

## チタンニオブ酸化物負極による高容量化で超急速充電が可能な次世代リチウムイオン二次電池 SCiB™

Next-Generation SCiB™ Lithium-Ion Rechargeable Battery with High-Capacity Titanium-Niobium-Oxide Anode Capable of Ultrahigh-Speed Charging

原田 康宏 HARADA Yasuhiro 伊勢 一樹 ISE Kazuki 高見 則雄 TAKAMI Norio

電気自動車 (EV) の普及にあたり、EVの利便性を向上させるため、充電1回当たりの航続距離の伸長と充電時間の短縮が求められている。

東芝及び東芝インフラシステムズ(株)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™を開発し製品化してきた。そして現在、EV向けに数分間で超急速充電が可能で、更にエネルギー密度を向上させる、次世代 SCiB™を開発している。今回、一般のリチウムイオン電池に使用される黒鉛負極と比べ、体積当たり2倍の容量を持つチタンニオブ酸化物 (TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: TNO) を負極とする公称容量 49 Ah の試作電池により、6 min で 90 % まで充電可能な超急速充電性能と、5,000 回の繰り返し充放電で 90 % の電池容量を維持できる長寿命性を確認した。コンパクト EV に適用すれば、6 min の充電で航続距離 320 km が想定され、利便性の大幅な向上が期待できる。

The movement toward conversion from gasoline-powered vehicles to electric vehicles (EVs) has recently accelerated worldwide. To enhance the convenience of EVs, both expansion of the cruising range per charge and shortening of the charging time are required.

Toshiba Corporation and Toshiba Infrastructure Systems & Solutions Corporation have developed and released a lineup of SCiB™ lithium-ion rechargeable batteries offering high-speed charging, high safety, and a long lifetime. We are now developing the next-generation SCiB™ for EV applications, featuring both ultrafast charging and higher energy density compared with the current SCiB™ lineup. This is achieved through the application of a titanium-niobium-oxide (TNO) anode that has double the volumetric capacity of graphite-based anodes generally used for lithium-ion batteries. Experiments on a prototype battery with a capacity of 49 Ah using the TNO anode have confirmed that it offers ultrahigh-speed charging of up to 90% of the nominal capacity in six minutes and can maintain 90% of the initial capacity after 5 000 charge/discharge cycles. This higher energy density battery makes it possible to expand the cruising range of compact EVs to 320 km per charge with a charging time of only six minutes, and is expected to improve the usability of EVs.

### 1. まえがき

1990年に米国カリフォルニア州大気資源局によって発効されたゼロエミッション自動車規制(通称ZEV(Zero Emission Vehicle)規制)は、2018年から更に強化されハイブリッド電気自動車(HEV)がZEV対象車から外れるなど、世界的に自動車の電動化が強く推し進められている。一方で、現在のEVは、充電1回当たりの走行距離が短く、エンジン車と比較して利便性に劣ることが普及の妨げとなっている。そのため、航続距離の伸長を目指して電池搭載量を増やしたり、電池のエネルギー密度を向上させたりするEV開発が進められている。

しかし、実用上の利便性を向上させるには充電時間の短

縮が必要である。特に、バスや、タクシー、輸送業務に用いられる商用車などは、1日当たりの稼働率が高い。そのため、充電1回当たりの航続距離が伸びても、走行後の充電時間が長いと実用性が低くなる傾向がある。したがって、エンジン車の給油時間と遜色のない数分間の超急速充電で走行可能な距離を伸ばすことが、EVの利便性と実用性を向上させる上で重要である。

東芝及び東芝インフラシステムズ(株)は、負極にチタン酸リチウム(LTO)を採用した急速充放電・安全性・寿命に優れた二次電池 SCiB™を開発し製品化している。これまでに、EVや、アイドリングストップシステム(ISS)搭載車、マイクロハイブリッド車などに採用され、自動車の燃費改善や環境負荷低減に貢献してきた。

