

チタン酸化物系負極を用いた大型リチウムイオン電池の技術と応用

Technologies and applications of large-size Li-ion batteries using titanium oxide-based anodes

高見則雄*

1. はじめに

循環型社会の実現に向けた CO₂ 排出削減や資源・エネルギー枯渇問題の対策として、ハイブリッド自動車（HEV）や電気自動車（EV）などの電動車、太陽光発電や風力発電など再生エネルギーの様々な分野に大型二次電池の導入、応用検討が進んでいる（図 1）。これらの用途では、携帯機器用の小型のリチウムイオン電池を超える高い性能要求がある。特に、高出入力、高エネルギー、長寿命、急速充電、低温性能に加え、高い安全性と信頼性が求められる。

循環型社会では、利便性と経済性と環境の両立が求められる。例えば、EV 普及には、利便性から電池の高エネルギー密度と急速充電と高安全の両立が課題となる。また、経済性と環境から材料資源の大量消費（価格高騰や環境汚染）が課題となる。そのためリチウムイオン電池のリユースとリサイクル技術が必須となる。リユースでは、長寿命の電池で残価価値 UP とライフサイクルアセスメント（LCA）が重視されるようになる。一方、社会インフラやエネルギー分野への導入においては、耐用年数が 20

年を超える長寿命性能と高い信頼性、安全性が求められる。したがって、大型リチウムイオン電池は、高エネルギー密度化に加えて、急速充電、高安全、長寿命の両立が重要となる。

このような課題を解決するため、東芝は、従来のリチウムイオン電池の黒鉛負極に替わって、チタン酸化物系の中でスピネル結晶構造のリチウムチタン酸化物（Lithium Titanium Oxide：以下 LTO）を負極に用いた大型リチウムイオン電池を開発、製品化した¹⁻⁴⁾。現在、高出入力、急速充電、耐久寿命性能を活かしてモビリティ、産業、社会インフラ、エネルギー分野などへの導入が拡大している。さらに、近年、チタンニオブ酸化物が高容量材料として見いだされ、高エネルギー密度、急速充電、耐久寿命に優れた次世代二次電池の負極として注目されている。本稿では、チタン酸化物系負極を用いた大型リチウムイオン電池の負極材料の特徴と電池性能、応用展開について紹介する。

2. LTO 負極の電気化学特性と電池性能

リチウムイオン電池は、急速充電や低温下で充電すると黒鉛負極表面に金属 Li が析出しやすくなるため、熱安定性の低下やサイクル寿命劣化、内部短絡の恐れがある。そのため、高い精度で充電制御を行うと共に金属 Li 析出を防ぐ電池設計が必要である。特に、電池の高エネルギー密度化と共に、寿命末期においても負極に金属 Li 析出すること無く、高い安全性の確保と電池性能を両立する技術が重要となる。一方、スピネル結晶構造の LTO は、古くから充放電に伴う体積変化がほとんど無く、長寿命な電極材料として注目されたが^{5, 6)}、電池電圧が低く、理論エネルギー密度が小さいため、コイン型電

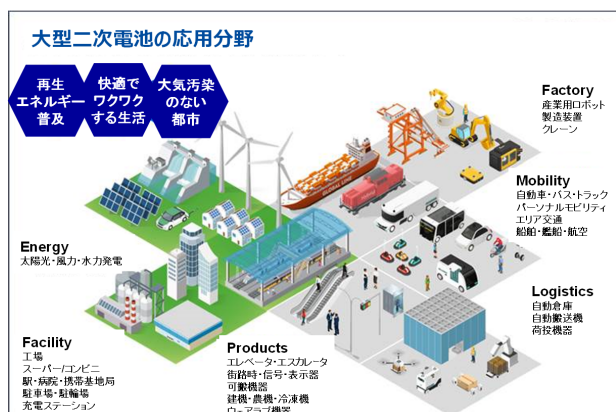


図 1 循環型社会の実現に向けた大型二次電池の応用範囲の広がり

* (株)東芝 研究開発センター

池用途に限られてきた。その後、LTO 粒子の微粒子化と高品質化の改良が進むことで、自動車やエネルギー分野に適合する高出入力、急速充電、長寿命、高安全性を有する LTO 負極を用いた大型リチウムイオン電池が開発されるようになった¹⁻⁴⁾。例えば、HEV 等に要求される高出入力性能に適合する LTO 粒子を開発するためには、Li 吸蔵・放出反応の速度論に基づいた材料設計・開発が重要となる。

