

## 大容量化と超急速充電が可能なチタンニオブ酸化物負極を用いた大型二次電池セルのパイロット試作

Trial Production of High-Capacity Large-Sized Rechargeable Batteries Equipped with Titanium Niobium Oxide Anodes Capable of Ultra-Quick Charging

原田 康宏 HARADA Yasuhiro 山下 泰伸 YAMASHITA Yasunobu 阿左美 義明 ASAMI Yoshiaki

カーボンニュートラル実現の一環として、稼働頻度が高く過酷環境下で使われる商用車両の電動化が求められている。東芝は、急速充放電・安全性・寿命に優れたリチウムイオン二次電池 SCiB™ を製品提供しているが、大型商用車などに応用するには、更なる大容量化と超急速充電が必要である。

そこで、従来の黒鉛負極と比べて体積当たり2倍の容量を持ち、超急速充放電が可能なチタン(Ti)ニオブ(Nb)酸化物(TNO: Titanium Niobium Oxide)の負極を開発している。今回、製品化に向けて低コストNb原料を用いたTNO負極を開発し、公称容量55 Ahの大型電池セルをパイロット設備を用いて試作した。試作した電池は、リン酸鉄リチウムイオン電池相当の高いエネルギー密度、10分間で80%充電可能な超急速充電性能、4,000回の繰り返し急速充放電で初期容量の95%以上の電池容量を維持する長寿命、及び高安全性を持つことを確認した。

Part of efforts toward carbon neutrality require the electrification of commercial vehicles which are used frequently under demanding conditions. Toshiba Corporation offers a quick charging and discharging, highly safe, long-life SCiB™ rechargeable lithium-ion battery, however, greater capacity and ultra-quick charging batteries are required for large commercial vehicle applications.

With this in mind, we have developed a titanium niobium oxide (TNO) anode that delivers double the volumetric capacity of conventional graphite-based anodes and enables ultra-quick charging and discharging. Toward practical use of this technology, we have developed a TNO anode using low-cost niobium and applied it to a prototype large-sized battery with a high nominal capacity of 55 Ah. We have also confirmed that the prototype battery delivers high energy density equivalent to lithium iron phosphate batteries, ultra-quick charging capabilities allowing the battery to charge to 80% in 10 minutes, and the ability to maintain over 95% capacity in 4 000 repeated quick charge and discharge cycles for a long life and high level of safety.

### 1. まえがき

カーボンニュートラル社会の実現に向けた動きは、世界的に加速している。我が国では、経済産業省が2050年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略を発表した<sup>(1)</sup>。この中で、乗用車は2035年までに新車販売で電動車100%を目指すとする一方、大型商用車は2020年代に5,000台の先行導入を目指すことにとどまっている。我が国の運輸部門における二酸化炭素排出量の内訳を見ると、大型トラック・バスといった商用車、重機、航空、船舶、及び鉄道の分野が約7割を占めており<sup>(2)</sup>、これらの電動化が急務と考えられる。

現在の電気自動車(EV)は、充電1回当たりの航続距離伸長を目指した開発が主流である。しかし、運輸業務に用いられる商用車は稼働率が高いため、エンジン車の給油時間並みの超急速充電と長寿命の両立が求められる。更に、大型商用車や重機は重量物の運搬に適した出力特性も必要ことから、従来型のリチウムイオン電池(LIB: Lithium Ion Battery)では、これらの要求性能を全て担保する

ことは難しい。したがって、エンジン車の給油時間と遜色のない超急速充電性能と、長寿命で優れた出力性能を合わせ持つ電池を開発することが、商用車や重機の電動化を推進していく上で重要である。また、航空・船舶・鉄道の分野では、使用環境や稼働条件などが更に過酷になることから、急速充電性能や出力特性に加えて長寿命や高安全性などの長期信頼性も強く求められる。

東芝は、負極にチタン酸リチウム(LTO: Lithium Titanium Oxide)を採用し、急速充放電・安全性・寿命に優れたSCiB™を製品提供しているが、更なる高エネルギー密度化を目指し、LTOに替わる新規負極材料を開発している。

