

目次

第1章 序論.....	3
1. はじめに.....	3
2. 光吸収分光法.....	4
2.1. 概要.....	4
2.2. ランバート・ビアの法則.....	4
3. センシングシステム.....	4
第2章 光.....	5
1. 光.....	5
1.1 光とは.....	5
1.2. 光のスペクトル.....	6
2. 半導体レーザー.....	6
2.1. 半導体レーザーの発光原理.....	6
2.2. 半導体レーザーの種類.....	7
3. 目標とする波長.....	9
第3章リチウムイオン電池.....	10
1. リチウムイオン電池の特徴.....	10
2. リチウムイオン電池の構成.....	11
2.1. 概要.....	11
2.2. リチウムイオン電池の内部ガスの組成.....	12
2.3. ジメチルカーボネート (DMC).....	13
3. リチウムイオン電池の爆発と安全対策.....	16
第4章実験系の構築.....	16
1. マルチパスセル.....	16
1.1. マルチパスセルの概要.....	16
1.2. マルチパスセルの構築.....	17
1.3. マルチパスセルのミラー間距離と反射回数.....	20
2. バブリングシステム.....	21
2.1. 気化供給方式.....	21
2.2. バブリングシステム.....	21
第5章実験.....	22
1. 実験系の有用性の検証.....	22
1.1. 実験概要.....	22
1.2. 実験結果.....	24

2. ガスセルの容量の検証実験.....	25
2.1. 概要.....	25
2.2. 実験結果.....	26
3. DMC の吸収スペクトルの測定	27
3.1. 実験概要.....	27
3.2. 実験結果.....	28
4. ノイズの原因調査の実験.....	29
4.1. 実験概要.....	29
4.2. 実験結果.....	31
5. リチウムイオン電池の爆発実験.....	33
5.1. 実験概要.....	33
5.2. 実験結果.....	35
第6章まとめ.....	38
謝辞.....	38
参考文献.....	39

第1章 序論

1. はじめに

リチウムイオン電池は、ニカド電池やニッケル水素電池に比べ、小型でも高い電圧が得られるので、携帯電話やノート PC のバッテリーなどによく利用されている。高い電圧が得られる半面、大きな電流を流すことには向いておらず、大電流が必要とされる産業機器には使用されてこなかった。しかし近年、大電流の出力が可能になり、リチウムイオン電池の大型化が進み、フォークリフト・高所作業車等の産業機器や、再生可能エネルギーの電力貯蔵装置等に使用されるようになった。このように、リチウムイオン電池は様々な場面で使用されているが、危険性も高い。エネルギー密度が高い反面、事故が起きやすい・事故が起きたときの被害が大きくなるというデメリットがある。

実際に、リチウムイオン電池が原因の事故も起こっている。2006 年にはノート PC・携帯電話のバッテリーが発火する事故が複数発生し、それぞれの製造・販売会社が商品を自主回収することを発表した。また、2013 年には飛行機が運航に発火する事故が起こった。発火元は機体内部の電池だと言われ、全世界で同機体が運行停止した。[1]

これらの事故を防ぐためには、安全対策が重要である。リチウムイオン電池には通常、電流遮断機能付き安全弁や、保護回路などが付いている。しかし、製造過程での異物の混入や、外部からの衝撃等、何らかの原因で保護回路が正常に機能せず事故が起きたケースもあった。そのため、安全対策を二重、三重に行い、安全性の確保に努めることが重要である。本研究では、リチウムイオン電池の爆発を予知するため、電池が発熱した

際に発生するジメチルカーボネートを、光吸収分光法によって検知する。

2. 光吸収分光法

2.1. 概要

分光法とは、光を使って物質の特性を知ることである。ガスには、特定の波長の光子を吸収する特性を持つものがある。つまり、光がガスを透過した際に見られる吸収スペクトルを知ることによって、気体の種類判別ができる。このような方法を光吸収分光法という。

2.2. ランバート・ビアの法則

ランバート・ビアの法則とは、物質による光の吸収の度合いを定式化した法則である。ある気体に光が入射したとする。この気体の分子数密度を N 、入射前の光の強度を I_0 、透過後の光の強度を I 、ガス中を伝播する距離を L 、吸収断面積を σ とすると、透過率 T は

$$T = \frac{I}{I_0} = \exp(-\sigma NL) \quad \dots(1)$$

と表される。(1)式より、 L が大きくなれば、ガスによる光の吸収が大きくなること分かる。

3. センシングシステム

発電所やその電力貯蔵装置等、多数の機械で構成された施設や装置には、事故を未然に防ぐためのセンシングシステムが欠かせない。センシングシステムには検知対象や監視体制によって種類が分かれている。例えば、大型のリチウムイオン電池を多数使用し

