

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6881868号
(P6881868)

(45) 発行日 令和3年6月2日(2021.6.2)

(24) 登録日 令和3年5月10日(2021.5.10)

(51) Int.Cl.	F I		
HO 1 M 4/24 (2006.01)	HO 1 M 4/24	Z	
HO 1 M 4/26 (2006.01)	HO 1 M 4/26	E	
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62	C	
HO 1 M 4/66 (2006.01)	HO 1 M 4/66	A	
HO 1 M 4/50 (2010.01)	HO 1 M 4/50		

請求項の数 14 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2020-536614 (P2020-536614)	(73) 特許権者	506064072
(86) (22) 出願日	令和1年11月21日(2019.11.21)		ツェントウルム フェーア ゾンネンエネ
(65) 公表番号	特表2021-507487 (P2021-507487A)		ルギー-ウント ヴァッサーシュトッフ-
(43) 公表日	令和3年2月22日(2021.2.22)		フォルシュング バーデン-ヴァルテムベ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2019/082056		ルク ゲマインニュッツイヒ シュティフ
(87) 国際公開番号	W02020/074749		トウング
(87) 国際公開日	令和2年4月16日(2020.4.16)		ドイツ連邦共和国 シュトウツガルト
審査請求日	令和2年6月29日(2020.6.29)		マイトナーシュトラッセ 1
(31) 優先権主張番号	102018131168.0	(74) 代理人	100116872
(32) 優先日	平成30年12月6日(2018.12.6)		弁理士 藤田 和子
(33) 優先権主張国・地域又は機関	ドイツ(DE)	(72) 発明者	イエリッセン ルートヴィヒ
早期審査対象出願			ドイツ国 89231 ノイ-ウルム ル
			ートヴィヒシュトラッセ 31

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 可逆的酸化マンガン電極、その製造方法、その使用、およびそのような電極を含む充電式アルカリマンガン電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

可逆的酸化マンガン電極であって、ニッケル表面を有する導電性キャリア材料と、互いに付着し、前記キャリア材料に適用された内部細孔構造を有する球状ニッケル粒子製のニッケル層と、前記ニッケル粒子に適用された酸化マンガン層とを含み、前記酸化マンガン層は、前記ニッケル粒子の前記内部細孔構造にも存在する、可逆的酸化マンガン電極。

【請求項 2】

前記酸化マンガン層の適用前の前記ニッケル層が、10 ~ 1000 μm、好ましくは20 ~ 500 μm、より好ましくは50 ~ 200 μm、特に好ましくは約100 μmの範囲の厚さを有する、請求項 1 に記載の可逆的酸化マンガン電極。

【請求項 3】

前記ニッケル層の前記球状ニッケル粒子が、0.1 ~ 25 μm、好ましくは1 ~ 10 μm、より好ましくは2 ~ 6 μm、特に好ましくは3 ~ 4 μmの平均粒径を有する、請求項 1 または 2 に記載の可逆的酸化マンガン電極。

【請求項 4】

ニッケル表面を有する前記導電性キャリア材料が、ニッケルシート、ニッケル箔、またはニッケル被覆キャリア材料から選択される、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の可逆的酸化マンガン電極。

【請求項 5】

ニッケル表面を有する前記導電性キャリア材料がニッケルシートである、請求項 4 に記載の可逆的二酸化マンガン電極。

【請求項 6】

前記二酸化マンガン層が、1 ~ 50 μm 、好ましくは 2 ~ 30 μm 、より好ましくは 5 ~ 20 μm 、特に好ましくは 5 ~ 10 μm の範囲の厚さを有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の可逆的二酸化マンガン電極。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の可逆的二酸化マンガン電極の製造方法であって、以下のステップ：

a) ニッケル表面および、互いに付着し、キャリア材料に適用された内部細孔構造を有する球状の多孔性ニッケル粒子製のニッケル層を有する導電性キャリア材料製の電極構造を提供するステップ、

b) マンガン (I I) 塩溶液から前記ニッケル層の前記ニッケル粒子上に水酸化マンガン (I I) 層を堆積させるステップ、

c) 水酸化マンガン (I I) 層を二酸化マンガン層に酸化するステップを含む方法。

【請求項 8】

ステップ b) における水酸化マンガン (I I) 層の堆積が電気化学的に行われる、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

