

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2018-500722
(P2018-500722A)

(43) 公表日 平成30年1月11日(2018.1.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505	4 G O 4 8
CO 1 G 45/00 (2006.01)	CO 1 G 45/00	5 H O 2 9
HO 1 M 10/058 (2010.01)	HO 1 M 10/058	5 H O 5 0
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2017-523515 (P2017-523515)
 (86) (22) 出願日 平成27年10月30日 (2015.10.30)
 (85) 翻訳文提出日 平成29年6月14日 (2017.6.14)
 (86) 国際出願番号 PCT/ZA2015/050019
 (87) 国際公開番号 WO2016/070205
 (87) 国際公開日 平成28年5月6日 (2016.5.6)
 (31) 優先権主張番号 2014/07986
 (32) 優先日 平成26年10月31日 (2014.10.31)
 (33) 優先権主張国 南アフリカ (ZA)

(71) 出願人 506257272
 シーエスアイアール
 C S I R
 南アフリカ共和国 0002 プレトリア
 サイエントピア
 Scientia, 0002 PRETO
 R I A (Z A)
 (74) 代理人 100100158
 弁理士 鮫島 睦
 (74) 代理人 100088801
 弁理士 山本 宗雄
 (72) 発明者 ケネス・イケチュクウ・オゾエミーナ
 南アフリカ0181プレトリア、コンスタ
 ンティア・パーク、アンドリーズ・スト
 リーダム・ストリート523番
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スピネル材料の製造

(57) 【要約】

リチウム - マンガン - 酸化物スピネル材料を製造する方法が、燃焼合成により原料リチウム - マンガン - 酸化物 (L M O) 材料を製造し、要すれば、原料 L M O 材料をマイクロ波処理に掛けて処理材料を得て、該原料 L M O 材料または処理材料をアニールして、アニール材料を得て、かつ要すれば、該アニール材料をマイクロ波処理に掛けることを含む。少なくとも一回のマイクロ波処理が行われなければならない。

【選択図】 図 1

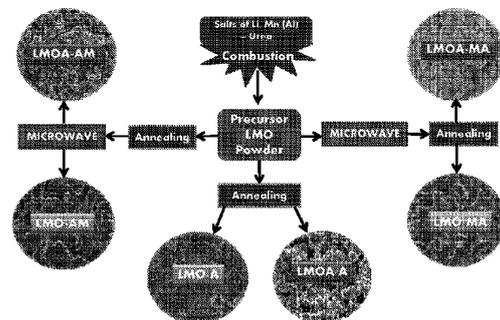


Fig. 1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

燃焼合成により原料リチウム - マンガン - 酸化物 (L M O) 材料を製造し、
要すれば、電気化学セル中でカソード材料として使用した時に L M O スピネル材料の性能を向上し得るドーパントを導入し、

要すれば、前記原料 L M O 材料をマイクロ波処理に掛けて処理材料を得て、
前記原料 L M O 材料または前記処理材料をアニールして、アニール材料を得て、かつ
要すれば、前記アニール材料をマイクロ波処理に掛けてリチウム - マンガン - 酸化物 (L M O) スピネル材料を得るに際し、マイクロ波処理が少なくとも一回行われることを特徴とするリチウム - マンガン - 酸化物スピネル材料の製造方法。

10

【請求項 2】

前記原料 L M O 材料が製造される燃焼合成が、反応物質の均一溶液を初期高温にかけるかまたは曝して、原料 L M O 材料を粉末または顆粒形態で有する溶液中で反応物質の発熱反応を開始することを含む溶液燃焼合成 (S C S) である、請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】

前記反応物質が、硝酸リチウム、酢酸リチウム、硫酸リチウムおよび / または炭酸リチウムから選択されるリチウム化合物 ; および硝酸マンガン、酢酸マンガン、硫酸マンガンおよび / または炭酸マンガンから選択されるマンガン化合物を含有する請求項 2 記載の製造方法。

20

【請求項 4】

水が溶媒として使用され、溶液が水溶液である請求項 3 記載の製造方法。

【請求項 5】

均一溶液が反应用的燃焼助剤または燃料を含む請求項 4 記載の製造方法。

【請求項 6】

溶液に掛けられるまたは曝される少なくとも 5 0 0 の初期高温または昇温で、リチウム化合物、マンガン化合物および燃料を水中で溶解することを含む、請求項 5 記載の製造方法。

【請求項 7】

前記溶液および原料 L M O 材料または生成物をそのまま少なくとも 5 0 0 の高温に掛けることを継続し、その間発熱反応または自己持続性反応が起こることを含む請求項 6 記載の製造方法。

30

【請求項 8】

ドーパントが存在する際に、製造方法が溶解したアルミニウム化合物を溶液にドーパントとして添加することを含む請求項 2 ~ 7 いずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 9】

前記マイクロ波処理または照射が原料 L M O 材料および / またはアニール材料を 1 0 ~ 3 0 分間マイクロ波処理することを含む請求項 1 ~ 8 いずれかに記載の製造方法。

【請求項 10】

原料 L M O 材料または処理材料のアニールが材料の結晶化をするのに十分高い 6 0 0 ~ 8 0 0 の温度で行われ、アニールの所望の程度が達成される 8 ~ 1 2 時間行われる請求項 1 ~ 9 いずれか 1 項に記載の製造方法。

40

【請求項 11】

請求項 1 ~ 1 0 のいずれか 1 項に記載の製造方法で得られた L M O スピネル材料。

【請求項 12】

セルハウジング、カソード、アノードおよびセルハウジング中の電解質を含む電気化学セルであって、該カソードがアノードと電氣的に絶縁されているが、電気化学的には電解質によって結合されていて、かつカソードが請求項 1 1 に記載の L M O スピネル材料を含有する電気化学セル。

【請求項 13】

セルハウジング、カソード、アノードおよび電解質がセルに掛けられる充電電圧を掛け

50

てカソードからリチウムがアノードの少なくとも一部に形成されることを可能にするように配置され、セルが充電および放電中に平均マンガン原子価状態が約 3.5 + 以上である請求項 1 2 記載の電気化学セル。

【請求項 1 4】

セルハウジング中に電解質、アノードおよびカソードを充填し、カソードが請求項 1 1 記載の製造方法で得られた LMOスピネル材料を含有する、電気化学セルの製造方法。

【請求項 1 5】

電気化学セルの操作方法であって、その方法が、

本発明の第 2 の観点の電気化学セルに充電電圧を掛けて、カソードからのリチウムをアノードの一部に形成し、かつ

セルの放電電圧がリチウム金属に対して 3.5 ~ 4.3 V になり、平均マンガン原子価状態がセルの充電または放電時に約 3.5 + 以上である前記方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、スピネル材料の製造に関する。より詳しくは、本発明は、リチウム - マンガン - 酸化物スピネル材料の製造方法および該材料を含む電気化学セルに関する。

【背景技術】

【0002】

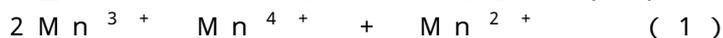
再充電可能なリチウムイオン電池 (RLIBs) は電気車両およびポータブル電子機器用の最も魅力的で進化した電池技術として確立してきた。特に、リチウムマンガン酸化物、 LiMn_2O_4 (LMO) スピネル材料は、その高い動作電圧 (4 V)、低コスト、環境適合性および他のカソード材料と比べて低温での安定性の為に、RLIBs 用の最も魅力的なカソード材料として示されてきた。LMO はある程度市場で成功をし始めてきた。それは純粋電気車両およびプラグ・イン・ハイブリッド車両を駆動するカソード材料である。

【0003】

LMO の利点に拘わらず、その完全な使用に対して今なお改良しなければならないもっとも大きな問題は、サイクル使用時に容量が減少していくことである。容量の損失は、二つの主要因、即ちヤーン - テラー変形 (Jahn - Teller distortion) およびマンガンの電解質中への緩やかな溶解を原因とする。ヤーン - テラー効果は、立方体 ($c/a = 1.0$) から正方晶 ($c/a \sim 1.16$) へ結晶対象性の緩みで単一分子の c/a 比が 16% 増大する。この構造的遷移がそのサイクル寿命を悪化し、平均 Mn 酸化状態が 3.5 以下 (3.5) で起きると言われている。この現象で生じるストレスはサイクル時に粒子の分解および電氣的接触の低下に繋がりが得る。

【0004】

容量の減少の第 2 の理由は、不均化反応 (1) :



に従ってマンガン (Mn^{3+}) イオンの電解質へのゆっくりとした溶解である。 Mn^{3+} イオンの不均化反応は、 Mn^{2+} を形成するが、 Mn^{2+} は電解質に溶解する。この溶解は、活性材料の減少を引き起こし、アノードの性能にも悪影響を与える。アノードは、溶解した Mn^{2+} イオンでメッキされて、Mn の還元がアノードからのリチウムを酸化するので、Li イオンが枯渇する [14]。

【0005】

一般に、LMO における容量の減少は、スピネル構造中の Mn^{3+} の高い濃度に関連する。スピネル LMO において、マンガンイオンは 50% Mn^{3+} および 50% Mn^{4+} (即ち、平均マンガン原子価、 $n_{\text{Mn}} = 3.5 +$) として存在すると信じられている。 Mn^{4+} イオンは酸化還元不活性 (redox - inactive) であり、LMO の電気化学には寄与しないが、スピネル構造を安定化することを補助する。 Mn^{3+} イオンは酸化還元活性 (redox - active) であり、 Mn^{4+} イオンより伝導性 (condu

10

20

30

40

50

cting)である。 Mn^{3+} イオンのスピネルカソード材料の電気化学への重要性に拘わらず、それらはLMOの容量減少に対する主たる貢献を維持する。 Mn^{3+} イオンの濃度が Mn^{4+} イオンの濃度を超える時($n_{Mn} < 3.5+$)には、ヤーン-テラー変形が主となることが一般に受け入れられている。 Mn^{3+} の高含有量がヤーン-テラー変形の原因となり、カソード材料の電解質への溶解を引き起こす。ドーブされたLMOの最適な原子価は $> 3.6+$ であると信じられている。