当社は、SCiB™の急速充電性能などの利点を維持しながら、更なる高エネルギー密度化を目指し、LTOに替わる新規の負極材料を開発している。代表的な組成のLTOと開発中の酸化物系負極の比較を表1に示す。LTOは、従来のリチウムイオン電池に用いられている黒鉛系負極材料に比べ、質量当たり及び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™のエネルギー密度を更に高めるために、より高容量な負極材料を探索しながら次世代SCiB™の開発を進めてきた。これまでに、LTOに比べて約2倍の容量が期待される、単斜

晶系のTiO<sub>2</sub>(B)を開発した。この材料は、合成条件が複雑で寿命性能に劣っていたが、劣化要因解析を基に寿命を改善するための造粒技術を開発し<sup>(1)</sup>、質量当たりLTOの約1.5倍となる実容量が得られた(図1)。原料にリチウム元素を含まず比較的安価に製造できることから、大型の定置用電池に向けた応用が期待される。

更に、高容量な負極材料としてチタンニオブ酸化物(TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:TNO)に着目し、開発を始めた<sup>(2)</sup>。この材料は、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電子反応が可能なニオブ元素を含んでいる上、真密度が高いという特長を持っている(表1)。黒鉛負極に対する質量当たりの容量が同等となるだけでなく、体積当たりの容量が約2倍となることを見込まれ、EVに向けた応用が期待される。

今回、独自に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(図1)<sup>(3)</sup>。ここでは、このTNOを負極に用いて試作した電池や、その性能などについて述べる。

表1. 従来の黒鉛負極とチタン酸化物系負極との比較

Comparison of conventional graphite and titanium-oxide-based anodes

負極材料	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (LTO)	TiO <sub>2</sub> (B)	TiNb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (TNO)	黒鉛
結晶構造	スピネル型 	単斜晶系 	単斜晶系 	六方晶系 
酸化還元対	Ti <sup>4+</sup> /Ti <sup>3+</sup>	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 (g/cm <sup>3</sup> )	3.41	3.73	4.34	2.25
質量当たりの容量*1 (mAh/g)	170	335	387	372
体積当たりの容量*1 (mAh/cm <sup>3</sup> )	580	1,250	1,680 ←→ 837	
電極電位 (V vs. Li <sup>+</sup> /Li <sup>0</sup> )	1.55	1.6	1.6	0.2

Ti: チタン Nb: ニオブ C: 炭素 Li: リチウム

\*1: 単位格子当たりの理論値

\*2: 金属電極Liの平衡電位を0V基準にした電位

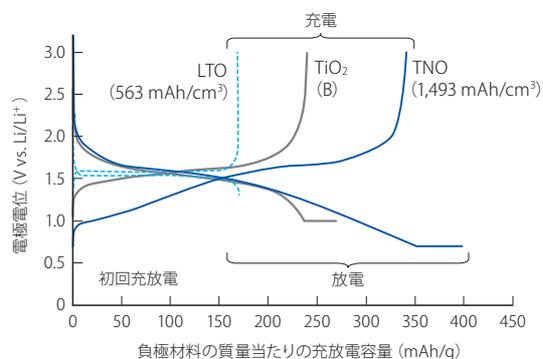


図1. 対極に金属リチウムを用いた負極材料の充放電曲線

独自の合成方法で結晶性を向上させたTNO負極では、理論容量に近い充放電容量が得られた。

Charge/discharge curves of batteries using titanium-oxide-based anodes and counter electrode made of lithium metal

## 2. TNOを用いた試作電池

TNOを用いた試作電池の諸元を表2に、試作電池の外観を図2に示す。試作電池は、公称49 Ahの容量で、体積エネルギー密度は350 Wh/lとなる。平均作動電圧は2.25 Vで、現行SCiB™製品の2.3~2.4 Vとほぼ同じ電圧が得られている。一方で、TNO粒子の結晶性を高めてリチウムイオンの拡散性を向上させたことで、6 minの超急速充電で90%の充電を実現し、10 s入力密度では、従来の2倍以上の10 kW/lという高い入力性能が得られた。急速充電だけでなく、自動車のブレーキ時に得られる回生入力も向上できるため、より効率的な電力の活用が可能となる。更に、10 s出力密度は4 kW/lと比較的高く、EVの加速性能の向上も

