

高容量タイプ SCiB™ の長寿命化技術

Technology to Lengthen Lifetime of High-Capacity SCiB™ Lithium-Ion Battery

西尾 尚己 NISHIO Naoki 齋藤 陸遙 SAITO Takasumi 長坂 昌憲 NAGASAKA Masanori

2050年のカーボンニュートラル実現に向けて、小型・中型車両の電動化が進展している。加えて、鉄道や船舶などのモビリティ分野でも、電動化によるCO₂(二酸化炭素)排出量の削減が期待されており、これらに用いられる電池には、高体積エネルギー密度に加え、高出力・高耐久・高安全性が求められる。

東芝が製造するリチウムイオン二次電池 SCiB™は、これらの要件に対し高い親和性を持ち、これまでに多くの採用実績がある。今回、更なる高体積エネルギー密度化と長寿命化の両立を図るため、正極の材料と構造、及び電解液を適正化した。その結果、45℃の高温環境下において、約6,000サイクルの充放電後でも95%の容量を維持する性能が得られた。

With the goal of achieving carbon neutrality by 2050, electrification of small- and medium-sized vehicles continues to accelerate. With the electrification of rolling stock and marine vessels expected to contribute to reducing carbon dioxide (CO₂) emissions, there is demand for the development of batteries with high energy density, high power output, high durability, and a high level of safety.

Toshiba Corporation has responded by developing the SCiB™ lithium-ion battery, which meets all of these requirements, and providing it for a number of projects in various fields. We have developed new technology to achieve a balance between higher energy density and longer lifetime SCiB™ by adopting appropriate cathode materials, structures, and electrolytes. Experiments on a prototype battery cell have verified that it can retain 95% of its initial capacity after approximately 6 000 charge-discharge cycles at a high temperature of 45°C.

1. まえがき

近年、地球温暖化の影響による異常気象が深刻さを増している中、我が国や欧州では、原因となる温室効果ガスの排出量を2050年までに実質ゼロにする目標が掲げられている⁽¹⁾。この目標達成に向けて、小型・中型車両の電動化が促進されているものの、鉄道や船舶などのモビリティ分野に関しては、依然としてディーゼル機関が使用されている例も多く、電動化によるCO₂排出量削減が期待されている⁽²⁾。

東芝 リチウムイオン二次電池 SCiB™であれば、例えば欧州における山間部の鉄道では、限られた架線区間で効率良く充電でき、非架線区間では減速時に発生する回生電力を有効に活用できる。また、鉄道向け電源には、高い耐久性と安全性が求められるが、SCiB™はこれらの要件に親和性が高く、鉄道車両に要求される欧州規格EN50126 (RAMS) 及びRAMSの安全性に関するEN50129の認証を、リチウムイオン二次電池を使ったシステムとして、世界で初めて取得した⁽³⁾。

鉄道向け電池としては、2015年にリリースした23 Ahセルを用いたシステムがこれまでに多く採用されている。一方、SCiB™は通常のリチウムイオン二次電池と比較して電圧が低いため、体積エネルギー密度が小さく、搭載する電

池量が多くなってしまうことが課題であった。そこで今回、正極材料の適正化及び正極と電解液の設計改善により、SCiB™の特長である、高出力・高耐久・高安全性を踏襲しながら、体積エネルギー密度を向上させることに成功した。これにより、限られた積載スペース、かつ少ない電池積載量でCO₂排出低減効果が期待できる。鉄道用電源などの高負荷用途でも20年の寿命が見込め、電池交換コストの削減にも寄与する。

ここでは、高体積エネルギー密度化に伴う寿命低下を補う要素技術として、正極及び電解液の改善について、そのアプローチと結果について述べる。

2. 正極での長寿命化の取り組み

2.1 正極の課題と改善アプローチ

一般的ナリチウムイオン二次電池の正極として、ニッケルコバルトマンガン酸リチウム(NCM)がよく使用されているが、この材料はニッケル比率を高くすることで、正極から多くのリチウムイオンを引き抜けるため、高容量が得られる。

一方で、リチウムイオンを一定以上引き抜くと、正極の結晶構造安定性が低下し、電池の寿命特性低下につながる。つまり、リチウムイオン濃度の低下により、酸素イオンとの結合力が弱まることで結晶構造の維持が困難となり、その

結果、カチオンミキシングが生じて不可逆的な構造変化を引き起こす可能性があるという課題が指摘されている⁽⁴⁾。

この改善策として、NCM組成のうち、コバルト比率を向上させることや、異種元素を添加することが有効であった。コバルトイオンは、リチウムイオンやニッケルイオン、マンガンイオンと比べてイオン半径が小さいため、カチオンミキシングを引き起こしにくく、構造安定性が向上すると考えられる。