図2に微粒子化した LTO 粒子を示す。LTO 粒子を従来の黒鉛粒子に比べ 1/10 ~ 1/100 程度に微粒子化（粒子サイズ：直径 $1\mu\text{m}$ 以下）することで、Li イオンを短時間で吸蔵・放出することができるようになった。

図3に示すように、約1分間の急速充電で80%の充電が可能となった¹⁾。LTO 粒子を高品質に維持して微粒子化することで、電解液の還元分解反応を少なくして Li イオンを効率良く吸蔵できるためである。LTO 粒子の Li 吸蔵・放出する電極電位は、図4に示すように、約 1.55 V vs. Li/Li^+ の一定電位であるため、電気化学的に有機電解液の還元分解反応が起き難い。LTO 粒子の Li 吸蔵・放出反応は、

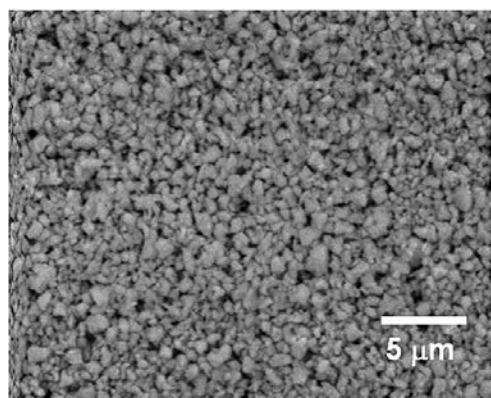


図2 LTO 微粒子の電子顕微鏡写真

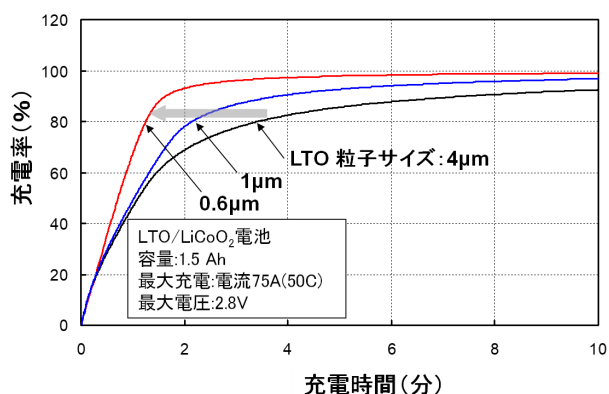


図3 各 LTO 粒子サイズを用いた LTO/LiCoO₂ 電池の急速充電性能

二相共存反応であるため充放電曲線は電位平坦性を示し、高電子伝導性の岩塩構造 LTO-rock-salt 相と低電子伝導性（高抵抗）のスピンル構造 LTO-spinel 相からなるコア・シェル構造を形成する。Li 吸蔵反応（電池充電反応）が進行すると、LTO 粒子表面のシェル層の厚膜化により LTO-rock-salt 相中の Li イオン拡散（二相境界面の移動速度）が支配的となる^{1, 7)}。一方、Li 放出反応（電池放電反応）が進行すると、LTO 粒子表面の低電子伝導性の LTO-spinel 相からなるシェル層の成長に伴い電子伝導抵抗の増大（LTO-rock-salt 相の 10 万倍以上）の影響が大きくなるため、LTO 粒子の電子伝導抵抗が急増する。このような特徴的な LTO 粒子の速度論的特性に基づいて、低抵抗な多孔質 LTO 負極を開発することで、高出入力性能が得られようになる。

図5に内部短絡異常時の LTO 負極の電子抵抗の変化と電池電圧、温度の変化を示す。内部短絡異常時（図4中の過放電領域）に短絡部の LTO 負極は、急激に高抵抗化（LTO-spinel 相の高抵抗相に変化）する。そのため、短絡電流を大幅に低減して電池の内部発熱による温度上昇を抑制・防止する保護機能を発現する¹⁾。この保護機能により、大型リチウム

