

カメラ用リチウム電池の安全性に関する ガイドライン

—改訂版—

1998年4月

社団法人 電池工業会
乾電池技術委員会 リチウム電池小委員会

カメラ用リチウム電池の安全性に関するガイドライン

目 次

はじめに	1
第 1 章 カメラ用リチウム電池の安全性に関する ガイドラインの立案と背景	2
第 2 章 リチウム電池の安全確保に関する設計思想	4
2.1 一般的な設計思想	4
2.2 設計における留意点	13
第 3 章 製造における工程管理項目	15
第 4 章 安全性評価基準	16
4.1 筒形リチウム単電池の安全性評価基準	16
4.2 筒形リチウムパック電池の安全性評価基準	21
後記	24

はじめに

1991年8月に、カメラ用リチウム電池の不安全事故を防止する目的で「カメラ用リチウム電池の安全性評価のためのガイドライン」が作成されて以来約6年が経過した。

当時の背景として、全自動カメラに使用されている筒形リチウム電池の発熱事故が市場で相次いで発生したため、リチウム電池による不安全事故の防止と、ユーザ及び一般消費者のリチウム電池に対する不安感の払拭に業界全体として取り組む必要があった。それまで安全性対策については、それぞれの電池メーカーが個別に取り組んでいたが、ガイドラインの作成に際しては、安全性に関する各社のノウハウを集め、整理して、(1)電池の設計思想(2)製造における工程管理項目(3)安全性評価基準の3項目にまとめ、電池メーカー共通の指針となるようにした。

その後、安全設計の普及によりリチウム電池の不安全事故は減少したが、新たな問題として、数年前から新規メーカー(外国製)のリチウム電池から発熱事故が発生する問題が生じており、安全性に関するノウハウを広く一般に公開する必要も生じてきた。このような状況下において、特定の電池メーカーやカメラメーカー以外にも広く活用できるガイドラインを作成すべく本ガイドラインの見直しを行った。

また、今回の見直しに当たって、現在改訂中のリチウム一次電池の国際安全規格IEC60086-4との整合性を配慮した。

第1章から第3章における安全確保の基本的な考え方としては、まず、①不安全な要素をもった電池を市場に出さないこと、を前提としている。これは電池メーカーから出荷される電池については全てが安全なものであることが必要で、不安全な要素を持つ電池については各電池メーカーの最終出荷検査で排出されるべきであると考えている。しかし、何らかの理由で万一不安全の可能性が生じた場合には、②発熱の中断、③電池のみを犠牲にして事故の防止、④カメラにも累を及ぼすが人身事故や火災等の被害拡大に至らせないこととする、等の4段階の対策を取り入れてある。

第4章の安全性評価基準では、良品電池と予想し得る不具合電池の安全性レベルの評価基準を示している。しかし、この安全性評価基準は不安全モードを想定した各種評価試験により、安全性の品質のレベルを判定するものであり、ppmオーダーの異常品の抽出を目的としたものではない。安全性の品質バラツキについては、本ガイドラインに示した設計思想、管理項目のほかに、細部まで規定しにくい各社独自の製造技術とノウハウが存在しているため、安全性の品質バラツキに対する対策は、各電池メーカーで取り組むべき課題である。

本ガイドラインは、リチウム電池の安全性を高める基本要項について述べているが、電池メーカーの製品品質及び安全性を保証するものではない。また、製品の不具合が出た場合には、不具合原因を作った製造メーカーが全ての責任を負う必要がある。

第1章 カメラ用リチウム電池の安全性に関するガイドラインの立案と背景

近年、カメラはエレクトロニクス化され、露出調整、デートメモリ、電子シャッター、自動焦点、フィルムの自動装填、自動巻き上げ、自動巻き戻し等に電池が動力源として用いられている。

電源としては、当初はマンガン乾電池やアルカリ乾電池が用いられたが、より大出力、より大容量が要求されたこともあり、現在のカメラでリチウム電池を使用する比率は大きくなっている。

ちなみに、現在日本企業が、内外で出荷しているカメラは、約 3,600 万台/年(1997 年)である。

カメラ動力用リチウム電池は、大出力とする必要性から、その電極構造は渦巻き形、すなわち渦巻き状に巻いた構造としている。

これによって、大出力とすることが達成されたが、電極面積が大きいことから、電池に過大電流が流れた場合には、電池が発熱し、その結果、電池容器やカメラのボディを変形、溶融させたりするポテンシャルがある。リチウム電池は金属リチウムを負極としており、金属リチウムの融点は約 180-℃と低いので、発熱が大きい場合にはリチウムが溶融し、その結果発火に至るポテンシャルもある。

リチウム電池が発熱に至る原因は、主として次の場合である。

- ① 電池が内部短絡したとき。
- ② 電池が異常に加熱されたとき。
- ③ 電池に外部から過大電流を流したとき、あるいはそのような回路状態になったとき。
- ④ 電池にある基準以上の充電電流を流したとき。
- ⑤ 内部抵抗または、容量アンバランスの大きな電池を 2 個以上直列接続して使用し、1 個が強制放電されたとき。

現在市場に供給されている電池については、通常の使用範囲では上記の状況において過熱には至らない対策が施されている。その対策は、図 1.1 に示したように、設計、製造、検査の各段階にまたがるものである。

設計段階では、まず上記の異常事態においても温度が上がらない対策(-PTC 素子内蔵と内部短絡防止対策)、これが不完全な場合は温度上昇を逆に利用して電池内部を破壊して(セパレータのシャットダウン)電流が流れなくする対策、これも不完全な場合には電池容器を破壊(安全弁の作動)して電池内圧を低下して過熱に至らしめない対策の-3 段階を始めとして多くの項目がある。これらについての詳細は第 2 章で述べる。

次の審査段階では上記設計品質の確認実証を行う。これにより、設計されたものが正常に造られたときには事故に至らないことが立証される。これについての詳細は第 3 章で述べる。