ている電力貯蔵装置において、電圧や電流・画像でのモニタリングを行い、物理的破損等の運用面での異常を検知することを1次検知と呼ぶ。リチウムイオン電池を構成する成分である水素や電解液が何らかの要因でガスとなり漏れ出している場合、爆発の危険性が高いが、1次検知だけで検知することは難しい。そのため、2次検知としてガス検知を行う。さらに3次検知としてシステムや施設全体の監視を行う。これは各部品の定期検査や交換等を行うことで、寿命による電池の異常を防ぐことができる。

2011年に発生した福島第一原子力発電所での炉心融解・水素爆発事故では、これらの安全対策は何重にも行われていたにも関わらず、非常用電源装置の故障が起り、結果として日本発の原子力緊急事態宣言が発表された。すなわち、これらのセンシングシステムは益々重要となり、各々の検知方法の特性を理解し事故を確実に防ぐことが求められている。[1, 2]

第2章 光

1. 光

1.1 光とは

光とは、電磁波の一種であり、粒子性と波動性を併せ持つ。電磁波は様々な波長を持ち、人間の目はおよそ380nm～780nmの範囲を光として感じる事が出来る。物体は特定の波長を吸収する特性を持っており、光のどの波長を吸収するかによって、人間の目が何色に感じるかが変わる。なお、様々な波長が混ざった光は白色光と呼ばれ、人間の目には白く映る。

1.2. 光のスペクトル

光において、波長もしくは振動数の関数として表した光の強度分布もしくは赤・橙・黄・緑・青・紫の様に波長の順に並んだ色の帯のことをスペクトルと言う。スペクトルとは元々人間の目が捉えられる光のことを示していたが、現在では電磁波の全領域に用いられている。

スペクトルの特徴によって名称が異なる。白熱電灯から出る光のような赤から紫までの光が連続的に分布しているスペクトルは連続スペクトルという。また、水銀やナトリウムから出る細い線状のスペクトルが分布しているものは線スペクトルという。線スペクトルはそれぞれの原子が連続光の特定の波長を吸収するために見られる。太陽光のスペクトルは連続スペクトルに加えて、フラウンホーファーと呼ばれる多数の暗線が混じっている。これは太陽の周りの原子や地球の周りの大気中の分子によって、太陽から出た光が吸収されたことによって現れる。このような暗線を含むスペクトルを吸収スペクトルという。

2. 半導体レーザー

2.1. 半導体レーザーの発光原理

半導体レーザーは、半導体に電流を流すことでレーザー発振する素子である。p型半導体とn型半導体が接続されているところに、p側から電流を流す時、n側の電子がp側の正孔に入ることによって光が発生する。半導体レーザーの構造を図に示す。活性層をn型のクラッド層とp型のクラッド層で挟んだダブルヘテロ構造がn型基板上にあり、電極

から電流を流すと発光する。次に、誘導放出と呼ばれる位相のそろった強い光が発生する現象が起きる。誘導放出で発生した光が活性層内で反射を繰り返し増幅することでレーザー発振する。LED との違いは誘導放出が起こるかどうかである。

2.2. 半導体レーザーの種類

半導体レーザーにはファブリペロー型半導体レーザー (FP-LD), 分布帰還型半導体レーザー (DFB-LD), FBG (Fiber Bragg Gratings) 波長安定化半導体レーザー (FBG-LD) などの種類によってスペクトルに違いが見られる。

(1) ファブリペロー型半導体レーザー (FP-LD)

ファブリペロー型半導体レーザーは活性層の反射面にレーザー結晶の劈開面が利用されているという特徴を持つ。劈開とは、結晶が特定の方向に水平に割れることや割れやすい性質を指し、劈開面とはそのように割れた面のことである。劈開が起こると結晶は特定の方向に綺麗な断面で割れるため、反射面で利用できるのである。レーザー光は劈開面で反射・透過するが、その反射率は結晶の材料に依存する。