ステップ b) において、硝酸マンガン溶液が前記マンガン (I I) 塩溶液として使用される、請求項 7 または項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

ステップ c) において、過酸化水素、ペルオキシ二硫酸カリウム、過マンガン酸カリウム、次亜塩素酸ナトリウム、ジクロロオキシド、酸素、およびオゾンの群から選択される酸化剤が使用される、請求項 7 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

工程 c) における前記酸化が、過酸化水素のアルカリ性溶液によって実施される、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

水酸化カリウムおよび過酸化水素の水溶液が、前記過酸化水素のアルカリ性溶液として使用される、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の可逆的二酸化マンガン電極の、充電式アルカリ電池システム、特にアルカリ - マンガン電池における作動電極としての使用。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の作動電極として可逆的二酸化マンガン電極を含有する、充電式アルカリ - マンガン電池、特にアルカリ - マンガン電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ニッケル表面、キャリア材料に適用された内部細孔構造を有する球状ニッケル粒子製のニッケル層、およびニッケル粒子に適用された二酸化マンガン層を有する導電性キャリア材料製の可逆的二酸化マンガン電極、このような二酸化マンガン電極の製造方法、充電式アルカリ電池システム、特にアルカリ - マンガン電池におけるその使用、ならびにこのような可逆的二酸化マンガン電極、特にアルカリ - マンガン電池としても指定されるアルカリ - マンガン電池を含有する充電式アルカリ - マンガン電池に関する。

【背景技術】

【0002】

アルカリ - マンガン電池またはアルカリ - マンガンセルは、亜鉛・二酸化マンガンセル

10

20

30

40

50

の族からの重要な電気化学的エネルギー貯蔵である。アルカリ - マンガンセルは、一般にある程度再充電可能であるが、主要な要素の1つ、すなわち、非充電式電池である。充電を目的としたバージョンは、「RAMセル」(充電式アルカリマンガン)と呼ばれ、二次要素(蓄電池)としてカウントされる。

【0003】

アルカリ - マンガンセルでは、亜鉛・二酸化マンガンセルとも呼ばれ、正極には二酸化マンガンが使用され、アルカリ電解液としては、通常、水酸化カリウムの水溶液が使用される。カソード(正極)は、外側にあり、内側に二酸化マンガンで被覆された金属カップである。セルの中央のアノード(負極)は、通常、亜鉛粉末からなる。

【0004】

二酸化マンガン電極のサイクル化は、これらの条件下で、劣った性能を伴って数サイクルに制限された。アルカリ性電解質の正電極材料としての二酸化マンガンへの関心は、比容量が高く、価格が低く、その毒性が低いためである。しかしながら、充電中の高い不可逆的損失による低いサイクル性は、これまで、アルカリ性電解質を有する充電式電池における正電極材料としての二酸化マンガンの使用を妨げてきた。

【0005】

RAMセルは、10~20%の低い放電深度で、(放電深度100%で)約10~20の完全なサイクル、または約200サイクルを送達することができる。0.08Cの放電電流率を用いた10の完全なサイクル(放電の深さ100%)の後、初期容量の60%しか利用できない。さらに、それらは、0.03~0.6Cの非常に低い放電電流率にのみ使用することができる。したがって、RAMセルは、時計またはリモコンなどの低電流用途にのみ適している。これらは、デジタルカメラ、コードレス工具、モデル車両の駆動バッテリーなどの大電流用途には適しておらず、プロセスで損傷する可能性がある。さらに、0.03Cから0.5Cへの放電電流率の増加は、すでに利用可能な容量を半分にする。RAMセルは、それらの再充電性を失わないために、過剰に放電されてはならない。RAMセルがセル当たり1.42Vの最終放電電圧まで放電される場合、達成可能なサイクル数は数百である。1.32Vまでの放電で、サイクル数は数十まで減少する。さらなる放電の場合、RAMセルは、もはや充電することができないか、または著しく減少した容量で充電することができるに過ぎない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、従来技術の欠点を回避しながら、充電式アルカリ電池システム、特にアルカリ - マンガンセルにおける作動電極として使用することができる、可逆的二酸化マンガン電極およびその製造方法を提供することを目的とする。同様に、充電式アルカリ - マンガン電池、特にアルカリ - マンガン電池が提供されることになり、これは、高い放電電流率を可能にし、有意な容量損失を被ることなく良好なサイクル安定性を有する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

