

(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2008-47412

(P2008-47412A)

(43) 公開日 平成20年2月28日(2008.2.28)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
<b>HO 1M 4/58</b>	<b>(2006.01)</b>	HO 1M 4/58		5HO50
<b>HO 1M 4/04</b>	<b>(2006.01)</b>	HO 1M 4/04	A	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2006-221561 (P2006-221561)	(71) 出願人	304021288 国立大学法人長岡技術科学大学 新潟県長岡市上富岡町1603-1
(22) 出願日	平成18年8月15日 (2006.8.15)	(74) 代理人	100105647 弁理士 小栗 昌平
		(74) 代理人	100105474 弁理士 本多 弘徳
		(74) 代理人	100108589 弁理士 市川 利光
		(72) 発明者	小松 高行 新潟県長岡市南七日町16-9
		(72) 発明者	本間 剛 新潟県長岡市下々条町2850-1 グラ ンアベニューA104

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池正極材料用前駆体ガラス及び正極材料、並びにそれらの製造方法

## (57) 【要約】

【課題】配向性が高く、イオン導電性に優れる  $\text{LiFePO}_4$  結晶系のリチウム二次電池正極材料を提供する。

【解決手段】モル%表示で、 $\text{Li}_2\text{O}$ を10～50%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を10～40%、 $\text{P}_2\text{O}_5$ を20～50%、 $\text{MgO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 及び希土類酸化物から選ばれる少なくとも1種を0.5～32%の割合で混合し、熔融、冷却して前駆体ガラスを作製し、ガラス転移温度またはそれ以上の温度での熱処理、もしくはレーザー照射による加熱によってNASICON型、オリビン型、スピネル型及びこれらの固溶体からなるリチウム二次電池正極材料を得る。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

リチウム二次電池の正極材料を得るためのガラスであって、モル%表示で、 $\text{Li}_2\text{O}$ を10～50%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を10～40%、 $\text{P}_2\text{O}_5$ を20～50%、 $\text{MgO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 及び希土類酸化物から選ばれる少なくとも1種を0.5～32%の割合で含有することを特徴とするリチウム二次電池正極材料用前駆体ガラス。

## 【請求項 2】

モル%表示で、 $\text{Li}_2\text{O}$ が10～50%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ が10～40%、 $\text{P}_2\text{O}_5$ が20～50%、 $\text{MgO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 及び希土類酸化物から選ばれる少なくとも1種が0.5～32%の割合となるように各成分の出発原料を混合し、混合物を溶融した後、冷却することを特徴とするリチウム二次電池正極材料用前駆体ガラスの製造方法。

10

## 【請求項 3】

下記(A)～(C)の少なくとも1工程を付加し、鉄の原子価を+2価に調整することを特徴とする請求項2記載のリチウム二次電池正極材料用前駆体ガラスの製造方法。

(A)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 源として2価の鉄イオンを含む化合物を用いる

(B) 混合物を不活性雰囲気中または還元雰囲気中で溶融する

(C) 混合物に還元剤を加えて溶融する

## 【請求項 4】

下記(A)～(C)の少なくとも1工程を付加し、鉄の原子価を+3価に調整することを特徴とする請求項2記載のリチウム二次電池正極材料用前駆体ガラスの製造方法。

20

(A)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 源として3価の鉄イオンを含む化合物を用いる

(B) 混合物を酸素気流中で溶融する

(C) 混合物に過酸化物または酸化剤を加えて溶融する

## 【請求項 5】

請求項1に記載のリチウム二次電池正極材料用前駆体ガラスを、ガラス転移温度またはそれ以上の温度にて熱処理し、表面あるいは内部にNASICON型結晶、オリビン型結晶、スピネル型結晶及びこれらの固溶体の何れかを析出させることを特徴とするリチウム二次電池正極材料の製造方法。

30

## 【請求項 6】

請求項1に記載のリチウム二次電池正極材料用前駆体ガラスにレーザを照射し、位置選択的にNASICON型結晶、オリビン型結晶、スピネル型結晶及びこれらの固溶体の何れかを析出させることを特徴とするリチウム二次電池正極材料の製造方法。

## 【請求項 7】

請求項5または6に記載の方法によって得られ、粒子径0.01～500 $\mu\text{m}$ で、NASICON型結晶、オリビン型結晶、スピネル型結晶及びこれらの固溶体の何れかからなることを特徴とするリチウム二次電池正極材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

40

## 【0001】

本発明は、携帯型電子機器や電気自動車等に用いられるリチウム二次電池正極材料を製造するための前駆体ガラス及びその製造方法に関する。また、本発明は、前記前駆体ガラスを用いてリチウム二次電池用正極材料を製造する方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