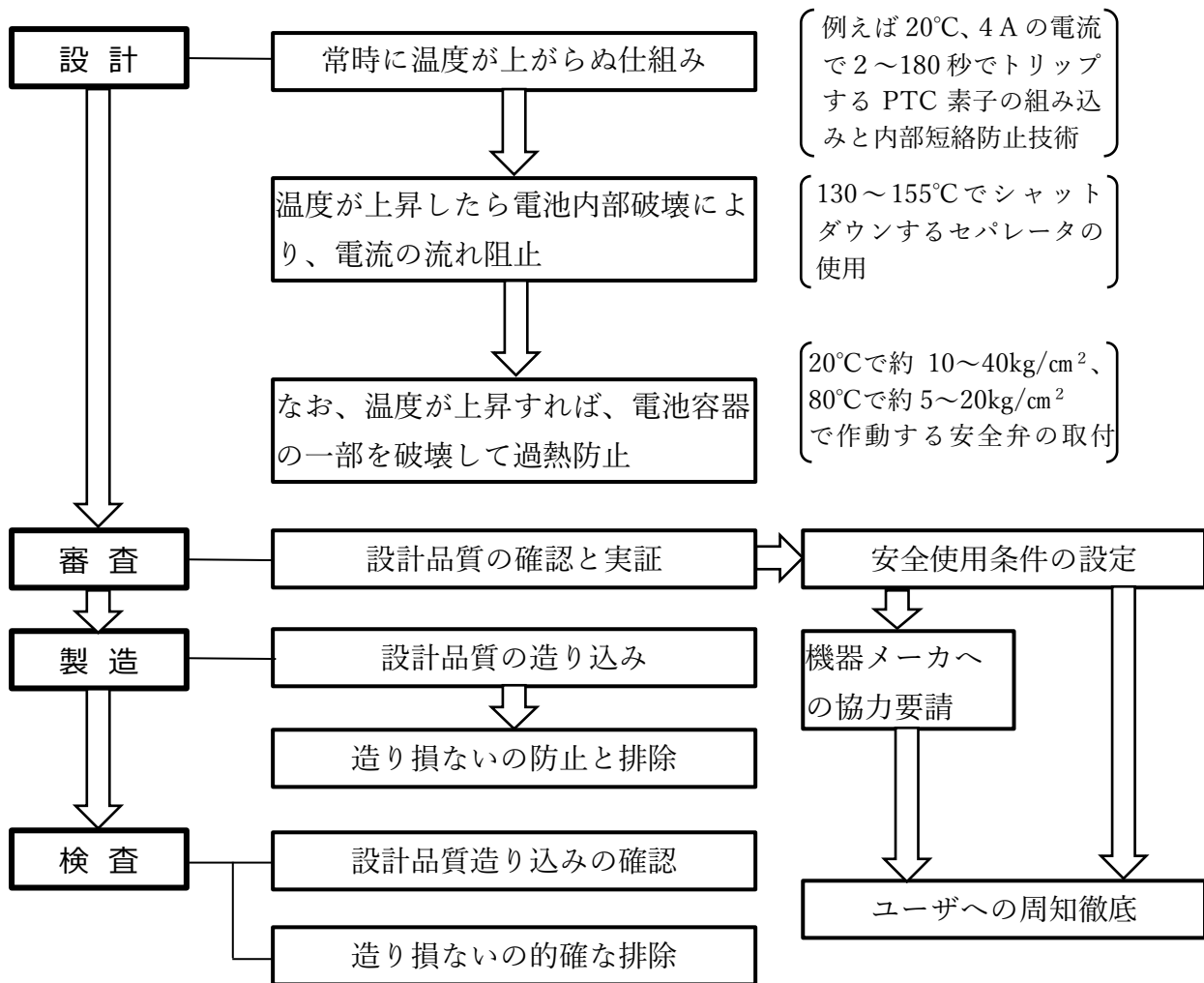


図 1. 1 安全基準達成のための概念図

次に製造段階では設計品質を再現できる製造設備と製造技術により、第 2 章の設計レベルを確保する。一方、製造過程においては造り損ないによる異常品の発生が問題となるが、工程管理の充実により、このような造り損ない品のないよう、また、万一の造り損ない品についてはこれを的確に排除するようしなければならない。これについては第 3 章で述べるが、更に、各電池メーカーがその組み合わせ、あるいは詳細技術を工夫することが大切である。

最後に製造された電池は最終検査段階で確認され出荷されるが、ここで異常品あるいは異常ロットは的確に排除されねばならない。この一部は第 4 章で述べるが、これらについても、更に、各電池メーカーがその組み合わせ、あるいは詳細技術を工夫することが大切である。

第2章 リチウム電池の安全確保に関する設計思想

カメラの動力用筒形リチウム電池では、その設計が十分に配慮されていないと、過熱等の不慮の事故に至るおそれがある。ここでは、筒形リチウム電池及びパック形電池の設計で配慮されるべき一般事項を 2.1 項で示し、そのうち特に内部短絡にからむ事項を 2.2 項で詳述する。

2.1 一般的な設計思想

基本的考え方

カメラ用リチウム電池に対する安全設計思想としては、

- ① 未使用電池の保管中。
- ② 電池をカメラに装填するとき。
- ③ カメラ使用での条件で実使用されるとき。
- ④ カメラとともに各種条件にさらされたとき。
- ⑤ カメラから取り外されるとき。
- ⑥ カメラから外して廃棄までの保管中。