前記目的は、本発明によれば、請求項1に記載の可逆的二酸化マンガン電極、請求項7に記載のその製造方法、請求項13に記載のその使用、および請求項14に記載の充電式アルカリマンガン電池によって達成される。

【0008】

出願の主題の好ましい、または特に便宜的な実施形態は、従属請求項に特定される。

【0009】

したがって、本発明は、ニッケル表面を有する導電性キャリア材料と、互いに付着し、キャリア材料に適用される内部細孔構造を有する球状ニッケル粒子製のニッケル層と、ニッケル粒子に適用される二酸化マンガン層とを含む、可逆的二酸化マンガン電極に関し、二酸化マンガン層は、ニッケル粒子の内部細孔構造にも存在する。

【0010】

本発明はまた、そのような可逆的二酸化マンガン電極の製造方法であって、以下のステップ：

a) ニッケル表面および、互いに付着し、キャリア材料に適用された内部細孔構造を有する球状の多孔性ニッケル粒子製のニッケル層を有する導電性キャリア材料製の電極構造を提供するステップ、

b) マンガン(II)塩溶液からニッケル層のニッケル粒子上に水酸化マンガン(II)層を堆積させるステップ、

c) 水酸化マンガン(II)層を二酸化マンガン層に酸化するステップを含む方法に関する。

【0011】

本発明はまた、充電式アルカリ電池システム、特にアルカリ-マンガン電池または二次アルカリ-マンガン電池における作動電極としての本発明による可逆的二酸化マンガン電極の使用に関する。

【0012】

本発明は、最後に、作動電極として本発明による可逆的二酸化マンガン電極を含有する、充電式アルカリ-マンガン電池、特にアルカリ-マンガン電池または二次アルカリ-マンガン電池に関する。

【発明を実施するための形態】

【0013】

特にアルカリ性水性電解質を意図する本発明による二酸化マンガン電極は、アルカリ性電解質を有するアルカリ-マンガンセルにおいて作動電極として使用される場合、150℃までの放電電流率が可能であり、セル自体は100サイクル後に容量の識別可能な損失を有さないことを特徴とする。

【0014】

本発明による電極は、初期形成反応を示し、この反応では、全容量を発生させるために約30サイクルが必要である。したがって、本発明による二酸化マンガン電極は、充電式アルカリ電池システム、特にアルカリ-マンガン電池に使用するための正極として好適である。

【0015】

本発明による二酸化マンガン電極は、ニッケル表面を有する導電性キャリア材料、好ましくはニッケル板上に、互いに付着し、内部細孔構造を有する球状のニッケル粒子製のニッケル層が設けられるように構成される。次いで、二酸化マンガン層がニッケル層のニッケル粒子に適用され、二酸化マンガン層はまた、ニッケル粒子の内部細孔構造中に存在する。二酸化マンガン層は、内部細孔構造を部分的または完全に充填することができ、その結果、細孔の内部表面は、部分的または完全に二酸化マンガで覆われる。ニッケル層のニッケル粒子は内部細孔構造を有するのに対し、ニッケル層は、個々のニッケル粒子間の空隙によって規定される外側細孔構造も有する。この外側細孔構造はまた、特にキャリア材料の反対側にある表面領域において、部分的に二酸化マンガで被覆することができる。

