

# リン酸鉄系リチウムイオン電池におけるLi電析発生条件下の安全性に関する考察

須貝 友和, 川添 祐大

近年、再生可能エネルギー導入の拡大を背景に、蓄電池の重要性が高まっている。一方、リチウムイオン電池を起因とした発煙・発火により市場回収に至った事例も国内外で報告されている<sup>1)</sup>。このような背景のもと、リン酸鉄リチウム（LFP）を正極に用いたリチウムイオン電池は高い安全性を有するとされている<sup>2)</sup>。しかし、こうした正極材料設計に基づく安全性とは別に、リチウム金属の析出（以下、Li電析）の発生状態と電池安全性との関係については、実験的知見が十分に整理・体系化されていない。

そこで本研究では、この課題に対し、リン酸鉄系リチウムイオン電池におけるLi電析に着目し、その発生状態が電池安全性に及ぼす影響について検討した。具体的には、メーカー推奨仕様範囲外の条件で充放電サイクル試験を実施し、容量維持率（State of Health: SOH）の異なるセルを作製することで、Li電析の発生状態と電池安全性との関係性を評価した。これにより、劣化の進行に伴うLi電析が電池の熱的安定性および発火リスクに及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。また、SOHを指標としてLi電析の進行状態と電池安全性を対応付けることで、劣化状態を考慮した安全設計および運用条件設定に資する知見の提供を目指した。さらに、本研究で得られた知見は、SOHを用いたLi電析進行状態の間接評価を通じて、電池安全性の定量的評価や、バッテリーマネジメントシステムにおける安全性監視および制御への適用可能性を示すものである。

## Safety Assessment of Lithium Iron Phosphate Lithium-Ion Batteries under Lithium Plating Conditions

SUGAI Tomokazu and KAWAZOE Yuta

In recent years, the importance of energy storage systems has increased with the expansion of renewable energy adoption. Meanwhile, incidents of smoke emission and fire caused by lithium-ion batteries have been reported both domestically and internationally, in some cases leading to market recalls<sup>1)</sup>. Against this background, lithium-ion batteries employing lithium iron phosphate (LFP) as the cathode material are generally regarded as having high intrinsic safety<sup>2)</sup>. However, apart from such safety derived from cathode material design, the relationship between the occurrence of lithium metal deposition (hereafter referred to as lithium plating) and battery safety has not yet been sufficiently clarified through experimental studies.

To address this issue, this study focused on lithium plating in lithium iron phosphate (LFP)-based lithium-ion batteries and investigated its impact on battery safety. Specifically, charge-discharge cycle tests were conducted under conditions outside the manufacturer-recommended operating specifications to prepare cells with different levels of State of Health (SOH). Using these cells, the relationship between the occurrence of lithium plating and battery safety was evaluated. The objective was to clarify how lithium plating associated with degradation affects the thermal stability and ignition risk of batteries.

In addition, by correlating the progression of lithium plating with battery safety using SOH as an indicator, this study aimed to provide insights for safety-oriented battery design and operational condition setting that take degradation into consideration. Furthermore, the findings of this study suggest the applicability of SOH-based indirect assessment of lithium plating progression to quantitative battery safety evaluation, as well as to safety monitoring and control in battery management systems.

Contact : SUGAI Tomokazu tomokazu.sugai@omron.com

## 1. まえがき

近年、電動化およびデジタル化社会の進展に伴い、様々なアプリケーションにおいて二次電池の搭載が拡大している。中でもリチウムイオン電池は、高いエネルギー密度とコスト優位性から、ポータブル機器、電気自動車および定置用蓄電池など幅広い用途で利用されている。一方で、電池の高容量化に伴い、熱暴走や発火事故が顕在化しており、これらの事象は市場回収に至った事例としても報告されている<sup>1)</sup>。このような安全性の課題は蓄電池の社会的受容性を低下させ、カーボンニュートラル実現の阻害要因となり得る。当社が開発・提供する蓄電池／関連製品においても例外ではなく、安全性確保は最重要課題の一つである。

