

## 解 説

# リチウムイオン電池の充放電時の熱挙動

齋藤喜康

(受取日：2002年10月4日，受理日：2002年11月20日)

## Thermal Behavior of Lithium-Ion Cells during Charge and Discharge

Yoshiyasu Saito

(Received October 4, 2002; Accepted November 20, 2002)

Calorimetry of lithium-ion cells that were commercially available was carried out to characterize the thermal behavior of the cells during charge and discharge. The generated heat was mainly caused by the entropy change of the cell reaction and the electrochemical polarization. However, in the cell using non-graphitizable carbon material as the anode, complicated heat generation behavior was observed with hysteresis in charging and discharging voltage. Thermal behaviors due to crystal phase transition of the cathode active materials and due to variation of stage structure of graphitic carbon as the anode materials were also observed. Temperature dependency of the crystal phase transition of the cathode active materials was also discussed. Calorimetry could be one of effective methods to characterize the performance of lithium-ion cells.

### 1. はじめに

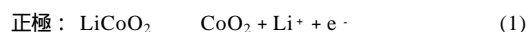
電池は化学エネルギーを電気エネルギーに変換して取り出すエネルギー機器である。エネルギー変換過程で電気エネルギーとして利用できなかった余剰エネルギーは主に熱として電池から放出されて電池の温度を上昇させ、電池を搭載している電子機器や電池自身の劣化、そして場合によっては安全性に関わる問題を引き起こすことも危惧される。この発熱は電池が高エネルギー密度および大型になるほど深刻になり、熱設計に細心の検討が必要となる。

リチウムイオン二次電池は1990年代初期に開発され、主として携帯電子機器用電源として急速に市場に浸透した新型電池である。高電圧、高エネルギー密度などの特徴を有する点が注目され、家庭用ロードコンディショナーや電気自動車用電源としての実用化を目指した大型電池の開発も盛んに行われているが、実用化にあたっては電池の発熱挙動を熟知し、最適な熱設計を行う必要があるのは言うまで

もない。ここではリチウムイオン電池を充放電した時の発熱挙動について筆者らの研究を中心に解説する。

### 2. リチウムイオン電池の反応

現在市販されている殆どのリチウムイオン電池では正極活物質にLiCoO<sub>2</sub>，負極活物質に炭素材料が使用されている。充放電時の電極反応は、充電反応を右向きとすると、



と表され、電池全体では下記のように記述される。



ここで、 $\text{LiCoO}_2$ は正極活物質の結晶構造中においてリチウムが占有しうる空のサイトを便宜的に表現したものである。また $y$ の値は黒鉛負極の場合は6である。電極全体で見ると充放電に伴ってそれぞれの電極に占めるLiの割合、つまり活

物質の組成が変化していくことになるので、活物質を  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{C}_6$  のように表現することも多い。リチウムイオン電池の反応はこのように電解液中の化学種およびその組成は変化せず、電極活物質の間でリチウムイオンをやりとりするだけであるという特徴がある。

正極活物質では充電に伴いコバルトの価数が3価から4価に変化する。完全にリチウムが抜けた  $\text{CoO}_2$  組成の状態は極めて不安定であり、またLiを引き抜き過ぎると電極電位が高くなり電解溶媒の分解が生じるため、通常の電池では  $\text{LiCoO}_2$  と  $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$  組成の間で利用されている。

負極活物質として用いられる炭素材料については、黒鉛のように結晶性の高いものについては黒鉛層間へのリチウムのインターカレーション反応であることがわかっている。しかし低結晶性の炭素材料の場合はインターカレーション反応による理論容量を大きく越えるものもあり、その反応機構には多くの研究課題が残されている。

### 3. リチウムイオン電池の熱測定

リチウム二次電池の充放電中の発熱挙動を測定した例はこれまでにいくつか報告がある。電極活物質の反応がインターカレーション反応であるため、当初は主にインターカレーション化合物の反応エントロピー変化を評価するという目的で行われたものが中心であった。McKinnonらは、シュプレル化合物  $\text{Li}_x\text{Mo}_6\text{Se}_8$  の  $x$  に依存したエントロピー変化を調べるため、対極にリチウム金属を用いた円筒型電池を作成し、自作の双子型伝導熱量計の中で充放電した時の発熱挙動を解析し、 $0 < x < 1$  の範囲で反応のエントロピー変化が平均場近似での理論値と良く一致することを報告している。<sup>1)</sup>

