

(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2017-508707

(P2017-508707A)

(43) 公表日 平成29年3月30日(2017.3.30)

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード (参考)
CO 1 B 25/45	(2006.01)	CO 1 B 25/45		Z	5 H O 5 O
HO 1 M 4/58	(2010.01)	HO 1 M 4/58			

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2016-553801 (P2016-553801) (86) (22) 出願日 平成27年3月4日 (2015.3.4) (85) 翻訳文提出日 平成28年9月15日 (2016.9.15) (86) 国際出願番号 PCT/PL2015/000037 (87) 国際公開番号 W02015/137836 (87) 国際公開日 平成27年9月17日 (2015.9.17) (31) 優先権主張番号 P.407506 (32) 優先日 平成26年3月12日 (2014.3.12) (33) 優先権主張国 ポーランド (PL)	(71) 出願人 514033448 アカデミア ゴルニツォーハットニツァ アイエム. スタニスラワ スタシツァ ダブリュー クラクフィ ポーランド共和国、ピーエルー30-05 9 クラクフ エーエル. ミツキエビツ ァ 30 (74) 代理人 100130111 弁理士 新保 育 (72) 発明者 モレンダ、ジャニナ ポーランド国 ラジー 76エー, PL- 32-048 ジェルズマノウイセ (72) 発明者 ザジャック、ウオイチエチ ポーランド国 ウル. スタファ 7/10 , PL-43-603 ジャウォルツノ 最終頁に続く
---	---

(54) 【発明の名称】 ナノメートルサイズの結晶性リチウム遷移金属リン酸塩の製造プロセス

(57) 【要約】

Li^+ 、 M^{2+} 、および PO_4^{3-} イオンを含有する沸騰水溶液に有機溶媒を加えてナノメートルサイズの粉末を共沈殿させ、濾過し、蒸留水およびアルコールで洗って、一般式 Li M PO_4 (式中、Mは、Fe、Mn、Co、およびNiを含む群から選択される元素または元素混合物を示し、特にリン酸鉄リチウム (I I) Li Fe PO_4 である) であるナノメートルサイズのリチウム遷移金属リン酸塩を製造するプロセスであって、 Li^+ 、 M^{2+} 、 PO_4^{3-} イオンを含む群から選択されるイオンの少なくとも1種を含有する溶液に、遷移金属イオンに対して10～100モル%の量で還元剤を導入する、および／または還元ガス混合物を溶液に通すプロセス。以下の作用剤のうち少なくとも1種を還元剤として用いる：ヨウ化カリウム、チオ硫酸アンモニウム、グルコース、アスコルビン酸、塩化スズ (I I)。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Li^+ 、 M^{2+} 、および PO_4^{3-} イオンおよび有機溶媒を含有する沸騰水溶液からの共沈殿方法を用い、蒸留水およびアルコールで洗った後、乾燥させて、

一般式 LiMPO_4 （式中、Mは、Fe、Mn、Co、およびNiを含む群から選択される元素または元素混合物を示し、特に LiFePO_4 である）で示されるナノメートルサイズのリチウム遷移金属リン酸塩の製造プロセスであって、

該沸騰水溶液は、遷移金属イオンに対して 10～100 モル%の量で還元剤を含有する、および／または還元ガス混合物を該溶液に通すことを特徴とするプロセス。

10

【請求項 2】

ヨウ化カリウム、チオ硫酸アンモニウム、および塩化スズ（II）を含む群から選択される物質の少なくとも 1 種を還元剤として用いる

請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 3】

ヨウ化カリウムは、前記 Fe^{2+} イオン含有溶液に、前記還元剤として 15 モル%の量で導入される

請求項 1 または 2 に記載のプロセス

【請求項 4】

アルゴン水素混合物をガス状還元剤として用いる

20

請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 5】

前記混合物は、5 体積%の水素を含有する

請求項 4 に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、可逆的 Li イオンバッテリー（Li イオン電池）の正極材料用の、2.5 V 超の出力電圧を提供するのに適した、ナノメートルサイズの結晶性リチウム遷移金属リン酸塩、特に LiFePO_4 の製造プロセスに関する。