FP 半導体レーザーの発振波長 λ は、 m をモード次数、 L を共振器長、 n を共振器の屈折率としたとき、次の式で表される。

$$m\lambda = 2nL \quad \dots (2)$$

また、劈開面をミラーに利用した半導体レーザーは、共振モードとして図 1 のように多数のモードを持つことが挙げられる。そのため、本研究のような単一ガスの計測

には適していない。

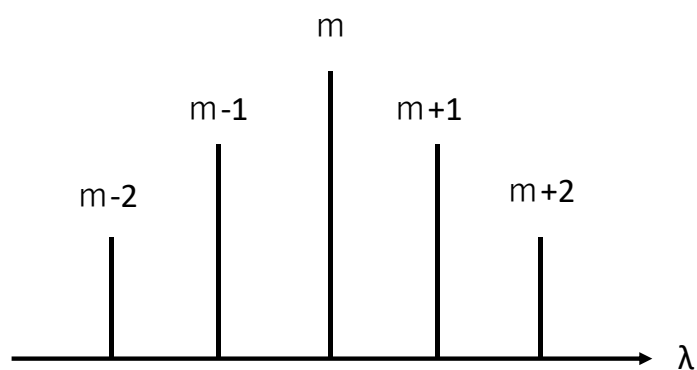


図 1. 多数のモードを持ったレーザー光

(2) 分布帰還型半導体レーザー (DFB-LD)

分布帰還型半導体レーザーとファブリペロー型半導体レーザーとの大きな違いはレーザーの単一モード発振ができる点である。回折格子を共振器構造に組み込むことで、活性層で発生した光は回折格子構造によって定まるただ1つの波長のみを強め、単一モード発振する。発振波長 λ は、 n_{eff} を有効屈折率、 Λ を回折格子の周期とすると以下の式で表される。

$$\lambda = 2n_{eff}\Lambda \quad \dots (3)$$

ファブリペロー型半導体レーザーと比較して分布帰還型半導体レーザーは波長安定性に優れ、スペクトル線幅が狭い。本研究では分布帰還型半導体レーザーを用いる。

(3) FBG 波長安定化半導体レーザー (FBG-LD)

FBG とは、Fiber Bragg Gratings を略したものであり、ブラッグ波長の光成分のみを反射し、それ以外の光をすべて透過させるデバイスである。FBG 波長安定化半導体レーザーは FBG で波長選択することで一定波長を発振させることができる。波長は変えることができるが、DFB レーザーに比べて波長範囲が狭く、スペクトル線幅が広い。

3. 目標とする波長

本研究で使用するレーザーは Anritsu 製の DFB レーザー (GB6B5010BLS) である。このレーザーの波長-電流特性を図 2 に示す。本研究では、1657nm 付近の波長のレーザー光を使用する。そこで温度コントローラでレーザーの抵抗値を 5 k Ω に設定することで、DFB レーザーから出射される光の波長が 1656.7~1657.7nm になるよう制御した。