に過熱、破裂しないこと、また、極力安全弁の作動のないこと(*)、安全弁作動以外の原因では著しい漏液のないことを基本としなければならない。

(*)原則として安全弁は作動しないこと。ただし、異常が発生し過熱、破裂に至る可能性が強いときは確実に作動すること。

この考え方を基本とした場合の各種リチウム電池の安全確保上具備すべき事項を以下に示す。

2.1.1 筒形リチウム単電池の安全設計思想

(1) 課題と対策

表 2.1 筒形リチウム単電池の安全性の課題と対策

課 題	対 策
1)内部短絡、圧壊	<p>対策 A :セパレータを通しての正負極短絡のないようなセパレータ材質を選定する。セパレータの厚みについては充分吟味する必要がある。</p> <p>対策 B :正極幅寸法を負極幅寸法より大きくし、また、巻き始めの位置をずらすことにより正極芯体のエッジと負極との接触を防止する。</p> <p>対策 C :極板の上下の絶縁物で極板群を固定することにより、振動、落下時の衝撃による内部短絡を防ぐ。</p> <p>対策 D :⊕⊖リード板等に絶縁テープ等を貼ることにより、リードによる正負極の内部短絡を防ぐ。</p> <p>対策 E :温度上昇によりセパレータの細孔を閉塞(シャットダウン)させ、内部抵抗を大きくして電流の流れを制御し、150℃以上の温度上昇を防ぐ。</p> <p>対策 F :安全弁を作動させる。安全弁機能としては、高温ではより低い圧力で作動することと、作動時に弁体が瞬時に十分な大きさに開口することが必要である。</p>
2)外部短絡	<p>対策 A :端子形状により外部短絡しにくい構造にする。</p> <p>対策 B :単体電池内部に過電流保護素子(例、PTC 素子)を内蔵し、過大電流による電池の発熱を防ぐ。</p> <p>対策 C :温度上昇によりセパレータの細孔を閉塞(シャットダウン)させ、内部抵抗を大きくして電流の流れを制御し、150℃以上の温度上昇を防ぐ。</p> <p>対策 D :安全弁を作動させる。</p>
3)放 電	<p>対策 A :単体電池内部に過電流保護素子(例、PTC 素子)を内蔵し、過大電流による電池の発熱を防ぐ。</p> <p>対策 B :温度上昇によりセパレータの細孔を閉塞(シャットダウン)させ、内部抵抗を大きくして電流の流れを制御し、150℃以上の温度上昇を防ぐ。</p> <p>対策 C :安全弁を作動させる。</p>
4)落下、振動、衝撃、衝突	<p>対策 A :極板の上下の絶縁物で極板群を固定することにより、振動、落下時の衝撃による内部短絡を防ぐ。</p> <p>対策 B :-⊕⊖リード板等に絶縁テープ等を貼ることにより、リードによる正負極の内部短絡を防ぐ。</p>
5)加 熱	<p>対策 A :加熱されたとき、電池内圧上昇による破裂を防ぐために安全弁を設ける。安全弁は、100℃では5時間以内で作動せず、165℃以下では作動させる。</p>
6)逆接続による充電	<p>対策 A :負極端子同士が直接接触しないよう、あるいは、⊕⊖を逆に入れたときに回路が形成されないような構造にする。</p> <p>対策 B :安全弁を作動させる。</p>
7)-10mA までの充電	<p>対策 A :セパレータや電解液の材質選定により充電時のセパレータを通しての電析による危険を極力抑える。</p> <p>対策 B :安全弁を作動させる。</p>

課 題	対 策
8) 転極 (複数個使用時の内部抵抗差大による過放電)	<p>対策 A : 放電末期近く (75-% 放電深度) まで内部抵抗値が限度 (5Ω 程度) を超えて大きくならない設計にする。</p> <p>対策 B : 放電末期には極力金属リチウムが残らない設計にする。</p> <p>対策 C : 転極した場合に発火しにくい、できるだけおだやかな電解液を使用する。</p> <p>対策 D : 内圧上昇があった場合は安全弁を作動させる。</p>
9) 転 極 (複数個使用時の容量差大による過放電)	<p>対策 A : 転極した場合に発火しにくい、できるだけおだやかな電解液を使用する。</p> <p>対策 B : 放電末期には極力金属リチウムが残らない設計にする。</p> <p>対策 C : 内圧上昇があった場合は安全弁を作動させる。</p>
10) 減 圧	<p>対策 A : 電池封口において減圧時においても重量減のない均一な封口構造を保つこと。</p>

-注) 内部抵抗値: -20℃での交流法(1kHz、10mA)による測定値

(2) 解説

現在電池メーカーから市販されている電池は、各製造メーカーがそれぞれの全ノウハウを傾注して、事故発生には至らないように設計、製造及び検査して出荷されている。

したがって、基本的には安全な電池である。

しかし、ごく例外的とはいえ、不手際な設計、製造、検査をした場合に起こり得る事故として下記の漏液と過熱がある。

漏液：電池の封口の不完全部分から、あるいは異常事態によって安全弁が作動したときに弁の破れた部分から、電池内の電解液が電池外部に漏出する。この現象自体は不安全ではないが、漏出液は有機溶媒であるため、近くに引火源があると引火して発火に至るおそれがある。

過熱：2.1 項の枠内の①～⑤の原因によって発熱することがある。通常は、ある一定温度に達すると、電池内の多数の安全機構が働き発熱を抑制する。設計、製造、検査の不手際によりこれらの多数の安全機構が不作動の場合には過熱状態に陥ることがあり、電池外装、あるいはカメラボディを変形、溶融したり、著しい場合は発火に至る。

このうち過熱の起こる原因としては、次の事項があげられる。

筒形単体電池 (1 個使い)	筒形単体電池 (4 個までの複数個使い)	パック電池
<ul style="list-style-type: none"> ● 激しい内部短絡 ● 過電流保護素子(例.-PTC 素子)-故障時の外部短絡 ● 過電流保護素子(例.-PTC 素子)-故障時の大電流(*)放電 ● 加熱 ● 充電(逆接続使用を含む) ● 加圧変形 ● ドリリング ● 引火源近くでの安全弁作動 	同左	同左
	● 素電池間内部抵抗差大による強制放電	同左
	● 素電池間容量差大による強制放電	同左

*-:大電流は、メーカーによって規定されている。

もし、規定がない場合、電池の短絡電流と同じ電流を用いる。

これらの原因による過熱は、表 2.1、表 2.2 の設計対策によって防げるものである。

表 2.1 は、これらの不安全ポテンシャルのうち、カメラ中では起こり得ない加圧変形、ドリリング及び火気近くでの安全弁の作動を除いた項目について、設計上留意すべき事項を示したものである。以下にその内容を解説する。

1) 内部短絡

緩やかな内部短絡は、電池の自己放電が大きくなるだけで、不安全ポテンシャル——はない。しかし、激しい内部短絡が起こると電池の発熱、及びその結果としての電池の過熱あるいは安全弁の作動が起こることもあり得る。

内部短絡の起こるケースの一つは、セパレータを通しての正負極の直接接触である。これを防止するためには、[対策 A]のセパレータを通しての正負極短絡のないようなセパレータ材質を選定することである。セパレータが薄すぎるのは問題である。ただし、性能面からは、厚ければ厚いほど良いということにはならない。