最近では電池の安全性や信頼性、劣化状態診断といった観点から電池の熱測定が試みられることが多く、筆者のグループでは1994年以来市販のリチウムイオン電池の熱挙動に注目し、電池を充放電した時の発熱挙動についての解析を行ってきた。以下ではその結果<sup>2-6)</sup>について紹介する。

熱測定装置は双子型熱量計C80-22 (Setaram) を使用している。リード線を接続した特殊試料容器に試料電池を充填し、リード線を介して熱量計外部の充放電用電源と接続して電池の充放電を行うように工夫した。リード線からの熱流出の影響を低減するために、参照側の試料容器には試料電池と熱容量がほぼ等しい真鍮のダミー電池を充填し、試料電池同様に配線した。リチウムイオン電池の熱測定法としてはAccelerated Rate Calorimeterを用いた方法も報告されているが<sup>7)</sup> 双子型熱量計ではこのように熱損失分が補償できる点が優れている。また熱的な応答遅れの補正が可能であることも我々の測定系の大きな特徴である。

一般に熱測定においては、試料で熱が発生してからサー

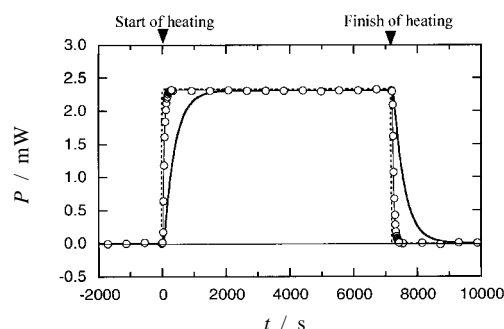


Fig.1 Delay of response in calorimetry and its correction. Real heat generation (dotted line), heat flow measured by calorimeter (bold solid line), and corrected value of the heat flow (open circle with thin solid line).

モバイルなどの検出部で検知されるまで、熱拡散の速度に依存した応答の遅れを伴う。ある特定の時間にどれだけの熱が試料から発生しているかを議論するためには、この応答遅れを補正する必要がある。一般的な一次遅れの系の場合、測定値に下の補正式を適用することにより本来の発熱量に変換を行うことができる。

$$f(t) = g(t) + \tau \frac{dg(t)}{dt} \quad (4)$$

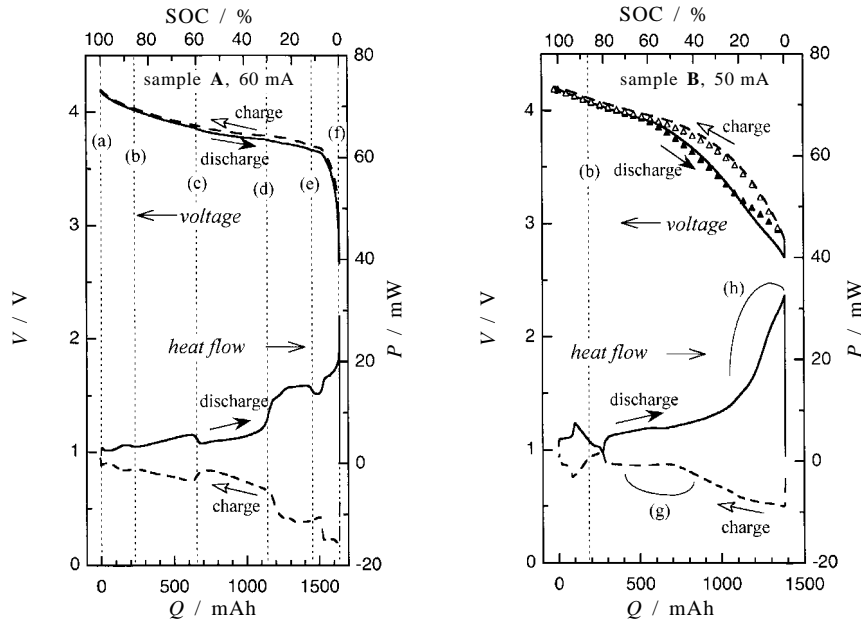
ここで本来の電池の発熱が  $f(t)$ 、熱量計の測定値が  $g(t)$  であり、時間  $t$  に関して変化する。また  $\tau$  は測定系の時定数である。