リチウム二次イオン電池は、携帯電子端末や電気自動車に不可欠な高容量で軽量の電源としての地位を確立している。このリチウム二次イオン電池の正極材料には、これまでコバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ )やマンガン酸リチウム( $\text{LiMnO}_2$ )等の無機金属酸化物が用いられてきているが、近年の高性能化に伴う消費電力の増大から、リチウム電

50

池の更なる高容量化が要求されている。また、環境保全問題やエネルギー問題の観点から、CoやMn等の環境負荷の大きい材料から、より環境調和型の材料への転換が求められている。また近年、コバルト資源の枯渇問題が注目されており、 $\text{LiCoO}_2$ に代わる安価な正極材料への転換が望まれている。

#### 【0003】

近年、コスト・資源等の面で、マンガン系スピネル型、NASICON型及びオリビン型の各 $\text{LiFePO}_4$ 結晶が注目されており、種々研究・開発が進められている。中でもオリビン型 $\text{LiFePO}_4$ は $\text{LiCoO}_2$ に比べて温度安定性に優れ、高温での安全な動作が期待される。また、リン酸を骨格とする構造ゆえに充放電反応による構造劣化に優れている特徴を有する。しかし、リチウムイオン電池の正極材料として要求される事項として伝導度が高いことが要求されるが、 $\text{LiFePO}_4$ の伝導度は $\text{LiCoO}_2$ と比べて低いことが報告されている。 $\text{LiFePO}_4$ におけるリチウムの伝導は、第1原理計算より1次元方向であると予測されており(D. Morgan et al., *Electrochem. Solid State Lett.* 7 A30 (2004))、伝導度を高めるためには、 $\text{LiFePO}_4$ 粒子をnmオーダーで緻密化した焼結体を得るか、単結晶のようにLiイオンが伝導する方向に対して結晶の向きを揃える必要がある。

10

#### 【0004】

しかしながら、上記のNASICON型及びオリビン型の各 $\text{LiFePO}_4$ 結晶は、固相反応、水熱合成、マイクロ波加熱法により作製されているが((非)特許文献1~3参照)、何れの方法でも配向制御は不可能である。

20

#### 【0005】

【非特許文献1】A. K. Padhi et al., *J. Electrochem. Soc.* 144 359(1997).

【非特許文献2】K. Dokko et al., *Chem. Lett.* 35 338(2006).

【非特許文献3】M. Higuchi et al., *J. Power Sources* 119-121 258(2003).

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0006】

本発明はこのような状況に鑑みてなされたものであり、配向性が高く、イオン導電性に優れる $\text{LiFePO}_4$ 結晶系のリチウム二次電池正極材料を提供することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

30

#### 【0007】

上記目的を達成するために、本発明は下記を提供する。

(1) リチウム二次電池の正極材料を得るためのガラスであって、モル%表示で、 $\text{Li}_2\text{O}$ を10~50%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を10~40%、 $\text{P}_2\text{O}_5$ を20~50%、 $\text{MgO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 及び希土類酸化物から選ばれる少なくとも1種を0.5~32%の割合で含有することを特徴とするリチウム二次電池正極材料用前駆体ガラス。

(2) モル%表示で、 $\text{Li}_2\text{O}$ が10~50%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ が10~40%、 $\text{P}_2\text{O}_5$ が20~50%、 $\text{MgO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 及び希土類酸化物から選ばれる少なくとも1種が0.5~32%の割合となるように各成分の出発原料を混合し、混合物を溶融した後、冷却することを特徴とするリチウム二次電池正極材料用前駆体ガラスの製造方法。

40

(3) 下記(A)~(C)の少なくとも1工程を付加し、鉄の原子価を+2価に調整することを特徴とする上記(2)記載のリチウム二次電池正極材料用前駆体ガラスの製造方法。

(A)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 源として2価の鉄イオンを含む化合物を用いる

(B) 混合物を不活性雰囲気中または還元雰囲気中で溶融する

(C) 混合物に還元剤を加えて溶融する

(4) 下記(A)~(C)の少なくとも1工程を付加し、鉄の原子価を+3価に調整することを特徴とする上記(2)記載のリチウム二次電池正極材料用前駆体ガラスの製造方法

50

。

(A)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  源として3価の鉄イオンを含む化合物を用いる

(B) 混合物を酸素気流中で熔融する

(C) 混合物に過酸化物質または酸化剤を加えて熔融する

(5) 上記(1)に記載のリチウム二次電池正極材料用前駆体ガラスを、ガラス転移温度またはそれ以上の温度にて熱処理し、表面あるいは内部にNASICON型結晶、オリビン型結晶、スピネル型結晶及びこれらの固溶体の何れかを析出させることを特徴とするリチウム二次電池正極材料の製造方法。