内部短絡の起こる別のケースは、正極芯体のエッジと負極の接触であり、これを防止するためには、[対策 B]の正極幅寸法を負極幅寸法より大きくし、また、巻き始めの位置をずらすことが有効である。

内部短絡の起こるもう一つのケースは、捲回体電極の $\oplus\ominus$ をリード板が、セパレータを突き破って相手極に直接接触する場合である。これらは激しい内部短絡となることがある。これを防止するには、[対策 C]の極板の上下の絶縁物で極板群を固定することにより、振動、落下時の衝撃による内部短絡を防ぐこと、[対策 D]の $\oplus\ominus$ リード板に絶縁テープ等を貼ることにより、リードによる正負極の内部短絡を防ぐことである。また十極縦端部への絶縁テープ貼付等も有効な場合がある。

内部短絡の起こったのちの対策として、[対策 E]の温度上昇を逆に利用してセパレータを熔融させてセパレータの細孔を閉塞(シャットダウン)させ、内部抵抗を大きくして電流の流れを抑制し、 150°C 以上の温度上昇を防ぐことが有効である。したがって、セパレータ材質の選定に当たっては、この目的を達成できるよう電池全体の設計上のバランスを考慮して細孔閉塞温度を設定することが必要である。

これらの対策を行ってもなお、内部短絡が起こり、かつ温度が異常上昇した場合には、[対策 F]として、安全弁を作動させる。安全弁機能としては、高温では危険度が高まるので常温より低い圧力で作動することと、作動時に弁体が瞬時に十分な大きさに開口して、内圧を一気に引き下げる機能のものであることが必要である。

2) 外部短絡

外部短絡によっても、内部短絡と同様の現象が起こる。したがって、これを回避するために-[対策 A]の端子形状を例えば外装よりへこますなどして外部短絡しにくい構造にすることが必要である。内部短絡との一番大きな相違は、筒形単体電池では外部短絡時に過大電流が流れないようにすることができることである。これが、[対策 B]の単体電池内部に過電流保護素子(例、PTC 素子)を電池に対して直列に接続、内蔵させる対策である。過電流保護素子は、過大電流が流れると抵抗値が急激に上昇し、以後の過大電流を阻止し、電池の発熱を防ぐ。過電流保護素子が接続されており、正常に作動すれば外部短絡による不安全事故は起こらないが、もし、過電流保護素子が故障(短絡)した場合には危険状態となる。このときの対策は内部短絡の場合と同じであり、[対策 C]のセパレータ細孔の閉塞(シャットダウン)あるいは、[対策 D]の安全弁を作動させる。

3) 放電

カメラ使用時の正常放電では、常識的な高温例えば 60℃程度を含めて、危険は全くない。しかし、カメラの故障時には異常放電の可能性もあり、その場合大電流が流れることも想定しなければならない。大電流が流れた場合の結果は外部短絡類似となる。従って、対策も同じであり、[対策 A]の過電流保護素子の内蔵、[対策 B]のセパレータ細孔の閉塞(シャットダウン)-、[対策 C]の安全弁の作動となる。この場合も、上記と同様通常は過電流保護素子で保護されているので、異常放電で電池が高温になると過電流保護素子が作動し、不安全事故の発生にはならない。たまたま過電流保護素子が短絡していたというような希有の場合のみ[対策 B]、[対策 C]が効果を発揮する。

4) 落下、振動、衝撃、衝突

落下、振動、衝撃、衝突等の物理的影響により、電池内の化学物質そのものが危険状態になることはない。しかし、これらの物理的影響により、電池内で内部短絡現象が起こり、これが不安全ポテンシャルとなることはあり得る。これに対する対策は内部短絡のそれと同じで、[対策 A]の極板の上下の絶縁板等で極板群を固定することにより、振動、落下時の衝撃による内部短絡を防ぐ、[対策 B]の⊕⊖リード板などに絶縁テープなどを貼ることにより、リードによる正負極の内部短絡を防ぐことである。

5) 加熱

加熱されたとき、電池内圧上昇による破裂を防ぐために安全弁を設ける。-100℃で数時間の加熱であれば問題はないので安全弁の作動は不要であるが、5h 以上になり電池内部が不安全な状態になれば作動すべきである。温度が高くなるにつれて放置許容時間は短くなり、安全弁は 165℃以下では作動させる。

6) 逆接続による充電

電池を4個以上直列に接続して使用する回路においては、1個の電池が逆向きに接続されたときに他の3個以上の電池によって充電されることになる。この対策は、[対策A]の逆向きに接続されても回路が接続されない構造とすることである。しかし、万一充電されて異常に内圧が上昇した場合には、[対策B]の安全弁の作動が必要である。電池2個の直列接続で1個を逆向きに接続されたとき、電圧の低い電池が電圧の高い電池によって充電されることになるが、この場合電圧差は小さいので安全である。

7) 10mAまでの充電

カメラ用電池で充電が考えられるのは、モータからの逆起電力による充電などである。これによりリチウム電池が不安全に至ることは考えられないが、-[対策A]を考慮すべきである。また、万一の場合は、[対策B]の安全弁を作動させることで対処できる。

8) 転極(内部抵抗差大による過放電)

多数個(素電池4個まで)電池の直列接続使用において、電池間に大きな内部抵抗値の相違があると、内部抵抗値の差により内部抵抗の大きい電池が内部抵抗の小さい電池によって強制放電され、その結果、電池が転極して発熱に至ることがある。最も使用例の多い2個直列の場合を例にとると、正常な電池の内部抵抗はおよそ 1Ω 以下であるが、片方の電池の内部抵抗が $10\sim$ 数 10Ω にまで大きくなり、これらの電池が直列に接続されて 100mA オーダ以上の電流で放電され続けると、内部抵抗の大きい電池が内部抵抗の小さい電池により強制放電されて転極し、大きな発熱をすることがある。しかし、内部抵抗が極めて大きくなった場合には電流が流れなくなるため問題になることはなく、放電末期に内部抵抗が大きくなる場合も残存容量がほとんどないため問題はない。これに対する対策としては、[対策A]の内部抵抗上昇を限度内に小さくおさえることであり、そのために電池内に水分等の不純物が混入しないよう十分配慮することが必要である。また、[対策B]の放電末期に金属リチウムが極力残らない設計にすること、[対策C]の転極時の安全性を考慮して電解液中の溶質の酸化力は、できるだけおだやかなものを推奨する。また、転極により電池の内圧上昇があった場合の対策としては[対策D]の安全弁を作動させることである。