30

【背景技術】

【0002】

可逆的 Li イオンバッテリーは、携帯型電子機器に広く使用されており、さらに最近では電気自動車の電力供給にも使用されている。Li イオン電池は、正極、黒鉛質負極、およびそれらを分離する、リチウムイオン伝導性電解質からなる。Li イオン電池の基本作動パラメーター、例えば、電圧、電流、および電力密度などは、使用されている正極材料に主に依存する。一般的に使用される正極材料として、 LiCoO_2 などの層状酸化物またはスピネル構造を有する酸化物、すなわち LiMn_2O_4 が挙げられる。しかしながら、こうした材料は、製造するには高価であり、環境に対して有害であり、しかも作動中に劣化していく可能性がある。

40

【0003】

米国特許第 5,910,382 号明細書（特許文献 1）は、Li イオンバッテリー用の正極材料として利用可能な、構造中に PO_4^{3-} ポリアニオンおよび遷移金属カチオンを含有する化合物を提示する。化合物のなかでも、オリビン型結晶構造を持つリン酸鉄リチウム LiFePO_4 は、最も好適な性質を有している。この化合物は、対 Li^+/Li で約 3.4 V という高い作動電圧および約 170 mAh/g に等しい高い理論容量を有する；さらに、この材料は、高い化学的および熱的安定性を示し、環境に優しく、安価に製造できる。列挙される物理化学的性質は、この材料を、安全性が極めて重要視される電気自動車用 Li イオン電池に利用するのに特に有利にしている。しかしながら、この材料は、Li イオン電池が作動する温度で極度に低い混合イオン・電子伝導率を示し、このことが、正

50

極層における電荷輸送を強力に阻害する。こうした制約により、この材料は、電流密度およびエネルギー密度の高いLiイオンバッテリーに直接使用することができない。

【0004】

多くの研究所が、 LiFePO_4 の電気化学的性質の改善に専念した研究を行っている。この研究は、 LiFePO_4 /炭素複合正極の開発および粒子径のより小さい材料の調整に焦点を合わせている。粒子径が小さければ、それだけ、充放電中のリチウム拡散距離を短くすることができる。さらに、実験研究および理論研究から、この材料におけるリチウムイオン輸送は $[010]$ 結晶方向に沿ってのみ起こり得ることが明らかとなっている[D. Morgan, A. Van der Ven, and G. Ceder, *Electrochemical and Solid-State Letters* 7 (2004) A30-A32およびR. Amin, P. Balaya, J. Maier, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 10 (2007) A13-A16] (非特許文献1および2)。したがって、 $[010]$ 面の露出したナノメートルサイズの粒子として LiFePO_4 をもたらす合成を行うことは非常に有用である。[W. Zajac, J. Marzec, W. Maziarz, A. Rakowska, J. Molenda, *Functional Materials Letters* 4 (2011) 117-122] (非特許文献3)。

【0005】

特許[特許出願：国際公開第2010149681号パンフレット、国際公開第2011100487号パンフレット、国際公開第2010023194号パンフレット、および国際公開第2011057646号パンフレット] (特許文献2～5)および論文[M. K. Devaraju, I. Honma, *Advanced Engineering Materials* 2 (2012) 284-297およびA. V. Murugan, T. Muraliganth, A. Manthiram, *Electrochemistry Communications* 10 (2008) 903-906] (非特許文献4および5)では、 LiFePO_4 をはじめとしてナノサイズの粒子状材料をもたらす合成方法が複数報告された。ナノメートルサイズのホスホーオリビンの製造方法の1つは、高温合成中に、反応体(例えば $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{FeC}_2\text{O}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)に、非酸化雰囲気中高温(例えば、700℃、アルゴン)での熱処理中に熱分解して粒子の成長を低下させる炭素前駆体(スクロースなど)を、導入することである[特許出願国際公開第2010149681号パンフレット] (特許文献2)。その一方で、「ソフトな化学反応」方法、中でも水熱方法[M. K. Devaraju, I. Honma, *Advanced Engineering Materials* 2 (2012) 284-297] (非特許文献4)または共沈殿方法[W. Zajac, J. Marzec, W. Maziarz, A. Rakowska, J. Molenda, *Functional Materials Letters* 4 (2011) 117-122] (非特許文献3)を利用することにより、 LiFePO_4 合成温度を低下させることが可能であり、その結果、より高温で生じる粒子成長プロセスが排除され、また高温を達成することに関連する費用が削減される。