実験に用いた測定系の時定数を求めるための予備的検討として、内部に抵抗を挿入した電池を試料容器に充填して熱量計にセットし、外部から抵抗に電流を印加して発熱させた時の熱量計の応答を解析した。その結果を Fig.1 に示す。熱量計による測定値は実際の発熱（抵抗に電力を印加した電力に等しい）に対して遅れて追従しているが、両者の差の対数を時間に対してプロットすると直線関係が得られ、その直線の傾きから時定数  $\tau$  を求めることができる。測定値に(4)式を適用した値も Fig.1 に示したが、ほぼ実際の発熱挙動に補正できることがわかる。また本実験において、抵抗に電力エネルギーと測定された総発熱量との差、すなわち測定誤差は最大 1.8 % 程度であることが確認され、定量的にも十分な評価が出来るものと判断された。

さて、電池を定電流  $I$  で充放電した時に単位時間当たり発生する熱量  $P$  は温度や電圧に関して下式で表される。

$$P = IT \left( \frac{E_{cmf}}{T} \right)_p + I(V - E_{cmf}) + P_o = P_s + P_p + P_o \quad (5)$$

ここで電流  $I$  は充電時に正とした。  $P_s$  は電池反応のエント



**Fig.2** Voltage and heat generation curves during charge (broken line) and discharge (solid line) for lithium-ion cell sample **A** and **B** at 313 K. Current is constant at 60 mA for sample **A** and 50 mA for sample **B**. Open and closed triangles ( , ) in sample **B** are open circuit voltage measured during intermittent charge and discharge, respectively.

ロピー変化に起因する熱（以下、電池反応熱）、 $P_p$ は電気化学的分極に起因する熱（分極発熱）であり、 $T$ は温度、 $E_{emf}$ は起電力、 $V$ は端子間電圧である。 $P_o$ は電池反応熱と分極発熱以外の要因による熱で、電池内部やリード線を電子が流れる時のジュール熱や、副反応あるいは自己放電に起因する熱などに対応する。電池反応熱は充電時と放電時では熱の出入りの向きが逆になるが、分極発熱は充放電ともに発熱であり、従って $P_o$ が無視できるほど小さい場合、充放電可逆性の良好な電池では1サイクルでのエネルギー損失は分極発熱に相当する。なお電池に代表される電気化学反応における熱挙動についての詳細は前田による解説<sup>8)</sup>を参照されたい。

ここでは**A** (LGR18650P, A&T Battery), **B** (US18650, Sony Energytec) 2種類の市販電池について、充放電した時の発熱挙動を測定した結果について紹介する。両者とも直径18 mm、長さ65 mmの円筒型電池であり、正極活物質としてLiCoO<sub>2</sub>が使用されている。負極活物質は、**A**では黒鉛質炭素、**B**は難黒鉛化性炭素が用いられている。電解液はエチレンカーボネートやプロピレンカーボネートなどの極性有機溶媒とエチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネートなどの低粘性有機溶媒を混合し、LiPF<sub>6</sub>を溶解させた有機電解液が使用されている。公称容量は**A**が1500

mAh、**B**は1350 mAhである。

313 K等温条件のもとで、電池**A**は60 mA、電池**B**は50 mAの定電流で充放電したときの電圧および発熱量を測定した結果をFig.2に示す。なお熱測定値は応答遅れを補正した値である。電池の充電状態(SOC)は4.2 V定電圧充電した状態を満充電状態(SOC = 100%)として規格化し、放電時は2.7 Vに達した時点で完全放電状態(SOC = 0%)とみなして停止した。Fig.2の横軸 $Q$ は満充電状態から放電されている電荷量を表している。また熱測定値 $P$ は正の時に発熱、負の時に吸熱である。

どちらの電池も全体的に眺めると放電時に発熱し、充電時に吸熱しており、反応エントロピー変化は放電時に負であることがわかる。また充放電に伴いいくつかの発熱・吸熱ピークが見られるが、変化の様子は充電時と放電時でほぼ対照的である。