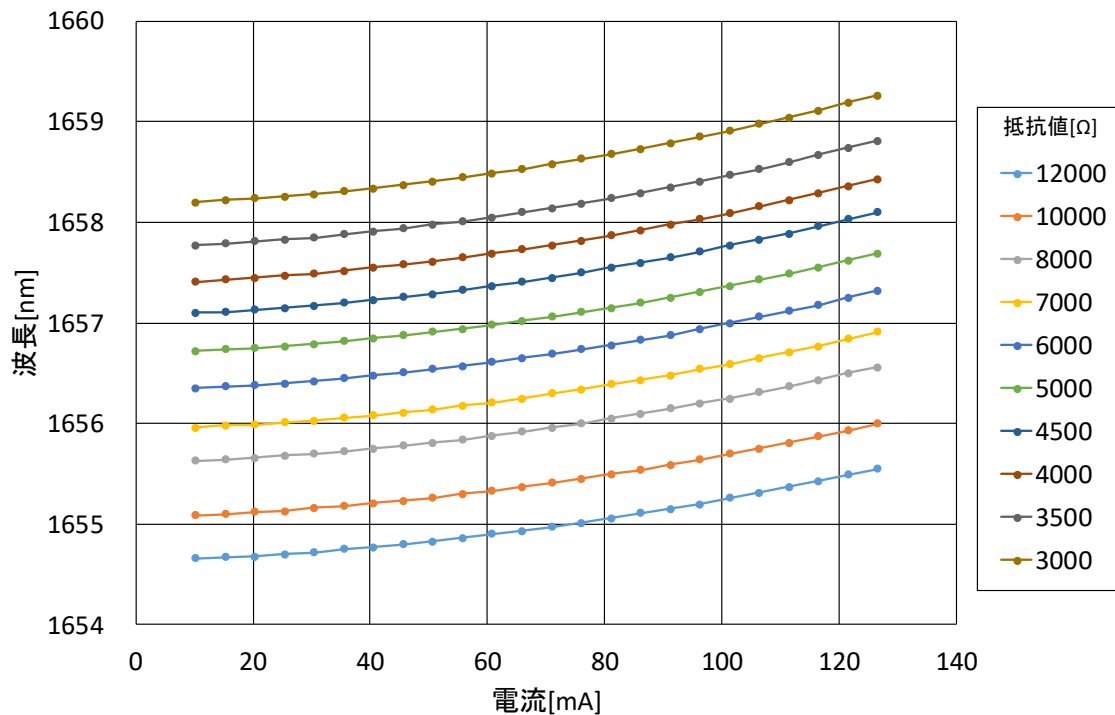


図 2. DFB レーザーの波長-電流特性

第 3 章 リチウムイオン電池

1. リチウムイオン電池の特徴

充放電ができる二次電池には、リチウムイオン電池の他、ニカド電池、ニッケル水素電池などがある。水溶液系の電解液を使用している二次電池に対して、リチウムイオン電池は有機溶媒を電解液に使用している。これは、電解質に水溶液を使用するとリチウムが水と反応し水素を発生させてしまうためである。また、水溶液を使用して電圧を与えると、約 1.5V で水の電気分解が起こる。異常の理由から電解液には有機化合物を使用しているため、エネルギー密度が高い。同じ大きさのニカド充電電池やニッケル水素電池に比べて約 3 倍の電圧が得られる。小型化・軽量化が可能なので、この利点を活か

して携帯電話やノート PC のバッテリーなどに利用されている。また、リチウムイオン電池にはメモリー効果がないという特徴もある。メモリー効果とは、浅い充放電を繰り返した際に、見かけ上の電池容量が減少する現象である。リチウムイオン電池にはメモリー効果がないため、継ぎ足し充電が可能で、日常に広く使われる。また、資源エネルギー庁が公表した二次電池に関する資料によると、ニッケル水素電池の寿命(サイクル数)が5~7年(2000回)となっているのに対して、リチウムイオン電池は6~10年(3500回)となっており、リチウムイオン電池は寿命が長いと言える。[3]

2. リチウムイオン電池の構成

2.1. 概要

リチウムイオン電池とは、電池内の正極と負極間をリチウムイオンが移動することで、エネルギーの取り出し・蓄積ができる構造の二次電池のことである。

リチウムイオン電池は正極にマンガン酸リチウム、などのリチウム酸化物、負極に炭素などのカーボン系の物質、電解液にジメチルカーボネート(DMC)などの有機化合物が使用されている。リチウムイオン電池の電解液は導電率が水溶液に比べて低い。導電率の低いものに大電流を放電する場合、電圧低下が起きる。この減少を防止するため、リチウムイオン電池はジェリーロール型と呼ばれる、正極材・セパレータ・負極材を巻いた構造になっている。ただし、外形は円筒型だけではなく、角型も存在する。

2.2. リチウムイオン電池の内部ガスの組成

リチウムイオン電池の電解液には有機化合物が使用されているため、発熱するとガスが発生する。まず、電池内部ガスの組成分析表を表1に示す。

表1. リチウムイオン電池内部ガスの組成分析表

物質名	割合*	爆発限界**
水素	58	a
一酸化炭素	0.38	a
二酸化炭素	29	a
メタン	4.9	a
エチレン	0.11	b
エタン	3.5	b
フロオロエタン	0.08	b
ジメチルエーテル	0.18	b
エチルメチルエーテル	0.41	b
ジエチルエーテル	0.56	b
ジメチルカーボネート	0.75	b
エチルメチルカーボネート	1.4	b
ジエチルカーボネート	1.1	b
カルボン酸エステル	0.67	b
その他炭化水素	0.23	b
合計	100	-

*空気以外の合計を100%として補正した濃度

**a:<0.01% b:<0.001%

電解液に使用されている炭酸エステルである、ジメチルカーボネートや、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートは物理化学的性質が似ていると考えられ、電池内部ガスの割合は高いものとなる。これらは常温で液体の揮発性を持った物質であり、引火・爆発を起こす可能性がある。そのため、消防法では火花などの着火源の近くに置