更に、サイクル特性の向上には、NCM粒子を単結晶化することが有効である。特にニッケル比率の高いNCMは、より多くのリチウムイオンを脱離させるため、充放電時の体積変化が大きくなり、粒界に応力が集中しやすい。その結果、粒子割れ（クラック）が生じやすく、性能劣化の一因となる。これに対し、単結晶NCMは粒界を持たないため、粒子割れに起因する劣化を抑制できる⁽⁵⁾。

今回、これらを更に検討し、単結晶NCMを用いた正極の構造設計を適正化することで、サイクル特性を向上させることに成功した。

2.2 正極の改善効果

実際に、正極材料及び正極構造に関する設計を適正化した効果を詳細に評価した。図1は、小型ラミネートセルを用いて実施した55℃、3C^(注1)レート条件下でのサイクル試験結果を示している。この試験により、約2,000サイクル後において容量維持率の向上が確認され、更にサイクルの進行に伴って発生するガス量の低減効果も明らかとなった。

これらの結果は、正極設計の適正化がセルの長寿命化及び安全性向上に寄与することを示唆している。

また、サイクル試験後のラミネートセルを解体して正極を取り出し、走査透過電子顕微鏡法（STEM）によりNCM粒子表面を観察した。図2に示すように、正極材料及び構造設計適正化前と比較して、粒子表面に形成された劣化層（構造が乱れた領域）の厚みが低減していることを確認した。劣化層は、元々の層状岩塩構造から岩塩構造やスピネル構造に変化した層であると考えられる。

更に、電子エネルギー損失分光法（TEM-EELS）を用いて詳細な分析を実施した。設計適正化前の試料では、表層側のニッケルイオンに対する酸素イオン濃度が粒子中央部に比べて顕著に低く、酸素の脱離が生じている可能性が示唆された。これは、充放電に伴う構造変化や表面反応に起因するものであり、電極の安定性に対して負の影響を与える要因と考えられる。一方、設計適正化後の試料では、表層側と中央部における酸素イオン濃度の差が小さく、酸素脱離が抑制されていることが確認された。この酸素脱離の抑

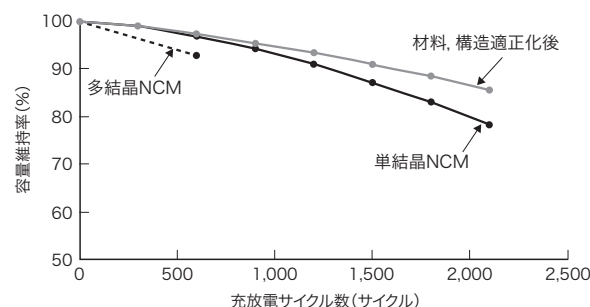


図1. 小型ラミネートセルの55℃サイクル試験結果

正極材料の多結晶から単結晶化、及び正極設計の適正化により、容量維持率に改善が見られた。

Results of cycle tests on small, laminated cells at temperature of 55°C

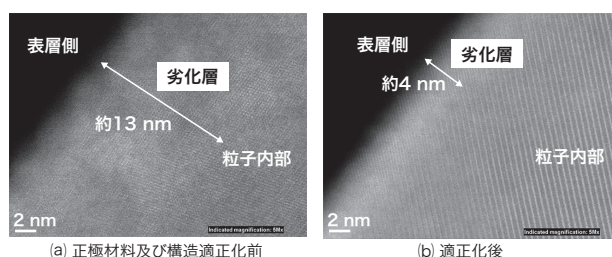


図2. 55℃、3Cレートサイクル試験後における、正極粒子表面のSTEM観察像

正極の適正化により、粒子表層側の劣化層（結晶構造変化層）の厚みが減少していることが確認できた。

Scanning transmission electron microscope (STEM) images of cathode particle surface after 3C rate cycle tests at temperature of 55°C

制により、電解液との副反応が抑えられ、サイクルの進行に伴うガス発生量の低減につながったと考えられる。これらの結果から、正極設計の適正化は、サイクル時における構造劣化の抑制及び電池の長寿命化に寄与する有効な手段であることが示された。

3. 電解液での長寿命化の取り組み

3.1 電解液の課題と改善アプローチ

一般に、リチウムイオン二次電池用電解液には、環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合溶媒が用いられる。環状カーボネート（例えばエチレンカーボネートなど）は高誘電率を持っており、電解液中のリチウム塩からリチウムイオンを効率的に溶媒和させることで、正極及び負極へのイオン挿入を促進する。一方、環状カーボネートは粘度が高いため、単独での使用はイオン輸送性に課題がある。