ここでは、製品化に向けたTNO負極材料開発について触れ、パイロット製造ラインを用いた500セル規模の大型ラミネートセルのパイロット試作とその性能評価について述べる。

### 2. TNO負極材料によるSCiB™の機能向上と製品化への課題

代表的な組成のLTO、開発中のTNO、及び黒鉛の負

極材料特性を比較して、表1に示す。LTOは、従来のLIBに用いられている黒鉛系負極材料に比べ、体積当たりの容量が小さく、負極としての電極電位が高いため、電池の作動電圧が低い。そこで、SCiB™の課題であるエネルギー密度を高めるために、高容量な負極材料としてTNOに着目した。TNOは、リチウムイオンを吸蔵する際に、LTOと同等の電極電位で2電子反応が可能なNb元素を含んでいる上、真密度が高いという特徴がある。黒鉛負極に対する体積当たりの容量が約2倍になり、理論的に急速充電性能と両立できる。

これまでに独自開発した合成方法により、TNO粒子の結晶性を向上させることで、理論容量に近い実容量を実現した<sup>(3)</sup>。一方で、セルの大型化や製品化に向けた課題として、TNOの原料となるNbの低コスト化が挙げられる。当社は2018年から、Nb供給の最大手であるブラジルのCBMM社と、電池用途の低コストNb材料の共同開発を進めている。

### 3. 低コストNb原料を用いたTNO負極材料の開発

TNO負極材料に用いるNb原料は、CBMM社が世界需要の約8割を供給している。Nbは流通量が少なく、希少元素であると認識されることが多いが、実際の地殻存在量は鉛と同程度である。

そこで、CBMM社とともに、電池用途の低コストNb原料の共同開発を開始した。電池用途のNb酸化物は、光学製品の添加用途などとは異なり、試薬レベルの高純度を必要としないと推定されるため、精製コスト削減が期待できる。また電池用途では、添加用途と異なりNbを主成分として用いることから、流通量の拡大によるスケールメリットを生かしたコストダウンも期待される。一方で、どの程度の不純物が電池性能に影響を与えるかは未知であり、これらを解明す

る必要があった。

#### 3.1 低コストNb原料の不純物影響調査

まず、低コストNb原料に含まれる不純物の許容量を調査した。鉱床由来の不純物元素が、従来の高純度Nb原料に比べて10倍から100倍の濃度で含まれる、精製レベルの異なる種々の低コストNb原料を用いて、TNO粒子合成を試みた。合成したTNO粒子の電極性能を調べたところ、高純度Nb原料を用いたTNO粒子（以下、高純度TNOと略記）に比べて充放電サイクル時の容量低下が大きく、寿命性能が劣ることが分かった（図1(a)）。また、走査型電子顕微鏡を用いて、低コストNb原料を用いたTNO粒子（以下、低コストTNOと略記）と高純度TNOを比較すると、低コストTNOの粒子は棒状に成長し、粗大化が見られた（図1(b)）。このことから、不純物による粒子の異常成長や結晶構造の変化などが考えられる。後者の場合、不純物による性能影響が大きいと思われる。そこで、各TNO結晶の精密構造解析を行った。

#### 3.2 出発原料の異なるTNO結晶の精密構造解析

低コストNb原料に含まれる不純物が、TNOの結晶構造に与える影響を調べるため、大型放射光施設（SPring-8）で、放射光粉末X線回折を用いた精密構造解析を行った。測定には、高純度TNOと低コストTNOのそれぞれの試料について、(1)合成後の粉末、(2)放電状態とした電極粉末、(3)充電状態とした電極粉末の3種類を準備した。

図2に、実際に放射光X線回折（リートベルト法）を用いて精密構造解析を行ったTNOの結晶構造図を示した。また、解析結果の一例として、各試料の精密化した格子定数と結晶構造中の各金属サイト（(Nb, Ti) 1 ~ (Nb, Ti) 5）