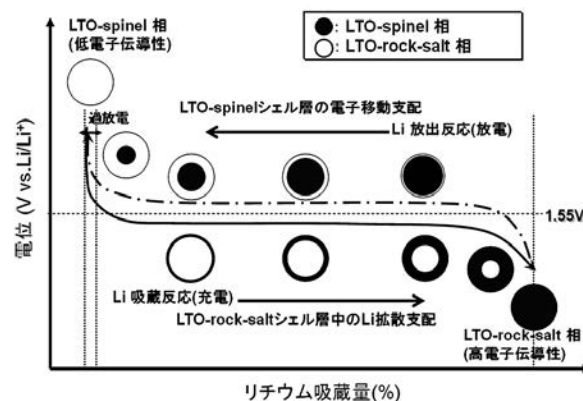


図4 LTO 粒子のリチウム吸蔵・放出反応とコア・シェル構造変化

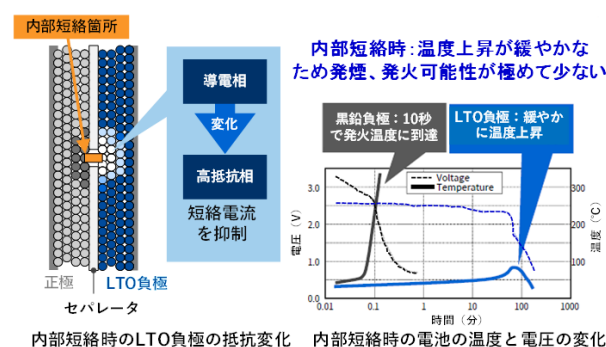


図5 内部短絡時の LTO 負極の抵抗変化と電池電圧と温度の変化

イオン電池の内部短絡の安全性を飛躍的に高めることができた。以上の特性を有する LTO 負極を開発することで、高出入力、急速充電、長寿命、高安全な大型リチウムイオン電池（LTO 負極系大型二次電池）を実現した^{3, 4)}。

図 6 に黒鉛負極を用いたリチウムイオン電池と LTO 負極系大型二次電池の充放電サイクル中の電池厚さ変化を示す。LTO 負極は、充放電に伴う体積変化がほとんど無いため、サイクルを繰り返しても電池厚さは変化しない。この特性により、長期間のサイクルを繰り返しても負極内部の構造変化による性能劣化が無いため、優れたサイクル寿命性能を示す。図 7 に LTO 負極系大型二次電池の概観とそ

のサイクル寿命性能を示す。20000 回の長期間のサイクル後でも 70% 以上の高い容量を維持し、長寿命性能を実現している。このような卓越した長寿命性能は、電池の二次利用に最適と言える。今後、資源・経済性（リユース、リサイクル）、利便性（急速充電）、環境（CO₂ 削減）の社会的要求からも、LTO 負極系大型二次電池は、モビリティ、産業、社会インフラ、エネルギーの分野を中心とした用途拡大が期待される。

3. LTO 負極系大型二次電池の応用例

東芝は、2008 年に「SCiB™」として LTO 負極系大型二次電池を世界に先駆けて開発、製品化した。高容量型 SCiB™ は、量産型 EV、家庭用蓄電池、電力用大型蓄電システム等に採用された。現在、耐久寿命と急速充電を活かした EV バス、無人搬送車（AGV）、船舶、鉄道車両への採用が拡大している。高出力型 SCiB™ は、現在マイルド HEV への採用が拡大している。以下、主な活用例を紹介する。

3.1 自動車分野

自動車分野では、走行距離の伸長につながる二次電池の高エネルギー密度化が必要である。用途別では、図 8 に示すように、HEV 用電池では高出力密度、EV 用電池では高エネルギー密度が求められる。また、長寿命、急速充電、高い安全性も求められる。

走行距離の伸長と急速充電の両立は、電動車両の利便性を大幅に向上させる。特に、シェアカーやタクシーなどの商用車は充電回数が多いので、急速充電と長寿命が必須となる。これらの要求に応えるためには、負極に長寿命、急速充電、高出力、高安全を兼ね備えた LTO を用いることが有効である。そのため SCiB™ は、電動車両に搭載する大型二次電池として最適である。特に SCiB™ の電池電圧は、マイルド HEV に導入される 12～48V 系の蓄電池システムと適合しているため、軽自動車などのマイ