これらの発熱が(5)式で書き表せることを確認するために $P_s$ と $P_p$ をそれぞれ求めた。なおリチウムイオン電池は正負極ともに平衡電極電位がSOCによって変化するので、起電力の代わりに種々のSOCでの開回路電圧(OCV)  $E_{ocv}$ とその温度係数( $dE_{ocv}/dT$ )を測定した。<sup>9)</sup> なおOCVは電池を所定のSOCに設定した後20時間放置して安定化した値を用いることにした。また温度係数は283 Kから323 Kの範

リチウムイオン電池の充放電時の熱挙動

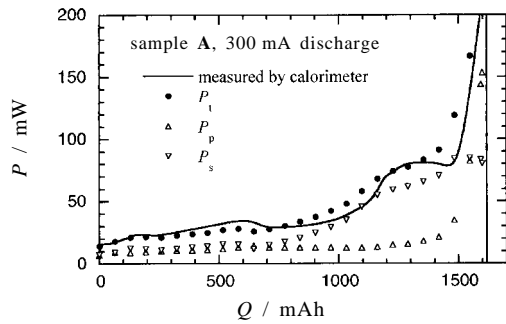


Fig.3 Heat generation curve of lithium-ion cell sample A during 300 mA discharging at 313 K, and each heat generation factor. (○)  $P_s$ , heat generation due to cell reaction, (△)  $P_p$ , heat generation due to polarization, and (□)  $P_t$ , sum of  $P_s$  and  $P_p$ .

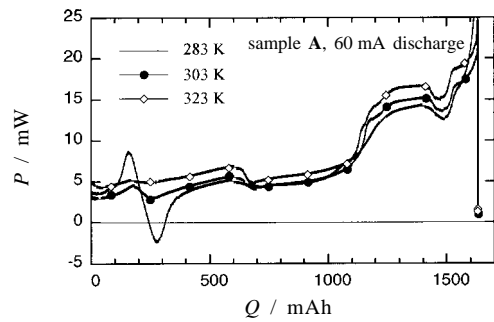


Fig.4 Heat generation behaviors of lithium-ion cell sample A during 60 mA discharging at 283 K, 303 K, and 323 K.

囲で求めた。電池Aについて、 $I$ 、 $V$ 、OCVなどから計算した発熱量と、実際に熱量計で測定された値とを比較してFig.3にプロットした。電池の発熱が(5)式の関係でほぼ記述でき、発熱の主要因子が電池反応熱と分極発熱の二つであることが確認できる。一方電池Bについては、Fig.2(sample B)の(h)や(g)の付近で過剰な発熱が生じていることが認められ、これら以外の発熱因子が存在することが示唆された。電池BではFig.2(sample B)に示したように充電時と放電時のOCVにヒステリシスが見られ、この差に相当するエネルギーが(h)や(g)の部分の発熱挙動に関連している。これについては6章で詳述する。

4.  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ の結晶相転移と熱挙動

リチウムイオン電池の正極活物質 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ は、リチウムの挿入脱離に伴う組成変化で結晶構造に変化を生じることが知られている。<sup>10)</sup> 室温において、 $x = 1$ の $\text{LiCoO}_2$ は空間群 $R\bar{3}m$ に帰属される六方晶系(以下H1)の結晶構造をとる。充電によりリチウムを引き抜いていくと、 $x = 0.9$ 付近から格子サイズの大きい別の六方晶構造(以下H2)が現れ二相共存状態となる。H1の割合は徐々に減少していき $x = 0.75$ 付近からはH2のみの単一相となる。また $x = 0.5$ 付近の比較的狭い領域では単斜晶構造(以下M)をとる。しかしMの組成領域は温度が高くなると狭まり60 (333 K)以上では消失すると報告されている。<sup>10)</sup>

Fig.2の(b)付近に、充放電ともに発熱ピークと吸熱ピークが1対見られるが、これが正極活物質の結晶相転移に起因した熱挙動である。<sup>3)</sup> H2からMへの転移の場合に発熱、逆に吸熱となっている。Fig.4は試料電池Aを種々の温度で放電した時の発熱挙動を比較したものであるが、この結晶相転移に関連してピーク挙動に顕著な差が見られることが

