

(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2016-18654
(P2016-18654A)

(43) 公開日 平成28年2月1日(2016.2.1)

(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		5H050
HO 1 M	4/38	(2006.01)	HO 1 M	4/38	Z	
HO 1 M	4/587	(2010.01)	HO 1 M	4/587		
HO 1 M	4/36	(2006.01)	HO 1 M	4/36	E	
HO 1 M	4/133	(2010.01)	HO 1 M	4/133		

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2014-140243 (P2014-140243)
(22) 出願日 平成26年7月8日 (2014.7.8)

(71) 出願人 000005108
株式会社日立製作所
東京都千代田区丸の内一丁目6番6号
(74) 代理人 110000350
ポレール特許業務法人
(72) 発明者 関 栄二
東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内
(72) 発明者 木村 尚貴
東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内
(72) 発明者 申 ソクチョル
東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

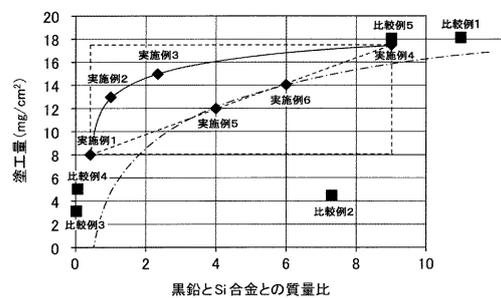
(57) 【要約】

【課題】負極にSi合金を適用したリチウムイオン二次電池において、塗工量を多くして初期容量を高め、かつ、容量維持率を向上する。

【解決手段】正極活物質を含む正極と、負極活物質、導電助材及びバインダを含む負極活物質合材を負極集電体の表面に塗工して得た負極と、正極と負極との間に配置されたセパレータと、電解質と、を備えたリチウムイオン二次電池において、負極活物質は、黒鉛とSi合金とを含み、黒鉛とSi合金との質量比をxとし、負極活物質合材の塗工量をy (mg/cm²)としたとき、0.43 < x < 9.0、かつ、8 < y < 18を満たす。

【選択図】図3

図 3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極活物質を含む正極と、負極活物質、導電助材及びバインダを含む負極活物質合材を負極集電体の表面に塗工して得た負極と、前記正極と前記負極との間に配置されたセパレータと、電解質と、を備え、

前記負極活物質は、黒鉛と Si 合金とを含み、

前記黒鉛と前記 Si 合金との質量比を x とし、前記負極活物質合材の塗工量を y (mg/cm^2) としたとき、 $0.43x + 9.0$ 、かつ、 $8y < 18$ を満たすことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項 2】

前記 x と y との関係は、下記式 (1) を満たす、請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

$$y < 4.29x + 17.98 \quad \dots \text{式 (1)}$$

【請求項 3】

前記 x と y との関係は、下記式 (2) を満たす、請求項 1 又は 2 に記載のリチウムイオン二次電池。

$$y < 1.11x + 7.5 \quad \dots \text{式 (2)}$$

【請求項 4】

前記 x と y との関係は、下記式 (3) を満たす、請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

$$y < 1.11x + 7.5 \quad \dots \text{式 (3)}$$

【請求項 5】

前記 x は、 $0.6x + 2.0$ を満たす、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 6】

1 C 放電容量を 0.2 C 放電容量で除して算出した値を容量維持率と定義したとき、前記負極の前記容量維持率は、前記正極の前記容量維持率以上である、請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 7】

前記 Si 合金は、Si と、Al、Ni、Cu、Fe、Ti 及び Mn からなる群から選択される 1 種類以上の元素と、を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 8】

前記 Si 合金の組成は、原子数比で 50 ~ 90 % である、請求項 7 記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、高エネルギー密度を有する二次電池として、特にリチウムイオン二次電池が着目され、その研究、開発及び商品化が急速に進められている。現在では、携帯電話やノートパソコン向けに小型民生用リチウムイオン二次電池が幅広く普及している。さらに、地球温暖化、枯渇燃料、脱原発などの問題から、家庭用、産業用、車載用などの蓄電池として、従来用よりも高容量の大型二次電池が求められている。

【0003】

従来、リチウムイオン二次電池の高容量化策としては、負極材料にケイ素 (Si) や Si を含む化合物を適用することや電極塗工量を多くすることが知られている。しかし、Si は、粉体抵抗が黒鉛より 2 桁高いため、レート特性に課題がある。また、サイクル寿命