【0006】

これまで、出願人はLMOのサイクル性能を改良する3つの手段；即ち(i)スピネル構造をリチウムリッチ(Li-過剰)にすること、(ii)スピネル構造に異なるカチオンおよびアニオンをドーブすることおよび(iii)スピネル構造を金属酸化物(例えば、 Y_2O_3)で被覆すること、のみを認識していた。アルミニウム(Al)は遷移金属より豊富にあり、非毒性で、安価でかつ軽いので、良好なドーバントである。出願人はまた、AlドーブスピネルLMO($LiAl_xMn_{2-x}O_4$)が純粋LMOより高い電気化学性能を示すことを認識している。Alは酸化還元不活性ドーバントであり、構造を安定化するのを補助するが、放電容量を改善しない。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従って、本発明の目的は、カソード材料を含む電気化学セルのサイクル特性が改善されたLMOスピネル材料を提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

即ち、本発明の第1の観点によれば、

燃焼合成により原料リチウム-マンガン-酸化物(LMO)材料を製造し、

要すれば、電気化学セル中でカソード材料として使用した時にLMOスピネル材料の性能を向上し得るドーバントを導入し、

要すれば、前記原料LMO材料をマイクロ波処理に掛けて処理材料を得て、

前記原料LMO材料または前記処理材料をアニールして、アニール材料を得て、かつ

要すれば、前記アニール材料をマイクロ波処理に掛けてリチウム-マンガン-酸化物(LMO)スピネル材料を得るに際し、マイクロ波処理が少なくとも一回行われることを特徴とするリチウム-マンガン-酸化物スピネル材料の製造方法が提供される。

30

【発明を実施するための形態】

【0009】

「燃焼合成(combustion synthesis)」とは、反応物質の混合物を最初の高温にかけて、反応混合物全体で反応物質の発熱反応を開始することを包含する自己-増加型高温合成を意味する。より詳しくは、溶液燃焼合成を用いてもよい。溶液燃焼合成(Solution Combustion Synthesis; SCS)は反応物質の均一溶液を最初の高温に掛けまたは曝して溶液全体で反応物質の発熱反応を開始することを含む。従って、反応は自己持続性反応で、粉末状生成物または顆粒状生成物が典型的には生成物として得られる。生成顆粒または粒子はナノメートルの大きさ、即ち1~100nmの直径または断面の大きさを有してよい。

40

【0010】

従って、反応物質はリチウム化合物およびマンガン化合物を含有する。これらの化合物は、発熱反応について酸化剤として作用し得るものでなければならず、また本質的にSCSを用いた時に、均一溶液を形成するために使用される溶媒に溶解するものでなければならない。従って、リチウムおよびマンガンの硝酸塩、酢酸塩、硫酸塩および炭酸塩が使用され得るが、硝酸リチウム($LiNO_3$)および硝酸マンガン(特に、 $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$)がSCSを用いて原料の粉末状/顆粒状LMO材料を製造する時に反応物質として好ましい。従って、原料LMO材料は固体状態製法によって製造される。

【0011】

50

溶液において用いられる溶媒は水であって良い。反応物質の混合物または均一溶液は反応についての燃焼助剤および燃料を含んでも良い。燃料は有機燃料であって良く、尿素、グリシン、ヒドラジド、シュクロースまたはクエン酸であって良いが、尿素が好ましい。

【0012】

従って、溶液は水溶液であってよい。従って、方法はリチウム化合物、マンガン化合物および尿素を水に溶解することを含んでもよい。溶液が受けるまたは曝される最初の高温または昇温は少なくとも500、好ましくは約550であってよい。約600の温度は、溶液が最初に掛けられまたは曝される高温の実施できる上限であると信じられる。従って、出願人は、500より低い温度では、発熱反応が単純に開始されないか非常に遅い速度で起こるが、550を超える温度、特に600を超える温度では、後のマイクロ波処理があまり明確ではなく、無意味にさえなることが解った。

10

【0013】

溶液および生成物（形成されたまま）は500～600の高温に保持され続けるが、その間発熱反応または自己持続性反応が具体的には反応が収まる（生成物の形成がなくなる）まで起こり得る。しかしながら、一旦自己持続性または発熱反応が開始したら、例えば、温度制御または他の目的の為に必要ならば、要すれば自然に高温露出を中止してもよい。

【0014】

SCSは粉末状/粒子状生成物を急速に、簡単におよび効果的に製造する技術である。上述のように、発熱反応は生成物が完全に形成されるまで、即ち発熱反応にかかわる反応物質が（特に、燃料）が残らなくなるまで維持される。典型的には、反応時間、即ち溶液が最初に昇温または高温にさらされた時から生成物が更に形成されない時までの時間は、7～12分の範囲内である。

20

【0015】

発熱反応は大気圧で行われてよい。

【0016】

本発明の一態様では、溶液中にはドーパントまたは他の要素を認識し得る範囲内で存在せず、その結果原料材料は単に原料リチウム-マンガン-酸化物材料である。

【0017】

しかしながら、本発明の他の態様では、ドーパント、特にアルミニウムであってよいが存在してもよい。その際溶液は溶解したアルミニウム化合物、硝酸アルミニウム、特に $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ を含有する。

30

【0018】

マイクロ波処理または照射は原料LMO材料および/またはアニール材料をマイクロ波（典型的には $\lambda = 0.12236m$ 、600W）に10～30分、例えば約20分掛けることを含んでよい。しかしながら、マイクロ波の強さは600Wより下または600Wより高くてもよい。

【0019】

原料LMO材料または処理材料のアニールは、材料を結晶化するのに十分高い温度で実施してもよい。従って、アニールは600～800の温度、例えば700で行ってよい。アニールはアニールの所望の程度、所望の結晶化度を達成するのに十分長い時間行ってもよい。典型的にはアニールは8～12時間、例えば約10時間行い得る。

40

【0020】

本発明は、本発明の第1の観点の製造方法で製造されたLMOスピネル材料にも拡張する。

【0021】

本発明の第2の観点によれば、本発明はセルハウジング、カソード、アノードおよびセルハウジング中の電解質を含む電気化学セルであって、該カソードがアノードと電氣的に絶縁されているが、電気化学的には電解質によって結合されていて、かつカソードが上記

50

本発明の第1の観点の製造方法で製造されたLMOスピネル材料を含有する、電気化学セルを提供する。

【0022】

カソードは溶媒、例えばN-メチル-2-ピロリドン中にLMOスピネル材料、カーボンブラックおよびバインダー、例えば塩化ポリビニリデンを含んでよい。

【0023】

アノードはリチウム金属を含んでよい。

【0024】

電解質は非水性電解質であってよく、例えばそれはLiPF₆であるか、それを含んでもよい。

10

【0025】

セルハウジング、カソード、アノードおよび電解質は充電電圧が電池に掛けられた時に、カソードからリチウムがアノードの少なくとも一部を形成し、電池の充電および放電時に平均マンガン原子価が約3.5+以上、例えば3.8+以上であるように配置され得る。

【0026】

本発明の第3の観点では、本発明はセルハウジング中に電解質、アノードおよびカソードを充填し、カソードが本発明の第1の観点の製造方法で製造されたLMOスピネル材料を含有する、電気化学セルの製造方法を提供する。

【0027】

本発明の第4の観点では、本発明は電気化学セルの操作方法であって、その方法が、本発明の第2の観点の電気化学セルに充電電圧を掛けて、カソードからのリチウムをアノードの一部に形成し、かつセルの放電電圧がリチウム金属に対して3.5~4.3Vになり、平均マンガン原子価状態がセルの充電または放電時に約3.5+以上である方法を提供する。

20

【0028】

電池の放電電圧はリチウム金属に対して3.8~4.2Vに到達することを可能にされ得る。平均マンガン原子価状態はセルの充電または放電時に約3.8+以上であってよい。

【0029】

本発明は以下の図面を参照して更に詳細に説明する。

30

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図1】図1は実施例について、LiMn₂O₄(LMO)およびLiMn_{1.7}Al_{0.3}O₄(LMOA)のマイクロ波補助溶液燃焼合成(SCS)調製の模式的代表例を示す。

【図2】図2は実施例について、異なる倍率(それぞれ、100nmおよび1μm)でのLMO粉末の典型的なSEM画像を示す。

【図3】図3は実施例について、異なる拡大率(それぞれ、100nmおよび1μm)でのLMOA粉末の典型的なSEM画像を示す。

【図4】図4は実施例について、(a)LMO-A、(b)LMO-AMおよび(c)LMO-MAカソード材料のTEM画像、およびそれらの対応するHRTEM画像を示す。

40

【図5】図5は実施例について、LMOA-A、LMOA-AMおよびLMOA-MAカソード材料のTEM画像、およびそれらの対応するHRTEM画像を示す。

【図6】図6は実施例について、LMOおよびLMOA粉末のXRDパターンを示す。

【図7】図7は実施例について、LMOおよびLMOAサンプルのXPS Mn 2p_{3/2}スペクトルを示す。

【図8】図8は実施例について、LMOおよびそのAl-ドープ対応物のラマンスペクトルを示す。

【図9】図9は実施例について、LMOおよびLMOA粉末のFTIRスペクトルを示す。

【図10】図10は実施例について、LMOおよびLMOA粉末の室温で0.1mVs⁻¹

50

¹でのサイクルボルタンモグラムを示す。

【図11】図11は実施例について、LMOおよびLMOA粉末の室温で0.1Cでの定電流(galvanostatic)充電-放電を示す。

【図12】図12は実施例について、異なるLMOおよびLMOAベースのコインセルについての放電容量およびクーロン効率とサイクル数とのグラフを示す。

【図13】図13は実施例について、室温かつ異なる電流密度で、3.5~4.3V範囲でのLMOおよびAlドープLMOの容量対サイクル数のプロットを示す。

【図14】図14は実施例について、スペクトルをフィッティングするのに用いられる等価回路(d)と共にLMOおよびLMOAベースのコインセルのコール-コール(ナイキスト; Nyquist)プロットを示す。