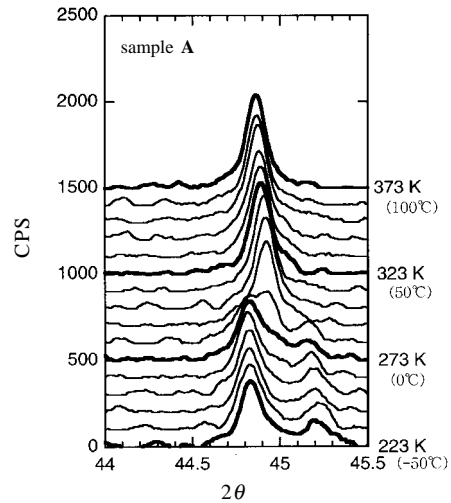
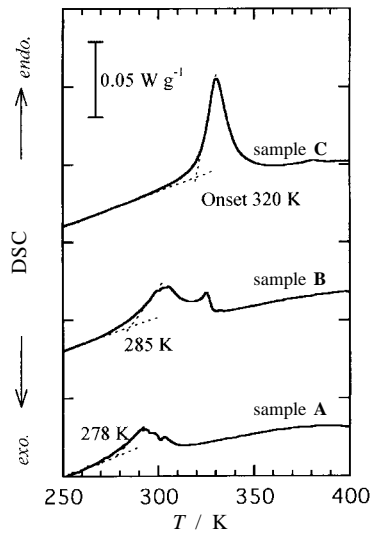


Fig.5 Temperature dependency of XRD peaks of active cathode material for lithium-ion cell sample A.

わかる。低温で充放電を行うとシャープなピークが出現するが、高温になるにつれて次第に小さくなり、323 K以上ではピークは観察されなかった。この電池Aについて、低温でMの構造をとる(b)の充電状態で電池を解体して正極を取り出し、種々の温度でXRD測定を行った結果をFig.5に示す。H2構造の(0 1 4)面に対応するピークに注目したものであるが、273 K以下ではMの結晶構造に帰属されるピーク強度2:1の二つのピークに分裂していることが確認できる。同試料についてDSC測定を行ったところFig.6のような結果が得られた。Fig.5において結晶構造が変化する温度域で吸熱ピークが観察されており、MからH2の転移に伴う吸熱ピークと結論づけることができる。電池A、Bおよびリチウムイオン電池C (UR18650, SANYO)での



**Fig.6** DSC of active cathode materials of several lithium-ion cells in which the SOC is around (b) in Fig.2. sample A, LGR18650P; sample B, US18650; sample C, UR18650.

転移のピーク挙動には差違が見られるが、これは活物質の純度と関連しているものと考えられる。<sup>6)</sup> 正極活物質の構成元素を分析したところ、A、Bともに正極活物質中にリチウムが定比より過剰に存在しており、更にAでは2 wt%ほどのSnの添加も認められた。不純物の混入がないCではこのような大きな転移点の低温シフトは観察されず、AとBでは過剰なリチウムや添加元素の影響により転移が抑制されているものと推察される。<sup>6)</sup>

### 5. 黒鉛質炭素負極のステージ構造変化と熱挙動

黒鉛質炭素を電極に用いた場合、リチウムは層状構造の黒鉛の層間に吸蔵される。リチウム吸蔵黒鉛はある特定の層ごとにリチウムを規則的に吸蔵したステージ構造をとる。<sup>11)</sup> stage-*n*とはリチウムが吸蔵された層同士の間にもリチウムを吸蔵していない層が(*n* - 1)層存在する状態である。*n*の値はリチウムの吸蔵量に依存して変化する。Fig.2(sample A)において、(c)、(d)、(e)の充電状態付近で見られるステップ状の発熱挙動の変化はこのステージ構造の変化によって生じていることが、XRD測定および文献11との比較によって確かめられた。<sup>4)</sup> (a)から(c)にかけてはstage-1とstage-2が共存した状態、(c) - (d)間はstage-2とstage-2L (stage-2であるが層内の配列が不規則の状態)の共存状態である。(d)から(e)にかけてはstage-3を経てstage-4に変化していき、完全放電状態(f)ではstage-1' (全ての黒鉛層間に不規則にインターカレートした状態)となる。

小林らは、正極に黒鉛性の炭素、負極に金属リチウムを用いたコイン型電池を作成して充放電時の熱測定を行い、Fig.2(sample A)の(c)、(d)、(e)付近と同様の熱変化が観察されることを報告しており、これらの熱挙動が黒鉛質炭素極に起因することを裏付けている。<sup>12)</sup>