表1. 負極材料特性の比較

Comparison of anode material properties

負極材料	LTO	TNO	黒鉛
結晶構造	スピネル	単斜晶	六方晶（層状）
酸化還元種	Ti <sup>4+</sup> /Ti <sup>3+</sup>	Ti <sup>4+</sup> /Ti <sup>3+</sup> , Nb <sup>5+</sup> /Nb <sup>3+</sup>	C <sub>6</sub> /C <sub>6</sub> <sup>-</sup>
真密度	3.41 g/cm <sup>3</sup>	4.34 g/cm <sup>3</sup>	2.25 g/cm <sup>3</sup>
理論体積容量	580 mAh/cm <sup>3</sup>	1,680 mAh/cm <sup>3</sup>	837 mAh/cm <sup>3</sup>
酸化還元電位（対リチウム）	1.55 V	1.6 V	0.2 V
充電時の活物質体積膨張率	0%	約5%	~15%

C：炭素 LTO：Lithium Titanium Oxide

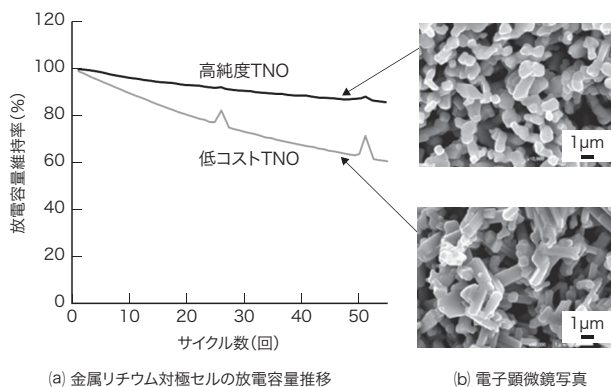


図1. 低コストTNOと高純度TNOの充放電サイクル性能の比較

低コストTNOは高純度TNOより放電容量維持率が低く、電子顕微鏡写真から粒度が粗大化していることが分かった。

Comparison of charge-discharge cycle performance for low-cost TNO and high-purity TNO

における占有率を、表2に示した。これらの結果から、初期状態から電極中での充放電過程に至るまで、高純度TNOと低コストTNOの間に格子定数や金属元素の占有率に大きな違いは見られなかった。このことから、低コストNb原料を用いても結晶構造に起因する性能劣化の影響はほとんどないと考えられる。

そこで、低コストTNOの合成条件や粉碎条件などの調整を試みたところ、粒子の異常成長が抑制され、高純度TNOと同等レベルの粒度が得られた。また、電極塗液の組成や分散方法についても粒子性状に合わせて適正化したところ、高純度TNOと同等の寿命性能が得られ、大型電池のパイロット試作に供することにした。