【図15】図15は実施例について、LMOおよびLMOAベースのコインセルについてZ'対 $-1/2$ 曲線を示す。

【実施例】

【0031】

実験セクション

化学物質および材料

硝酸リチウム(LiNO₃)、硝酸マンガントetraヒドレート(Mn(NO₃)₂·4H₂O)、尿素(CO(NH₂)₂)および硝酸アルミニウムノナヒドレート(Al(NO₃)₃·9H₂O)をシグマ-アルドリッチ(Sigma-Aldrich)から購入した。カーボンブラック、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、フッ化ポリビニリデン(PVDF)、アルミフォイル(米国MTIコーポレーション(MTI Corporation)、50μm厚)、リチウム金属(シグマ-アルドリッチ、50μm厚)、ヘキサフルオロリン酸リチウム(LiF₆P)、エチレンカーボネート(EC)、ジエチルカーボネート(DEC)およびジメチルカーボネート(DMC)をLMOカソードの調製およびコインセルの形成に用いた。これらの化学物質もシグマ-アルドリッチから購入した。すべての化学物質を更に精製すること無しに使用した。

【0032】

LMOおよびAlドープLMO粉末の合成

溶液燃焼合成方法を用いて硝酸リチウム、硝酸マンガンおよび尿素から直接スピネルLMOベース粉末を合成した。LiNO₃(1.10g、0.0398mol)、Mn(NO₃)₂·4H₂O(8.00g、0.0797mol)および尿素(2.87g、0.120mol)を脱イオン水(20.00ml)に溶解し、出発材料が完全に溶解するまで攪拌した。得られた溶液を炉内で550℃約7分間加熱し、ナノ粒子径範囲の黒色粉末生成物を得た。粉末を乳鉢および乳棒で粉砕し、それらを以下のように熱処理した。マイクロ波の照射のインパクトを検討するために、粉末の2つのバッチを合成した。これらの粉末を、それぞれアニール前およびアニール後に、マイクロ波照射(アントン・パー・マルチウェーブ(Anton Paar Multiwave)3000システム、 $\lambda = 0.12236$ mを用いて)を600Wで20分間行った。サンプル粉末を700℃で10時間チューブ炉(MTI・コーポレーション、50mm)を用いてアニールした。得られた粉末はマイクロ波処理後アニール処理リチウムマンガジオキシド(LMO-MA)およびアニール処理後マイクロ波処理リチウムマンガジオキシド(LMO-AMとした)であった。単にアニールしただけのLMO粉末サンプルをLMO-Aと名付けた。LMOアルミニウムドープ粉末を上記と同じ処理を行って調製した。LiMn_{1.7}Al_{0.3}O₄粉末をLiNO₃ 1.10g、Mn(NO₃)₂·4H₂O 6.80g、Al(NO₃)₃·9H₂O 1.80gおよび尿素2.87gを用いて調製した。粉末は同様にLMOA-A、LMAO-AMおよびLMOA-MAと名付けた。粉末をアニールおよびマイクロ波処理段階の間に粉砕した。工程の概念を図1に示す。

【0033】

材料特性

調製した粉末を加速電圧2.00kVを有するLEO1525電界放出型走査型顕微鏡

10

20

30

40

50

(FE-SEM)を使用して検討した。各サンプルを、サンプル約0.1mgをカーボンテープ上に載せて、その後塗装してチャージを防止することにより調製した。HRTEM測定を、LAB6フィラメントを電子源として用いるジョエル(Joel)HRJEM-2100顕微鏡ユニットを用いて行った。測定は200kVで電子ビームを用いて行った。サンプル約2mgをエタノールに溶解した。次いで混合物を10分間超音波処理してサンプルを溶媒中に均一に分散した。サンプル溶液の一滴を炭素銅グリッド(200メッシュ)上に拡散し、室温で乾燥させた。グリッドを分析のためのTEMチャンバーに乗せた。X線回折(XRD)分析の為に、サンプル粉末をCuK α 照射を有し、45kVおよび40mAで操作する照射源として波長 $\lambda = 1.5046 \text{ \AA}$ を有するPANalytical X'Pert Pro回折計を用いるX線回折分光器を用いて解析した。XRDディフракトグラムを走査範囲0~90°中で得た。XPS測定をAlK α 照射(1486.6eV)でKratos Axis Ultra-DLDシステム(シマズ)を用いて行った。結合エネルギーを炭素のC1sレベル(248.6eV)を参照して調整した。FTIRスペクトルをパーキン・エルマー・スペクトラム100FTIRスペクトロメータを用いて400~4000の範囲で記録した。解析を、ダイヤモンドクリスタル針を用いて行い、空気をバックグラウンドとして使用した。サンプルのペレットをKBrに1:3の割合で混合し、ディスク方法により調製した。ペレットをIR照射について良好な透明性を提供する厚さを用いて製造した。ラマン測定を、空气中でサンプルの小さな選択領域にレーザービームを集めるために10x対物レンズ、30mWグリーンレーザー(514nm波長)および空冷CCD検出器を備える1800ライン/mm格子モノクロメータ励起源を備えたホリバ・ジョバンイボン・スペクトロメータ(Horiba Jobin Yvon spectrometer)を用いて行った。サンプルを共焦点顕微鏡のステージ上に載置し、カメラでモニター上に可視化した。レーザーを共焦点顕微鏡でサンプル上に焦点を合わせた。散乱した照射をレンズで集めて、光学系を通して移してグリッドモノクロメータの入り口スリットに焦点を合わせた。ラマンスペクトルをスペクトル解約 3 cm^{-1} でストークサイドに 1000 cm^{-1} まで測定した。スペクトル(波数に対する散乱照射の強度)をコンピュータで処理した。測定は室温で行われた。

10

20

30

40

50

【0034】

リチウムイオン電池コインセルの組立

電気化学的検討のためのカソードを、溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン(NMP)中で10%カーボンブラックおよび10%フッ化ポリビニリデン(PVDF)バインダーを混合した上記調製電気活性LMO粉末80%を含有するスラリーを形成することにより調製した。スラリーをアルミニウムフォイル上にドクターブレード法で集電極として塗布した。塗布したアルミニウムフォイルを110°Cで12時間真空乾燥した。被覆カソードフォイルを圧縮して、均一層を形成し、それから環状ディスク電極を打ち抜いた。電極を真空オーブンで再度加熱し、電極に吸着された材料を分解し、かつ電極表面に付着した水を蒸発した。オーブン中の真空環境が水の沸点を低下するので、真空を用いて高温使用による電極の損傷を避けた。電極は80°Cで少なくとも6時間加熱した。次いで、電極をグローブボックス内に2時間入れた後にコインセルを組み立てた。そうすることにより、コインセルの組立時にそれらがグローブボックスと同じ環境になった。

【0035】

電気化学的測定はコイン型セル(CR2032)を用いて行われた。各コインセル(図示していない)は上記で調製したLMO粉末から形成されたカソード、アノードとしてリチウム金属および非水電解質を含有した。コインセルはまた、セルケースまたはハウジングと電極との電氣的接触を提供するステンレス鋼から形成されたスペーサー、およびコインセルが封入された時にカソードとアノードとの最大の接触を可能にするために成分に圧力を加えるスプリングを含有した。十分な電解質がカソードとアノードの間のセパレータに載置された。

【0036】

コインセルは極高純度アルゴンガスを満たしたグローブボックス内で組立てられた。リ

チウムが、非常に反応性が高く水と急激に反応するので、 H_2O と O_2 の濃度は < 0.5 ppmに保持された。電解質もまた水の影響を受ける。水は電解質を酸性化し、それがカソード材料を溶解し、コインセルの欠陥につながる。EC/DEC/DMCの1:1:1容量比溶液中1MのLiPF₆を調製し、電解質として使用した。LiF₆P(7.5945g)がEC(20ml)、DEC(20ml)およびDMC(20ml)溶液の混合物中で溶解された。得られた溶液を塩が完全に溶解するまで振とうした。ラボ環境中の水分が電解質を酸性化するので、電解質はグローブボックス(MBRAUN MB10コンパクト)中で調製された。電解質はグローブボックス内に一昼夜放置した後にコインセルを組立てるのに用いた。セルガード(Celgard)ポリプロピレン系膜をセパレータとして用いた。コインセルのすべての成分を並べた後、コインセルを小型油圧カシメ機(Compact Hydraulic Crimping Machine)(MSK-110)で封入した。カシメ機の圧力はコインセルの働きに影響するので重要である。カシメ機の圧力は750psiにセットして、コインセルを封止した。組立後、開放回路電圧を測定し、コインセルを24時間放置して、その後電気化学的測定を行った。このことは電解質を全体に湿潤化し、コインセルを安定化した。

【0037】

コインセルの電気化学的特徴

サイクルボルタンメトリー(CV)を、上記LMOカソードサンプルを作動電極として使用し、リチウム金属を対の参考電極として使用したコインセルを用いて行った。走査は、Bio-Logic・サイエンス・VMP3ベース・インストルメントを用いて 0.1 mVs⁻¹で 3.5 V~ 4.3 Vの範囲で行われた。EIS測定は 10 mVのACシグナル幅で 100 kHz~ 1 mHzの範囲で行われた。データ取得および解析はEC-lab V1032ソフトウェアを用いてBio-Logic・サイエンス・VMP3ベース・インストルメントで行われた。充電-放電容量およびサイクル性能(速度能力: rate capability)はMaccor 4000バッテリー・テスターを用いて 3.5 ~ 4.3 Vの異なるC-速度(充電-放電速度)で測定された。電気化学的性能測定の全てを室温で行った。

【0038】

結果と考察

F E S E M 特性

LMOおよびAlドープのLMOの低倍率および高倍率のSEM画像はそれぞれ図2および図3に示される。LMOについて、画像は八面体一次粒子の凝集によって形成された球状二次粒子を表す。調製されたサンプルの全てが八面体状の一次粒子を有しているので、マイクロ波照射が粒子形状に変化を与えなかった。一次粒子(クリスタライト)および二次粒子の平均径はLMO-Aでは 132 nmおよび 5.20 μmで、LMO-AMでは 196 nmおよび 6 μmであり、LMO-MAでは 133 nmおよび 3.37 μmである。LMO-AMは狭い粒径分布を示し、それはアニール後のマイクロ波照射が粉末中での成長速度が有利に働き、粒径を増加することを示す。LMO-Aとは異なり、LMO-MAは小さな粒子径で狭い粒径分布を与え、プレアニール段階でのマイクロ波照射がスピネルの結晶工程の完結前をもたらし、それにより未処理サンプル(LMO-A)と比べて高温アニール経由の粒子成長が遅くすることを示した。市販のサンプルは一般にミクロンサイズであり、それは調製方法が長いアニール時間を有していて、それが結晶の成長をもたらすことを提案する。