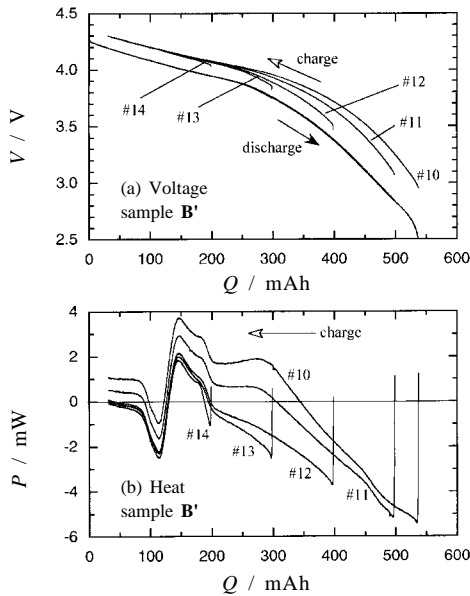
### 6. 難黒鉛化性炭素負極のリチウム吸蔵機構と熱挙動

先に述べたように、電池Bにおいては充電時と放電時のOCVにヒステリシスが見られるが、これは難黒鉛化性炭素負極の反応に起因する現象である。一般に難黒鉛化性炭素の電気化学的リチウム吸蔵放出反応の電位プロファイルは、吸蔵時と放出時でヒステリシスが見られる領域と、リチウム金属極の電極電位に近いほぼ一定の電位で反応する領域とに大別され、炭素内部に吸蔵されたリチウムには少なくとも2種類の存在状態があると考えられている。<sup>13)</sup> 充放電電圧にヒステリシスが存在する場合、その電圧差に相当するエネルギーを充放電1サイクルの間に損失していることになり電池の劣化が危惧されるが、試料電池Bのサイクル特性は良好で劣化を引き起こすような副反応が起きていることは考えにくい。従ってこのエネルギーは1サイクルの間に電池に影響を残さない形で熱として放出されているものと推察される。

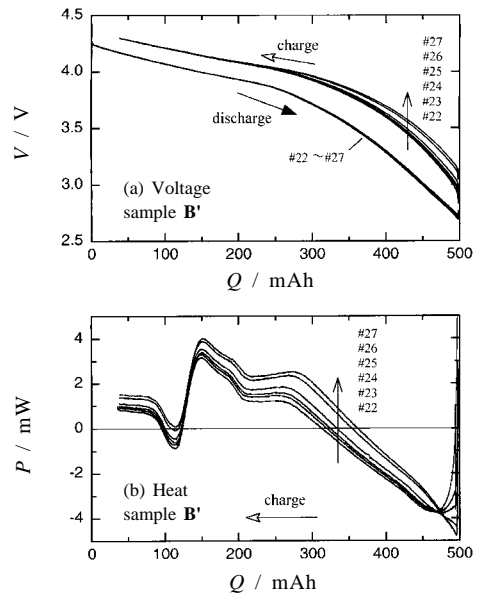
このヒステリシスに関して、充電時の熱挙動に前歴の影響が見られることがわかっている。<sup>5)</sup> 電池Bと同じ構成で小型の電池B' (径14 mm, 長さ50 mm, 公称容量500 mAh)の熱測定結果をFig.7とFig.8に示す。全て303 K等温条件で50 mA定電流充電した時の結果である。Fig.7では充電開始時の電池のSOCによって、Fig.8では放電状態での休止時間によって、引き続き充電時の熱挙動が影響を受けている様子が示されている。Fig.7より、深く放電した後ほど充電時の電圧のヒステリシスが顕著になるとともに、300 mAh付近に発熱ピークが出現するほか全体的に発熱量が増加する傾向にあることがわかる。またFig.8より、放電状態で放置した時間が長いほど次の充電時の発熱量が増大することが認められる。この電池を深く放電した際には、放電電流を停止した後でも数時間に渡って発熱が継続するといった挙動も観察されており、放電状態では休止期間においても電池の内部で何らかの反応が継続していることが示唆される。その反応の進行の度合いが次の充電時の電圧プロファイルや熱挙動に影響しているものと考えられる。