9) 転極(容量差大による過放電)

単体電池複数個使いでは、電池の新旧、あるいはメーカーの異なる電池の混用が起こる確率が高く、使用済み電池、あるいは一部使用済み電池と未使用電池を組み合わせるなど、2個以上4個以下直列接続使用において両者に大きな容量の相違があると、容量のアンバランスにより、容量の小さい電池が容量の大きい電池によって強制放電され、その結果電池が転極することがある。これに対する対策として、[対策 A-]ではリチウムトリフロロメタンスルフォネート(LiCF₃SO₃)のような、または、よりおだやかな電解液を使用することが非常に重要であり、[対策 B-]の放電末期に金属リチウムが極力残らない設計にすること。また、転極により電池内圧上昇があった場合には[対策 C]の安全弁を作動させることである。

10) 減圧

減圧時のカメラ使用、例えば高山での使用などにおいて電池内の化学物質そのものが危険状態になることはない。しかし、封口部の異常(例えば、不均一な封口、ガスケットの割れ)がある場合、重量減、漏液が起こりこれが不安全ポテンシャルとなることはあり得る。これに対する対策は、封口金型形状、ガスケット材質、形状を検討し均一な封口構造を保つことである。

2.1.2 筒形リチウムバック電池の設計思想

(1) 課題と対策

表 2.2 筒形バック電池の安全性の課題と対策

課 題	対 策
1)内部短絡、圧壊	対策 A:筒形リチウム単電池と同じ 対策 B:筒形リチウム単電池と同じ 対策 C:筒形リチウム単電池と同じ 対策 D:筒形リチウム単電池と同じ 対策 E:筒形リチウム単電池と同じ 対策 F:筒形リチウム単電池と同じ
2)外部短絡	対策 A:筒形リチウム単電池と同じ 対策 B:パック電池内部あるいは単体電池内に過電流保護素子-(例.PTC 素子)を内蔵、過大電流による電池の発熱を防ぐ 対策 C:筒形リチウム単電池と同じ 対策 D:筒形リチウム単電池と同じ
3)放 電	対策 A:パック電池内部あるいは単体電池内に過電流保護素子-(例.P-T-C 素子)を内蔵、過大電流による電池の発熱を防ぐ 対策 B:筒形リチウム単電池と同じ 対策 C:筒形リチウム単電池と同じ
4)落下、振動、 衝撃、衝突	対策 A:筒形リチウム単電池と同じ 対策 B:筒形リチウム単電池と同じ
5)加 熱	対策 A:筒形リチウム単電池と同じ
6)10mA までの充電	対策 A:筒形リチウム単電池の課題 7)と同じ 対策 B:筒形リチウム単電池の課題 7)と同じ
7)転 極 (内部抵抗差大による 過放電)	対策 A:筒形リチウム単電池の課題 8)と同じ 対策 B:筒形リチウム単電池の課題 8)と同じ 対策 C:筒形リチウム単電池の課題 8)と同じ 対策 D:筒形リチウム単電池の課題 8)と同じ
8)転 極 (容量差大による過放 電)	対策 A:筒形リチウム単電池の課題 9)と同じ 対策 B:筒形リチウム単電池の課題 9)と同じ 対策 C:筒形リチウム単電池の課題 9)と同じ
9)減 圧	対策 A:筒形リチウム単電池の課題 10)と同じ

(2) 解説

基本的には表 2.2 に見られるように、筒形リチウム単電池と同じであるが、いくつかの違いがある。

一つは、課題 2)、課題 3)において筒形リチウム単体電池では、その構成上過電流保護素子(例.PTC 素子)は電池個々に内蔵させねばならないが、パック電池では 2 個の電池が 1 個のパッケージに納められているので、1 個、1 個の電池に内蔵させるか、もしくはパック内の 2 個の電池の結線に過電流保護素子(例.PTC 素子)を用いる。すなわち単体電池 2 個使用の場合、過電流保護素子(例.PTC 素子)は必ず 2 個必要であるが、パック電池では 1 個でもよい。

二つ目は、単体電池 2 個使いでは、課題 6) (逆接続による充電)にあるように使用者が間違えて電池を逆向きに装填したときの問題があるが、パック電池ではあらかじめ電池が組み込まれているので、この問題はない。

2.2 設計における留意点

カメラ用リチウム電池を設計する上で、内部短絡防止の観点からの留意点など、内部短絡したときの安全性の確保の観点からの留意点は以下のとおりであるが、この中で◎印のものは基本的に採用すべきであるが、●印のものは、併用できないもの、併用しても意味のないもの、あるいは併用すると逆に害のあるものもあり、その場合は、電池の基本設計思想に基づいていずれかを採用すればよい。

2.2.1 電池材料・部品

(1) セパレータ材質に要求される特性

- ① 強度を有すること
 - ◎ 捲回時に破れ、裂けなどが発生しないこと
 - ◎ 異物かみ込み時に捲回圧で、破れ、ピンホールなどが発生しないこと
- ② 細孔を貫通して短絡しないこと
 - ◎ 正極合剤微粒子を通さないこと
- ③ 耐熱性について
 - ◎ 電池の放電電流が異常に大きい場合や、内部短絡した場合にシャットダウンして電流を遮断し、温度の異常上昇を防ぐ
 - ◎ 放電時や内部短絡時に集電リードの異常加熱により、収縮してフィルム状を損なわないこと(通常はリードに絶縁テープを貼ってこれを防いでいる)
- ④ ◎セパレータは、より厚いものが好ましい(性能面からは、適正な厚みを選ばなければならない)
- ⑤ セパレータのシャットダウン特性の評価基準には、種々の方法が提案されているが、統一された方法はまだない。

評価方法としては電池を一定速度で加熱し、内部抵抗の変化を測定する方法や、電池を短絡して電流低下時の電池の温度を測定する方法などが提案されている。設定基準としては、現在の一般的設計構造においては 130～155℃である。