リン酸鉄リチウム（LFP）を正極に用いたリチウムイオン電池は、他の正極材料と比較して熱安定性に優れ、高い安全性を有するとされている<sup>2)</sup>。しかし、低温環境や急速充電などの使用条件下では、リン酸鉄系リチウムイオン電池においてもリチウムイオンのインターカレーション（リチウムイオンが負極材料内部へ挿入される反応）が阻害され、リチウム金属の析出（以下、Li 電析）が発生する可能性が報告されている<sup>2)</sup>。Li 電析は負極における反応であり、低温や高負荷条件では正極材料によらず発生し得る現象であるとともに、内部短絡や異常発熱の起点となり、最終的に発火に至るリスクを有することが知られている<sup>3)</sup>。しかし、Li 電析が電池安全性に影響を及ぼすこと自体は知られているものの、その発生状態および劣化状態との関係については十分に整理・体系化されていない。

容量維持率（State of Health: SOH）は電池の劣化状態を示す指標であり、本研究ではこれを劣化状態の指標として用いた。そこで本研究では、リン酸鉄系リチウムイオン電池を対象として、SOH の異なるセルを作製し、Li 電析の発生状態と電池安全性との関係を体系的に明らかにすることを目的とした。特に、SOH の異なるセルを用いて、Li 電析の発生状態と安全性を対応付けて評価した点に本研究の特徴がある。Li 電析を再現性よく発生させ、その影響を効率的に評価することを目的として、メーカー推奨仕様範囲を超えた低温かつ高レート充電条件での充放電サイクル試

験により SOH の異なるセルを作製した。これらの条件は、実使用環境においても発生し得る低温および高負荷条件を加速的に再現したものである。さらに、解体解析および加熱試験を組み合わせることで、Li 電析に起因する自己発熱反応および熱的安定性の変化を評価し、安全性低下メカニズムを考察した。

## 2. 実験方法

### 2.1 実験概要

LFP を正極に用いたラミネート型リチウムイオン電池を意図的に Li 電析させるために、メーカー推奨仕様範囲外の温度・充電条件で充放電サイクル試験を実施した。充放電サイクル試験後に容量測定を実施し、初期容量と比較することで各セルの SOH を算出した。SOH 毎にセルを分類し、それぞれの SOH のセルに対して、解体解析および加熱試験を実施した。解体解析では、負極電極の表面状態の目視確認および負極電極の厚さを測定した。加熱試験では、熱暴走時（セルが制御不能となり、自発的に発熱し続け、煙・火炎・ガス放出などを伴う状態）の状態、セル表面温度および加熱経過時間を測定し熱的安定性を評価した。

### 2.2 実験に使用したセル

市販のラミネート型のリチウムイオン電池を実験に使用した。表 1 にセルの情報を示す。

表 1 実験に使用したセルの情報

| 項目   | 仕様    |
|------|-------|
| セル形状 | ラミネート |
| 正極材料 | LFP   |
| 負極材料 | 黒鉛    |

### 2.3 充放電サイクル試験

充放電装置を用いて充放電サイクル試験を実施した。充放電サイクル試験の条件を表 2 に示す。本サイクル試験条

表 2 充放電サイクル試験条件

| 試験条件 | モード  | CV 電圧 | 電流レート | 終止条件              | 温度   | 休止時間   |
|------|------|-------|-------|-------------------|------|--------|
| 充電   | CCCV | 3.6 V | 0.5 C | カットオフ電流レート 0.05 C | -10℃ | 10 min |
| 放電   | CC   | —     | 0.5 C | カットオフ電圧 2.5 V     | -10℃ | 10 min |

表 3 容量試験条件

| 試験条件 | モード  | CV 電圧 | 電流レート | 終止条件              | 温度  | 休止時間   |
|------|------|-------|-------|-------------------|-----|--------|
| 充電   | CCCV | 3.6 V | 0.5 C | カットオフ電流レート 0.05 C | 25℃ | 30 min |
| 放電   | CC   | —     | 0.5 C | カットオフ電圧 2.5 V     | 25℃ | 30 min |

件は、メーカー推奨仕様範囲を意図的に超えた条件で実施した。充放電サイクル試験は 75 サイクル実施した。表 3 に容量測定条件を示す。初期、40 および 75 サイクル終了後に容量測定を実施し、初期を基準として SOH を算出した。充放電試験は恒温槽内の温度制御下で実施した。

## 2.4 解体解析

新品および充放電サイクル試験後の各 SOH のセルに対して、解体解析を行った。解体時の作業上の安全性を確保するために、前処理として放電状態となるように表 3 の条件で放電をさせた。また、解体作業は露点が  $-45^{\circ}\text{C}$  以下に管理されたドライルーム内で実施した。

解体したセルに対して、負極電極表面の目視観察および負極電極の厚さの測定をおこなった。目視確認はデジタルカメラを用いて観察をした。また、負極電極の厚さ測定はマイクロメータを用いて実施した。さらに、解体して得られた負極電極を試験片として切り取り、水に浸漬させ反応性を確認した。