【0006】

文献に記載されるナノメートルサイズの LiFePO_4 の合成手順のなかでも、Delacourtら[C. Delacourt, C. Wurm, P. Reale, M. Morcrette, C. Masquelier, *Solid State Ionics* 173 (2004) 113-118および欧州特許出願第1899268号明細書] (非特許文献6および特許文献6)が提唱した方法は、特に興味深く思われるが、この方法は相当な制約を抱えている。この方法は、水と有機溶媒の混合液に溶解させた LiOH 、 FeSO_4 、および H_3PO_4 からナノメートルサイズの LiFePO_4 が共沈殿する反応に基づいている。Delacourtの方法では、室温で、 Fe^{2+} イオンおよび PO_4^{3-} イオンの0.1モル溶液を含む水溶液に、ジメチルスルホキシド(DMSO)を、混合液が50体積%の水および50体積%のDMSOを含むものになるまで、徐々に加えた。次いで、

得られた溶液に、この溶液のpHが7～7.5の範囲内にあり、Li:Fe:Pのモル比が3:1:1に近づくまで、0.3molのLi⁺イオン溶液を加えた。続いて、混合液を加熱して、溶媒の沸騰温度、すなわち105～120℃に到達させた。得られた沈殿物を濾過し、蒸留水でフラッシュ洗浄し、そして最終工程で、5%水素含有窒素雰囲気中、500℃で3時間アニールした。この方法の主な制約として、共沈殿後の正極材料中のFe(III)イオンが比較的大量であり、このため、還元雰囲気中、200℃超の温度で追加の加熱処理を行う必要が出てくることが挙げられるかもしれない。この方法の別の短所としては、多工程手順に関連して正極材料の製造費用が高くなること、ならびにLiFePO₄粒子の成長があるが、これは高温では不可避である。

【先行技術文献】

10

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】米国特許第5,910,382号

【特許文献2】国際公開第2010149681号

【特許文献3】国際公開第2011100487号

【特許文献4】国際公開第2010023194号

【特許文献5】国際公開第2011057646号

【特許文献6】欧州特許出願第1899268号

【非特許文献】

【0008】

20

【非特許文献1】D. Morgan, A. Van der Ven, and G. Ceder, *Electrochemical and Solid-State Letters* 7 (2004) A30-A32

【非特許文献2】R. Amin P. Balaya J. Maier *Electrochemical and Solid-State Letters*, 10 (2007) A13-A16

【非特許文献3】W. Zajac, J. Marzec, W. Maziarz, A. Rakowska, J. Molenda, *Functional Materials Letters* 4 (2011) 117-122

【非特許文献4】M. K. Devaraju, I. Honma, *Advanced Engineering Materials* 2 (2012) 284-297

30

【非特許文献5】A. V. Murugan, T. Muraliganth, A. Manthiram, *Electrochemistry Communications* 10 (2008) 903-906

【非特許文献6】C. Delacourt, C. Wurm, P. Reale, M. Morcrette, C. Masquelier, *Solid State Ionics* 173 (2004) 113-118

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0009】

40

Li⁺、M²⁺、およびPO₄³⁻イオンを含有する沸騰水および有機溶媒の溶液からナノメートルサイズの粉末を共沈殿させ、濾過し、水ならびにエタノールでフラッシュ洗浄した後に乾燥させて、化学式LiMPO₄（式中、Mは、Fe、Mn、Co、およびNiを含む群より選択される遷移金属イオンまたは遷移金属イオン混合物を示し、特にLiFePO₄である）を持つリチウム遷移金属リン酸塩をナノメートルサイズで合成する手順の核心は、Li⁺、M²⁺、およびPO₄³⁻イオンを含む群より選択されるイオンの少なくとも1種を含有する溶液に導入される遷移金属イオンの量に対して15～100モル%の範囲のモル量である還元剤、および／またはこの溶液を通過させる還元ガス混合物にある。