(2) 安全弁の安全性評価基準

安全弁は、内部短絡等の異常時に電池電圧が上昇した場合に、電池内のガスや電解液を電池外に排出し、破裂等の最悪の事態に至ることを防止する装置である。

電池の設計によっても異なるのは当然であるが、現在の一般的な設計構造においては、20℃では安全弁の作動が 10～40kg/cm²程度、80℃では 5～20kg/cm²程度が好ましい。

(3) 過電流保護素子の基準

過電流保護素子は、電池に大電流が流れたときに温度上昇し、抵抗値を急上昇させて、電流を流れなくする可逆性の部品である。

例えば P-T-C 素子の場合も電池設計によって異なるが、一般的に 2-0℃で 4-A の電流を流したとき、2～180 秒でトリップするものが使われている。将来 PTC 素子に限らず同様の目的をもったデバイスの使用も考えられる。

(4) 電解液

もし電池が転極に至った場合の安全性を考慮して、電解液には酸化性ができるだけ弱いものを使用することが好ましい。酸化性の弱い溶質としては、リチウムトリフロロメタンスルフォネート(LiCF₃SO₃)などがある。

電解液については、環境への配慮も必要である。

2.2.2 製造工程

(1) 正極工程

- ◎ 正極の電極幅を負極リチウム幅より大きくする
- ⊕、⊖のリード位置をずらす
- ⊕リード板を適正な幅・長さにする
- ◎ 電極接断面の適正なバリ許容度の設定
- ⊕リードの溶接位置の適正設定
- 正極縦端部への絶縁テープ貼付
- 正極をセパレータにより袋状に包む

(2) 負極工程

- ◎ ⊖リード板のリード部を被覆する絶縁テープの貼付
- ◎ ⊖リード板を適正な幅・長さにする

(3) 捲回工程

- ◎ 正・負極群構成時の正極先巻き
- ◎ 捲回体外形寸法の適正設定
- 缶と捲回体最外周の極性が異なる場合は、-すべてセパレータ等で覆うようにする
- ⊕、⊖のリード位置をずらす
- ◎ 捲回体巻きずれ寸法の規制

(4) 組立工程

- ◎ 底部絶縁板の適正設計
- ◎ 上部絶縁リングの適正設計

第3章 製造における工程管理項目

カメラ用筒形リチウム電池を製造する上で、最も留意しなければならない点は、内部短絡防止である。電池製造時の各工程における留意点を列挙すると次のようになる。

なお、電池の構造、製造方法の違いにより、これらの一部は不要なものとなり得る。

(1) 正極工程

- ① シート合剤の厚みのバラツキ管理
- ② シート合剤の切断時、搬送時の粉落ち、粉付着管理
- ③ ⊕リード板のバリ管理
- ④ ⊕リードの溶接位置の管理
- ⑤ ⊕リードの絶縁テープの有無及び位置の管理
- ⑥ 正極縦端部への絶縁テープ貼付の有無及び位置の管理

(2) 負極工程

- ① ⊖リード板のバリ管理
- ② ⊖リード板のリード部被覆絶縁テープの有無及び位置の管理

(3) 捲回工程

- ① 正・負極構成時の位置管理
- ② 捲回圧力の管理
- ③ 捲回時異物かみ込み防止管理
- ④ 捲回時巻きずれ管理
(たけのこ状巻きずれ防止、リチウム露出防止)
- ⑤ 捲回体外形寸法の管理
(巻き緩み、無理挿入の防止)
- ⑥ 捲回時セパレータに大きなしわ発生の防止管理
- ⑦ 捲回直後、全数絶縁抵抗を測定し、内部短絡品の排除

(4) 組立工程

- ① 底部絶縁板有無の管理
- ② ⊕、⊖リードの曲げ管理
- ③ 上部絶縁リングの有無の管理
- ④ 絶縁抵抗測定による内部短絡品の排除

(5) 仕上げ及び出荷検査工程

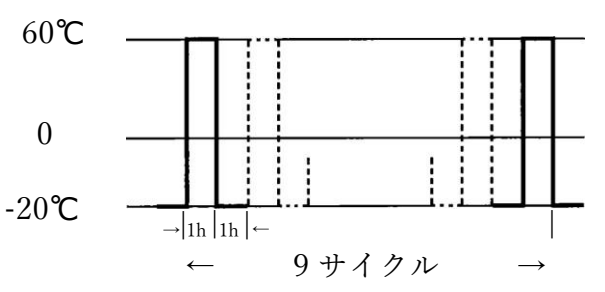
- ① 電池温度検査
- ② 開路電圧検査
- ③ 閉路電圧検査
- ④ 振動、落下、エージング等による内部短絡品の排除
- ⑤ 透過 X 線による内部チェック

第4章 安全性評価基準

4.1 筒形リチウム単電池の安全性評価基準

(1) 課題と評価基準

課題	評価試験法	基準
1)内部短絡、圧壊	試験 A：木板上に横置きにした単電池(未放電品、50%放電品)の中央部に、直径 2.5mm、長さ約 40～70mm の釘を貫通するまで打ち込む	● 破裂、発火のないこと
	試験 B：2 枚の平板間に電池の電極面を平行になるようにはさみ、13kN の力を加える	● 破裂、発火のないこと
2)外部短絡	試験 A：単電池の外部短絡試験 (-20℃24h、20℃24h、80℃5h)	● 安全弁が作動しないこと ● 130℃以上にならないこと ● 発煙、破裂、発火のないこと
	試験 B：単電池のカメラバッテリーケース内での外部短絡試験(20℃24h)	● 安全弁が作動しないこと ● 130℃以上にならないこと ● 発煙、破裂、発火のないこと
3)放 電	試験 A：単電池の 2Ω 放電試験 (20℃24h、60℃24h)	● 安全弁が作動しないこと ● 100℃以上にならないこと ● 漏液、発煙、破裂、発火のないこと
4-1)落 下	試験 A：1.9m(6ft)の高さからコンクリート床に 10 回ランダムに落下する	● 安全弁が作動しないこと ● 130℃以上にならないこと ● 発煙、破裂、発火のないこと
4-2)振 動	試験 A：振幅 0.8mm(0.03in)、周波数 10～55Hz、掃引速度 1Hz/min で、XYZ 方向にそれぞれ 90～100min 振動する。対称軸が 2 軸の電池は、XY 方向に振動する。	● 安全弁が作動しないこと ● 45℃以上にならないこと ● 発煙、破裂、発火のないこと
4-3)衝 撃	試験 A：相互の XYZ 方向に同じ大きさの衝撃を加える。衝撃の大きさは最初の 3ms に最小平均加速度 75gn。最大加速度は 125～175gn の間とする。	● 安全弁が作動しないこと ● 45℃以上にならないこと ● 発煙、破裂、発火のないこと