【0039】

AlドープのLMOサンプルのSEM画像(図3)から、サンプルは一般に非ドープのLMOサンプル(図2)と比べて一般にナノサイズの粒径である。このことは、ドープサンプルの表面積が非ドープのサンプルより通常高いこと[15]を考えれば驚かない。粒子の均一性および凝集はLMOA-Aサンプルと比べてLMOA-AMおよびLMOA-MAにおいてより大きい。粒径分布は変化するが、 50 nm粒子径粒子数範囲内で、LMOA-Aが支配する、即ちLMOA-A(~62%)>LMOA-AM(~36%)

> LMOA - MA (~ 24%)。LMOA - Aは少量の大きなサイズの粒子 (120 ~ 130 nm) を含んでいるが、マイクロ波照射時に最大粒子径が 80 nm であり、マイクロ波照射が結晶性の増加および電気化学的性能について以下に示すように粒子を小さくし得ることを示すことが興味深い。

【 0040 】

HRTEM 特性

LMO 粉末およびそれらの Al ドープの対応物の TEM 画像をそれぞれ図 4 および図 5 に示す。LMO - AM は LMO - A および LMO - MA と比べて比較的大きい粒子からなっている。LMO 粉末はそれらの LMOA 対応物に比べて大きな粒子径を与えたが、SEM 結果から理解される。HRTEM 顕微鏡写真は、格子間隔が明確に確認できるので粉末が結晶性であることを証明する。平均 d - 間隔は LMO - A、LMO - AM および LMO - MA についてそれぞれ 0.57 nm、0.49 nm、0.42 nm であると計算される。Al ドープの LMO では、平均 d - 間隔は、LMOA - A、LMOA - AM および LMOA - MA についてそれぞれ 0.61 nm、0.55 nm および 0.56 nm である。d - 間隔値は明らかに格子構造中の (111) 面を確認する。Al ドープの LMO についての d - 間隔の値が少し高いことは、スピネル構造中に外部 Al が確実に挿入されたことを示す。

10

【 0041 】

XRD 特性

LMO および Al ドープの LMO 粉末についての XRD パターンは図 6 に示される。回折ピークは明確であり、純粋なスピネル $LiMn_2O_4$ および $LiAl_{0.3}Mn_{1.7}O_4$ 材料であることを確認する。ピークはスペースグループ $Fd-3m$ スペースを有するスピネル $LiMn_2O_4$ (JCPDS ファイル No. 88 - 1794) の特性回折を示し、これらは (111)、(311)、(222)、(400)、(331)、(551)、(440) および (531) 平面に対応している。すべての粉末の XRD パターンはよく似ているが、LMO - MA についての相対強度が LMO - A および LMO - AM よりかなり強く、それは LMO - MA が LMO - A および LMO - AM より結晶性であることを意味する。スピネル LMO 材料についての高い結晶度はスピネル類の電気化学的特性にとって重要である。

20

【 0042 】

表 1 はスピネル粉末の格子パラメータの値を要約する。表 1 はいくつか興味深い情報を提供する。最初に、LMO - A は最大の格子パラメータを示し、それはマイクロ波照射および / またはアルミニウムでのドープにより小さくなる。格子の縮小は、 Mn^{3+} における減少および Mn^{4+} における増加 (Mn^{3+} の半径 (0.66) が Mn^{4+} のそれ (0.60) よりも大きい [30] ので) を意味する。第 2 に、Al ドープの LMO サンプルで格子パラメータが大きな減少が存在する。これは Al^{3+} が Mn^{3+} とスピネル構造の 16 d - に置いて置換された時に、 Mn^{3+} の半径 (0.66) が Al^{3+} (0.53) より大きく、 $Mn - O$ (1.90) の結合距離が $Al - O$ (1.62) より長く、ユニットセルの収縮になるという事実に基づいている。一般に、格子の縮小はスピネルのスピネル構造安定性を増大し、ヤーン - テラー不均化の抑制に有利である。(311) / (400) ピークの強度比が小さければ小さいほど、材料の結晶性が高くなり、結果として一番低い値を有する二つのマイクロ波処理サンプル (LMO - MA および LMOA - AM) が他のサンプルより結晶性が高い。

30

40

【 0043 】

【表 1】

表 1 : LMOおよびLMOA粉末の格子パラメータの比較値

材料	格子パラメータ(Å)	ユニットセル体積 (Å ³)	I ₃₁₁ /I ₄₀₀	参考
LMO-A	8.2565	562.84	0.991	この実施例
LMO-AM	8.2441	560.31	1.043	この実施例
LMO-MA	8.2403	559.54	0.944	この実施例
LMO-Comm	8.2161	554.62	1.012	この実施例
LMO	8.2404	559.56	1.108	[1]
LMOA-A	8.1701	545.36	0.991	この実施例
LMOA-AM	8.1671	544.76	0.953	この実施例
LMOA-MA	8.1696	545.26	0.996	この実施例

10

20

【 0 0 4 4 】

XPS特性

スピネル中のMn³⁺およびMn⁴⁺の実際の量を決定するために、XPS実験を粉末状スピネルサンプルについて行った。検討した材料のMn 2p_{2/3} XPSスペクトルは図7に示す。ブロードなMn 2p_{2/3}ピークを二つのピークにコンボリュート(convolute)してMnイオンの二つの異なる酸化状態を得た。平均マンガンの原子価状態(n_{Mn})を含むMn³⁺/Mn⁴⁺の比はXRD解析に見られる格子収縮に対応する表2に示される。後述するが、n_{Mn} 3.5+を有するLMO材料は連続充電-放電サイクル時にその容量を保持し得た。面白いことに、マイクロ波処理をしないで調製したLMO(LMO-A)および市販のLMO材料(LMO-comm)は共に、それぞれn_{Mn} 3.165+および3.400+を与え、明らかにLMO粉末はn_{Mn} 3.5+を与える一般値を縮小している。更に興味的なことは、LMO-Aがマイクロ波処理(MWI)に掛けられてLMO-AMを得る時に、格子収縮(8.256から8.244)が観察され、n_{Mn} 3.5+につながった。この結果は、この場合におけるマイクロ波処理(MWI)が酸化の役割を果たすこと(即ち、過剰Mn³⁺/Mn⁴⁺に変換)を提案している。

30

【 0 0 4 5 】

【表 2】

表 2 : Mn 2p_{2/3}ピーク位置およびMn³⁺/Mn⁴⁺カチオン分布

サンプル	結合エネルギー電位 (eV)		カチオン分布			平均 Mn 原子価 (n _{Mn})
	Mn ⁴⁺	Mn ³⁺	Mn ⁴⁺ /%	Mn ³⁺ /%	Mn ³⁺ /Mn ⁴⁺	
LMO-A	644.5	642.2	16.5	83.5	5.06	3.165
LMO-AM	645.8	642.7	49.7	50.3	1.01	3.498
LMO-MA	646.5	644.6	54.2	45.8	0.85	3.541
LMO-Comm	644.1	642.6	40.1	59.9	1.50	3.400
LMO[1]	-	-	51	49	0.96	3.503
LMOA-A	642.4	644.4	31.0	69.0	2.23	3.310
LMOA-AM	642.7	644.4	49.2	50.8	1.03	3.493
LMOA-MA	642.6	644.3	68.8	31.2	0.45	3.690

10

20

【0046】

ラマン分光特性

ラマン分光器を用いて、マンガンカチオンの周りの酸素配位の近接環境を直接解析することによって、ヤーン-テラー不均化について合成方法のインパクトを調査した。LMO およびその Al ドープの対応物のラマンスペクトルを図 8 に示す。ラマンスペクトルは文献に対応していて、LiMn₂O₄ は通常 625 cm⁻¹ 付近に強いピーク、550 ~ 600 cm⁻¹ に幅広いあまり明確でないショルダーおよび 500 cm⁻¹ より下にいくつかのあまり明確でない構造を示す [32]。周波数領域 500 cm⁻¹ より低い (即ち、350 ~ 400 cm⁻¹) スペクトルの特性は LiO₄ 四面体に帰属し、450 ~ 650 cm⁻¹ の周波数領域での特性は MnO₆ 八面体の振動モードに帰属している。600 ~ 650 cm⁻¹ 周りのピークは、O_h⁷ 分光学的スペースグループにおける A_{1g} 種に付与された MnO₆ 基の対象 Mn-O 伸縮振動に基づく [3]。これらのピークの増大は LMO 中に起こるカチオン-アニオン結合長および多角体不均化 (即ち、Mn³⁺O₆ および Mn⁴⁺O₆ 八面体の伸縮振動) に寄与し得る。Al ドープ LMO について、サンプルにおける Mn-O 振動の特性ラマンピークは LMOA-A、LMOA-AM および LMOA-MA で約 637、642 および 632 cm⁻¹ にそれぞれ観察された。未ドープ LMO に比較したピークのシフトは八面体部位のいくつかにおける Al³⁺ の存在による。Mn⁴⁺ は約 90 cm⁻¹ のスピン軌道分裂を有する Mn³⁺ に比べて大きい約 138 cm⁻¹ のスピン軌道定数を有し、Mn⁴⁺-O の結合強さが Al³⁺ イオンのドープ後増大しピークのシフトが生じる。

30

40

【0047】

FTIR 特性

FTIR を用いて、M-O および M-M 結合であって、M がリチウムまたはマンガン金属であるものについてのマイクロ波の影響を調査できる。図 9 は、LMO および Al ドープ LMO についての FTIR スペクトルを示す。LMO サンプルのスペクトルは指紋領域における二つの高い吸収バンドにより占有されている。これらのバンドは、LMO-A、LMO-AM および LMO-MA についてそれぞれ約 613 / 515、616 / 514 および 612 / 507 cm⁻¹ であると思われる。Al ドープ LMO では、これらのピーク