(6) 上記(1)に記載のリチウム二次電池正極材料用前駆体ガラスにレーザを照射し、位置選択的にNASICON型結晶、オリビン型結晶、スピネル型結晶及びこれらの固溶体の何れかを析出させることを特徴とするリチウム二次電池正極材料の製造方法。

(7) 上記(5)または(6)に記載の方法によって得られ、粒子径 $0.01 \sim 500 \mu\text{m}$ で、NASICON型結晶、オリビン型結晶、スピネル型結晶及びこれらの固溶体の何れかからなることを特徴とするリチウム二次電池正極材料。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、配向性が高く、イオン導電性に優れる $\text{LiFePO}_4$ 結晶系のリチウム二次電池正極材料を、簡便な方法により効率よく得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、本発明に関して詳細に説明する。

【0010】

本発明では先ず、モル%表示(以下、単に「%」で表示)で、 $\text{Li}_2\text{O}$ が $10 \sim 50\%$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ が $10 \sim 40\%$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ が $20 \sim 50\%$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 及び希土類酸化物から選ばれた少なくとも1種が $0.5 \sim 32\%$ の割合となるように、各成分の出発原料を混合する。各成分の出発原料には制限はないが、 $\text{Li}_2\text{O}$ 源としては $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 源としては $\text{Fe(II)C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 源としては $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ が好適である。また、その他の上記金属酸化物及び希土類酸化物は、それぞれ酸化物の状態直接混合することができる。

【0011】

また、上記の混合物には、ガラス形性能を更に向上させるために、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ を電気伝導特性、放電特性に影響を与えない程度であれば添加することも好ましい。但し、出発原料に $\text{MoO}_3$ 、 $\text{WO}_3$ を用いる場合は、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 以外を添加する。

【0012】

そして、上記の混合物を熔融、冷却することでガラス体を得られる。本発明では、このガラス体を、後述するように熱処理またはレーザ照射して結晶化させてリチウム二次電池の正極材料とする。そこで、このガラス体をリチウム二次電池正極材料用前駆体ガラス(以下、単に「前駆体ガラス」と呼ぶ。

【0013】

次いで、上記の前駆体ガラスを成型加工した後、熱処理またはレーザ照射によりNASICON型、オリビン型またはスピネル型の各結晶、あるいはこれらの固溶体を析出させて結晶化させることで本発明のリチウム二次電池正極材料が得られる。これらの結晶化ガラスは、リチウム鉄リン酸塩ガラスをベースとし、鉄サイトを、前駆体ガラスを作製する際に添加した原料に由来する $\text{Mg}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{W}$ 、希土類で置換した構造を持ち、例えばNASICON型結晶は $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ の鉄サイト、オリビン型結晶は $\text{LiFePO}_4$ の鉄サイトを置換したものである。何れの結晶になるかは、上記の混合物の配合による。

【0014】

10

20

30

40

50

熱処理の温度履歴は、前駆体ガラスの組成、所望とする結晶の粒子サイズによって異なるため特に限定されるものではないが、ガラス転移温度から結晶化開始温度の範囲内で熱処理を行うことが適当である。レーザー照射は、前駆体ガラス中の金属イオンの光吸収帯に発振波長を持つレーザであれば特にレーザの種類に限定されることなく行うことができる。また、連続発振のレーザを用いることで、空間的にレーザ照射位置を移動させ、線状の結晶化パターンが形成可能である。例えば、波長1064nmのYAGレーザを用い、レーザ光の照射パワーが0.1mW~1W/cm<sup>2</sup>の範囲内で、レーザビームの移動速度を0.1~2000μm/sの範囲内で線状に移動させながらレーザ照射することが好ましい。また、レーザ照射中の雰囲気は不活性雰囲気であると更に好ましい。更に、レーザ照射は、ガラス表面以外にも、ガラス内部の任意の位置(深度)に焦点を合わせることで、

10

#### 【0015】

上記において、オリビン型LiFePO<sub>4</sub>中の鉄の原子価は+2であるため、前駆体ガラスを作製する際に下記(A)~(C)の少なくとも1工程を付加して鉄の原子価を+2に調整することが望ましい。

- (A) 出発原料の鉄源原料としてシュウ酸鉄等の2価の鉄イオンを含む化合物を用いる
- (B) 出発原料にグルコース、鉄粉等の還元剤を0.1-10質量%の割合で添加する
- (C) 還元雰囲気中で溶融する