## 2.5 加熱試験

新品および充放電サイクル試験後の各 SOH のセルに対して、加熱試験を行った。加熱試験の準備として、各セルの表面に熱電対を取り付けたのち、5 mm のアルミ板を上下から挟み、ボルトで締結しセルを拘束した。さらに、表 3 の条件で充電し、各セルを満充電の状態とした。その後、アルミ板で拘束されたセルの周囲にリボンヒーターを巻き付けた<sup>4)</sup>。さらに試験時のセル表面温度および電圧をモニタリングした。

上記、加熱試験の準備が完了したのち、表 4 に示す条件で加熱試験<sup>4)</sup>を実施し、熱暴走時のイベント状態、セル表面温度および加熱経過時間を測定し熱的安定性を評価した。

表 4 加熱試験条件

| 項目   | 条件                                                                                                                                                                                  |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 充電状態 | 満充電                                                                                                                                                                                 |
| 昇温条件 | 室温から $100^{\circ}\text{C}$ まで $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温する。<br>セル表面温度が $100^{\circ}\text{C}$ に達したのち 30 min 保持する。<br>その後、再び $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ でイベントが発生するまで昇温する。 |
| 昇温手段 | リボンヒーター<br>(セルの表面温度をモニタリングしながら、規定温度となるようにリボンヒーターの温度を制御する)                                                                                                                           |

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 充放電サイクル試験結果

図 1 に横軸を充放電サイクル数、縦軸を SOH とした充放電サイクル試験の結果を示す。初期の容量に対して充放電を繰り返すことで、SOH が低下していることがわかる。本試験によって、SOH が異なるセルを作製することができた。

表 5 にセル番号、充放電サイクル試験後の SOH および実験項目を示す。SOH が約 25%、40%、65% および新品 (SOH100%) のセルに分類し、それぞれ解体解析および加熱試験を実施した。なお、試験に使用したセルは同一製造ロットのものをを用いた。さらに、事前に初期容量を測定し、平均値に対して  $\pm 1\%$  以内のセルを選定することで、個体差の影響を極力低減した。

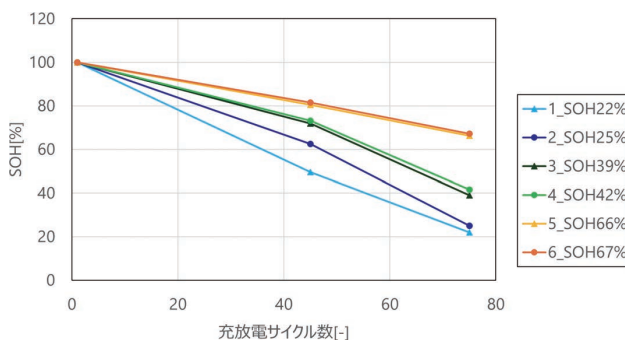


図 1 充放電サイクル試験結果

表 5 充放電サイクル試験後のセルの SOH および評価項目

| セル番号 | SOH  | 実験項目 |
|------|------|------|
| 1    | 22%  | 加熱試験 |
| 2    | 25%  | 解体解析 |
| 3    | 39%  | 加熱試験 |
| 4    | 42%  | 解体解析 |
| 5    | 66%  | 加熱試験 |
| 6    | 67%  | 解体解析 |
| 新品 1 | 100% | 加熱試験 |
| 新品 2 | 100% | 解体解析 |

### 3.2 解体解析結果

図 2 にセル解体後における負極電極の厚さの測定結果を記載する。縦軸は SOH 100% の負極電極の厚さに対する各 SOH の負極電極の厚さの増加率を示す。SOH 100% の負極電極の厚さに対して、劣化が大きく SOH が小さいセルほど、負極電極の厚さが増加していることがわかる。SOH の低下によって負極電極の厚さが増加する要因としては、Li 電析の成長、活物質の膨張、SEI 被膜の増加、などがある。

げられる<sup>5-7)</sup>。

表6に負極電極表面を拡大したデジタルカメラ画像を示す。新品の負極電極表面が茶色であることにに対し、SOHが低下したセルの負極電極表面が銀白色～白色となっていることがわかる。また、この色彩の変化は局所的ではなく、正極と対向する負極全面に生じていた。新品状態では、黒鉛負極の色彩が目視で確認できたため、茶色に見える。一方、SOHが低下したセルの負極電極表面は銀白色～白色となっていることから、析出物が生じていると考えられる。