50

は、LMOA-A、LMOA-AMおよびLMOA-MAについてそれぞれ約635/523、632/523および635/522 cm⁻¹であると思われる。文献からは、LiMn₂O₄についてのFTIRスペクトルは約615および513 cm⁻¹での二つの強い吸収バンドにより特徴づけられることが知られていて[3]、得られた結果も文献と一致している。これらの二つのIR占有バンドはMnO₆基の非対称伸長モードに関連する高振動バンドを有するF_{1u}種になる[3]。これらのFTIRピークは未ドーブのLMOの615および513 cm⁻¹で観察されるピークから少しシフトする。これは、Alドーブおよびマイクロ波によるMn(Al)O₆八面体における比較的より強い結合によるものである。Al-O結合(512 kJ mol⁻¹)は八面中におけるMn-O結合(402 kJ mol⁻¹)より強固である。Alドーブおよびマイクロ波照射は、平均Mn-O結合を減少し、Mnイオンの平均酸化状態を増大することによってスピネル構造の安定性を増大する。

10

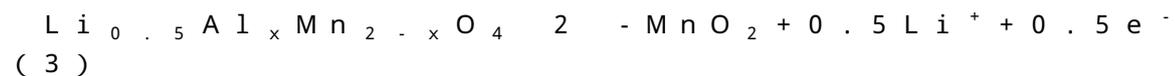
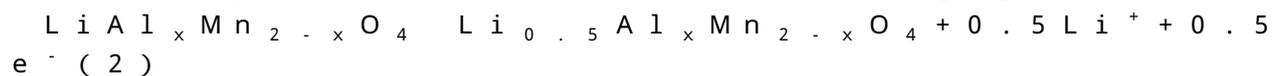
【0048】

LMO粉末の電気化学的研究

環状ボルタンメトリー

種々のLMOおよびAlドーブLMOから製造されたリチウムイオン電池コインセルの低走査速度0.1 mV s⁻¹での環状ボルタンメトリー・エボリューションは図10に示されている。材料の各々は、3.874 Vより低いショルダーピーク(ピーク3)として見える低強度カソードピークを有する二つの酸化還元(redox)カップル(1/1'および2/2')を表し、これは初期サイクル中に「サイクル形成」に寄与し、それにより格子の若干構造的再配列が起こる[4]。複合体(complexes)(LiAl_xMn_{2-x}O₄; 式中、LMOおよびLMOAについてそれぞれx=0または0.3である。)についての二つの酸化還元カップルの存在は、リチウムイオンの挿入または引抜きが式(2)および(3)による二つの工程において進行することを示す[5]。

20



(ここで、Li_{0.5}Al_xMn_{2-x}O₄は、LiAl_xMn_{2-x}O₄より安定である。)より明確には、第1のアノードピークは、Li-Li相互作用が起こる八面体(8a)部位の半分からLiの除去による。第2のアノードピークは、Li-Li相互作用が起こらない残りの八面体部位からLiイオンの除去、即ち - MnO₂へのリチウムのデインターカレーションがおこる[6]。

30

【0049】

酸化還元(redox)工程の動力学および可逆性に対する洞察を提供するために、CVをアノード/カソードピーク電流の比(I_{pa}/I_{pc})、アノードおよびピーク電位のピーク/ピーク分離(E_p)および充電および放電電圧間の半波長電位または中間点により解析し、表3にまとめる。可逆性工程について、I_{pa}/I_{pc}はだいたい均一で、E_p(即ち、アノードおよびカソードピーク電圧の差、|E_{pa}| - |E_{pc}|)は理想的には約0.060 Vであるべきである。表3から、実験誤差の制限内で、酸化還元カップルは同じ(E_{1/2})で可逆性であることが解る。論理的には、開放回路電圧(OCV)は(E_{1/2})に等しい。

40

【0050】

【表 3】

表 3 : LMOおよびA1ドープLMO材料によって示される酸化還元カップルの環状ボルタンメトリーデータ

材料	I_{pa}/I_{pc}		ΔE_p (V)		$\Delta E_{1/2}$ (V)	
	酸化還元 カップル 1/1'	酸化還元 カップル 2/2'	酸化還元 カップル 1/1'	酸化還元 カップル 2/2'	酸化還元 カップル 1/1'	酸化還元 カップル 2/2'
LMO-A	1.06	1.22	0.16	0.12	4.00	4.13
LMO-AM	1.17	1.14	0.09	0.07	4.01	4.13
LMO-MA	1.18	1.09	0.08	0.07	4.01	4.13
LMOA-A	1.07	1.50	0.10	0.13	4.00	4.14
LMOA-AM	1.12	1.25	0.11	0.08	4.05	4.15
LMOA-MA	1.05	1.23	0.10	0.09	4.05	4.15

10

20

【0051】 定電流充放電

図 1 1 は、製造した LMO および A1 ドープ 対応物 について 室温 で 得 ら れ た 典 型 的 な 定 電 流 充 放 電 カ ー ブ を 示 す 。 コ イ ン セ ル を 14 mA g^{-1} の 定 電 流 ($1 \text{ C} = 140 \text{ mA g}^{-1}$ と 仮 定 し て 電 流 速 度 0.1 C) で $3.5 \sim 4.3 \text{ V vs Li/Li}^+$ の 電 圧 範 囲 で サ イ ク ル し た 。

【0052】

LMO ベー ス の コ イ ン セ ル (図 1 1 a) に つ い て 、 C V 結 果 に 見 ら れ る よ う な 2 段 階 リ チ ウ ム イ ン タ ー カ レ ー シ ョ ン 行 動 に よ り 充 電 お よ び 放 電 カ ー ブ の 両 方 に 約 4.12 V お よ び 4.00 V に 二 つ の 明 確 な 電 圧 平 坦 域 を 観 察 し た 。 4.00 V で の 平 坦 域 は 反 応 (2) に 対 応 す る C V 結 果 に お い て 観 察 さ れ 、 4.12 V で の そ れ は 反 応 (3) に 対 応 す る 。 こ れ ら の 平 坦 域 は 、 図 1 1 a に 観 察 さ れ る よ う に 、 LMO-MA で よ り 長 く 、 LMO-AM で よ り 短 く 、 他 の カ ソ ード 材 料 に お い て 、 セ ル を サ イ ク ル す る 時 に LMO-MA カ ソ ード 材 料 に 置 い て よ り リ チ ウ ム イ オ ン が 引 き 出 さ れ る こ と を 示 す 。 こ れ ら の ピ ーク は 、 単 一 相 ス ピ ネ ル LMO 構 造 に つ い て 文 献 と よ く 一 致 す る 。 LMO 種 と 異 な っ て 、 A1 ド ー プ LMO (図 1 1 b) は 二 つ の 平 坦 域 を 示 さ ず 、 む し ろ 単 一 の 電 圧 低 下 が み ら れ た 。 こ れ は 、 $\text{LiAl}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ が 電 位 範 囲 に お い て 単 一 相 反 応 に 単 調 な 電 位 変 化 に 寄 与 す る と い う Myung 等 の 検 討 [7] と 非 常 に 一 致 す る 。 A1 ド ー プ LMO サ ン プ ル の 放 電 容 量 は 未 ド ー プ の LMO サ ン プ ル の そ れ よ り 低 い こ と は 注 目 す べ き で あり 、 こ れ は ス ピ ネ ル 構 造 に お い て 酸 化 還 元 活 性 Mn^{3+} が 酸 化 還 元 不 活 性 Al^{3+} に 置 き 換 わ る か ら で あり 。

【0053】

容量保持性およびクーロン効果

本 発 明 の 重 要 な 特 徴 は 、 容 量 の 保 持 性 、 即 ち 連 続 サ イ ク ル 時 に 容 量 が 減 っ て い く の を 減 少 若 し く は 完 全 に 防 止 す る た め の カ ソ ード 材 料 の 性 能 で あり 。 サ イ ク ル 数 カ ー ブ に 対 す る 放 電 容 量 の 比 較 プ ロ ッ ト を 図 1 2 に 示 す 。 127 mA h g^{-1} の 初 期 放 電 容 量 を 有 す る LMO-A ($n_{\text{Mn}} = 3.165+$) は 50 サ イ ク ル 後 そ の 78% だ け 保 持 し た 。 94 mA h g^{-1} の 初 期 放 電 容 量 を 有 す る LMO-AM ($n_{\text{Mn}} = 3.498+$) は 50 サ イ ク ル

30

40

50

後にその初期容量の91%保持した。131 mAh g⁻¹の高い初期放電容量を有する LMO - MA (n_{Mn} = 3.541+) は50サイクル後初期容量の95%保持し、105 mAh g⁻¹の初期放電容量を有する LMO - comm (n_{Mn} = 3.400) は50サイクル後容量90%保持した。AlドープLMOは全てより低い放電容量を示すが、面白いことに、50サイクル後でも初期容量の約100%を保持した。これらの結果から、(i) n_{Mn} 3.5+を有するLMOおよびAlドープLMO材料(即ち、LMO - AM、LMO - MAおよびLMOA - AM)は最高の容量および優れた容量保持性を与え、(ii) ベスト性能LMOおよびAlドープLMO(即ち、n_{Mn} 3.5+)はアニール前または後のマイクロ波照射工程によって得られることが明らかである。LMOA材料の放電容量は以下のように減少した: LMOA - AM (107 mAh g⁻¹、n_{Mn} = 3.493+) > LMOA - A (95 mAh g⁻¹、n_{Mn} = 3.310+) > LMOA - MA (75 mAh g⁻¹、n_{Mn} = 3.690+)。従って、最良の性能のLMOおよびLMOA(高容量および高保持性)はn_{Mn} 3.5+を有するものと結論付けてもよい。Mnについて3.31+のより低い酸化状態を有するLMOA - Aはより高いn_{Mn}値約3.5+、3.54+および3.69+を有するLMO - AM、LMO - MAおよびLMOA - MAより良い容量保持性を与える。これらの結果は、低いn_{Mn}値3.47+を有するLiMn_{1.9}Ti_{0.1}O₄がより高いn_{Mn}値>3.5+を有するLiMn_{1.9}Al_{0.1}O₄、LiMn_{1.9}Al_{0.05}Ti_{0.05}O₄およびLiMn_{1.85}Ti_{0.075}Li_{0.075}O₄より優れた容量保持性を示すシン(Shin)およびマンチラン(Manthiram)の文献[8]と一致する。この差は、高いn_{Mn}値以外の要因が容量保持性に役割を果たし得ることを意味する。しかしながら、この実験の結果は、より高い容量保持性はn_{Mn}>3.50+でのみ得られると予想する他の報告と矛盾する[9、10]。例えば、最近ラグパーティ(Raguparthi)[11]は、2重ドープLMO(ドーパントとしてZnおよびTi)がn_{Mn}>3.6+で最上の性能を与えると報告した。シン(Shin)およびマンチラン(Manthiram)(JEC S2004)[9]は、n_{Mn}>3.58+で最上の性能を与えると報告した。また、ザング(Zhang)等[1]は、アニール工程の熱源としてマイクロ波照射を使用するLMOおよび2重ドープLMO(NiおよびMgでドープ)を得て、その最大性能2重ドープLMOはn_{Mn}=3.571+を有すると報告した。それらの材料は短い合成時間で得られるが、得られたn_{Mn}=3.503+を有するLMO(平均粒径0.5~1 μm)が悪い容量保持性を示し、マイクロ波照射が単により早い調製を達成することを超えてLMOの電気化学性を改善することに使用されることを提案していることが注目になる。一般に、ヤーン-テラー効果を有さないn_{Mn} 3.5+を有するLMOおよびドープLMOは、マイクロ波照射が合成段階で効果的に使用されると得られ得る。実際、ヤーン-テラー効果の除去は、n_{Mn}>3.5+の要因だけでなく、他の要因、例えば粒子の性質、格子パラメータおよび効果的なマイクロ波照射である。