この課題解決のため、低粘度である鎖状カーボネート（例えばジメチルカーボネートなど）を混合することで、電解液

(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。

全体の粘度を低減し、リチウムイオンの輸率を向上させることが可能となる⁽⁶⁾。

一方で、溶媒和していないフリーな環状カーボネート分子は、溶媒和状態にあるものと比較して酸化されやすい傾向があることが報告されている⁽⁷⁾。このため、環状カーボネートの割合を低減することで、電解液全体の酸化耐性を向上させる可能性がある。しかし、環状カーボネートの低減は誘電率の低下を招き、結果として電解液中のリチウムイオン濃度が減少し、電池の充放電性能に悪影響を及ぼす懸念がある。

そこで、鎖状カーボネートの代替として、低粘性かつ高誘電率を持つ新規溶媒（以下、溶媒Aと呼ぶ）を選定した。これにより、環状カーボネートと溶媒Aを混合することで、環状カーボネートの使用量を抑制しながら、電解液の誘電率及び粘度のバランスを最適化でき、酸化安定性の向上と電池性能の両立を実現した。

3.2 電解液の改善効果

環状カーボネートと溶媒Aを混合した電解液、及び環状カーボネートと鎖状カーボネートを混合した従来型電解液について、それぞれ複数の混合比率を設定し、小型ラミネートセルを用いて電池特性評価を実施した。

評価の結果、図3に示すとおり、溶媒Aを用いた場合は、従来の鎖状カーボネートを用いた場合と比較して、環状カーボネートの比率を低減しても、高いレート特性を維持できることが確認された。このことは、溶媒Aが持つ高誘電率及び低粘度という物性が、リチウムイオンの輸送性及び電解液の安定性に寄与していることを示唆している。

また、このラミネートセルを用いて55℃、3Cレート条件下でのサイクル試験を実施したところ、2章で述べた正極の

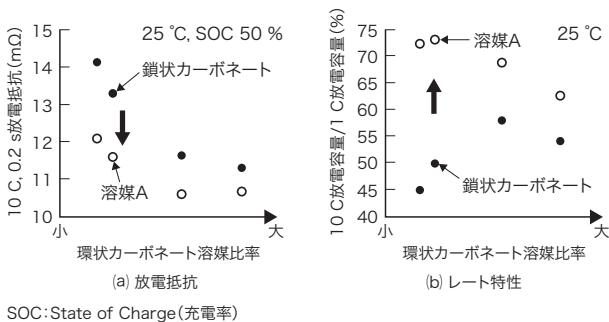


図3. 従来（鎖状カーボネート）と溶媒Aの2種類の電解液溶媒による放電抵抗及びレート特性

電解液溶媒と溶媒比率を変更することで、抵抗が減少し、レート特性も改善した。

Results of measured discharge resistance and rate characteristics in case of small, laminated cells using two types of electrolyte solvents

改善効果と同様に、サイクルの進行に伴って発生するガス量の低減を確認した。また、容量維持率にはほぼ変化がなかった。これは、正極劣化には影響せず、電解液溶媒の酸化分解だけが抑制された結果であり、酸素脱離によるガス発生が生じにくく、ニッケル比率の高いNCM正極に適した電解液溶媒であると考えられる。

4. 試作品の性能確認

2章及び3章で述べた正極材料及び電解液溶媒の設計改善に基づき、量産セルと同等の構造を持つ角型缶セルを試作した。その仕様を表1に示す。試作した角型缶セルは、体積エネルギー密度を向上するとともに、SCiB™の特長である長寿命化も実現した。

試作した電池について、鉄道用途を想定した加速試験として、45℃における3Cレート条件下でのサイクル試験を実施した結果を図4に示す。

約6,000サイクル分の実測データに基づく推定により、

表1. 試作した角型缶セルの仕様

Specifications of prototype prismatic cell

項目	試作品仕様値
実測容量	26.9 Ah (n=40 平均)
平均作動電圧	2.25 V (n=40 平均)
寸法	幅116×奥行22×高さ106 mm
質量	約555 g
体積エネルギー密度	229 Wh/L
出力性能	1,200 W* (SOC 50 %, 10 s, 25℃)
入力性能	1,500 W* (SOC 50 %, 10 s, 25℃)

n: サンプル数
*内部抵抗値からの計算値

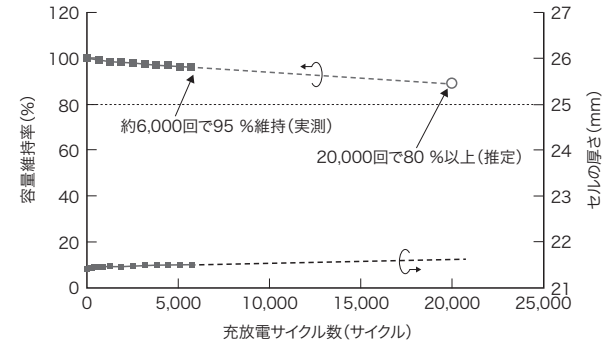


図4. 試作した角型缶セルの45℃、3Cレートサイクル試験結果

鉄道用途を想定したサイクル試験条件において、約6,000サイクルの実測データから、20,000サイクル後でも容量維持率88%が推定され、十分な寿命特性を持つ結果が得られた。