10

20

30

40

50

に課題があるため、電極塗工量を多くする検討がなされていない。

【0004】

特許文献1には、リチウム二次電池の初期充放電容量を大きくし、かつ、充放電サイクル特性を向上するために、黒鉛粒子、Si微粒子及び非晶質炭素(A)を含む複合粒子の表面に、黒鉛又はカーボンブラックから選ばれる少なくとも一種以上を含む炭素質物質粒子が配置されるとともに、該炭素質物質粒子が非晶質炭素(B)によって被覆されているリチウム二次電池用負極材料を用いることが記載されている。上記構成により、充放電時のSi微粒子の体積変化を緩和し、活物質の電気的接触を維持して、充放電サイクル特性を改善することが可能となる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2008-277232号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、さらなる高容量化のためには、さらにSiの混合割合を多く、かつ、塗工量を多くする必要がある。また、Siの混合量、塗工量を多くすると、高容量化が達成されるものの、容量維持率が低下する。

【0007】

本発明の目的は、負極にSi合金を適用し、初期容量を高め、かつ、容量維持率を向上したリチウムイオン二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、正極活物質を含む正極と、負極活物質、導電助材及びバインダを含む負極活物質合材を負極集電体の表面に塗工して得た負極と、正極と負極との間に配置されたセパレータと、電解質と、を備えたリチウムイオン二次電池であって、負極活物質は、黒鉛とSi合金とを含み、黒鉛とSi合金との質量比を x とし、負極活物質合材の塗工量を y (mg/cm^2)としたとき、 $0.43 < x < 9.0$ 、かつ、 $8 < y < 18$ を満たすことを特徴とする。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、負極にSi合金を適用したリチウムイオン二次電池において、塗工量を多くして初期容量を高め、かつ、容量維持率を向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】一実施形態のリチウムイオン二次電池を示す模式断面図である。

【図2】Si合金と黒鉛との質量比に対する負極容量を示すグラフである。

【図3】黒鉛とSi合金との質量比に対する塗工量と、その容量維持率、負極容量を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明者は、鋭意検討した結果、負極にSi合金を適用した場合に、Si合金と黒鉛との質量比、及び負極活物質合材の塗工量を適切な範囲とすることが有効であることを見出した。

【0012】

負極活物質における黒鉛粒子とSi合金粒子とは、質量比で $30:70 \sim 90:10$ の範囲とする。即ち、黒鉛の質量をSi合金の質量で割った値(黒鉛質量/Si合金質量)が $0.43 \sim 9.0$ の範囲とする(以下、この値を黒鉛とSi合金との質量比 x という)。また、負極における負極活物質合材の塗工量は、正極の容量と負極の容量が等しくな

10

20

30

40

50

るようにするとともに、その塗工量 y (mg/cm^2) が、 $8 \sim 18 \text{mg}/\text{cm}^2$ とする。その結果、初期容量を高め、かつ、容量維持率を向上させることが可能となる。

【0013】

特に、 x と y との関係は、 $y = 4.29x^{-1} + 17.98$ であると、高レート特性となり好ましい。さらに、負極活物質合材の塗工量 y が、 $y = 1.11x + 7.5$ となるように調整すると、更に高容量が達成でき好ましい。

【0014】

(リチウムイオン二次電池の構成)

以下、図1を参照して、リチウムイオン二次電池の一実施形態について説明する。

【0015】

リチウムイオン二次電池20は、正極板1(正極)及び負極板2(負極)がセパレータ3を介して捲回された電極群G並びにニッケルメッキが施されたスチール製で有底円筒状の電池缶4を備えている。電極群Gは、電池缶4に収容されている。

10

【0016】

電極群Gの上側には、捲回中心のほぼ延長線上に正極板1からの電位を集電するためのアルミニウム製の正極集電リード部7が配されている。正極集電リード部7には、正極板1から導出された正極集電リード片5の端部が超音波接合されている。正極集電リード部7の上方には、正極外部端子となる円盤状の電池蓋9が配置されている。