次に、簡易的なLi電析の確認を目的として、新品およびSOHが低下したセルの負極電極をそれぞれ水に浸漬させたときの気体の発生度合いを目視で確認した。新品の場合は気体の発生が少なかったことに対して、SOHが低下した場合は、多くの気体が発生した。これは、リチウム金属が水と反応し気体が発生したと考えられる<sup>8)</sup>。以上の結果より、SOHが低下したセルの負極電極表面に見られた銀白色～白色の析出物はLi電析と考えられる<sup>9)</sup>。また、充放電サイクル試験はいずれのセルにおいても、同サイクル数を実施していることから、活物質の膨張およびSEI被膜の増加は同等と考えられ、SOHの低下要因はLi電析の発生と推定できる。さらに、負極電極の厚さ測定の結果から、SOHが低いほどLi電析の析出状態が大きいことが考えられる。

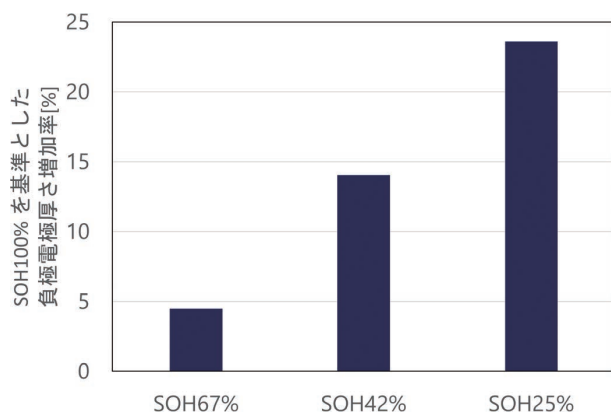


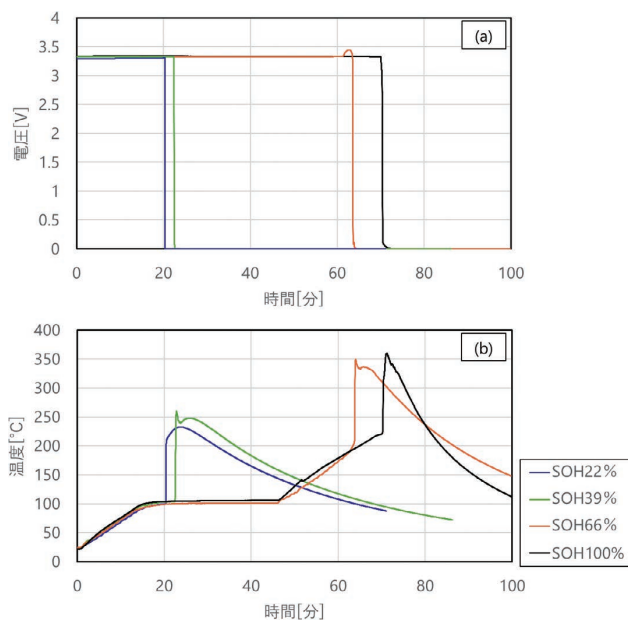
図2 SOH 100%に対する負極電極の厚さ

### 3.3 加熱試験結果

本試験では、セル加熱試験中に可視的な炎の発生が確認された事象を「発火」、炎の発生を伴わずガスの噴出が確認された事象を「発煙」と定義する。

図3に加熱試験結果を示す。図3-(a)は横軸に時間、縦軸に電圧を示し、図3-(b)は横軸に時間、縦軸にセル表面温度を示す。また、表7に熱暴走時のイベント状態、セル表面温度および加熱経過時間を示す。加熱開始より急激な電圧降下の直後(図3(a))に、セル表面温度の急激な上昇(図3(b))およびガスの発生もしくは、発火が確認された。つまり、電圧の急激な低下の前後において、熱暴走と推定される現象の発生が示唆された。

本結果より、劣化が大きくSOHが小さいほど熱暴走発生時のセル表面温度が低く、熱暴走発生までの加熱経過時間が短い傾向がある。さらに、SOHが23%、39%まで低下したセルは熱暴走時のイベント状態として発火事象がみられた。



(a) 電圧 (b) セル表面温度

図3 加熱試験プロファイル

表6 SOH ごとの負極電極の表面画像

| SOH       | 100% | 67% | 42% | 25% |
|-----------|------|-----|-----|-----|
| 負極極板の表面画像 |      |     |     |     |