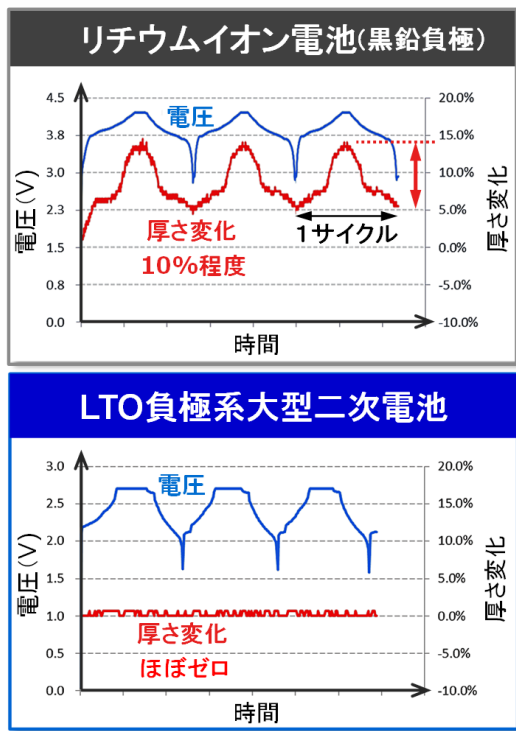


図 6 充放電サイクル中の黒鉛負極と LTO 負極を用いた電池の厚さ変化

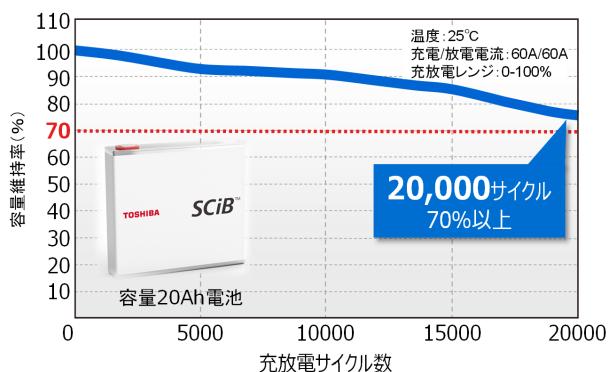


図 7 容量 20Ah の LTO 負極系大型二次電池の概観とサイクル寿命性能

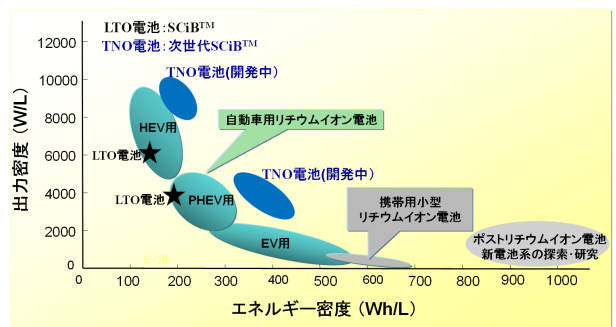


図 8 自動車用のリチウムイオン電池などのエネルギー密度と出力密度の関係

ルド HEV に多く導入されている。

3.2 鉄道分野

鉄道分野では、SCiB™の鉄道車両への採用例は多い。無電化線のディーゼル車に蓄電池システムを組み込むことで HEV と同様の効果で燃費を改善し、ディーゼルエンジンの排ガスの抑制や、エンジン音の軽減、CO₂削減にも寄与できる。

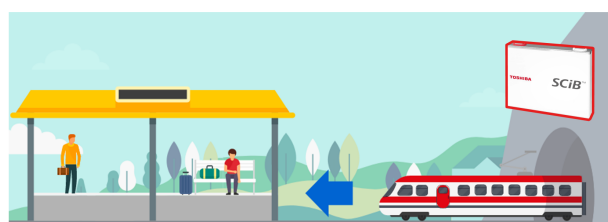
路面電車などでは、SCiB™を導入した蓄電池システムで走行することで、部分的に架線無くすることができる。交差点など運行経路に分岐点がある場所には、架線が複雑に張られており、架線無くすることが望まれる。また、車両に搭載する蓄電池システムの容量を増やせば、駅で停車している間だけパンタグラフから蓄電池システムに急速充電することで、走行中は、架線からの給電を不要にできる。蓄電池システムの搭載により都市内の架線を大幅に減らすことで、景観が改善できる上、架線トラブルも大幅に軽減できると期待される。

一般鉄道（在来線や地下鉄など）や高速鉄道（新幹線）においては、非常用のバッテリー自走システム用に導入されている。これは、図9に示すように、万一、橋梁の上やトンネル内などで停電が発生して立ち往生した場合などに、電池の電力を使って、最寄り駅や安全な場所へバッテリーで走行することができる。このような鉄道分野への導入においては、SCiB™の高い安全性、信頼性、耐久寿命性能が評価されて導入の広がりが期待される。