【0017】

電池蓋9は、スチール製の円盤状で中央部が上方に向けて突出した端子板と、アルミニウム製の円環状で中央部にガス排出用の開口が形成された平板とで構成されている。端子板の突出部と平板の間には、円環状の正極端子部11が配されている。正極端子部11は上面および下面がそれぞれ端子板の下面および平板の上面に接触している。正極端子部11の内径は、平板に形成された開口の内径より大きく形成されている。平板の開口の上側には、電池内圧の上昇時に開裂する破裂弁10が開口を塞ぐように配されている。破裂弁10の周縁部は、正極端子部11の内縁部下面と平板とで挟まれている。端子板の周縁部と、平板の周縁部とが固定されている。平板の下面、すなわち、電池蓋9の底面(電極群G側の面)には、正極集電リード部7の上面が抵抗溶接で接合されている。

20

【0018】

一方、電極群Gの下側には負極板2からの電位を集電するためのニッケル製の負極集電リード部8が配置されている。負極集電リード部8には、負極板2から導出された負極集電リード片6の端部が超音波接合されている。負極集電リード部8は、負極外部端子を兼ねる電池缶4の内底部に抵抗溶接で接合されている。

30

【0019】

また、電池缶4内には、非水電解液が注液されている。非水電解液には、本例では、エチレンカーボネート(EC)とエチルメチルカーボネート(EMC)との体積比1:2の混合有機溶媒中に6フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を1モル/リットルの濃度になるように溶解させたものが用いられている。電池缶4の上部には、電池蓋9がガスケット12を介してカシメ固定されている。このため、リチウムイオン二次電池20の内部は密封されている。

40

【0020】

電池缶4内に収容された電極群Gは、正極板1と負極板2とが、例えばポリエチレン製の微多孔性のセパレータ3を介して正極板1、負極板2が互いに接触しないように捲回されている。正極集電リード片5と負極集電リード片6とはそれぞれ、電極群Gの互いに反対側の両端面に配されている。電極群Gの外周面全周には、電池缶4との電氣的接触を防止するために絶縁被覆が施されている。

【0021】

正極板1は、正極集電体との両面に、正極活物質を含む正極合材が略均等に塗着されている。リチウムイオン二次電池の正極活物質には従来使用されている種々のリチウム遷移金属複合酸化物を用いることができる。たとえば、ニッケル酸リチウム、コバルト酸リチ

50

ウム、マンガン酸リチウムなどの正極活物質のNi、Co、Mnなどの一部を1種あるいはそれ以上の遷移金属で置換して用いることができる。

【0022】

正極活物質合材には、正極活物質以外に、導電材およびバインダ（結着材）を用いる。導電材としては黒鉛などの炭素材料、バインダとしてはポリフッ化ビニリデン（以下、PVDFと略記する。）など、従来使用されているものを適宜使用できる。

【0023】

例えば、正極集電体として厚さ20 μ mのアルミニウム箔、正極活物質としてリチウム含有遷移金属複酸化物の $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ を用い、正極活物質、黒鉛及びPVDFの配合割合が、90：5：5の重量比に調整された正極合材を両面に塗布して正極を作製する。

10

【0024】

一方、負極板2は、負極集電体の両面に、負極活物質を含む負極合材が略均等に塗着されている。合材の塗工層を形成するには、負極活物質としてのSi合金粒子及び天然黒鉛粒子に加えて、バインダと導電助剤とを溶媒中に分散した負極活物質合材を作製し、これを負極集電体の表面に塗工する。バインダとしては、ポリアミドイミド、ポリイミド若しくはポリアミド等、又はこれらを1種類以上含むものを使用できる。

【0025】

負極活物質としては、天然黒鉛及びSi合金の混合物を用いている。黒鉛は、適宜好ましいものを選択でき、天然黒鉛は安価であって好ましい。

20

【0026】

Si合金は、通常、複数の相が混在する微細構造を有する。言い換えると、Si合金は、ケイ素（Si）の微細な粒子が他の構成元素の各粒子中に分散された状態、又は他の構成元素がSiの各粒子中に分散された状態となっている。他の構成元素は、Al、Ni、Cu、Fe、Ti及びMnのいずれか1種類以上を含むものであればよい。Si合金の作製方法としては、メカニカルアロイ法により機械的に合成する方法、またはSi粒子と他の構成元素との混合物を加熱し、冷却する方法がある。

【0027】

Si合金の組成は、Siと他の構成元素との原子数比で50：50～90：10が望ましい。言い換えると、Si合金中のSiの割合は、原子数比で50～90%であることが望ましい。当該原子数比は、60：40～80：20が更に望ましい。