くことは避けるのが一般的であるとされている。[1]

2.3. ジメチルカーボネート (DMC)

2.3.1. 基本情報

電解液に使用されている有機溶媒を構成する物質のうち、特にジメチルカーボネート (DMC) に注目する。DMC は有機化合物である炭酸エステル的一种である。常温で液体であり、外観は無色透明。消防法では第4類危険物第1石油類に分類される。沸点は90℃、引火点は14.5℃である。引火点とは、物質に火炎を近づけた際に瞬間的に引火するのに必要な濃度の蒸気を発生させる最低温度のことである。DMC は本研究で用いるリチウムイオン電池の電解液や半導体・液体の現像液などに使用されている。また、本研究では DMC の蒸気圧曲線を用いて実験に使用する DMC の混合ガスの濃度を求めた。DMC の蒸気圧曲線を図2に示す。20℃では30Torr である。

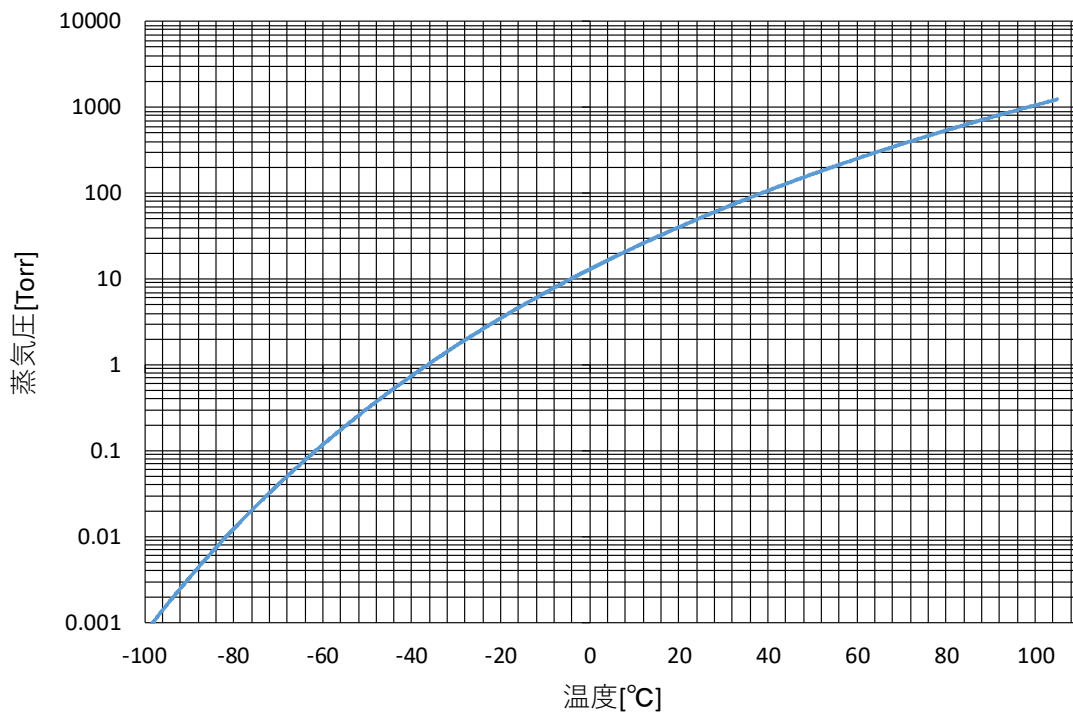


図 2. DMC の蒸気圧曲線

2.3.2. DMC の吸収スペクトル

図 3 に波長が 0nm~14000nm 時の DMC の吸収スペクトルを示す。本研究で使用する DFB レーザーの波長域における吸収スペクトルを図 4 に示す。[1, 4]

一番吸収が強く見られるのは、波長が約 7700nm の時だが、本研究では、1.6 μ m レーザーを使用するため、図 4 に示した 1656~1658nm 付近に見られる吸収を計測する。この波長域での吸収は微小なので、マルチパスセルを使用することにより、レーザー光をガス中で何度も往復させることで、ガスの吸収を増幅させた。