【0010】

ヨウ化カリウム、チオ硫酸ナトリウム、グルコース、アスコルビン酸、および塩化スズ

50

(I I)を含む群より選択される少なくとも1種の物質を、還元剤として使用する。

【0011】

有利なことに、 Fe^{2+} イオンを含有する溶液にそれらの量に対して15モル%で導入されたヨウ化カリウムは、還元剤として使用される。

【0012】

有利なことに、5体積%の水素が添加されたアルゴンを含有する混合物は、ガス状還元剤として使用される。

【0013】

驚いたことに、ナノメートルサイズの LiMPO_4 粉末が沈殿する溶液に還元剤を導入すると、 M^{2+} イオンから M^{3+} イオンへの酸化が妨げられ、しかも、得られた粉末を非酸化条件でアニールする最終工程を削除することができることが判明した。さらに、還元剤を使用することで、得られた材料中の遷移金属(I I I)の量を約25重量%から約12重量%に低下させることができる。本発明によるプロセスは有利である。なぜなら、 LiMPO_4 粉末の合成手順を、単独の沈殿工程で完了させることができ、さらなるアニーリングを必要としないからである。そのうえ、合成された LiMPO_4 粉末は炭素を含まず、より少ない M^{3+} イオン含有量を示し、30~200nmの範囲内の微細な粒子径を特長とする。さらに、驚いたことに、本プロセスにより得られる粉末は、可逆的 Li イオン電池に正極材料として直接使用することができる。好適なことに、本プロセスは、得られた材料を用いて構築された電池の可逆的容量の改善および材料を高温でアニーリングすることを含む最終工程の削除に関連した製造費用の削減を可能にする。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】オリビン型材料製の正極を用いた $\text{Li}/\text{Li}^+/\text{LiFePO}_4$ 電池の様々な放電速度下での以下のサイクルにおける放電容量を示すグラフ

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明を実施例および図面で例示するが、図面は、共沈殿で、ならびに還元剤として鉄イオンの量に対して15体積%の量のヨウ化カリウムまたは95体積%Arおよび5体積%水素を含む混合ガスを用いて得られたオリビン型材料製の正極を用いた $\text{Li}/\text{Li}^+/\text{LiFePO}_4$ 電池の様々な放電速度下での以下のサイクルにおける放電容量を示す。 C/n 記号は、n時間内に正極材料1molあたりリチウムを1molの量で変化させるのに必要な電流密度を示し； nC 記号は、1/n時間内に正極材料1molあたりリチウムを1molの量で変化させるのに必要な電流密度を示す。比較のため、試験は、どのような還元剤も添加しないで得られた材料を含有する正極を持つ電池でも行った。図は、欧州特許第1899268号明細書（特許文献6）に開示される正極材料製の正極を用いた $\text{Li}/\text{Li}^+/\text{LiFePO}_4$ 電池の様々な放電速度下での以下のサイクルにおける放電容量も示す。

【実施例】

【0016】

実施例 I

LiFePO_4 のナノメートルサイズの結晶性粉末3.2gを調製する目的で、最初に3種の溶液を調製した；還流冷却管を備えた容積2000mlの反応器中、85%の H_3PO_4 水溶液1.36 cm^3 を蒸留水100 cm^3 およびエチレングリコール100 cm^3 と混合することにより、溶液1を得た。次に、0.498gのKIを沸騰した蒸留水100 cm^3 に溶解させ；次いで5.5601gの $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ およびエチレングリコール100 cm^3 を加えて溶液2を調製した。KIの量は、 Fe^{2+} イオンに対して15モル%に等しかった。その後、2.5174gの $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を沸騰した蒸留水100 cm^3 に溶解させ；次に、エチレングリコール100 cm^3 を加えて、溶液3を調製した。3種の溶液全てを沸点まで加熱した；溶液2（沸騰状態）を反応器に導入し、溶液1および2が混合した後、溶液3を15ml/分の速度で導入した。溶液3の導入中、灰緑色の沈

殿が出現した。反応混合物を、反応器中、沸騰温度で、還流冷却管下にて16時間放置した。次に、反応混合物を室温に冷却し、沈殿物をブフナー漏斗で溶液から濾別し、蒸留水で3回およびイソプロピルアルコールで3回洗った。次に、濾過した沈殿物を、真空乾燥機中70℃で12時間乾燥させて、オリビン型構造を持ちFe(111)含有量が19.5重量%であるナノメートルサイズの結晶性LiFePO₄粉末を得た；得られた正極材料の結晶の大きさは、30～200nmであり、合成収率は90%超であった。