【0016】

ニッケル表面を有する導電性キャリア材料は、ニッケルシートだけでなく、ニッケルで被覆した金属またはプラスチック箔、例えば鋼箔、またはニッケルで被覆した不織布もしくは布織物を含む、ニッケル箔またはニッケルで被覆したキャリア材料であってもよい。ニッケルで被覆した不織布および織布織物をベースとするこのような電気伝導性織物は、市販されており、例えば、ニッケルコーティングによって電気伝導性にされたポリエステルからなる。これは、これらの織物が、大きな材料フレキシビリティおよび軽量を有する金属のものと同様に良好である電気的特性を有することを意味する。

【0017】

本発明によれば、基本的な電極構造としてこのようなナノ構造ニッケル電極を使用し、このようなナノ構造ニッケル電極に二酸化マンガン層を適用することにより、前述の有利

10

20

30

40

50

な特性を有する可逆的二酸化マンガン電極を得ることができることが示された。ナノ構造ニッケル電極は、互いに付着した球状の多孔質ニッケル粒子から構成されるニッケル層を有するニッケル電極を意味すると理解され、ニッケル粒子は、高い内部表面を有する内部細孔構造を有する。細孔は、数百 nm、好ましくは最大 100 nm の直径を有する。

【0018】

そのようなニッケル電極およびその製造方法は、国際公開第 2017/085173 A1 号に記載されている。このようなニッケル電極の製造方法は、以下のステップを含む：

- a) 球状水酸化ニッケル粒子を提供するステップ、
- b) 球状の Ni / NiO 粒子を部分的に還元するために、球状の水酸化ニッケル粒子を高温で還元雰囲気中で部分的に還元するステップ、
- c) 得られた Ni / NiO 粒子と、有機および / または無機結合剤と、適切な場合にはさらに助剤とからペーストを製造するステップ、
- d) ニッケル表面、特にニッケルシートを有する導電性キャリア材料の片側または両側にコートとしてペーストを塗布するステップ、ならびに
- e) 高温での還元雰囲気中で被覆したキャリア材料を焼き戻すステップ。

10

【0019】

本発明による二酸化マンガン電極において、ニッケル層は、好ましくは、二酸化マンガン層が適用される前に、10 ~ 1000 μm、より好ましくは 20 ~ 500 μm、さらにより好ましくは 50 ~ 200 μm、および特に好ましくは約 100 μm の範囲の厚さを有する。

20

【0020】

ニッケル層の球状ニッケル粒子は、好ましくは、0.1 ~ 25 μm、より好ましくは 1 ~ 10 μm、さらに好ましくは 2 ~ 6 μm、特に好ましくは 3 ~ 4 μm の平均粒径を有する。

【0021】

本発明による二酸化マンガン電極の製造方法では、まず、上記のようなニッケル電極を基本的な電極構造として提供する。次いで、マンガン (II) 塩溶液からの水酸化マンガン (II) 層が、ニッケル層のニッケル粒子上に堆積される。水酸化マンガン (II) 層は、好ましくは、それ自体公知の方法で電気化学的に堆積され、硝酸マンガン溶液は、好ましくは、マンガン (II) 塩溶液として使用される。例えば、硝酸マンガン水溶液からの Ag / AgCl 参照電極に対して定電位堆積法が起こる。堆積に必要な電気の量は、それ自体公知の方法でファラデーの法則に従って計算することができる。このプロセスは、硝酸イオンを亜硝酸イオンに還元し、水酸化物イオンを形成する。形成された水酸化物イオンは、ニッケル粒子上に水酸化マンガン (II) を沈殿させる。

30

【0022】

二酸化マンガン層は、もちろん、他のマンガン化合物、例えば過マンガン酸カリウムから堆積させることもできる。

【0023】

さらなるステップにおいて、水酸化マンガン (II) 層は、次いで、二酸化マンガン層に酸化される。過酸化水素、ペルオキシ二硫酸カリウム、過マンガン酸カリウム、次亜塩素酸ナトリウム、ジクロロオキシド、酸素、例えば大気酸素およびオゾンからなる群から選択されるような、公知の酸化剤をここで使用することができる。