課 題	評 価 試 験 法	基 準
4-4)衝 突	試験 A：平板上に置いた電池の中央に直径 7.9mm の丸棒を置く。その上に高さ 61cm から 9.1kg の重りを落下させる。	<ul style="list-style-type: none"> ● 安全弁が作動しないこと ● 45℃以上にならないこと ● 発煙、破裂、発火のないこと
5)加 熱	試験 A：高温貯蔵試験 (100℃ 5h→20℃ 8h) (60℃ 30h→20℃ 8h)	<ul style="list-style-type: none"> ● 安全弁が作動しないこと ● 130℃以上にならないこと ● 発煙、破裂、発火のないこと
	試験 B：温度衝撃試験 (-20℃～60℃2h サイクルで 9 サイクル) 	<ul style="list-style-type: none"> ● 安全弁が作動しないこと ● 100℃以上にならないこと ● 発煙、破裂、発火のないこと
	試験 C：加熱試験 (5℃/min で 150℃まで 150℃で 10min 保持)	<ul style="list-style-type: none"> ● 破裂、発火のないこと
6)逆接続による充電	試験 A：単電池 4 個の内 1 個を逆方向にして、4 個直列接続し、 <u>20℃</u> で、24h 外部短絡	<ul style="list-style-type: none"> ● 過熱、発煙、破裂、発火のないこと
7)10mA までの充電	試験 A：充電試験 20℃10mA 定電流で 1h 充電	<ul style="list-style-type: none"> ● 安全弁が作動しないこと ● 100℃以上にならないこと ● 発煙、破裂、発火のないこと
8)転 極 (内部抵抗差大による過放電)	試験 A：25、50、75%放電済み単電池各々 3 個とそれぞれの放電深度の単電池を 60℃10 日貯蔵したもの 1 個を直列に接続し、20℃雰囲気 で 8.2Ω、24h 放電	<ul style="list-style-type: none"> ● 過熱、発煙、破裂、発火のないこと

課 題	評 価 試 験 法	基 準
9) 転 極 (容量差大による過放電)	試験 A : 未放電単電池 3 個と 25、50、75%放電済み単電池それぞれ 1 個を直列に接続し、20℃雰囲気中で 8.2Ω、24h 放電	● 過熱、発煙、破裂、発火のないこと
10) 減 圧	試験 A : 11.6kPa の圧力で 20℃雰囲気中で 6h 保存する	● 変形、漏液、発煙、破裂、発火のない

注 1 : 試験法の中で、規定のない試験温度は 20 ± 15℃とする。

注 2 : 試験電池は規定のない場合は未放電電池とする。

注 3 : 外部短絡の抵抗値は 0.05Ω 以下の抵抗とする。

注 4 : 過熱とは、素電池外表面が 150℃以上になることをいう。

注 5 : 発煙とは、過熱により電池外装樹脂、カメラボディ樹脂が熱分解されて煙状物を発することをいう。

(2) 試験個数と判定基準

-本基準は、安全性のレベルを評価するものであり、下記の試験個数、判定基準を設定した。

試験個数:各試験項目について n=5

(温度等の試験条件がある箇所は、それぞれの条件で n=5)

判定基準:基準に達しない電池があれば、不適合。

(3) 解説

課題 1) 内部短絡

ここでは、電池内リード板が関与する最も厳しい内部短絡の想定として、釘を電池に貫通させて内部短絡させるという試験と、平板による電池圧縮を採用した。

課題 2) 外部短絡

短絡時間の設定は、電池温度が雰囲気温度まで下がるのに十分な 24h とした。ここで雰囲気温度になる時間は 3~4h である。これより更に厳しい条件として、80℃、5h の試験を定めた。これら以上の放置をしても、問題は発生しない。

課題 3) 放電

カメラ使用時の負荷電流を想定した放電である。カメラでは、電流 1A 程度のパルス放電条件を想定したスペックが一般的であり、かつ、フィルム巻き込み時に給送モータが動作しつづけるときの電流はほぼ 1A であることから、それに見合う条件として 1A 程度の連続放電とするため単電池あたり 2Ω の放電とした。

課題 4) 落下、振動、衝撃、衝突

落下は、1.9m(6ft)の高さからコンクリート床に 10 回ランダムに落下する。

-振動は、振幅 0.8mm(0.03in)、周波数 10~55Hz、掃引速度 1Hz/min、XYZ 方向にそれぞれ 90~100min で振動する。対称軸が 2 軸の電池は XY 方向に振動する。

衝撃は、XYZ 方向にそれぞれ最初の 3ms 内で、平均加速度 75gn、最大 125~175gn の衝撃を与える。

衝突は電池の中央の直径 7.9mm の丸棒上に重りを落下させて行う。

課題 5) 加熱

電池が、外部より高温加熱を受けるという異常状況下において、電池が耐えられる限界を示した。

短時間での温度上昇試験に、高温貯蔵試験及び高温低温の温度衝撃試験を加えた。

これらの試験は、周囲温度を調節して行うものとする。

課題 6) 逆接続による充電

単電池複数個使用時の逆接続としては、2 個使用時の逆接続は、互いのエネルギーを相殺するのでより過酷な条件で、しかも実際に使用される可能性のあり得る単電池 4 個使用を想定し、単電池 4 個使用時の逆接続試験とした。

課題 7) 充電

カメラの主電源として使用される場合、フィルム給送モータから逆起電力などが発生する場合がある。通常は、逆起電力防止回路が設置されており、充電は受けない。万一、充電を受けてもその充電量は少ない。これらから、充電電流 10mA で 1h の充電を設定した。

課題 8) 転極(内部抵抗差による過放電)

電池の設計、造り込みが不適切な場合、電池をある程度まで放電し、その後、高温にある期間貯蔵すると内部抵抗が上昇し易い。この試験として 25、50、75% 放電後、60°C 10 日貯蔵したもの 1 個と単に放電しただけのもの 3 個を直列に接続して放電する方法を採用した。直列接続数は 4 個使いを想定した。給送モータの直流値は、1A 程度と考え、これは単電池あたり 2Ω 相当の負荷で、大部分 2Ω 以上となっている。