#### 【0016】

また、作製した前駆体ガラスを水素、アンモニア、一酸化炭素等の還元雰囲気中にてガラス転移点近傍で熱処理し、その後に結晶化温度近傍で熱処理してもよい。

20

#### 【0017】

一方、NASICON型Li<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>結晶中の鉄の原子価は+3であるため、前駆体ガラスを作製する際に下記(A)~(C)の少なくとも1工程を付加して鉄の原子価を+3に調整することが望ましい。

- (A) 出発原料の鉄源原料としてFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の原子価が3価の化合物を用いる
- (B) 出発原料に過酸化剤やAs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等の酸化剤を添加する
- (C) 酸素気流中で溶融する

#### 【実施例】

#### 【0018】

以下に実施例を挙げて本発明を更に説明するが、本発明はこれにより何ら制限されるものではない。

30

#### 【0019】

##### (実施例1)

得られるガラスの組成として33%Li<sub>2</sub>O-28%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-33%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>となるように、原料であるLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、Fe(II)C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>をそれぞれ秤量し、蓋付アルミナ坩堝中に入れ、窒素雰囲気中300にて熱処理することで揮発成分(アンモニア、炭酸ガス)を除去した。その後電気炉中で1200、10分間の条件で溶融し、融液を鉄板上に流し出し、プレス急冷することにより前駆体ガラスを作製した。

40

#### 【0020】

作製した前駆体ガラスを10mm×10mm×1mmに成型加工し、結晶化温度近傍である550~580に設定した電気炉中で1時間熱処理を行いLiFe<sub>0.85</sub>Nb<sub>0.15</sub>PO<sub>4</sub>を析出させた。図1にLiFe<sub>0.85</sub>Nb<sub>0.15</sub>PO<sub>4</sub>のバルク・粉末X線回折パターン(b)、(c)を、上記の前駆体ガラスのX線回折パターン(a)とともに示す。(a)のハローパターンから前駆体ガラスは均一(非晶質体)であることが分かる。これに対し、(b)、(c)に示すハローパターンでは非晶質特有のハローパターンが消滅して結晶特有の回折パターンを示しており、Nbが固溶したLiFePO<sub>4</sub>の回折パターンと一致している。また、(c)のバルク試料のX線回折パターンでは(011)、(012)方向への配向が確認された。

50

## 【0021】

## (実施例2)

得られるガラスの組成として37.5%  $\text{Li}_2\text{O}$  - 20%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 5%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  - 37.5%  $\text{P}_2\text{O}_5$  となるように、原料である  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  をそれぞれ秤量し、混合した後、混合物を電気炉中で1150、10分間の条件で溶融を行った。融液を鉄板上に流し出し、プレス急冷することにより前駆体ガラスを作製した。

## 【0022】

作製した前駆体ガラスを10mm×10mm×1mmに成型加工し、結晶化温度近傍である550～580 に設定した電気炉中で1時間熱処理を行い  $\text{Li}_3\text{Fe}_{1.6}\text{Nb}_{0.4}(\text{PO}_4)_3$  を析出させた。図2に  $\text{Li}_3\text{Fe}_{1.6}\text{Nb}_{0.4}(\text{PO}_4)_3$  の粉末X線回折パターン(b)を、上記の前駆体ガラスのX線回折パターン(a)とともに示す。(a)のハローパターンから前駆体ガラスは均一(非晶質体)であることが分かる。これに対し、(b)に示すハローパターンでは非晶質特有のハローパターンが消滅して結晶特有の回折パターンを示しており、Nbが固溶した  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  の回折パターン(と一致している)。

10

## 【0023】

## (実施例3)

実施例1で作製した前駆体ガラスを10mm×10mm×1mmに成型・鏡面研磨加工し、波長1.06  $\mu\text{m}$ の連続発振型YAGレーザを10倍対物レンズにてガラス表面に集光し、出力50mW/cm<sup>2</sup>にて照射しながら、100  $\mu\text{m}/\text{s}$ の速度で集光位置を移動させ、複数条の平行な線状パターンを形成した。レーザ照射部分を撮影した顕微鏡写真を図3に示すが、照射部のみ結晶化(図中の白色部)されていた。この結晶化部分は、実施例1で作製された  $\text{LiFe}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}\text{PO}_4$  単一相であった。

20

## 【0024】

## (実施例4)

実施例2で作製した前駆体ガラスについて、実施例3と同様にしてレーザ照射した。結晶化部分は、実施例2で作製された  $\text{Li}_3\text{Fe}_{1.6}\text{Nb}_{0.4}(\text{PO}_4)_3$  単一相であった。