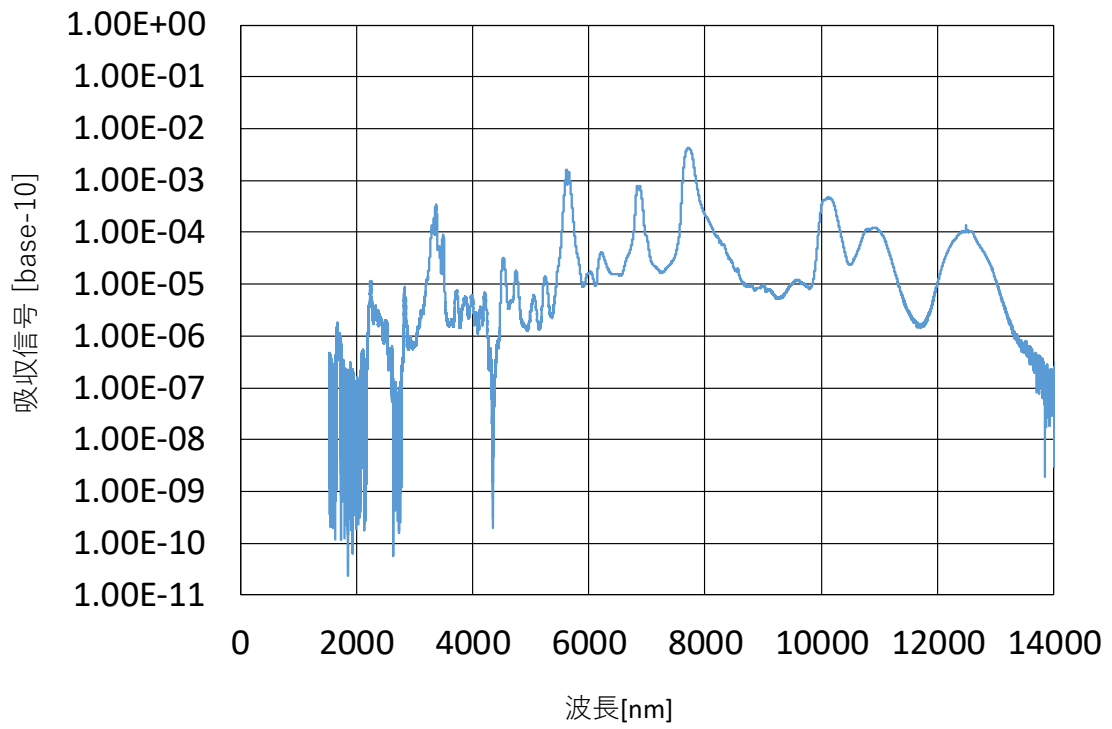


図 3. DMC の吸収スペクトル(0nm~14000nm)