これらの現象を説明するために、難黒鉛化性炭素負極の反応についてFig.9のようなエネルギー準位モデルを提唱した。<sup>5)</sup> なお図は放電末期を想定した状態である。本モデルではA、B、Cの3種類のリチウム吸蔵サイトが存在する。各サイトの幅は吸蔵しうるリチウムの容量に対応する。サイトAのエネルギー順位はリチウム吸蔵量に応じて変化する

リチウムイオン電池の充放電時の熱挙動



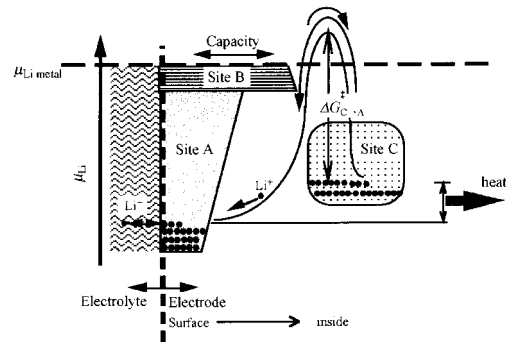
**Fig.7** Voltage and heat generation curves during 50 mA charging for lithium-ion cell sample **B'** at 303 K, depending on initial SOC, which are 537 mAh discharged state (#10), 498 mAh (#11), 399 mAh (#12), 299 mAh (#13), and 199 mAh (#14).



**Fig.8** Voltage and heat generation curves during 50 mA charging for lithium-ion cell sample **B'** at 303 K, depending rest time before the charging, which are 0 h (#22), 0.5 h (#23), 1.0 h (#24), 3.5 h (#25), 24.0 h (#26), and 48.0 h (#27).

るものとし、またサイトCのリチウム吸蔵・放出反応は他のサイトの反応に比べて非常に遅い。充放電中サイトAとサイトCのリチウムの間にエネルギー差が生じ、エネルギーの高いサイトから低いサイトへのリチウムの移動が引き起こされた場合、その安定化エネルギーが熱として外部に放出されると考えることができる。

筆者は、サイトCのリチウム吸蔵・放出反応は電気化学的な反応ではなく、他のサイトとの間でエネルギー準位の差によって生じる化学的な反応と考えている。この場合電池の電圧にはサイトCのエネルギー準位は関与せず、サイトAおよびサイトBに吸蔵されているリチウムの量によって決まる。電池の履歴による発熱挙動の変化は、各サイトにリチウムがどのような割合で分布しているかを考えることで説明できる。まず全てのサイトにリチウムが吸蔵された満充電状態を基準に考える。放電時、はじめエネルギー順位の高いサイトBからリチウム放出が始まり、やがてサイトAからの放出に移る。サイトAの準位がC以下にまで低下するとサイトCからサイトAへの移動が顕著になり、発熱が生じる。これがFig.2(sample B)の放電末期(h)に見られる過剰な発熱挙動や放電終了後の発熱の持続現象の原因である。一方、充電時はエネルギー準位の低いサイトAからリチウム吸蔵が始まるが、サイトAのエネルギー準位



**Fig.9** A reaction model for the non-graphitizable carbon electrode at the final period of discharge.

が上昇してサイトCを上回ると、サイトAからサイトCへのリチウムの移動が起きる。これがFig.2(sample B)の(g)付近やFig.7の(b)の300 mAh付近の発熱ピークの原因と考えられる。深い放電状態で長時間放置した後ではサイトCに残存するリチウム量が減少しているため、引き続き充電時にサイトAからの移動による多量の発熱が生じるものと考えられる。また同じSOCでも充電時と放電時でサイトAのリチウム吸蔵量が異なることになるので電圧にヒステリ

シスが現れる。

Dahnらは、低結晶性炭素に見られる大きな充放電電圧ヒステリシスについて、上記モデルにおけるサイトAとサイトCに見られる関係と同様のサイトを仮定したモデルで説明を行っている。<sup>14)</sup> 低結晶性炭素と難黒鉛化性炭素の反応の類似性が注目される。稲葉らは、低結晶性炭素を正極、リチウム金属を負極に用いたコイン型電池の熱測定を行い、充放電中に何らかの活性化過程が生じていることを示唆する結果を得ている。<sup>15)</sup>

Fig.9に示した各サイトが具体的にはどのようなサイトであるか、各サイトでどのような反応が起きているのか、については熱測定の結果のみからではわからず、他の分析結果と合わせて総合的に解析する必要がある。