表2. 試作電池の仕様

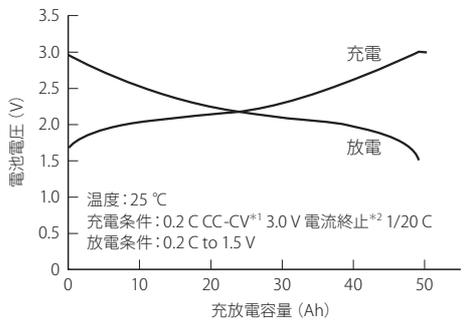
Specifications of prototype battery equipped with TNO anode

項目	仕様値
外形寸法	194 (幅) × 14.5 (奥行き) × 111 (高さ) mm
最高充電電圧	3.0 V
最低放電電圧	1.5 V
公称容量	49 Ah
平均作動電圧	2.25 V
体積エネルギー密度	350 Wh/l
10 s 出力密度	4 kW/l
10 s 入力密度	10 kW/l



図2. 試作した電池

EVで使用される電池容量を想定し、49 Ahラミネートセルを試作した。  
 Prototype battery equipped with TNO anode



\*1 ある電圧までは定電流で充電し、設定電圧に達したら電流を下げて定電圧で充電する方法  
 \*2 充電を終了する電流値

図3. 0.2 C充放電曲線

LTOに比べて充放電中の電圧変化が大きいので、セル電圧から電池残量を推定しやすい。

Charge/discharge curves at current rate (C-rate) of 0.2 C and temperature of 25°C

期待できる。

試作電池の25°C環境下における0.2 C<sup>(注1)</sup>(5 h放電率)での充放電曲線を、図3に示す。この充放電曲線からも分かるように、試作電池の公称容量である49 Ahが得られている。また、LTO負極を用いた現行のSCiB™に比べ、充放電中の電圧変化が大きいことも特長である。これにより、電圧から電池の充電状態(SOC: State of Charge)を容易に推定できるようになると考えられる。

### 3. 試作電池の充放電性能

異なる放電レート(時間放電率)における放電曲線を図4に示す。25°C環境下で、0.2 C(5 h放電率)から最大10 C

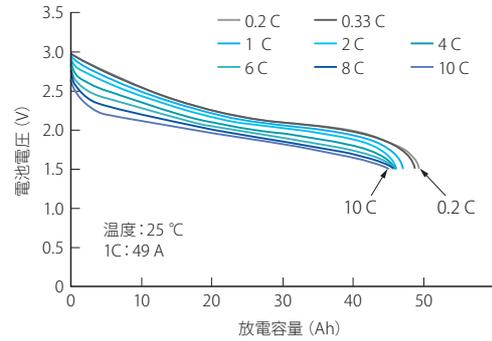


図4. 異なる放電レートでの放電曲線

10 C放電を行っても定格容量の93%が得られ、EVだけでなくPHEVやHEVへの適用も期待できる。

Discharge curves at various C-rates and temperature of 25°C

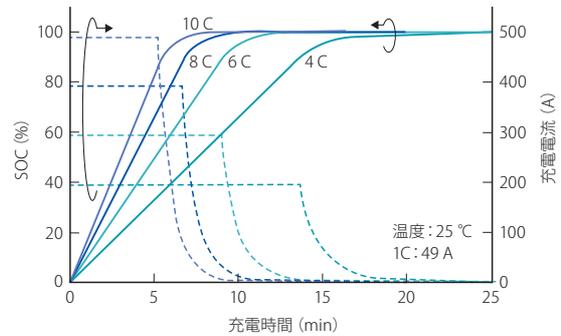


図5. 急速充電時(4~10 C)での充電時間とSOCの関係

僅か6 minの充電で定格容量の90%までの充電が可能であり、超急速充電を行っても電池の劣化はほとんど見られない。

Relationship between charging time and state of charge (SOC) at various quick charge C-rates (4~10 C) and temperature of 25°C