40

【0024】

本発明による方法において、酸化は、好ましくは、過酸化水素のアルカリ性溶液、特に好ましくは、水酸化カリウムおよび過酸化水素の水溶液によって実施される。例えば、0.1 M の KOH と 0.1 M の H₂O₂ の 1 : 1 溶液が、特に適している。

【0025】

本発明による二酸化マンガン電極の二酸化マンガン層は、好ましくは、1 ~ 50 μm、より好ましくは 2 ~ 30 μm、さらに好ましくは 5 ~ 20 μm、特に好ましくは 5 ~ 10

50

μm の範囲の厚さを有する。これらの厚さは、完全に平坦なキャリア材料上にもたらされるであろう層厚として理解されるべき、いわゆる等価な層厚を指す。中間段階としての水酸化マンガ (II) 層の電気化学析出の場合、二酸化マンガンの所望の等価な層厚を達成するために、電極面積 1 cm^2 当たりの対応する量の水酸化マンガ (II) が必要である。対応する基準重量の水酸化マンガ (II) の堆積に必要な電気の量は、ファラデーの法則に従ってそれ自体公知の方法で計算することができる。例えば、 2.54 mg/cm^2 の $\text{Mn}(\text{OH})_2$ を用いて電極キャリア材料を算術的に負荷させると、丸められた $5\text{ }\mu\text{m}$ の MnO_2 の等価な層厚が得られる。 5.08 mg/cm^2 の $\text{Mn}(\text{OH})_2$ を用いた電極キャリア材料の負荷は、丸められた $10\text{ }\mu\text{m}$ の MnO_2 の等価な層厚に相当する。

10

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】図1は、本発明に係る二酸化マンガ電極を製造するための基本的な電極構造として用いられるニッケル電極の表面のSEM像を500倍の拡大で示す。

【図2】図2は、図1に示すニッケル電極のSEM像を1万倍の拡大で示す。

【図3】図3は、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 厚の二酸化マンガ層を有する本発明による二酸化マンガ電極の表面のSEM画像を500倍の拡大で示す。

【図4】図4は、図3に示す二酸化マンガ電極のSEM画像を3000倍の拡大で示す。

【図5】図5は、厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ の二酸化マンガ層を有する本発明による二酸化マンガ電極の表面のSEM画像を500倍の拡大で示す。

20

【図6】図6は、図5に示す二酸化マンガ電極のSEM像を3000倍の拡大で示す。

【図7】図7は、およそ $5\text{ }\mu\text{m}$ の二酸化マンガ層厚さを有する、本発明による二酸化マンガ電極の放電図を示す。

【図8】図8は、約 $10\text{ }\mu\text{m}$ の二酸化マンガ層厚を有する本発明による二酸化マンガ電極の放電図を示す。

【実施例】

【0027】

実施例1 (MnO_2 層厚約 $5\text{ }\mu\text{m}$ の二酸化マンガ電極の製造)

最初のステップでは、約 $5\text{ }\mu\text{m}$ の $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 層を、新たに調製した 1 M の $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液からの Ag/AgCl 基準電極に対して -1.1 V での定電位堆積法によってナノ構造ニッケル電極上に電気化学的に堆積させる。 1 cm^2 の電極面積当たり 2.54 mg の $\text{Mn}(\text{OH})_2$ の沈着に対する電流の量は、ファラデーの法則に従って 1.567 mAh の結果になる。 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 層を作製した後、電極を脱イオン水で十分にすすぐ。