## 7. まとめ

リチウムイオン電池を充放電した時に生じる発熱（あるいは吸熱）挙動について解説した。発熱因子は主に電池反応熱 $P_s$ と分極発熱 $P_p$ の二つの因子がある。電池反応熱には反応のエントロピー変化が関与しており、電池の充電状態に応じて活物質の結晶構造変化やステージ構造変化を反映しながら複雑に変化することがわかった。また難黒鉛化性炭素のように複数の反応サイトを有し、リチウムがサイト間を移動することによって、充放電電圧にヒステリシスをもたらしながら複雑な発熱挙動を示す材料もあり、リチウムイオン電池の熱挙動には学術的な面からも興味が尽きない。安全性の観点からは、過充電など誤使用条件での発熱挙動についても興味を持たれる。また副反応等による発熱を捕らえることが出来れば電池の寿命推定が可能となることも考えられる。また熱測定は電池を解体することなく行えるので、電池の劣化に伴う熱変化を捉えることが出来れば、電池の劣化状態を非破壊で診断することも可能と考えられ、今後電池の熱測定は高性能電池開発のための有効な手法となっていくことが期待される。

## 文 献

- 1) W. R. McKinnon, J. R. Dahn, J. J. Murray, R. R. Haering, R. S. McMillan, and A. H. Rivers-Bowerman, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **19**, 5135 (1986).
- 2) 齋藤喜康, 高野清南, 金成克彦, 増田俊久, 電子技術総合研究所彙報 **60**, 771 (1996).
- 3) 齋藤喜康, 高野清南, 金成克彦, 第39回電池討論会講演要旨集, p.215 (1998).
- 4) 齋藤喜康, 高野清南, 金成克彦, 根岸明, 第40回電池討論会講演要旨集, p.379 (1999).
- 5) Y. Saito, K. Takano, K. Kanari, and K. Nozaki, *Mat.*

*Res. Soc. Symp. Proc.* **496**, 551 (1998).

- 6) Y. Saito, K. Takano, K. Kanari, A. Negishi, K. Nozaki, and K. Kato, *J. Power Sources* **97-98**, 688 (2001).
- 7) J. S. Hong, H. Maleki, A. Al Hallaj, L. Redey, and J. R. Selman, *J. Electrochem. Soc.* **145**, 1489 (1998).
- 8) 前田康久, 熱測定 **29**, 62 (2002).
- 9) K. Takano, Y. Saito, K. Kanari, K. Nozaki, K. Kato, A. Negishi, and T. Kato, *J. Appl. Electrochem.* **32**, 251 (2002).
- 10) J. N. Reimers and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **139**, 2091 (1992).
- 11) J. R. Dahn, *Phys. Rev. B* **44**, 9170 (1991).
- 12) 小林 陽, 宮代 一, 紀平庸男, 寺田信之, 太田智行, 河合英正, 白方真人, 電力中央研究所報告 **T99001** (1999).
- 13) J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu, and J. S. Xue, *Science* **270**, 590 (1995).
- 14) T. Zheng, W. R. McKinnon, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **143**, 2137 (1996).
- 15) M. Inaba, M. Fujikawa, T. Abe, and Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.* **147**, 4008 (2000).

## 要 旨

市販リチウムイオン電池の充放電時の発熱挙動を熱量計によって測定した。発熱は主に電池反応のエントロピー変化と電気化学的分極の二つに起因するものであることが確認されたが、難黒鉛化性炭素を負極に用いた電池では、充放電電圧のヒステリシスと関連した複雑な発熱挙動が観察された。また、正極活物質の結晶相転移に対応した熱挙動とその温度依存性、および黒鉛負極のステージ構造変化に関連した熱挙動も確認された。リチウムイオン電池の熱測定は、電池の性能を評価する上での有効な手法の一つになりうることを示された。

齋藤喜康 Yoshiyasu Saito  
産業技術総合研究所 電力エネルギー研究部門, Energy Electronics Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, TEL. 0298-61-5198, FAX. 0298-61-5805, e-mail: y-saito@aist.go.jp  
研究テーマ: リチウムイオン電池の熱特性評価  
趣味: 自転車やカヤック, テレマークスキーなどでの旅