(6 min放電率)まで順に測定を行った。放電試験によるセル温度変化の影響を避けるため、各々の放電レート測定後に1 hの休止時間を設け、図3に述べた条件で充電を行った。

得られた測定結果から、放電レートが高くなると放電容量が徐々に減少するものの、10 C(放電電流490 A相当)の大電流放電を行っても、定格容量の93%を維持できることを確認した。このように、TNOを負極として用いても、現行のSCiB™の特長である優れた放電性能が維持できる。また、この電池の応用先はEVだけでなく、高出力を必要とするプラグインハイブリッド自動車(PHEV)やHEVなどの用途も期待できる。

次に、試作電池の急速充電性能を示す。横軸を充電時間、縦軸をSOC及び充電電流の推移としたグラフを図5に示す。

(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49 Ahの電池では、1 Cが49 A、10 Cが490 Aの充放電電流値を表す。

25℃環境下において、時間充電率を4C(15min充電率)から10C(6min充電率)まで変化させて測定した。急速充電測定では、同様に測定ごとの休止時間を設けている。

10Cにおける充電では、最大490Aの充電電流が流れ、僅か6minの充電で定格容量の90%、8minで99%まで到達することを確認した。TNO負極は、LTO負極に比べて充電/放電の末期において、それぞれリチウムイオン拡散性/電子導電性が低くなる。これは、TNOの電気化学反応が、LTOとは異なり均一固相反応が支配的であるためと考えられる。今回、優れた急速充電特性が得られた理由としては、TNO粒子の結晶性を高めてリチウムイオンの拡散性を向上させたことや、LTO開発で培ってきた独自の電極化技術によるところが大きい。

ここまでの性能試験の結果から、TNO負極を用いた試作電池は、高レート放電性能及び急速充電性能に優れることを確認できたが、現行のSCiB™のもう一つの優れた特長である寿命性能についても調べた。

充放電サイクル寿命試験では、充放電レートを1Cに固定して、25℃環境下で繰り返し充放電を行い、100サイクルごとに0.2C充放電容量を確認した。充放電サイクル寿命試験の結果を図6に示す。横軸にサイクル回数の平方根、縦軸に0.2C放電容量の維持率(初回0.2Cの放電容量を100%に規格化)を示している。

この結果から、5,000回の繰り返し充放電後でも約90%の放電容量維持率が得られることを確認した。また、電池の放電容量がサイクル回数や試験時間の平方根に比例して低下するという、いわゆる“ルート則”に従って劣化が進むと仮定すれば、25,000回の繰り返し充放電後でも約80%の放電容量維持率が得られると予想される。これは、新たに開発

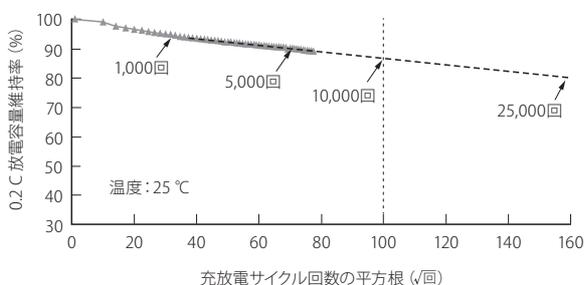


図6. 1Cサイクル寿命の試験結果

1Cの繰り返し充放電を5,000回行っても、初期放電容量の90%以上を維持できた。

Result of charge/discharge cycle test at C-rate of 1C and temperature of 25°C

したTNO負極を用いても、現行のSCiB™と遜色ない寿命性能が期待できることを示している。

今後EV向けの実用サイズに近い大型電池を試作して性能実証するために、現在、次世代SCiB™の実用化開発を進めている。

#### 4. 次世代SCiB™で期待されるEVの利便性向上

これまで得られた試験結果を基に、次世代SCiB™としてEVに適用した際に期待されるメリットについて検討した。

従来のリチウムイオン二次電池を32kWh搭載したコンパクトEVを想定し、異なる充電条件で、JC08モード(注2)相当の走行距離(目安)を換算した。また、同等容量の次世代SCiB™を搭載した場合を想定し、充電時間と走行距離の比較を行った。