【0054】

クーロン効果(CE)は、サイクル中にセル中で起こる副反応(水電気分解および他の副酸化還元反応)の量の測定であり、以下の式(4)[12]として規定される:

【数1】

$$CE(\%) = \frac{Q_{out}}{Q_{in}} \times 100\% \quad (4)$$

(式中、Q_{out}は放電サイクル中の電池を離れる電荷量であり、Q_{in}は充電サイクル中に電池に導入される電荷量である)。副反応は、容量損失および電池の寿命に悪影響をもたらす。図12から、50サイクル後のクーロン効果は次の傾向: LMO - MA(約99%) > LMO - A(98.5%) > LMO - AM(98.1%) > LMO - comm(90.2%)を示し、これはLMO - MAセルは優れたサイクル安定性、可逆性および増大したサイクルライフを示す優れたクーロン効果(CE)を示すことを意味する。Alド

ープ LMO はまた、優れたクーロン効果を与える：LMOA-A (99.3%) > LMOA-AM (98.5%) LMO-A (98.5%) > LMOA-MA (98%)。

【0055】

【表4】

表4：LMOおよびAlドープLMO材料の電気化学データ vs 結晶化学データの要約

材料	初期容量 (mAhg ⁻¹)	50サイクル後の初期容量の容量損失 (%)	格子パラメータ(Å)	Mn 価
LMO-A	127.5	22.0	8.2565	3.165
LMO-AM	94.3	9.0	8.2441	3.498
LMO-MA	131.5	5.0	8.2403	3.541
LMO[s]	118.6	66.8	8.2489	3.50
LMOA-A	95.3	0.4	8.1701	3.310
LMOA-AM	103.6	0.7	8.1671	3.493
LMOA-MA	73.6	1.0	8.1696	3.690

10

20

【0056】

速度能力 (rate capability)

粉末の速度能力を異なる C - 速度、0.1、0.5、1 および 2 C (1 C = 140 mA g⁻¹ と仮定) で評価した。図 13 は、LMO 粉末の速度性能を示す。C - 速度を 5 サイクルごとに増加した。より高い C - 速度で、Li イオンが放電 (デインターカレーション) 中に急速に除去され、充電 (インターカレーション) 中にそれらの全てがカソードに戻る十分な時間がないので、C - 速度が増加するにつれて、能力が減少した。C - 速度が増えるにつれて、平坦部分の減少がヤーン - テラー不均化から起こる構造の不均一化によりスピネル LMO システムについて通常大きい。図 13 に見られるように、高い C - 速度での減少は、異なる C - 速度についての初期能力間の差が小さいので、LMO-MA および LMO-AM サンプルについて大きく改良された。従って、コインセルがマイクロ波サンプル、LMO-AM および LMO-MA で良好なサイクル安定性を示した。

30

【0057】

電気化学インピーダンス分光解析

電気化学インピーダンス分光法 (EIS) は、リチウムイオンインターカレーション / デインターカレーションの動力学を検討し、リチウムイオンの拡散係数を決定するために、重要な技術である。インピーダンススペクトルは、CV 測定 (約 4.0 V) から決定される理論的 OC V $E_{1/2}$ で測定された。各スペクトルは室温で得られ、セルは各電圧で 1 時間平衡化した。図 14 は、LMO および Al ドープ LMO の実験的およびフィットしたナイキスト (Nyquist) プロットを比較する。実験データは図 14 (d) に示される等価回路に十分にフィットさせた。そのフィッティングパラメータは、電解質、セパレータおよび電極の導電性による電極システムの溶液オーム抵抗 (R_s) ; 電極表面に形成された固体 - 電解質中間層による抵抗および静電容量を意味する表面フィルム抵抗 (R_f) および定位置相要素 (CPE_f) ; 電極および電解質間の界面でおこるリチウムイオンインターカレーション / デインターカレーション工程に対応する電荷移動抵抗 (R_{cf}) および界面静電容量 (CPE_{Li}) ; および低振動領域での直線傾き線 (約 45°) により増幅された、活性材料の粒子および電解質の間のリチウムイオンの固体状態拡散を表す Warburg element (Z_w) を含む。

40

50

【 0 0 5 8 】

全ての化合物インピーダンススペクトルは、振動数領域 1 MHz ~ 10 Hz で一つの明確な半円であり、低い振動数領域では緩い傾きの直線からなる。この振動領域に見られる半円は実際には高および中間振動数において複数の半円の重複である。一般に、等価回路から明らかであるように、高振動数領域における半円は表面フィルム抵抗 (R_f) によるものであり、中間振動数領域での半円はリチウム電荷移動抵抗 (R_{Li}) および界面静電容量 (CPE_{Li}) によるものである。最も重量なパラメータ (R_s 、 F_f および R_{Li}) は表 5 に要約されている。表 5 からリチウムイオンの伝導性 (R_{Li}) は、LMO-M A > LMO-A > LMOA-MA のように減少する。この傾向は明らかに、リチウムイオンの伝導性が粒子径および Mn^{3+} 濃度の組合せに制御され、粒子径が小さければ小さいほどおよび Mn^{3+} 濃度が高ければ高いほど、リチウムイオンの伝導性が大きくなる。同じ現象が Al ドープ LMO 材料にも当てはまる (即ち、LMOA-A > LMOA-AM > LMOA-MA)。LMOA-A は、LMOA-A 対応物に比べて小さい R_{Li} (約 11) およびより大きな R_f (約 82) (LMOA-A ではそれぞれ 19.64 および 13.7 である) を与えた。これは文献 (ECA およびその参考 [12]) に合致していて、アルミニウムは酸化還元サイレント (redox-silent) であり、 R_f は以下の関係 (5)

10

【数 2】

$$R_f = \frac{\rho l}{A} \quad (5)$$

20

(式中、 l はフィルム厚さであり、 A は電極の表面積である。)

に基づく SEI フィルムの伝導性 () に関連することを考慮して予想される。しかしながら、驚くべきことに、Al ドープ LMO のマイクロ波処理サンプルは、その LMO 対応物に比べて悪い動力学を示し、これはマイクロ波がアルミニウム種の LMO 表面への移行を誘発して低い伝導性をもたらすものと思われた。この現象を調査するには更なる見当が必要である。

【 0 0 5 9 】

30

【表 5】

表 5 LMO および Al ドープ LMO 粉末から得られたコインセルについて 4.0 V での電気化学インピーダンスパラメータ

LMO および LMOA ベ 電気化学インピーダンスパラメータ			
ースコインセル	$R_s(\Omega)$	$R_f(\Omega)$	$R_{Li}(\Omega)$
LMO-A	3.1	13.7	19.64
LMOA-A	4.873	82.07	11.17
LMO-AM	4.2	4.6	26.5
LMOA-AM	4.793	17.21	97.71
LMO-MA	2.5	141.1	15.0
LMOA-MA	16.54	976.4	33.29

40

50

【 0 0 6 0 】

リチウムイオンのリチウム拡散係数は、以下の式 (6) [1 3] :

【 数 3 】

$$D_{Li} = \frac{2R^2 T^2}{n^4 F^4 \sigma^2 A^2 C_{Li}^2} \quad (6)$$

(式中、 D_{Li} はリチウムイオン拡散係数であり、 R はガス定数であり、 T は絶対温度、 n は移動した電子の数、 F はファラデー定数、 σ はワーブルグパラメータ (低振動数領域での実際のインピーダンス (Z') $v s$ 振動数の $-1/2$ 乗のプロットの傾き (図示しない) から得られた)、 A はカソードの幾何学的表面積であり、 C_{Li} はカソード材料中におけるリチウムの濃度である。) を用いて、 EIS 結果から得られるワーブルグパラメータを用いて計算された。値は文献中のそれらの値と十分比較する。一般に、 LMO は、伝導性 Mn^{3+} が酸化還元不活性 Al^{3+} と置換するので、 $LMOA$ より早い拡散を可能にする。

10

【 0 0 6 1 】

【 表 6 】

表6 LMOおよびLMOAベースのコインセルでのリチウムイオンの4.0Vでの計算拡散係数

20

LMOおよびLMOAベースのコインセル	$10^9 D_{Li} / \text{cm}^2\text{s}^{-1}$
LMO-A	30.43
LMO-AM	56.82
LMO-MA	68.99
LMOA-A	3.25
LMOA-AM	39.75
LMOA-MA	3.04