#### 4. 大型ラミネートセルの製造プロセス検討

大型商用車や、航空機、船舶などの用途では、電池パッ

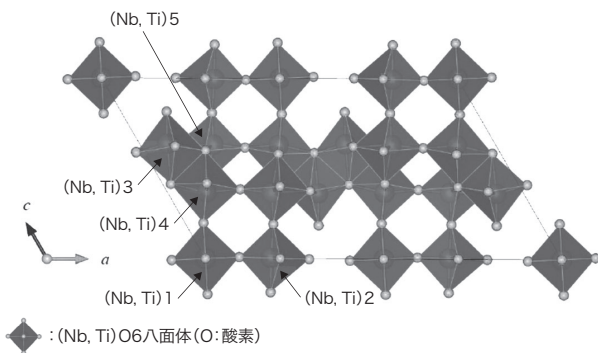


図2. TNOの結晶構造と各金属サイト

放射光X線回折による精密構造解析で用いた結晶構造と、解析対象の金属サイト番号と位置を示した。

TNO crystal structure and metal sites

表2. TNO結晶の格子定数と各金属サイト占有率

TNO crystal lattice constant and metal site occupancy rate

		高純度TNO 粉末	低コストTNO 粉末	高純度TNO 放電時	低コストTNO 放電時	高純度TNO 充電時	低コストTNO 充電時
格子定数	a (nm)	2.03759 (2)	2.037707 (9)	2.03760 (2)	2.03767 (1)	2.06148 (3)	2.06266 (4)
	b (nm)	0.380326 (2)	0.380305 (1)	0.380369 (2)	0.380472 (1)	0.410274 (4)	0.410845 (5)
	c (nm)	1.189603 (9)	1.189606 (5)	1.189601 (9)	1.189659 (6)	1.18205 (1)	1.18233 (2)
	$\beta$ (nm)	120.2082 (5)	120.2062 (3)	120.2082 (5)	120.2049 (4)	120.9958 (7)	120.9805 (9)
サイト占有率	(Nb,Ti) 1	0.10	0.07	0.12	0.09	0.22	0.20
	(Nb,Ti) 2	0.207	0.200	0.196	0.201	0.122	0.148
	(Nb,Ti) 3	0.348	0.349	0.358	0.374	0.402	0.398
	(Nb,Ti) 4	0.259	0.279	0.252	0.261	0.208	0.211
	(Nb,Ti) 5	0.639	0.637	0.633	0.620	0.660	0.645

(注1) 電池の充放電電流値の相対的な比率を表す単位。電流値(A)/容量(Ah)で算出される。例えば、公称容量が55 Ahの電池では、1 Cが55 A、5 Cが275 Aの充放電電流値を表す。

ク容量が大きくなるため、セル一つ当たりの大容量化が必要である。そこで、3章で述べた低コストTNOを用いて、量産化を念頭に置いた50 Ah超級の大型ラミネートセルの試作を実施した。このセルはアルミニウムラミネートを外装としているので、顧客要望に応じて、形状やサイズを自由に変更できる利点がある。2018年にラボスケールで大型ラミネートセルを試作したが<sup>(4)</sup>、量産化を考慮したプロセス検討は行わなかった。

今回は、パイロット製造装置を用いて流品テストを行い、生産性と電池性能を両立できるように各プロセスを調整した。電極の大型化に伴い、塗液の分散性や粘度の安定性を向上させることで塗工精度を改善した。これによって、幅広い電極でも平滑な多条塗工が可能になり、生産性が向上した。また、セル製造プロセスでは、各装置の条件調整を行い、55 Ahの大型セルを100セル以上連続生産できることを実証した。最終的に合計500セルを試作することで、量産時の課題抽出や歩留まりなどを確認できた。


#### 5. 大型ラミネートセルの性能評価

##### 5.1 充放電特性

表3に、低コストTNO負極の大型ラミネートセルの諸元を示す。パイロット製造装置で試作した電池は公称55 Ahの容量を持ち、体積エネルギー密度は334 Wh/Lで、リン酸鉄リチウム正極(LFP: Lithium Iron Phosphate)を用いたLIBに相当する。図3に、異なる放電レート(時間放電率)における放電曲線を示す。測定結果から、5 C<sup>(注1)</sup>(12分放電率)の大電流放電を行っても定格容量の約87%を維持する良好な特性を確認した。

次に、試作電池の5 C (12分充電率)における急速充電

表3. パイロット試作した大型ラミネートセルの諸元  
Specifications of large pouch cell for trial production

項目	諸元
外観	
定格容量	55 Ah
電圧範囲	2.95-1.50 V
セル寸法	157×200×13 mm (161×253×13 mm 端子,シール部分含む)
交流インピーダンス(1 kHz)	約0.45 mΩ
体積エネルギー密度	334 Wh/L (端子,シール部分を除く)