3.3 エネルギー分野

太陽光発電や風力発電などの再生エネルギー由来の電力の利用を優先的に進めると、詳細な気象予想や、デマンドレスポンス、火力発電出力制御、揚水発電の電力抑制、再生エネルギーのリアルタイム出力抑制を活用しても、埋めることのできない電力需給のアンバランスが生じる。そのためグリッド内に蓄電池群を分散配置し、需給調整に利用している。

再生エネルギー由来の電源が系統に多数連系されると、発電出力の変動による系統周波数への影響が



安全性、信頼性、耐久寿命性能の優れたSCiB™を導入

図9 鉄道車両のバッテリー自走システム導入例

顕著になる。これに対応し、周波数を適切に制御するための調整手段が必要である。このようなシステムでは、高出力だけでなく大きな電力量が必要になることが多々ある。そこで、SCiB™の高い出力特性を活かして、周波数変動対策や需給バランス改善の大型蓄電システム（東北電力(株)西仙台変電所、南相馬変電所）などに導入されている。将来、蓄電池社会が一層発展すると、大量の電力をためた大型二次電池を必要な場所に運んで使うことで経済性を高め、再生エネルギーの利用が一層進み、電力流通革命に発展する可能性がある。

4. チタンニオブ酸化物負極の次世代二次電池

LTO 負極系電池は、従来の黒鉛負極系リチウムイオン電池に比べて容量、電圧が低下するため理論エネルギー密度は小さくなる。そのため、長寿命、急速充電、高出力、高安全の特徴を引き継ぎながら、エネルギー密度を高める次世代のチタン酸化物系負極の開発を進めてきた。表1にチタン酸化物系負極と黒鉛負極の特性値を示す。

図10には、各種チタン酸化物系負極の充放電曲線を示す。LTO 負極は、従来の黒鉛負極に比べて、重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エネルギー密度は

表1 チタン酸化物系負極と黒鉛負極の特性比較

負極材料	LTO	TiO ₂ (B)	TNO	黒鉛
結晶構造	スピネル系	単斜晶系 (C2/m)	単斜晶系	六方晶系
酸化還元種	Ti ⁴⁺ /Ti ³⁺	Ti ⁴⁺ /Ti ³⁺	Ti ⁴⁺ /Ti ³⁺ Nb ⁵⁺ /Nb ³⁺	C ₆ /C ₆ ⁻
密度 (g/cm ³)	3.48	3.73	4.34	2.25
重量比容量* (mAh g ⁻¹)	175	335	387	372
体積比容量* (mAh cm ⁻³)	609	1250	1680	837
電極電位 (V vs. Li)	1.55	1.6	1.6	0.2

*: 理論容量

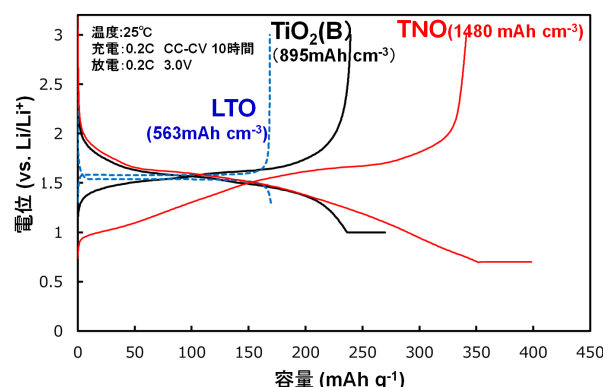


図10 各チタン酸化物系負極の充放電曲線

低くなる弱点がある。そこで、酸化物系負極材料⁸⁾の中で、高容量を発現する単斜晶系のチタンニオブ酸化物 (Titanium Niobium Oxide: 以下 TNO) が見いだされた^{9, 10)}。この負極材料は、Li 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(Nb) を含んでいるうえ真密度が高い利点を持っている。そのため黒鉛に対して重量比容量が同等以上となるだけでなく、体積比容量が約2倍となり、EV などの電動車への応用が期待される¹¹⁻¹⁴⁾。