30

【 0 0 6 2 】

今まで、マンガンの平均価数 (n_{Mn}) は、再充電可能なりチウムイオン電池用の $LiMn_2O_4$ スピネルカソード材料における容量保持性の決定要因であると知られてきた。 Mn^{3+} イオン濃度が Mn^{4+} のそれを超える時 ($n_{Mn} < 3.5+$)、容量の衰え / 損失が顕著になるが、 $n_{Mn} > 3.5+$ の時には、容量保持性が改良される。この実施例ではじめて、再充電可能なりチウムイオン電池用の $LiAl_xMn_{2-x}O_4$ ($x = 0$ および 0.3) スピネルカソード材料の合成のアニール工程の前および後にマイクロ波照射をすることが、容量保持性を向上するためにマンガンの酸化還元状態または原子価数を理解し最適化するという観点で検討した。実施例は、戦略的にマイクロ波照射を行ってスピネル粒子および格子パラメータを結晶性改善するために縮小し、 Mn^{3+} / Mn^{4+} 比を調整すること、および $n_{Mn} > 3.5+$ を有する LMO スピネル材料が最善の電気化学性能を与えることを示した。反応動力学およびリチウムイオンの分散性が伝導性 Mn^{3+} を酸化還元サイレント Al^{3+} への置換を伴う $LMOA$ - ベースのセルよりも、 LMO ベースのセルを大きく改良した。今まで、マイクロ波照射は材料を焼結しまたは反応を早くするための単なる熱源としてのみ使用されてきた。従って、この実施例での知見は、マイクロ波照射が LMO スピネル材料の調製にどのように使用されるかを、潜在的に革新し得る。

40

50

【0063】

従って、この実施例において、再充電可能なりチウムイオン電池用の $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0$ および 0.3) スピネルカソード材料の合成のアニール工程の前および後にマイクロ波照射をすることが、容量および容量保持性を向上するためにマンガンの酸化還元状態または原子価数 (n_{Mn}) を理解し最適化するという観点で、検討された。マンガンの平均原子価が LiMn_2O_4 における容量減衰の主たる決定要因として知られてきた。 Mn^{3+} イオンの濃度が Mn^{4+} イオンの濃度より過剰である時 ($n_{\text{Mn}} < 3.5+$)、ヤーン-テラー効果 (容量減衰) が主となり、逆もまた適用される。 LiMn_2O_4 (LMO) および $\text{LiAl}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ (LMOA) の戦術的マイクロ波補助合成は格子パラメータ、初期マンガン原子価、粒径および形態、デインターカレーション / インターカレーション工程の可逆性、連続サイクル時の容量損失およびリチウム拡散性に強く関連する。SEM、TEM および XRD の結果は、マイクロ波照射が粒子を縮小して結晶性を改良し得ることを証明した。XPS データは、マイクロ波を用いて $\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{4+}$ 比を調整し、 $n_{\text{Mn}} = 3.5$ を有する LMO スピネル材料が最良の電気化学性能を付与することを明確に提案する。 $n_{\text{Mn}} < 3.5+$ を有するアルミニウムドープ LMO スピネルの容量保持性が $n_{\text{Mn}} = 3.5+$ を有するものと同じぐらい良好であり、それは n_{Mn} の値の増大以外の他の要因が容量減衰の阻止に重要な役割を果たしたことを提案する。マイクロ波照射 LMO および LMOA スピネルがデインターカレーション / インターカレーション工程の高い可逆性を提供し、特に $-\text{MnO}_2$ 種を含むものが提供した。これらの反応動力学およびリチウムイオン分散性が LMOA-ベースセルでより、LMO-ベースセルで非常に速く、伝導性 Mn^{3+} と酸化還元サイレント Al^{3+} の置換に関連していると考えられた。

10

20

【0064】

従って、この実施例では、マイクロ波補助溶液燃焼合成方法を用いて LMO および Al ドープ LMO を合成した。合成の前加熱または後加熱アニール工程のいずれかでマイクロ波照射の戦略的適用がどのように用いられて、マンガン原子価の状態、構造および LMO および Al ドープ LMO の形態論的統一性を制御してサイクル挙動を向上することが明確に示される。簡単に言えば、マイクロ波照射 (MWI) は LMO に対する実施可能な「特効 (curative)」処置および連続サイクル時に容量保持性を向上する力として使用され得る。溶液燃焼合成方法は、低価格で、簡単かつ迅速な故に工業的に魅力があり、結果として得られた粉末製品は粒子の均一な粒径分布を有する完全なスピネル構造を示す。

30

【0065】

参考文献

[1] H. Zhang, Y. Xu, D. Liu, X. Zhang, C. Zhao, *Electrochimica Acta*, 125 (2014), 225-231.

[2] A. Paolone, A. Sacchetti, T. Corridoni, P. Postorino, R. Cantelli, G. Rousse, et al., *Solid State Ionics*, 170 (2004) 135-138.

40

[3] C.M. Julien, M. Massot, *Materials Science and Engineering: B*, 97 (2003) 217-230.

[4] X. Zhao, M. Reddy, H. Liu, S. Ramakrishna, G. S. Rao, B. Chowdari, *RSC Advances*, 2 (2012) 7462-7469.

[5] M. Reddy, A. Sakunthala, S. Selvashekarapandian, B. Chowdari, *The Journal of Physical*

50

Chemistry C, 117 (2013) 9056 - 9064.

[6] X.M. Wu, X.H. Li, Z.B. Xiao, J. Liu, W.B. Yan, M. Y. Ma, Materials Chemistry and Physics, 84 (2004) 182 - 186.

[7] S. Myung, S. Komaba, N. Kumagai, Journal of the Electrochemical Society, 148 (2001) A482 - A489.

[8] Y. Shin, A. Manthiram, Chemistry of materials, 15 (2003) 2954 - 2961.

[9] Y. Shin, A. Manthiram, Journal of the Electrochemical Society, 151 (2004) A204 - A208.

[10] R.J. Gummow, A. de Kock, M.M. Thackeray, Solid State Ionics, 69 (1994) 59 - 67.

[11] P. Ragupathy, RSC Advances, 4 (2014) 670 - 675.

[12] A. Smith, J. Burns, J. Dahn, Electrochemical and Solid-State Letters, 13 (2010) A177 - A179.

[13] C.J. Jafta, K.I. Ozoemena, M.K. Mathe, W.D. Roos, Electrochimica Acta, 85 (2012) 411 - 422.