## 【0025】

また、実施例1及び実施例2で作製した各前駆体ガラスについて、室温25 において複素インピーダンス法にて伝導度を測定したところ、概ね  $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$  以下であった。これに対し、同じく実施例1で作製した  $\text{LiFe}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}\text{PO}_4$  の伝導度は  $5.6 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  であり、実施例2で作製した  $\text{Li}_3\text{Fe}_{1.6}\text{Nb}_{0.4}(\text{PO}_4)_3$  の伝導度は  $3.4 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$  であり、何れも導電性が向上していた。

30

## 【0026】

上記の実施例では、Nbを含む構成についてのみ示したが、Mg、Ti、V、Mn、Co、Ni、Mo、Wまたは希土類を含む構成についても、出発原料の  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  に変えてそれぞれの酸化物を用いればよく、当業者であれば容易に実施可能であろう。

40

## 【図面の簡単な説明】

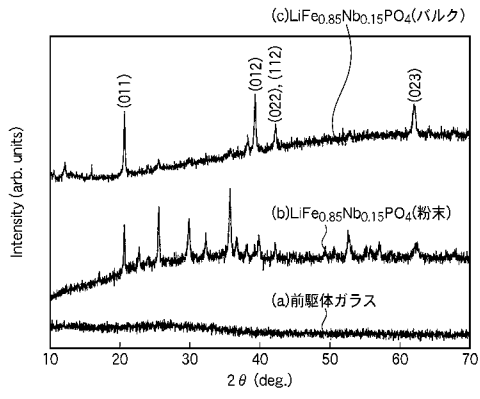
## 【0027】

【図1】実施例1で作製した前駆体ガラスのX線回折パターン(a)、 $\text{LiFe}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}\text{PO}_4$  粉末X線回折パターン(b)及びバルクX線回折パターン(c)である。

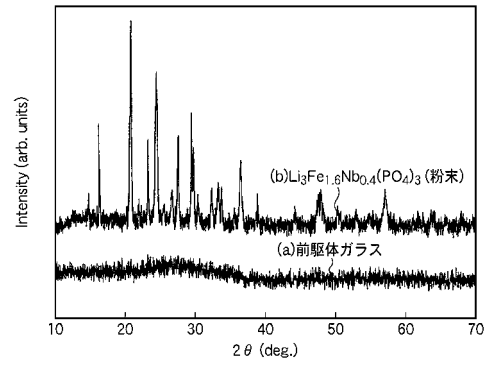
【図2】実施例2で作製した前駆体ガラスのX線回折パターン(a)、 $\text{Li}_3\text{Fe}_{1.6}\text{Nb}_{0.4}(\text{PO}_4)_3$  の粉末X線回折パターン(b)である。

【図3】実施例3で得られた結晶化パターンを示す電子顕微鏡写真である。

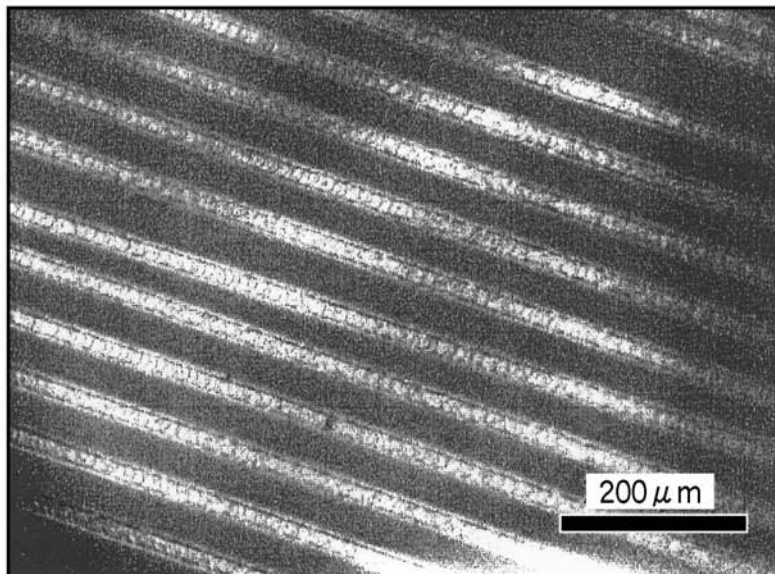
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 紅野 安彦

新潟県長岡市巻島1丁目141 ヴィラ・グランドゥール C - 1号室

(72)発明者 広瀬 景太

新潟県長岡市藤沢2丁目1 - 20

Fターム(参考) 5H050 AA12 AA19 BA16 BA17 CA02 DA02 DA09 EA12 GA02 GA10  
GA15 GA27 HA02 HA14