次に TNO 負極と $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM) 正極を用いた TNO/NCM 試作電池¹¹⁻¹³⁾ の性能を紹介する。図 11(a) に容量 49 Ah のラミネート型 TNO/NCM 試作電池の概観を示す。体積エネルギー密度 350 Wh/L が得られ、LTO 負極系大型二次電池 (図 7 中の容量 20 Ah 電池) の約 1.7 倍の高エネルギー密度となった。平均作動電位は、2.25 V を示し、LTO 負極系大型二次電池とほぼ同等の電圧が得られた。図 11(b) に各放電レート (各時間率放電) における放電曲線に示す。0.2 C (5 時間率放電: 9.8 A) から、最大 10 C (1/10 時間率放電: 490 A) の順に測定を行った。放電レートが大きくなると、放電容量が徐々に減少するものの、10 C の大電流放電を行っても、定格容量の 90% 以上を維持した。

このように TNO 負極を用いて LTO 負極と同等の優れた放電レート性能を維持することができた。次に、充電性能を評価した結果、10 C における急速充電試験では、最大 490 A の充電電流が流れ僅か 6 分間で、定格容量の 90%、8 分間で 99% まで到達し急速充電性能に優れていた¹¹⁾。図 12 にほぼ体積エネルギー密度が同等の黒鉛負極を用いたラミネート型リチウムイオン電池 (黒鉛/NCM 電池) と TNO/NCM 試作電池の充放電サイクル寿命性能の比較を示す。TNO/NCM 試作電池は、7000 サイ

クルで容量維持率が 86% となった。一方、黒鉛/NCM 電池は、3400 サイクルで容量維持率は 80% となった。TNO/NCM 試作電池は、従来リチウムイオン電池に比べ 2 倍以上のサイクル寿命性能を示し、急速充電と優れたサイクル寿命性能を実現した。

そして、東芝が開発した TNO 負極を用いた次世代リチウムイオン電池を EV バス (Volkswagen truck & Bus) に提供し、2024 年に約 10 分の超急速充電可能な EV バスの走行実証実験を開始した¹⁵⁾。今後、さらに高容量化を進めることで、オリピン鉄 (LiFePO_4) 正極系リチウムイオン電池を凌ぐ高エネルギー密度化が可能となり、急速充電可能で長寿命、高安全が求められる EV バスや EV トラックなどへの応用拡大が期待される。

5. 将来展望

持続可能な循環型社会に向けた大型二次電池には、電池性能の向上とともに経済性と利便性と環境負荷低減が求められる。そのためには、エネルギー密度の向上とともに、高い安全性を確保して長寿命で急速充電性能を向上しなければならない。さらに、電池製造、リユース、リサイクルに関わるカーボンフットプリント (CFP) を低減することが求められる。一方、電池コストにおいては、生涯コスト低減が重要となる。したがって、これまでの電池の材料・技術の延長線でない、新しい視点から正極、負極、電解液の開発が求められる。

東芝は、従来の黒鉛負極に替わって、新しいチタン酸化物系負極材料の研究開発を進めてきた。これまでに製品化された LTO 負極を用いた大型リチウムイオン電池は、高出入力、長寿命、安全性に優れた特長を活かし、マイルド HEV 車からバス、鉄道車両、無人搬送車、船舶、大型蓄電池システムなど

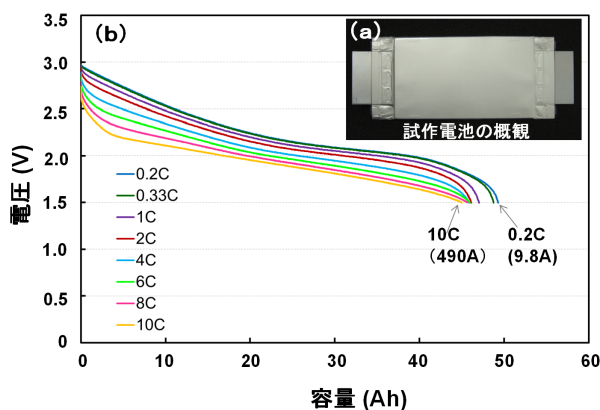


図 11 試作電池の概観(a) と放電レート性能(b)