10

20

【 図 1 】

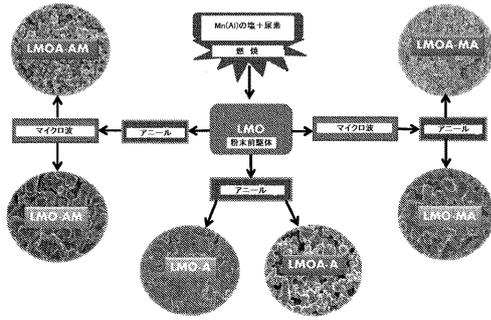


Fig.1

【 図 2 】

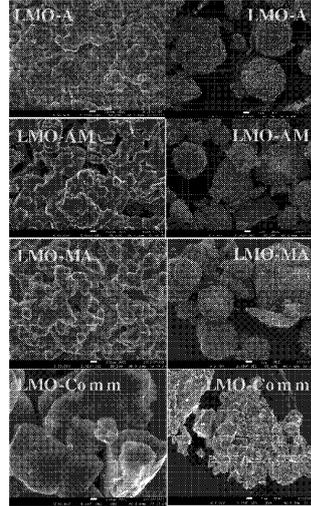


Fig.2

【 図 3 】

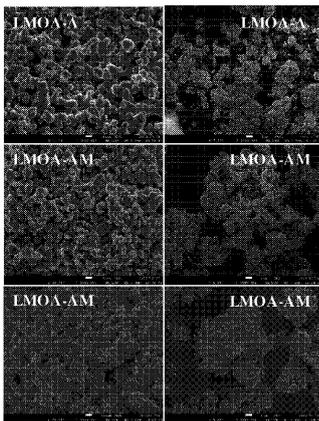


Fig.3

【 図 4 】

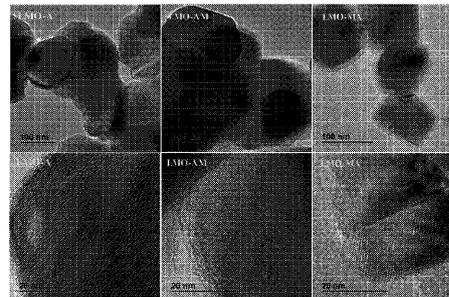


Fig.4

【 図 5 】

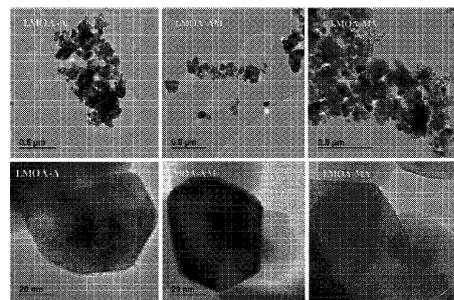


Fig.5

【 図 6 】

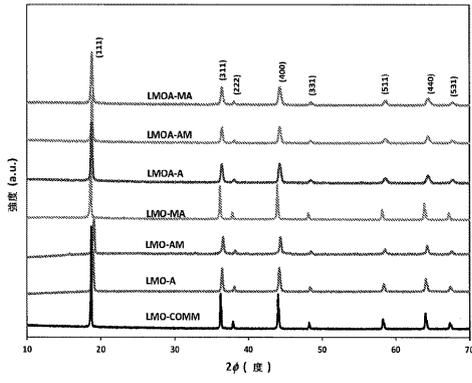


Fig. 6

【 図 7 】

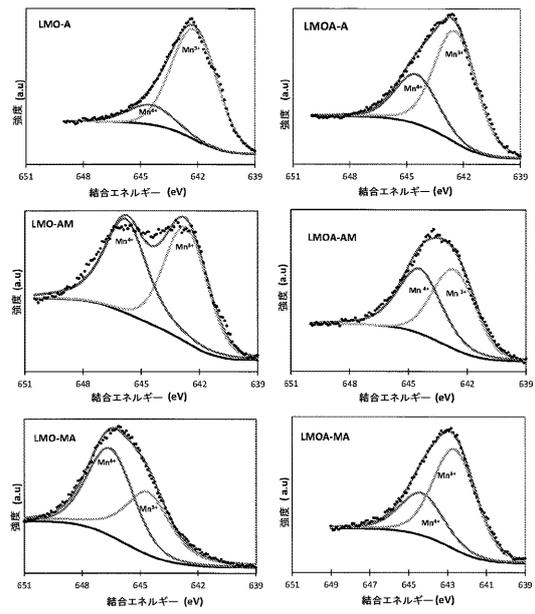


Fig. 7

【 図 8 】

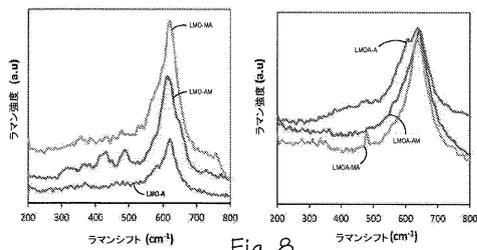


Fig. 8

【 図 10 】

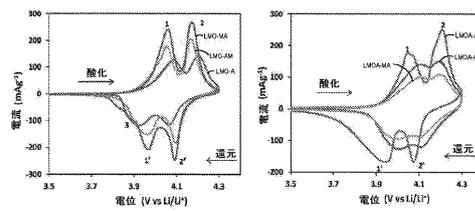


Fig. 10

【 図 9 】

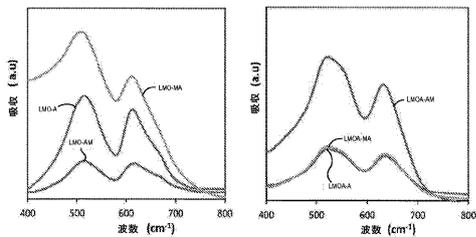


Fig. 9

【 図 1 1 】

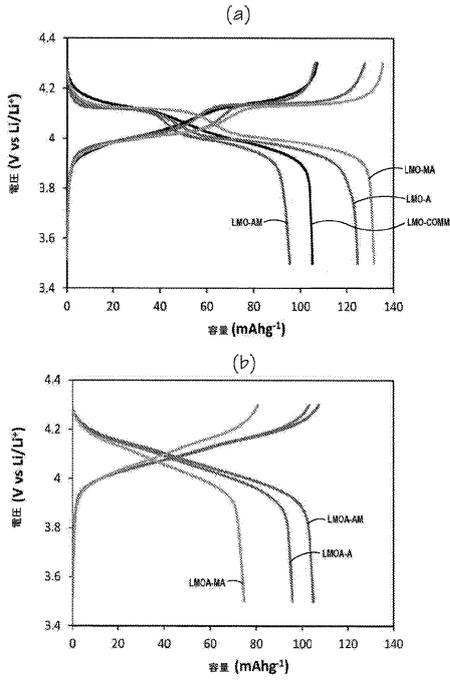


Fig. 11

【 図 1 2 】

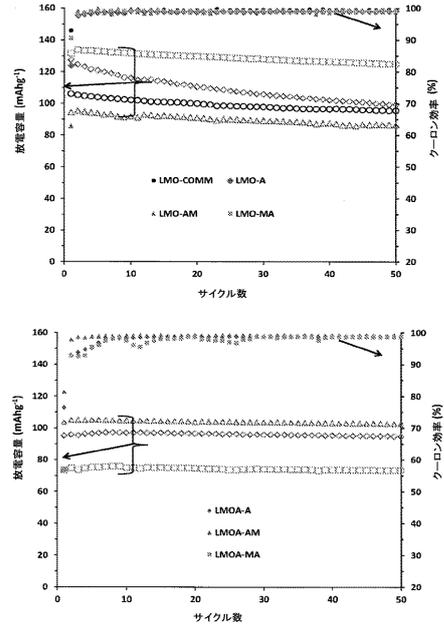


Fig. 12

【 図 1 3 】

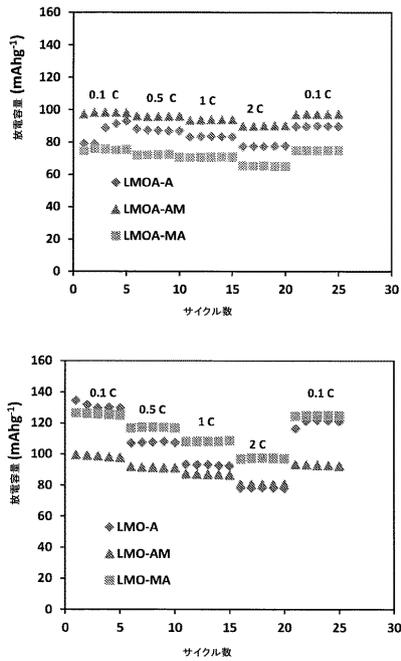
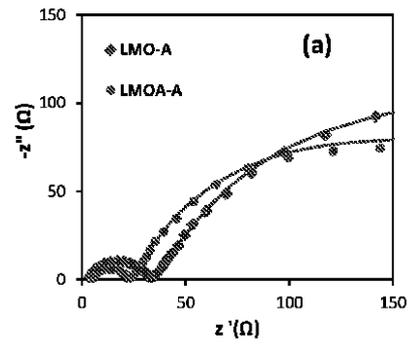
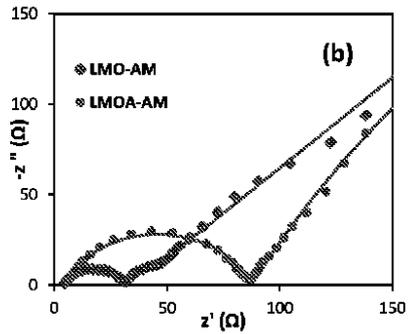


Fig. 13

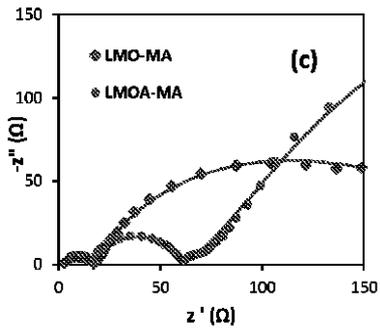
【 図 1 4 (a) 】



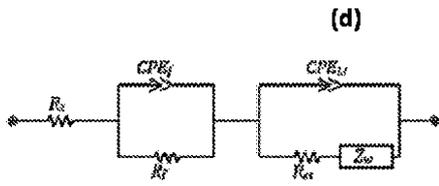
【 図 1 4 (b) 】



【 図 1 4 (c) 】



【 図 1 4 (d) 】



【 図 1 5 】

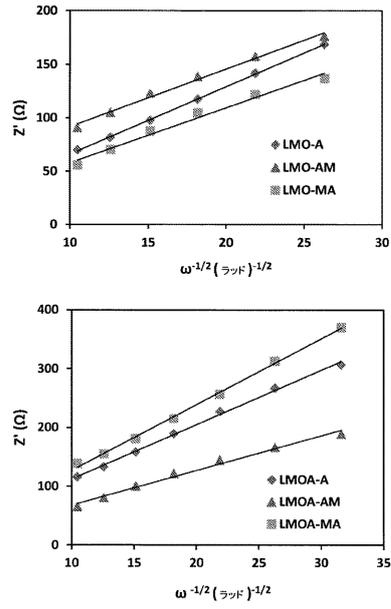


Fig. 15

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/ZA2015/050019

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C01G45/12 H01M4/505 H01M10/052 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01G H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FU Y P ET AL: "LiMn ₂ -yMyO ₄ (M=Cr, Co) cathode materials synthesized by the microwave-induced combustion for lithium ion batteries", JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 426, no. 1-2, 21 December 2006 (2006-12-21), pages 228-234, XP028000152, ISSN: 0925-8388, DOI: 10.1016/J.JALLCOM.2005.11.094 [retrieved on 2006-12-21]	1-7,9-15
Y	page 229 "2. Experimental" ----- -/--	8
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date		"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
18 July 2016	26/07/2016	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Besana, Sonia	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/ZA2015/050019

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DORETTA CAPSONI ET AL: "Jahn-Teller transition in Al ³⁺ doped LiMn ₂ O ₄ spinel", SOLID STATE COMMUNICATIONS, vol. 126, no. 4, 1 April 2003 (2003-04-01), pages 169-174, XP055289213, GB ISSN: 0038-1098, DOI: 10.1016/S0038-1098(03)00129-7	11
Y	abstract	8
X	----- W0 2014/024075 A1 (CSIR [ZA]) 13 February 2014 (2014-02-13)	11-15
A	page 1, line 28 - page 2, line 27 page 3, line 31 - page 4, line 2 page 5, line 33 - page 6, line 15 examples	1-10
X	----- SEUNG-TAEK MYUNG ET AL: "Enhanced Structural Stability and Cyclability of Al-Doped LiMn ₂ O ₄ Spinel Synthesized by the Emulsion Drying Method", JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 148, no. 5, 1 January 2001 (2001-01-01), page A482, XP055286745, ISSN: 0013-4651, DOI: 10.1149/1.1365140 cited in the application the whole document	11-15
X	----- DE 198 15 611 A1 (RIEDEL DE HAEN GMBH [DE]) 14 October 1999 (1999-10-14) page 2, line 38 - page 3, line 13 page 3, lines 30-33 page 3, line 58 - page 4, line 12	11-15
X	----- CN 1 560 936 A (UNIV XIAMEN [CN]) 5 January 2005 (2005-01-05) the whole document	11-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/ZA2015/050019

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2014024075 A1	13-02-2014	AR 092069 A1	18-03-2015
		CA 2880876 A1	13-02-2014
		CN 104703920 A	10-06-2015
		EP 2882690 A1	17-06-2015
		JP 2015525734 A	07-09-2015
		KR 20150056542 A	26-05-2015
		US 2015197872 A1	16-07-2015
		WO 2014024075 A1	13-02-2014
		DE 19815611 A1	14-10-1999
CA 2324936 A1	14-10-1999		
DE 19815611 A1	14-10-1999		
EP 1070018 A1	24-01-2001		
JP 2002510594 A	09-04-2002		
TW 441145 B	16-06-2001		
US 6699456 B1	02-03-2004		
WO 9951526 A1	14-10-1999		
CN 1560936 A	05-01-2005		

 フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 フネカ・ンコシ

南アフリカ 1 4 3 2 ジャーミストン、カトレホン、ンカラ・セクション 3 3 1 番

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB02 AC06 AD03 AD06 AE07 AE08
 5H029 AJ05 AK03 AL12 AM03 AM05 AM07 CJ02 CJ08 CJ16 HJ00
 HJ14 HJ18
 5H050 AA07 BA16 BA17 CA09 CB12 GA02 GA10 GA18 HA00 HA14
 HA18 HA20