30

【0028】

（電池組立）

以下、リチウムイオン二次電池20の製造工程について説明する。

【0029】

作製した正極板1と負極板2とを100 で24時間真空乾燥させ、正極板1と負極板2との間にセパレータ3を挟み込み、これらを捲回することにより、電極群Gを作製する。このとき、正極板1と負極板2とが適切に対向し、かつ、正極集電リード片5と負極集電リード片6とが互いに反対方向に位置するように捲回することが好ましい。

【0030】

40

つぎに、正極集電リード片5の全てを正極集電リード部7に超音波接合し、負極集電リード片6の全てを負極集電リード部8に超音波接合する。その後、電極群Gの周囲に絶縁被覆を施し、正極集電リード部7及び負極集電リード部8が接続された電極群Gを、負極集電リード部8を底側に向けて電池缶4内に挿入する。

【0031】

電極群Gの捲回中心部分に電極棒を通し、負極集電リード部8と電池缶4の内底部とを抵抗溶接した後、正極集電リード部7と電池蓋9とを抵抗溶接で接合する。そして、電池缶4内に非水電解液を注液した後、電池缶4にガスケット12を介して電池蓋9をカシメ固定することにより、電池容量が1Ah級のリチウムイオン二次電池20を完成させる。

【実施例】

50

【0032】

以下、実施例について説明する。

【0033】

負極集電体として厚さ10 μ mの銅箔を用い、負極活物質、導電助材及びバインダの質量比は、93：2：5とした負極合材を両面に塗布して負極を作製した。負極活物質は、天然黒鉛及びSi合金の混合物である。天然黒鉛は、X線回折(XRD)の測定をした結果、炭素六角網面層の層間距離 $d(002)$ は0.335nmであり、結晶子サイズは、六角網面積層方向 $L_c(002)$ が120nm以上、炭素六角網面方向 $L_a(110)$ が110nm以上であった。Si合金は、組成式 $Si_{70}Ti_{10}Fe_{10}Al_{10}$ で表されるものを、Siと他の金属との混合、メカニカルアロイ法により作製した。バインダとしてはポリアミドイミドを用い、導電助材としてはアセチレンブラックを用いた。負極活物質、導電助材及びバインダの質量比は、93：2：5とした。また、溶媒としてはN-メチルピロリドン(NMP)を用い、その量により粘度調整を行った。

10

【0034】

負極集電体の表面に形成した塗工層を乾燥した後、ロールプレス装置により負極活物質合材層の密度が2.3g/cm³となるようにロールプレスした。負極活物質合材層の密度は、通常のロールプレスにより到達し得る最大値である。その後、ポリアミドイミドを硬化させるために250で乾燥した。

【0035】

天然黒鉛及びSi合金の混合比、及び負極活物質合材層の塗工量を変更し、種々の負極を作製した。一般に、塗工量が多くなるに従って、容量維持率が低下する一方、塗工量が少ない場合、容量維持率は高くなるが、負極容量が低下する。また、黒鉛の比率を高くするほど塗工量を増やすことが可能であるが、黒鉛の割合が大きくなりすぎると、塗工量はほぼ一定となるため好ましくない。一方、Siの比率を高くするほど、塗工量を減らさねばならず、電極密度が低下する。

20

【0036】

表1は、実施例1～6及び比較例1～5の負極材料を構成する黒鉛及びSi合金の割合並びに負極活物質合材の塗工量を示したものである。

【0037】

【表 1】

表 1

負極材料	黒鉛(質量%)	Si合金(質量%)	塗工量 y (mg/cm ²)
実施例1	30	70	8
実施例2	50	50	13
実施例3	70	30	15
実施例4	90	10	17.5
実施例5	86	14	14
実施例6	80	20	12
比較例1	100	0	18
比較例2	88	12	4.5
比較例3	0	100	3.3
比較例4	0	100	5
比較例5	90	10	18

10

20

【0038】

(負極容量及び容量維持率の測定)

実施例1～6及び比較例1～5の負極容量及びレート特性は、以下のように測定した。

【0039】

作製した負極について 16mmのサイズに加工し、対極をLiとして負極容量を測定した。充放電条件は、0.2C相当の電流で電圧5mV、6時間の定電流定電圧充電とした。放電条件は、0.2C相当の放電電流で電圧1.5Vの定電流放電とした。このときの放電容量を負極容量(初期容量)とした。