Results of 3C rate cycle tests on prototype prismatic cell at temperature of 45℃

表2. 試作した角型缶セルの安全性試験結果

Results of safety tests on prototype prismatic cell

安全性試験項目	試験結果
内部短絡試験*1	破裂, 発火なし
外部短絡試験*2	破裂, 発火なし
過充電試験*3	破裂, 発火なし
くぎ刺し試験*4	破裂, 発火なし
加熱試験*5	破裂, 発火なし

*1: ニッケル小片による電極体の圧縮試験

*2: 55℃, SOC 100%から4 mΩにて外部短絡

*3: SOC 100%から52 A (2 C) にて4.0 V到達まで充電

*4: SOC 100%, 3 mm直径のくぎを80 mm/sの速さで貫通

*5: SOC 100%, 5℃/分で130℃まで昇温, 30分保持

20,000サイクル後の容量維持率は88%と見積もられ, 十分な寿命特性を備えることが確認された。仮に, 1日当たり10サイクルの使用を想定した場合, 20年間で累積サイクル数は約73,000サイクルに達する。これに対し, 10℃2倍則を適用すると, 今回の試験における45℃での20,000サイクルは, 室温(25℃)に換算して約20年の使用に相当する。

この結果は, 電池交換頻度の低減につながり, 長期的な運用におけるトータルコストの大幅な削減が可能であることを示唆している。

また, 試作した角型缶セルの各種安全性試験結果(表2)により, LTO(リチウムチタン酸化物)を負極材料として採用したSCiB™に特有の高い安全性も確認された。

5. あとがき

高容量タイプSCiB™の長寿命化技術の実現について述べた。正極材料・構造設計の適正化及び電解液の改善により, 体積エネルギー密度を向上させながら, SCiB™の特長である, 高出力・高耐久・高安全性を踏襲したセルを開発した。また, 鉄道用途を想定したサイクル試験で, 20年相当の長寿命を実現する見込みが得られた。

今後, 開発した技術を電動化の進むモビリティ分野へ展開し, CO₂削減に更に貢献していく。

文献

- (1) 外務省, “日本の排出削減目標”, 気候変動, <https://www.mofa.go.jp/mofaj/ic/ch/page1w_000121.html>, (参照2025-09-01)。
- (2) 木下裕安, 小川幸太郎, 欧州市場向けシリーズハイブリッド機関車と省エネを実現する主要電気品, 東芝レビュー, 2021, **76**, 4, p.15–19, <<https://www.global.toshiba/content/dam/toshiba/jp/technology/corporate/review/2021/04/a05.pdf>>, (参照2025-09-01)。
- (3) 黒田和人, ほか, RAMS規格の安全度水準SIL 4に適合したSCiB™蓄電池システム, 東芝レビュー, 2018, **73**, 5, p.86–89, <https://www.global.toshiba/content/dam/toshiba/migration/corp/techReviewAssets/tech/review/2018/05/73_05pdf/f06.pdf>, (参照2025-09-01)。
- (4) Jung, C-H. et al. Challenges and recent progress in LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O₂ (NCM) cathodes for lithium ion batteries. Journal of the Korean Ceramic Society. 2021, **58**, 1, p.1–27.
- (5) 中村夏希, ほか, “大容量タイプSCiB™ 26 Ahセルの安全性評価”, 第62回電池討論会, 横浜, 2021-11, 電気化学会・電池技術委員会, 2021, 3D02.
- (6) 芳尾真幸, 小沢昭弥 編, リチウムイオン二次電池 材料と応用, 第2版, 日刊工業新聞社, 2000, 262p.
- (7) 土井貴之, 稲葉 稔, 2.5 V級リチウムイオン電池用耐酸化性エステル系電解液の開発, ElectroChemistry, 2017, **85**, 8, p.484–489.



西尾 尚己 NISHIO Naoki
電池事業部 セル開発部
Battery Cell Development Dept.



齋藤 陸遙 SAITO Takasumi
電池事業部 セル開発部
Battery Cell Development Dept.



長坂 昌憲 NAGASAKA Masanori
電池事業部 セル開発部
Battery Cell Development Dept.