その結果、従来のEV用リチウムイオン二次電池は、3Cレート(20min充電電流相当)における急速充電を想定した場合、30minの充電で200km以上の走行距離が得られるが、6minの充電では100kmに満たないと予想される(図7)。

一方、TNO負極を採用した次世代SCiB™を用いた場合、10Cレート(6min充電相当)での超急速充電が実現できれば、充電時間僅か6minで320kmの走行距離が得られることになる。これは、現行のSCiB™と比べても大幅な走行距離の伸長となる。また、超急速充電や低温充電でも電池の劣化や短絡の原因となる金属リチウムの析出がなく耐久性と

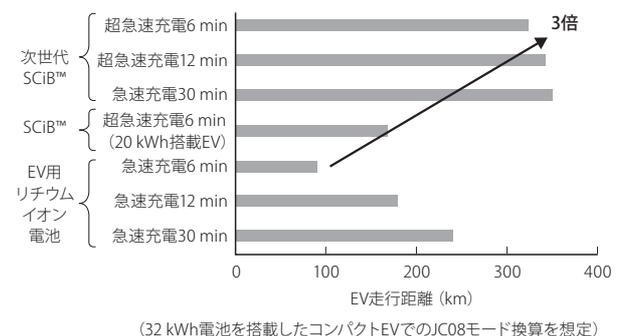


図7. コンパクトEV 想定時の電池充電時間と走行距離の関係

次世代SCiB™を適用すると、僅か6minの充電で従来型リチウムイオン電池の約3倍の走行距離が予想できる。

Relationship between charging time and estimated cruising range of compact EVs under various charging conditions

(注2) 国土交通省が定めた燃費を測定するための走行パターンの一つ。10・15モードやJC08モードなどがある。

安全性にも優れており、充電頻度の高いタクシーやバスなどの商用車のEV化にも好適な電池を提供できると考えられる。

このように、エンジン車の給油時間並みに短い充電時間で、従来のリチウムイオン電池に対して約3倍の走行距離が得られれば、EVの利便性が大幅に向上し、普及に向けて大きく貢献できる。

## 5. あとがき

新たに開発したTNO負極を用いた次世代SCiB™では、僅か6 minの超急速充電で320 km走行可能なコンパクトEVの実現が期待できる。一方、EVの普及を推進するためには、車両側だけでなく充電器などのインフラ側の開発も急務の課題である。特に、大電力を必要とする超急速充電を可能にするには、電力系統や配電網を強化するだけにとどまらず、電力供給側にも電池を搭載するなどの工夫が必要になると思われる。この観点からも、次世代SCiB™は、長寿命で大電流特性に優れた特性を生かすことで、超急速充電スタンドなどのインフラ実現に向けても貢献できると考えられる。

低炭素社会に向けた、様々なアプローチの中でも、二次電池などの電力貯蔵技術への期待が日々高まっている。東芝グループは、今後もインフラ関連技術の開発を通じて、社会に貢献できるソリューションを提供していく。

この研究の成果の一部は、国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の助成事業「リチウムイオン電池応用・実用化先端技術開発事業」で得られたものである。

## 文 献

- (1) Takami, N. et al. Micro-size spherical  $\text{TiO}_2(\text{B})$  secondary particles as anode materials for high-power and long-life lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2015, **273**, p.923–930.
- (2) 東芝. 電池用活物質, 非水電解質電池及び電池パック. 特許第5230713号. 2013-07-10.
- (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.



原田 康宏 HARADA Yasuhiro, Ph.D.

研究開発本部 研究開発センター  
機能材料ラボラトリー  
博士(工学) 電気化学会会員  
Functional Materials Lab.



伊勢 一樹 ISE Kazuki

東芝インフラシステムズ(株)  
産業・自動車システム事業部電池システム統括部  
電気化学会会員  
Toshiba Infrastructure Systems & Solutions Corp.



高見 則雄 TAKAMI Norio, Ph.D.

研究開発本部 研究開発センター  
工博 米国電気化学会・電気化学会会員  
Corporate Research and Development Center