30

【0040】

負極容量を測定した後、1C放電容量を測定し、レート特性とした。ここで、充電条件は、0.2C相当の電流で電圧5mV、6時間の定電流定電圧充電とした。放電条件は、1C相当の放電電流で電圧1.5Vの定電流放電とした。このときの放電容量を0.2C容量(負極容量)で除し、容量維持率として算出した。

【0041】

ここで、1Cは、1時間で電池容量の充電又は放電が終了する電流値であり、0.2Cは、5時間で電池容量の充電又は放電が終了する電流値である。実施例1～6及び比較例1～5の負極容量及び容量維持率の測定結果を表2に示す。

40

【0042】

【表 2】

表 2

	黒鉛質量/ Si合金質量 x	塗工量 y (mg/cm ²)	負極容量 (mAh)	容量維持率 (%)
実施例1	0.43	8	13.9	70
実施例2	1.00	13	19.6	70
実施例3	2.33	15	17.3	70
実施例4	9.00	17.5	14.6	70
実施例5	6.00	14	13.9	80
実施例6	4.00	12	13.4	80
比較例1	黒鉛のみ	18	12.6	70
比較例2	7.30	4.5	7.2	85
比較例3	Si合金のみ	3.3	5.3	70
比較例4	Si合金のみ	5	13.9	50
比較例5	9.00	18	15.5	55

【0043】

(測定結果の検討)

実施例1～4は、黒鉛質量/Si合金質量xを変化させるとともに、容量維持率が70%となるように塗工量を調整したものの、実施例5及び6は、容量維持率が80%となるように塗工量を調整したものである。実施例1～6は、比較例1と比して容量維持率を維持しながら、負極容量を大きくできる、すなわち12.6mAh以上とすることができた。

【0044】

比較例1は、負極活物質を黒鉛のみ(Si合金を用いない。)とした従来例である。塗工量は、容量維持率が70%となるように調整したものであり、18mg/cm²とした例である。同様に、比較例3は、負極活物質をSi合金のみ(黒鉛を用いない)とし、容量維持率が70%となるように塗工量を3.3mg/cm²に調整した例である。比較例4は、負極活物質をSi合金のみとし、塗工量は、比較例3よりも多い5mg/cm²とした例である。比較例5は、黒鉛/Si合金質量(x)の値が実施例4と等しく、塗工量を実施例4よりも多く、比較例1と同じ18mg/cm²とした例である。比較例2は、黒鉛/Si合金質量(x)の値は7.3とし、塗工量は、容量維持率が高くなるように4.5mg/cm²とした例である。

【0045】

以下、実施例と比較例とをグラフに表して比較し、本発明の望ましい範囲を明らかにする。

【0046】

図2は、容量維持率が70%の場合の混合比と負極容量の関係を示す図である。

【0047】

比較例1は、実用化されている黒鉛負極(Si合金と黒鉛との質量比が0)に対応する例である。実施例1～4のSi合金/黒鉛質量(1/x)が0.1～2.3の範囲で、黒鉛負極の容量維持率を70%に維持しながら負極容量を向上させることができる。この領域外では、黒鉛負極の容量維持率を維持すると、負極容量が低下することとなり好ましくない。したがって、負極活物質の混合比は、黒鉛粒子は30～90質量%、Si合金は1

10

20

30

40

50

0 ~ 70 質量%、黒鉛質量 / Si 合金質量 (x) を 0.43 ~ 9.0 とする必要がある。特に、Si 合金 / 黒鉛質量 (1/x) が 0.5 ~ 1.7、黒鉛質量 / Si 合金質量 (x) が 0.6 ~ 2.0 の範囲で高い負極容量を示し、好ましい。

【0048】

図3に、黒鉛とSi合金との質量比に対する塗工量を示す。横軸に黒鉛とSi合金との質量比をとり、縦軸に塗工量をとっている。実施例を印で表し、比較例を印で表している。

【0049】

図3の実線の曲線を構成している実験データは、容量維持率が70%である実施例1~4及び比較例1、一点鎖線の曲線を構成している実験データは、容量維持率が80%である実施例5及び6のものである。これらの曲線は、塗工量の増大につれて容量維持率は低下するとともに、一定の容量維持率を達成するためには、黒鉛の比率が低い場合に塗工量を少なくする必要があることを意味する。