表 7 熱暴走時のイベント状態、セル表面温度および加熱経過時間

| SOH  | イベント状態 | セル表面温度 | 加熱経過時間 |
|------|--------|--------|--------|
| 22%  | 発火・発煙  | 100℃   | 20 min |
| 39%  | 発火・発煙  | 100℃   | 22 min |
| 66%  | 発煙     | 200℃   | 64 min |
| 100% | 発煙     | 220℃   | 72 min |

### 3.4 考察

これら実験結果は、Li 電析と電解液との反応によるセル内部温度の上昇および可燃性ガスの発生が要因であると考えられる。Li 電析は電解液溶媒（炭酸エステル系溶媒）を還元的に分解する。この過程では Li 電析の表面に SEI 被膜（Solid Electrolyte Interphase）が形成されるとともに、有機・無機分解生成物が生成される<sup>10)</sup>。また、これらの反応は強い発熱を伴うことが知られている<sup>10)</sup>。このような反応により、セル内部で自己発熱が生じ、温度上昇が引き起こされたと考えられる。また、Li 電析が関与する電解液分解反応では、 $H_2$ 、 $CH_4$ などの可燃性ガスが生成する<sup>11)</sup>。これら可燃性ガスはセル内部圧力の上昇を招くとともに、熱暴走時の発火の要因となり得る<sup>11)</sup>。また、Li 電析の析出量が増加するほど、上記の自己発熱反応および可燃性ガスの生成は進行しやすいと考えられる。以上より、本実験では SOH が低いセルほど Li 電析の発生が顕著であることがわかった。その結果、セル表面温度が低い状態でも熱暴走が発生し、さらにイベント状態として発火を伴ったと考えられる<sup>12)</sup>。したがって、本実験の加熱試験条件下では、Li 電析に起因する自己発熱反応と可燃性ガスの生成・蓄積が複合的に作用し、最終的に発火事象へと至ったと推定される。

さらに、本研究結果は、正極材料に LFP を用いた材料設計上の安全性と、セルが置かれた状態（使用条件および劣化状態）に依存する安全性とが必ずしも一致しないことを示唆している。一般にリン酸鉄系リチウムイオン電池は熱安定性に優れ、安全性が高いと評価されている<sup>2)</sup>。しかし、本研究で示したように、Li 電析が進行した場合、正極材料固有の安全性だけでは十分な安全性を保証できない。

また、本研究において SOH が低いセルほど熱的安定性が低下することが確認された。この点は、安全マージンの観点から重要である。すなわち、Li 電析が蓄積した劣化セルでは、外部から与えられる熱エネルギーが比較的小さい場合でも熱暴走が発生し得ることを示している。これは、Li 電析が進行した劣化セルが高温環境下にさらされた場合、新品セルと比較して早期に危険事象へ移行する可能性を示唆する。

さらに、本研究の加熱試験は外部加熱を起点とした評価であるが、Li 電析が引き起こす自己発熱反応および可燃性

ガス生成という現象は他の条件下でも生じ得る現象である。例えば、充放電によるセルの発熱や内部短絡といった条件下でも、これら現象は前駆事象となり得る。したがって、本研究で得られた知見は、特定の加熱条件に限定されるものではない。Li 電析が進行した劣化セルにおける、安全性低下の一般的傾向を示すものと考えられる。なお、本研究においては、一般的に安全性が高いとされている LFP を使用した。しかし、Li 電析による安全性の低下は一般的に正極にも適用されると考えられる。

### 4. むすび

本研究では、リン酸鉄系リチウムイオン電池において、SOH の異なるセルを作製し、Li 電析の発生状態と電池安全性との関係を明らかにすることを目的として検討を行った。特に、劣化状態（SOH）に応じた Li 電析の進行と安全性への影響を対応付けて評価した点に本研究の特徴がある。さらに、本結果は、Li 電析と安全性との関係を示すだけでなく、SOH を指標として Li 電析の進行状態を間接的に評価することにより、電池安全性の定量的評価やバッテリーマネジメントシステムにおける安全性監視および制御への適用可能性を示唆するものである。このため、メーカー推奨仕様範囲を超えた低温かつ高レート充電条件での充放電サイクル試験により、Li 電析を再現性よく発生させたセルを作製した。