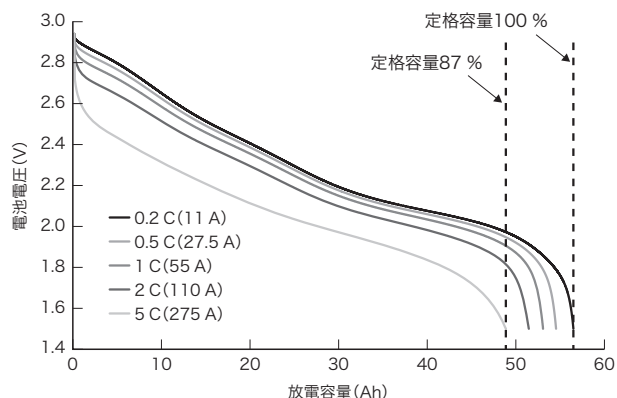


図3. 55 Ah大型ラミネートセルの放電レートごとの放電曲線

異なる放電レートの放電曲線を比較したところ、5 Cのハイレート放電でも定格容量の87%を維持する良好な大電流放電特性を得た。

Discharge curve for each 55 Ah large pouch cell discharge rate

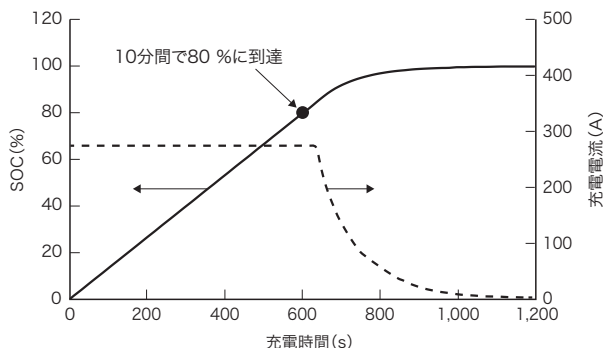


図4. 急速充電における充電時間と充電状態の関係

急速充電(5 C)における充電時間と充電状態の関係から、10分間で定格容量の80%以上を充電できることを確認した。

Relationship between charging time and state of charge during quick charging

性能を示す(図4)。5 Cの充電で、僅か10分の間に充電状態(SOC: State of Charge)が80%に到達し、急速充電が可能であることを確認した。

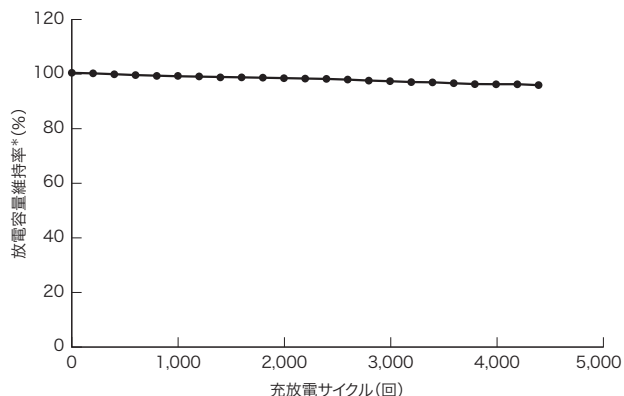
低コストNb原料を用いたことでTNO粒子が粗大化傾向になることや、生産性を考慮した仕様変更など様々な性能阻害要因を明確にした上で、各プロセスを適正化したことで、優れた充放電特性が得られた。

最後に、長期信頼性に関わる性能試験結果を示す。図5は、3 C(20分充電率)の急速充電と1 C(1時間放電率)の放電を組み合わせたハイレート充放電サイクル(充放電深度83%)による、寿命試験の結果である。この結果から、4,000回の急速充電を繰り返しても95%以上の放電容量が維持できることを確認した。

一般的なLFP正極を用いたLIBと比較して、急速充電性能やハイレートサイクル寿命は数倍以上と見られ、充放電寿命1万回が求められる大型トラックなどにも適用が期待される。更に、急速充電の活用により、稼働時間の合間を縫って充電する“オポチュニティー充電”が可能である。これにより、充電1回当たりの走行距離を確保するために大容量電池を多数搭載する必要がある従来型LIBに比べ、電池の搭載量削減と稼働率向上が可能となる。荷室スペースの拡大や、軽量化、長寿命で電池交換しないで長期間利用可能による総保有コスト低減などの優位性につながる。

## 5.2 安全性

図6に、試作した電池と同等容量の試験セルを用いたくぎ刺し安全性試験の様子を示す。満充電状態の電池にくぎを刺して強制的に内部短絡を起こす試験でも、破裂発火や発



\*0.2 C(5時間放電率)を100%としたときの値

図5. ハイレート充放電サイクルによる寿命試験の結果

急速充電(3 C)及び放電(1 C)を4,000回繰り返しても、初期容量の95%以上を維持できる。従来LIBでは不可能だった急速充電サイクルにおける長寿命を実証した。