10

【0050】

塗工量の増大につれて容量維持率は低下するため、高容量維持率を達成するためには塗工量が少ない方が望ましい。塗工量増加によるデメリットを回避するため、塗工量yは比較例1の塗工量(18mg/cm²)未満とする必要がある。一方、塗工量を減らすと容量が低下する。比較例1の場合の容量よりも高容量化するため、少なくとも塗工量yを8mg/cm²以上とする必要がある。

【0051】

特に、容量維持率70%以上を達成するためには、実線の曲線の下側に塗布量を設定することが好ましく、黒鉛とSi合金との質量比をxとし、塗工量をyとしたとき、この曲線の近似式より、

$$y = 4.29x^{-1} + 17.98 \quad \dots \text{式(1)}$$

とすることが好ましい。

20

【0052】

また、高容量維持率を達成する場合であっても、黒鉛の比率が高い場合には合材重量当たりの容量が低く、黒鉛の比率が低い場合には塗工量が少なく、結果的に負極容量が低下する。実施例1、5、6、4は、負極容量が14mAh近傍で、ほぼ同等の値である。高容量の達成のためには、塗工量がこの直線よりも多くなることが好ましい。当該斜辺の近似式より、高容量達成に望ましい塗工量yは、下記式(2)で表される。

30

【0053】

$$y = 1.11x + 7.5 \quad \dots \text{式(2)}$$

また、同様に、実施例1、5、6、4で形成される斜辺の下側の領域とすることで、高容量が維持されるとともに、高レート特性が達成可能である。上述の通り、当該斜辺の近似式より、高レート特性達成に望ましい塗工量yは、下記式(3)で表される。

【0054】

$$y < 1.11x + 7.5 \quad \dots \text{式(3)}$$

本発明によれば、レート特性を維持しながら塗工量を最大限多くすることができるため、初期容量を向上させることができる。

40

【0055】

また、上述のとおり、Si合金を用いた負極の容量維持率を高くすることができるため、負極の容量維持率が正極の容量維持率以上となるような構成とすることにより、放電時に負極の電位が大きく上昇することなく(すなわち、過放電がなく)、負極の電位が銅の溶出する電位である3.3V以上とならないため、負極集電体を構成するCuの溶出を抑制することができる。これにより、リチウムイオン二次電池の安全性を向上することができる。

【符号の説明】

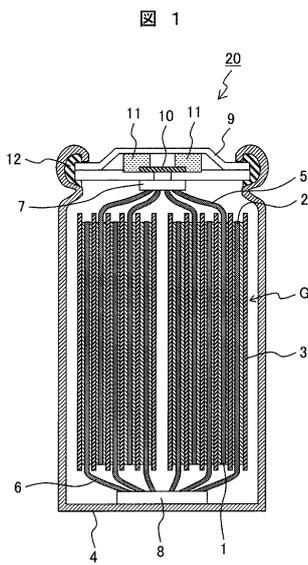
【0056】

1：正極板、2：負極板、4：電池缶、9：電池蓋、20：円筒型リチウムイオン二次

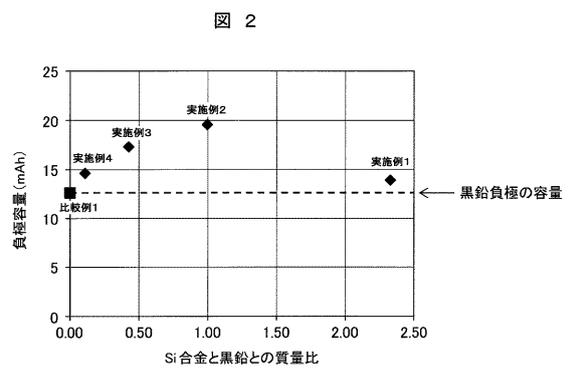
50

電池。

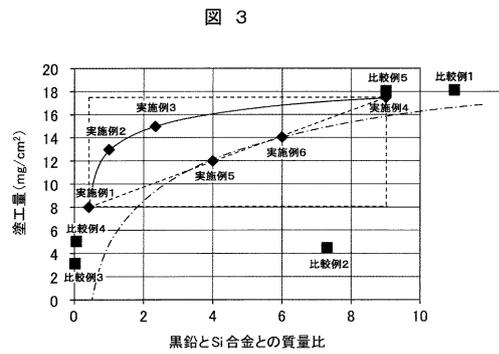
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H050 AA07 AA08 BA16 BA17 CA08 CA09 CB08 CB11 CB29 DA03
HA01 HA02 HA19