従って負荷は 4 個使いより 8.2Ω とした。

課題 9) 転極(容量差大による過放電)

単電池 4 個まで多数個使いを考慮し、未放電単電池 3 個と一部放電済み単電池 1 個を直列に接続するという厳しい設定をした。-

また、電池電圧が下がりカメラ使用不可能な状態であっても、万一通電された場合を想定して、給送モータの直流値は 1A 程度であるので、これは単セルあたり 2Ω 相当の負荷で、4 個使いの場合 8.2Ω とした。

4.2 筒形リチウムパック電池の安全性評価基準

(1) 課題と評価基準

課題	評価試験法	基準
1)内部短絡、圧壊	試験 A：筒形リチウム単電池と同じ	● 破裂、発火のないこと
2)外部短絡	試験 A：パック電池の外部短絡試験 (-20℃24h、20℃24h、80℃5h)	● 安全弁が作動しないこと ● 130℃以上にならないこと ● 発煙、破裂、発火のないこと
	試験 B：パック電池のカメラバッテリーケース内での外部短絡試験 (20℃24h)	● 安全弁が作動しないこと ● 130℃以上にならないこと ● 発煙、破裂、発火のないこと
	試験 C：パック構成用素電池の外部短絡試験 (20℃ 24h、60℃ 24h、60℃ 5h)	● 破裂、発火のないこと
3)放 電	試験 A：パック電池の 4.3Ω 放電試験 (20℃ 24h、60℃ 24h)	● 安全弁が作動しないこと ● 100℃以上にならないこと ● 漏液、発煙、破裂、発火のないこと
4)落下、振動、衝撃、衝突	試験 A：筒形リチウム単電池と同じ	● 安全弁が作動しないこと ● 45℃以上にならないこと ● 発煙、破裂、発火のないこと
5)加 熱	試験 A：筒形リチウム単電池と同じ	● 安全弁が作動しないこと ● 130℃以上にならないこと ● 発煙、破裂、発火のないこと

課 題	評 価 試 験 法	基 準
	試験 B：筒形リチウム単電池と同じ	<ul style="list-style-type: none"> ● 安全弁が作動しないこと ● 100℃以上にならないこと ● 発煙、破裂、発火のないこと
	試験 C：構成用素電池の加熱試験	<ul style="list-style-type: none"> ● 破裂、発火のないこと
6)-10mA までの充電	試験 A：筒形リチウム単電池と同じ	<ul style="list-style-type: none"> ● 安全弁が作動しないこと ● 100℃以上にならないこと ● 発煙、破裂、発火のないこと
7)転 極 (内部抵抗差大による過放電)	試験 A：25、50、75%放電済み素電池 1 個とそれぞれの放電深度の素電池を 60℃10 日貯蔵したもの 1 個を過電流保護素子(例.PTC 素子)を付けてパッケージ内で直列に接続し、20℃雰囲気で 4.3Ω、24h 放電	<ul style="list-style-type: none"> ● 過熱、発煙、破裂、発火のないこと
8)転 極 (容量差大による過放電)	試験 A：未放電素電池 1 個と 25%放電済み素電池 1 個を過電流保護素子(例.PTC 素子)付きでパッケージ内で直列に接続し、20℃雰囲気で 4.3Ω、24h 放電	<ul style="list-style-type: none"> ● 過熱、発煙、破裂、発火のないこと
	試験 B：未放電素電池 1 個と 50%放電済み素電池 1 個を過電流保護素子(例.PTC 素子)付きでパッケージ内に直列に接続し、20℃雰囲気で 4.3Ω、24h 放電	<ul style="list-style-type: none"> ● 過熱、発煙、破裂、発火のないこと
	試験 C：未放電素電池 1 個と 75%放電済み素電池 1 個を過電流保護素子(例.PTC 素子)付きでパッケージ内に直列に接続し、20℃雰囲気で 4.3Ω、24h 放電	<ul style="list-style-type: none"> ● 過熱、発煙、破裂、発火のないこと
9)減 圧	試験 A：筒形リチウム単電池と同じ	<ul style="list-style-type: none"> ● 変形、漏液、発煙、破裂、発火のないこと

(2) 試験個数と判定基準

本基準は、安全性のレベルを評価するものであり、下記の試験個数、判定基準を設定した。

試験個数:各試験項目について n=5

(温度等の試験条件がある箇所は、それぞれの条件で n=5)

判定基準:基準に達しない電池があれば、不適合。

(3) 解説

単電池では、新旧あるいはメーカーの異なる電池の混用が起こる確率が高く、そのため容量アンバランスは任意に起こり得るので、25、50、75%放電深度での試験が必要であるが、パック電池では、ユーザ段階での混用はあり得ない。従って、課題 8)容量差大による転極では、内部短絡などによる容量減が起こらない設計品質の造り込み、造り損ないの的確な排除などの品質管理が確立されている場合に限り、課題 8)(転極)の試験 B、C は各社の判断に任せる。

(注)電池外装ケース

以上の安全基準に合格した電池は、通常は発火に至ることはないが、例えば、電池が 200℃ に加熱された場合、あるいは予期し得ない原因で電池が激しい内部短絡を起こした場合は発火に至る。この場合、電池外装ケースとしては、難燃性グレードの高いものが望ましい。また、安全性以外に一般特性として、次の条件を考慮すべきである。

- ① 耐熱性(熱変形温度)
- ② 耐電解液性
- ③ 耐衝撃性
- ④ 環境への配慮

後記

このガイドライン作成に当たっては、下記の団体及び会社の協力があったので記録し、感謝の意を表します。

オリジナル文作成
協力
ガイドライン作成

(社)電池工業会リチウム電池小委員会
日本写真機工業会リチウム電池技術委員会
リチウム電池連絡会

日本 三洋電機株式会社
株式会社ソニー・エナジー・テック
東芝電池株式会社
東洋高砂乾電池株式会社
日立マクセル株式会社
富士電気化学株式会社
松下電池工業株式会社

米国 Duracell Inc.
Eveready Battery Company Inc.

不許複製