Results of lifetime test according to high-rate charge-discharge cycle

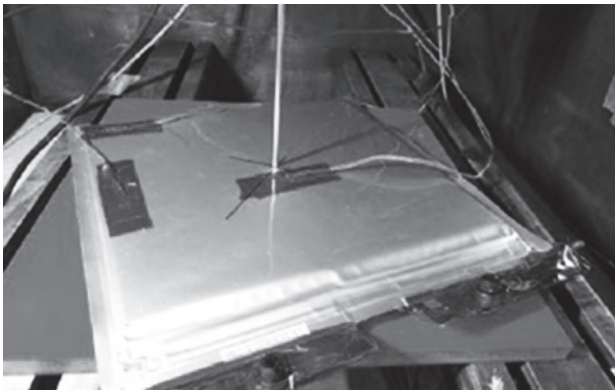


図6. 満充電状態におけるくぎ刺し安全性試験

試作したセルと同等容量の大容量試験セルの満充電状態におけるくぎ刺し試験の結果、破裂発火などは認められず、高い安全性を示した。

Nail penetration safety test while fully charged

煙が見られず高い安全性を示した。高い信頼性が必要とされる航空・船舶・鉄道などへの応用も、期待される。

## 6. あとがき

TNO 負極を用いた SCiB™ の製品化に向け、低コスト Nb 原料の使いこなし方法を検討し、高純度 Nb 原料を用いた TNO と遜色ない性能を得た。また、55 Ah 大型ラミネートセルのパイロット試作により、量産プロセス適合性を実証した。2024 年には、サンプル提供を開始する予定である。

当社が開発した TNO 負極は、LFP 正極を用いた LIB 相当のエネルギー密度、優れた急速充放電特性、及び高い信頼性を持つ。更に、熱的に安定な酸化物であることも材料リサイクルの観点で有利である。今後、電池廃棄コストの低減や、低カーボンフットプリントのリサイクル推進が求められる中、TNO の熱的安定性を利用したダイレクトリサイクルを活用することで、材料の循環利用につなげられる。従来の LIB では適用が困難だった大型商用車や重機への展開により、カーボンニュートラルの実現に貢献していく。

## 謝 辞

TNO 結晶の精密構造解析について多大なるご協力をいただきました学校法人 東京理科大学 創域理工学部 井手本・北村研究室に、深く感謝の意を表します。

## 文 献

- (1) 経済産業省, 2050年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略. <[https://www.meti.go.jp/policy/energy\\_environment/global\\_warming/ggs/index.html](https://www.meti.go.jp/policy/energy_environment/global_warming/ggs/index.html)>, (参照 2023-10-10).
- (2) 環境省, 温室効果ガス排出・吸収量等の算定と報告. <<https://www.env.go.jp/earth/ondanka/ghg-mrv/>>, (参照 2023-10-10).
- (3) Ise, K. et al. Large lithium storage in highly crystalline  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  nanoparticles synthesized by a hydrothermal method as anodes for lithium-ion batteries. *Solid State Ionics*. 2018, **320**, p.7-15.
- (4) 原田康宏, ほか. チタンニオブ酸化物の高容量負極を用いた超急速充電可能な次世代 SCiB™. 東芝レビュー. 2018, **73**, 3, p.4-8. <[https://www.global.toshiba/content/dam/toshiba/migration/corp/techReviewAssets/tech/review/2018/03/73\\_03pdf/a02.pdf](https://www.global.toshiba/content/dam/toshiba/migration/corp/techReviewAssets/tech/review/2018/03/73_03pdf/a02.pdf)>, (参照 2023-10-10).



原田 康宏 HARADA Yasuhiro, Ph.D.  
研究開発センター ナノ材料・フロンティア研究所  
博士(工学)  
電気化学会会員  
Nano Materials and Frontier Research Labs.



山下 泰伸 YAMASHITA Yasunobu  
研究開発センター ナノ材料・フロンティア研究所  
機能材料ラボラトリー  
電気化学会会員  
Functional Materials Lab.



阿左美 義明 ASAMI Yoshiaki  
電池事業部  
Battery Div.