30

【0028】

第2のステップでは、室温で $10\sim 12$ 時間、 0.1 M の KOH および 0.1 M の H_2O_2 の $1:1$ 溶液で、このようにして作られた電極を MnO_2 に酸化する。数学的には、これは、 1 cm^2 あたり 2.48 mg の MnO_2 になる。 MnO_2 の密度が 5.03 g/cm^3 の場合、これは、 $4.93\text{ }\mu\text{m}$ の MnO_2 の同等の層厚および約 $5\text{ }\mu\text{m}$ の丸めをもたらす。 MnO_2 層を製造した後、電極を脱イオン水で十分にすすぎ、次いで 40 で5時間乾燥する。

40

【0029】

実施例2 (MnO_2 の層厚約 $10\text{ }\mu\text{m}$ の二酸化マンガ電極の製造)

最初のステップでは、約 $10\text{ }\mu\text{m}$ の $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 層を、新たに調製した 1 M の $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液からの Ag/AgCl 基準電極に対して -1.1 V での定電位堆積法によってナノ構造ニッケル電極上に電気化学的に堆積させる。 1 cm^2 の電極面積当たり 5.08 mg の $\text{Mn}(\text{OH})_2$ の沈着に対する電流の量は、ファラデーの法則に従って 3.134 mAh の結果になる。 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 層を作製した後、電極を脱イオン水で十分にすすぐ。

50

【0030】

第2のステップでは、室温で10～12時間、0.1MのKOHおよび0.1MのH₂O₂の1:1溶液で、このようにして作られた電極をMnO₂に酸化する。数学的には、これは、1cm²あたり4.96mgのMnO₂になる。これは、9.86μmのMnO₂の同等の層厚および約10μmの丸めをもたらす。MnO₂層を製造した後、電極を脱イオン水で十分にすすぎ、次いで40℃で5時間乾燥する。

【0031】

実施例3（本発明による電極のサイクル化および放電）

実施例1（層厚約5μm）および実施例2（層厚約10μm）で作製した電極の各々3つのサンプルを、400mA/cm²までの種々の電流密度で放電した。このようにして得られた放電図を、図7および8に示す。

10

【0032】

製造された電極は、それらがそれらの完全な容量に達する前に、約30サイクルの初期形成反応を受けることが分かる。

【0033】

5μmの被覆厚さを有するMnO₂電極（実施例1および図7）は、1.27mAh/cm²の最高容量を有し、200mA/cm²または157Cまで、容量を有意に失うことなく放電することができる（図7）。

【0034】

10μmの被覆厚さを有するMnO₂電極（実施例2および図8）は、1.92mAh/cm²の最高容量を有し、容量を有意に失うことなく50mA/cm²または26Cまで放電することができる（図8）。

20

【0035】

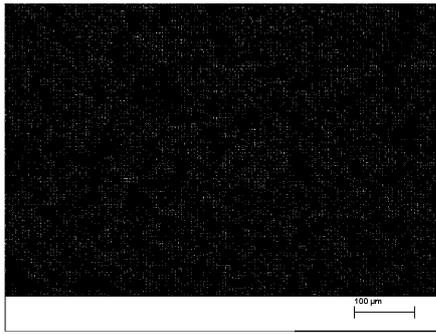
MnO₂層厚を2倍にしても表面容量が2倍にならないという事実は、ベース電極構造体として使用されるニッケル電極が、すでに約0.55mAh/cm²のそれら自体の容量を有するという事実による。ニッケル電極のこの容量を考慮すると、層厚10μm当たり約1.4mAhの二酸化マンガン層の丸みを帯びた容量が得られる。