【0017】

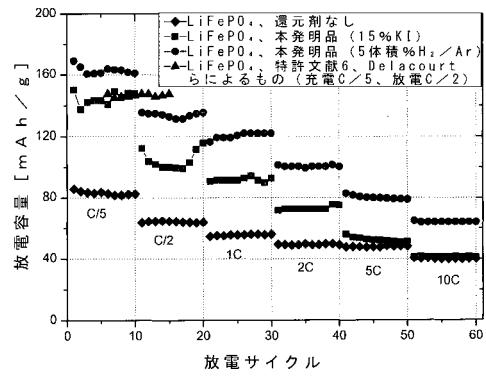
実施例II

LiFePO₄のナノメートルサイズの結晶性粉末3.2gを調製する目的で、最初に3種の溶液を調製した；還流冷却管を備えた容積2000mlの反応器中、85%のH₃PO₄水溶液1.36cm³を蒸留水100cm³およびエチレングリコール100cm³と混合することにより、溶液1を得た。溶液1を沸点に加熱し、アルゴンおよび5体積%の水素で構成される混合ガスを、50ml／分の速度で40分間、溶液に通した。次に、5.5601gのFeSO₄・7H₂Oを沸騰した蒸留水100cm³およびエチレングリコール100cm³に溶解させて、溶液2を調製した。その後、2.5174gのLiOH・H₂Oを沸騰した蒸留水100cm³に溶解させ；次に、エチレングリコール100cm³を加えて、溶液3を調製した。溶液2（沸騰状態）を、溶液1（沸騰状態）の入った反応器に導入し、そこにアルゴンおよび5体積%の水素で構成される混合ガスを、50ml／分の速度で通した；次いで、溶液3（沸騰状態）を15ml／分の速度で導入した。溶液3の導入中、灰緑色の沈殿が出現した。反応混合物を、反応器中、沸騰温度で、還流冷却管下にて、混合ガスを流し続けながら、16時間放置した。次に、反応混合物を室温に冷却し、沈殿物をブフナー漏斗で溶液から濾別し、蒸留水で3回およびイソプロピルアルコールで3回洗った。次に、濾過した沈殿物を、真空乾燥機中70℃で12時間乾燥させて、オリビン型構造を持ちFe(111)含有量が12.0重量%であるナノメートルサイズの結晶性LiFePO₄粉末を得た；得られた正極材料の結晶の大きさは、30～200nmであり、合成収率は90%超であった。

10

20

【図 1】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/PL2015/000037

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C01B25/37 C01B25/45 H01M4/58 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) C01B 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	DATABASE WPI Week 201377 Thomson Scientific, London, GB; AN 2013-H55081 XP002740411, -& CN 102 838 102 A (UNIV ZHEJIANG) 26 December 2012 (2012-12-26) abstract; claim 1; examples 1-4 the citations refer to the English machine translation (better quality translation available for CN102838102B. the whole document ----- -/--	1-5
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ 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 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "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 "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 "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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 2 June 2015		Date of mailing of the international search report 12/06/2015
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 Straub, Thomas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/PL2015/000037

(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 201402 Thomson Scientific, London, GB; AN 2013-E81567 XP002740412, -& CN 102 842 716 A (UNIV SHANGHAI JIAOTONG) 26 December 2012 (2012-12-26) abstract; claims 1,2 Citations refer to English machine translation the whole document -----	1-5
A	US 2009/117020 A1 (MANTHIRAM ARUMUGAM [US] ET AL) 7 May 2009 (2009-05-07) claims 7-9 the whole document -----	1-5
A	US 2004/151649 A1 (HEMMER REINHARD P [DE] ET AL) 5 August 2004 (2004-08-05) claims 4,5 the whole document -----	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/PL2015/000037

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN 102838102	A	26-12-2012	NONE
CN 102842716	A	26-12-2012	NONE
US 2009117020	A1	07-05-2009	US 2009117020 A1 07-05-2009 WO 2009061845 A1 14-05-2009
US 2004151649	A1	05-08-2004	AT 285988 T 15-01-2005 CA 2443725 A1 24-10-2002 CN 1514804 A 21-07-2004 DE 10117904 A1 17-10-2002 EP 1379468 A2 14-01-2004 ES 2236519 T3 16-07-2005 HK 1063044 A1 14-10-2005 JP 4932130 B2 16-05-2012 JP 2004525059 A 19-08-2004 KR 20040011498 A 05-02-2004 NZ 528727 A 24-03-2005 US 2004151649 A1 05-08-2004 WO 02083555 A2 24-10-2002

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 クルカ、アンドレイ

ポーランド国 ウル. スケ ラキ 9, PL-31-235 クラコウ

Fターム(参考) 5H050 AA07 AA08 AA19 BA16 BA17 CA01 GA02 GA12 HA02 HA07