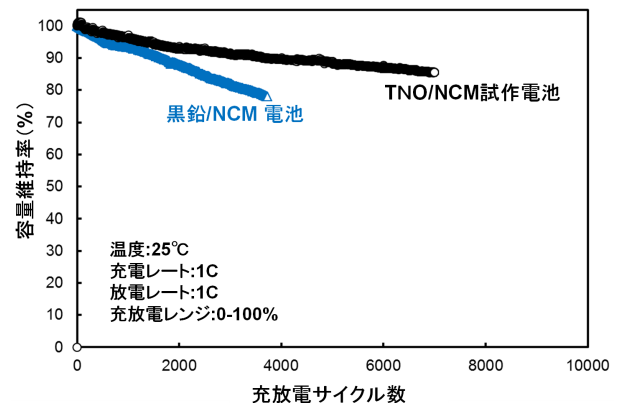


図 12 TNO/NCM 試作電池と黒鉛/NCM 電池のサイクル寿命性能の比較

様々な分野に応用が広がっている¹⁶⁾。さらに、次世代負極として体積比容量の大きな TNO 負極の開発により、高エネルギー密度で急速充電と長寿命性能が得られた。将来、小型 EV、シェアカー、バス、トラックなど商用車に導入することで、利便性向上（急速充電）と長寿命と経済性（生涯コスト）に優れるようになる。さらに、長寿命性能から一次使用後の電池の残価価値が高いため、EV の中古市場の拡大が期待される、同時に電池の残価価値を評価する余寿命推定技術が重要となる。一方、電池材料のリサイクルにおいて TNO 負極は、黒鉛負極よりダイレクトリサイクルが比較的容易であるため、リサイクル時の CFP の低減が期待される¹⁷⁾。

今後、持続可能な循環型社会を実現するために、利便性と経済性と環境に優れた二次電池が求められる。その中でチタン酸化物系負極を用いた大型リチウムイオン電池は、様々な分野で活用されることが期待される。

参考文献

- 1) N.Takami, H.Inagaki, T.Kishi, Y.Harada, Y.Fujita, and K.Hoshina *J.Electrochem.Soc.*, 156(2), A128-A132 (2009)
- 2) 高見則雄, 小杉伸一郎, 本多啓三, 東芝レビュー, 63(12), 54-57 (2008)
- 3) N.Takami, H.Inagaki, Y.Tatebayashi, H.Saruwatari, K.Honda, and S.Egusa, *J.Power Sources*, 244, 469-475 (2013)
- 4) 高見則雄, 未来材料, 12(9), 35-40(2012)
- 5) K. M. Colbow, J. R. Dahn, and R. R. Haering, *J. Power Sources*, 26, 397-402(1989)
- 6) 小柴信晴, 高田堅一, 中西眞, 近山浩一, 竹原善一郎, 電気化学, 62(10), 970-974(1994)
- 7) N. Takami, K. Hoshina, and H. Inagaki *J. Electrochem. Soc.*, 158 (6), A725-A730 (2011)
- 8) Y. Yang and J. Zhao, *Adv. Sci.*, 2004855 (2021)
- 9) 原田康宏, 高見則雄, 稲垣浩貴, 吉田頼司, 特許第 5230713 号
- 10) J.-T. Han, Y.-H. Huang, and J. B. Goodenough, *Chem. Mater.*, 26, 2027-2028 (2011)
- 11) N. Takami, K. Ise, Y. Harada, T. Iwasaki, T. Kishi, and K. Hoshina, *J. Power Sources*, 396, 429-436 (2018)
- 12) 高見則雄, 原田康宏, 岸敬, 自動車技術, (9), 30-34 (2018)
- 13) 原田康宏, 伊勢一樹, 高見則雄, 東芝レビュー, 73 (3), 48 (2018)
- 14) K. Ise, S. Morimoto, Y. Harada, and N. Takami, *Solid State Ionics*, 320, 7-15 (2018)
- 15) 東芝プレスリリース, 2024 年 6 月 20 日 (<https://www.global.toshiba/jp/products-solutions/battery/scib/next/nb.html>)
- 16) 高見則雄, 餅川宏, 東芝レビュー, 75 (4), 2-6 (2020)
- 17) A. Kondo, T. Fukaya, R. Yagi, K. Hoshina, Y. Harada, and N. Takami, Sustainable Material and Technologies, in press (2024)

著者略歴



高見則雄（タカミ ノリオ）

1988 年 3 月東京理科大学大学院理工学研究科博士課程修了（工学博士取得）。同年 4 月(株)東芝 総合研究所にて新型二次電池の研究開発に従事。2010 年東京工業大学客員教授。2012 年より同社, 研究開発センター首席技監。2022 年紫綬褒章を受章。