状構造体は、剥片の微粒子であり、P E O 及び S B R を活物質及び導電材の 1 0 0 質量部に対して 7 質量部以上として電極を作製すると、それにより得られる柔軟性の効果が大きいと推察された。

30

40

【 0 0 4 9 】

【表 2】

	活物質 種別 ¹⁾	電極配合比(質量部) ²⁾					柔軟性 評価
		活物質	導電材	CMC	PEO	SBR	
実験例1	SD-Bph	80	20	3.0	2.0	5.0	○
実験例2	SD-Bph	80	20	3.0	3.0	4.0	○
実験例3	SD-Bph	80	20	3.0	4.0	3.0	○
実験例4	SD-Bph	80	20	3.0	5.0	2.0	○
実験例5	SD-Bph	80	20	3.0	5.0	3.0	○
実験例6	SD-Bph	80	20	3.0	7.0	0	○
実験例7	SD-Bph	80	20	3.0	2.0	1.0	×
実験例8	SD-Bph	80	20	3.0	2.0	2.0	×
実験例9	SD-Bph	80	20	3.0	2.0	3.0	×
実験例10	SD-Bph	80	20	3.0	2.0	4.0	×
実験例11	SD-Bph	80	20	3.0	3.0	1.0	×
実験例12	SD-Bph	80	20	3.0	3.0	2.0	×
実験例13	SD-Bph	80	20	3.0	3.0	3.0	×
実験例14	SD-Bph	80	20	3.0	5.0	0	×
実験例15	SD-Bph	80	20	3.0	5.0	1.0	×

1) SD: スプレードライ品

Bph: 4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジリチウム

2) CMC: カルボキシメチルセルロース、PEO: ポリエチレンオキサイド

SBR: スチレンブタジエンラバー

【0050】

本開示は、上記の実施例に何ら限定されることはなく、本開示の技術的範囲に属する限り種々の態様で実施し得ることはいうまでもない。

【産業上の利用可能性】

【0051】

本開示は、電池産業の分野に利用可能である。

【符号の説明】

【0052】

20 蓄電デバイス、21 集電体、22 正極合材層、23 正極シート、24 集電体、27 負極合材層、28 負極シート、29 セパレータ、30 イオン伝導媒体、32 円筒ケース、34 正極端子、36 負極端子。

10

20

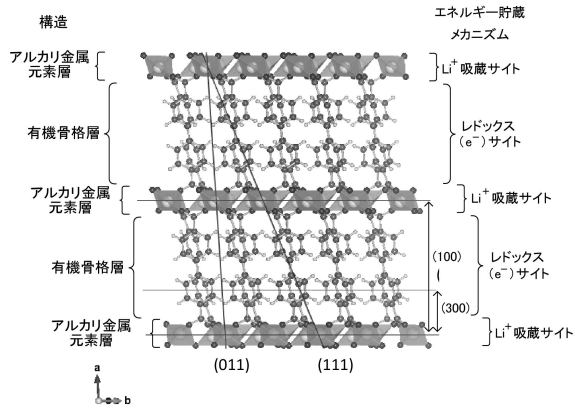
30

40

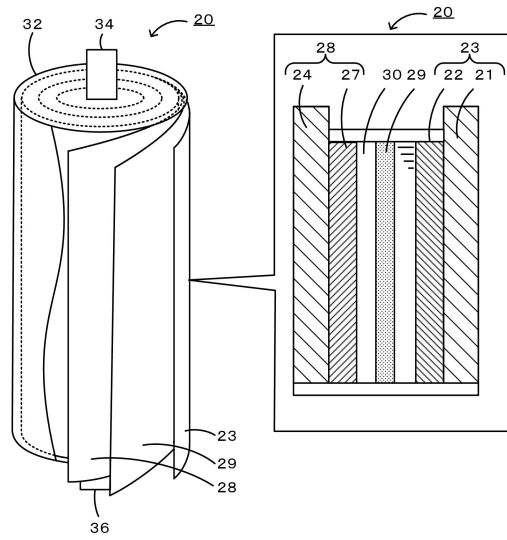
50

【図面】

【図 1】

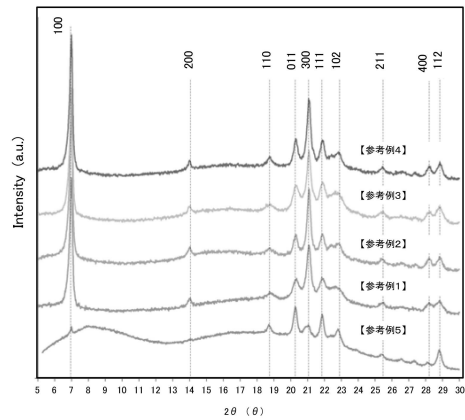


【図 2】

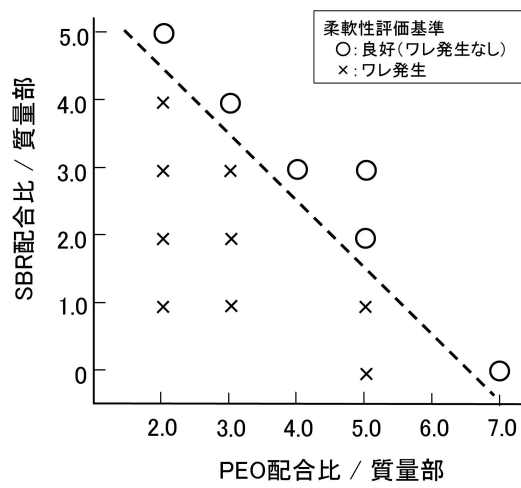


10

【図 3】



【図 4】



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 G 11/02 (2013.01) | H 0 1 G | 11/02 |
| H 0 1 G 11/06 (2013.01) | H 0 1 G | 11/06 |
- (56)参考文献 特開 2 0 1 7 - 1 6 2 6 1 7 (J P , A)
特開 2 0 1 9 - 0 2 1 8 1 0 (J P , A)
特開 2 0 1 6 - 0 7 6 3 4 2 (J P , A)
特表 2 0 1 8 - 5 0 0 7 4 1 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
- | | |
|---------|-----------|
| H 0 1 G | 1 1 / 3 0 |
| H 0 1 M | 4 / 1 3 |
| H 0 1 M | 4 / 6 0 |
| H 0 1 M | 4 / 6 2 |
| H 0 1 G | 1 1 / 3 8 |
| H 0 1 G | 1 1 / 0 2 |
| H 0 1 G | 1 1 / 0 6 |