【0036】

放電は、各々6.0MのKOH中で1cm²の電極上で行った。

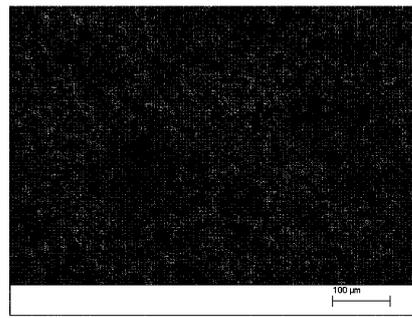
【 図 1 】

Fig. 1



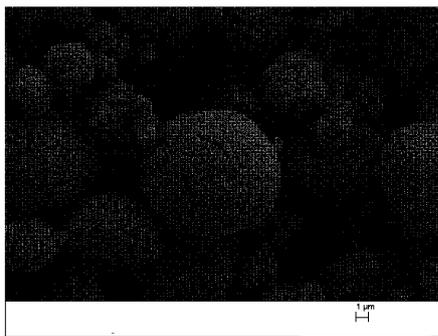
【 図 3 】

Fig. 3



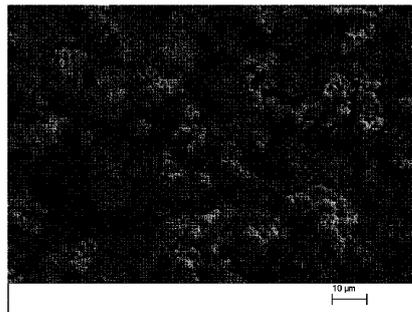
【 図 2 】

Fig. 2



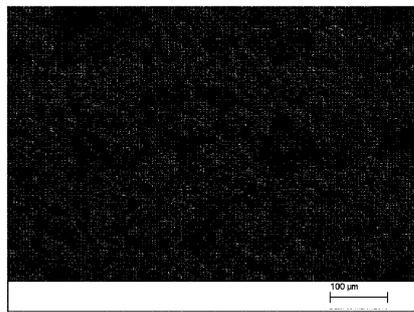
【 図 4 】

Fig. 4

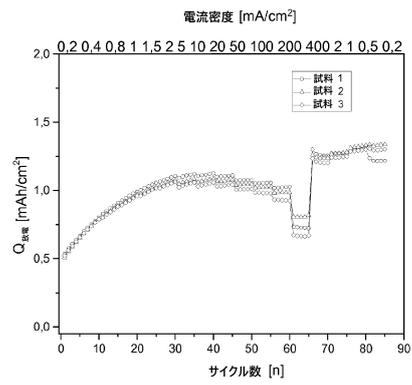


【 図 5 】

Fig. 5

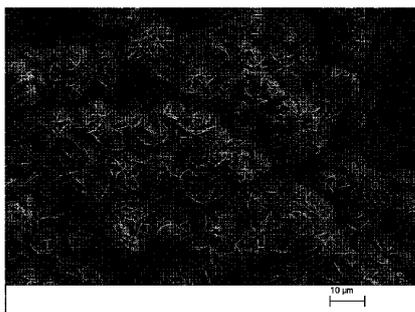


【 図 7 】

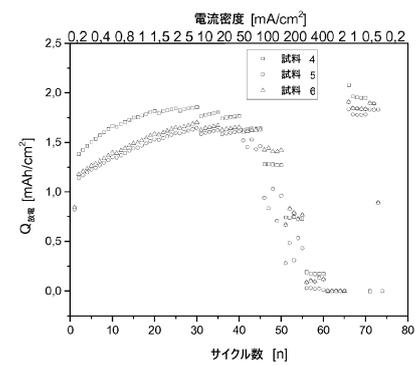


【 図 6 】

Fig. 6



【 図 8 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 4/64 (2006.01) H 0 1 M 4/64 A

(72)発明者 バンフォ アサンテ ジェリー
ドイツ国 8 9 0 7 7 ウルム ゲーテシュトラッセ 1 4

(72)発明者 ベーゼ オラフ
ドイツ国 8 9 2 3 3 ノイ - ウルム ファイルヒエンヴェグ 3 8

審査官 結城 佐織

(56)参考文献 特開2015 - 179587 (JP, A)
特開平2 - 220366 (JP, A)
特表2017 - 535037 (JP, A)
特表2018 - 538432 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)
H 0 1 M 4 / 2 4
H 0 1 M 4 / 2 6
H 0 1 M 4 / 5 0
H 0 1 M 4 / 6 2
H 0 1 M 4 / 6 4
H 0 1 M 4 / 6 6