その結果、劣化が進行したセルでは Li 電析の析出が顕著となり、負極電極の厚さ増加や電解液との反応に起因する自己発熱および可燃性ガス生成が増大することを確認した。さらに、加熱試験において、新品状態では熱暴走が発生しなかった 100℃のセル表面温度においても、SOH が大きく低下したセルでは熱暴走が発生し、発火に至ることを明らかにした。

これらの結果は、Li 電析が電池安全性に影響を及ぼすことの再確認に加え、その影響が劣化状態に応じて顕著に増大することを示した点に意義がある。すなわち、Li 電析発生の有無に加え、その蓄積状況および劣化状態を考慮した安全性評価が不可欠であることを示唆している。

このことから、電池の安全性は正極材料の選定のみによって一義的に決定されるものではなく、Li 電析の発生および蓄積を抑制する製品設計や運用条件設定が重要である。特に、低温環境および高負荷条件を想定した制御設計の重要性が示された。

今後の課題として、本研究では Li 電析の発生状態を相対的に評価しているため、析出量の定量化手法の確立や、他の劣化要因（電解液分解、セパレータ劣化、正極構造変化）との相互作用を考慮した総合的な安全性評価が必要である。また、実使用環境を模擬した条件における長期的な安全性評価や、Li 電析抑制技術の検討も重要な課題である。

なお、本試験は意図的に厳しい条件を付与した加速劣化試験であり、通常使用条件下におけるリン酸鉄系リチウムイオン電池の安全性を否定するものではない。

## 参考文献

- 1) 向井孝志 他, “リチウムイオン電池の熱暴走メカニズムと高安全性技術,” 表面技術, vol. 70, no. 6, pp. 301–308, 2019.
- 2) 小鹿健一郎 他, “リン酸鉄系リチウムイオン電池を対象とした温度、充電条件および運用SOC範囲によるバッテリー性能低下への影響,” 自動車技術会論文集, vol. 56, no. 2, pp. 207–212, 2025.
- 3) K. Gotoh et al., “Mechanisms for overcharging of carbon electrodes in lithium-ion/sodium-ion batteries analysed by operando solid-state NMR,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, no. 29, pp. 14472–14481, 2020.
- 4) 松村英樹, 松島和男, “リチウムイオン電池の安全性評価試験における発生事象について,” 交通安全環境研究所フォーラム資料, pp. 136–138, 2012.
- 5) S. Yu et al., “Solid-electrolyte interphase nucleation and growth on carbonaceous negative electrodes for Li-ion batteries visualized with in situ atomic force microscopy,” *Sci. Rep.*, vol. 10, Art. no. 8550, 2020.
- 6) H. Takahashi et al., “The quantitative evaluation of anode thickness change for lithium-ion batteries,” *Furukawa Electr. Rev.*, no. 46, pp. 30–36, 2015.
- 7) B. Bitzer and A. Gruhle, “A new method for detecting lithium plating by measuring the cell thickness,” *J. Power Sources*, vol. 262, pp. 297–302, 2014.
- 8) M. Klanchar et al., “Lithium-water reaction chemistry at elevated temperature,” *Energy Fuels*, vol. 11, pp. 931–935, 1997.
- 9) 眞下優, “リチウムイオン二次電池の評価 (1)～3 極セルによるリチウム金属析出現象の解明～,” *JFE-TEC News*, no. 54, 2018.
- 10) J. Oh and M. Tang, “Understanding the thermochemical reactions of lithium and carbonate electrolytes at elevated temperatures,” in *Proc. 30th Int. Colloq. Dyn. Explos. React. Syst. (ICDERS)*, 2025, ICDERS2025-020.
- 11) J. Zhang et al., “Investigation on gas generation and corresponding explosion characteristics of lithium-ion batteries during thermal runaway at different charge states,” *J. Energy Storage*, vol. 80, Art. no. 110201, 2024.
- 12) 藤田有美 他, “リチウムイオン二次電池のサイクル劣化に伴う熱安定性変化のメカニズム解明 (2),” 第 62 回電池討論会, 2D19, 2021.

## 執筆者紹介



須貝 友和 SUGAI Tomokazu

オムロン株式会社  
グローバル購買・品質・物流本部 品質技術室  
バッテリー技術部  
専門：化学



川添 祐大 KAWAZOE Yuta

オムロン株式会社  
グローバル購買・品質・物流本部 品質技術室  
バッテリー技術部  
専門：電気工学

本文に掲載の商品の名称は、各社が商標としている場合があります。  
Microsoft および Excel は、米国 Microsoft Corporation の米国およびその他の国における登録商標または商標です。