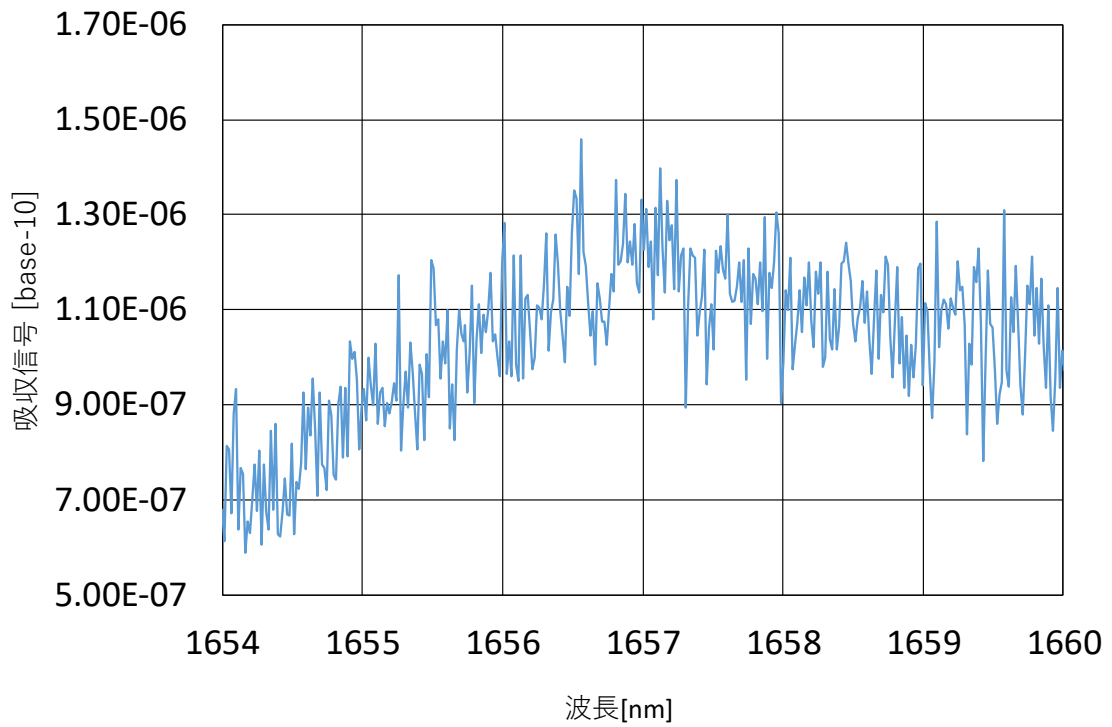


図 4. DMC の吸収スペクトル(1654nm~1660nm)

3. リチウムイオン電池の爆発と安全対策

リチウムイオン電池を過充電させると発熱する。発熱すると、電池の電解液の蒸発や、外装の融解が起こる。融けた外装から電解液が噴出し、そこに火花が引火することで爆発が起こる。2006年に相次いだ携帯電話やノートPCのバッテリー爆発以来、リチウムイオン電池からの発火が原因だと言われている事故は、多数起こっている。小型のバッテリーを始め、飛行機や電気自動車に使用されている大型バッテリーの発煙・発火事故も起こっており、多重の安全対策が求められている。

リチウムイオン電池の爆発に対する安全対策として、電流が過度に流れた場合に電流を阻止する保護弁や、電池のセルの内部圧力が上昇した際に機械的に電流経路を遮断するディスコネクト素子などの利用が挙げられる。これらに加えて、第1章3. センシングシステムで述べた異常検知を行うことで安全性をより高めている。

第4章実験系の構築

1. マルチパスセル

1.1. マルチパスセルの概要

第1章のランバート・ビアの法則より、レーザー光が気体内を長く透過するほど気体による光の吸収は大きくなる。短い距離では減少する光の強度は微小なため、本研究で実験する際には、マルチパスセルを使用する。マルチパスセルとは、図5のように凹面鏡を2枚以上向かい合わせに設置することで、鏡の間を光が何度も反射し、光路長を長

くすることができる装置である。

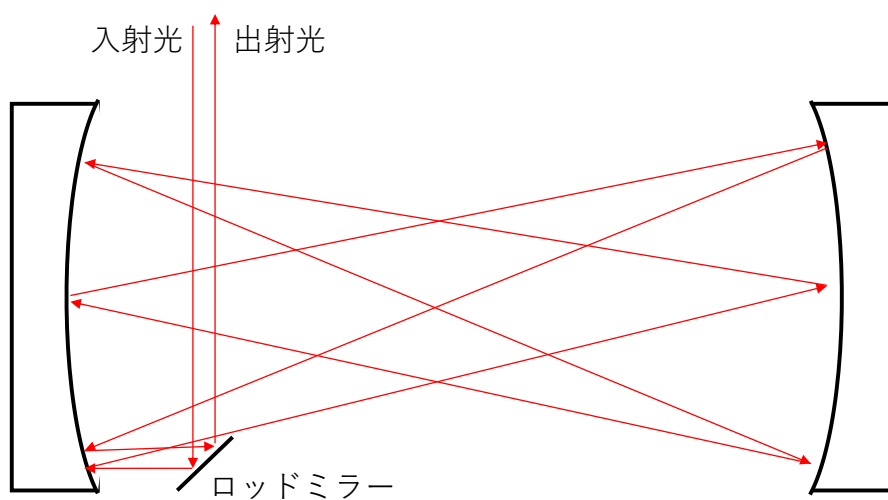


図 5. マルチパスセルの模式図

1.2. マルチパスセルの構築

本研究では、マルチパスセルを作成した。マルチパスセルを構成する部品を表 2、作成した外観及び内部の構造図は図 6, 図 7 に示す。

表 2. マルチパスセル部品表

品名	メーカー	規格	数量	備考
スナップ錠	ミスミ	PKBS1	4	
cage plate	THORLABS	LCP06/M	2	
cage mounting bracket	THORLABS	LCP01B	2	
丸棒		φ6 ステンレス	4	
フッ素系ゴム板	アズワン	016-103010-02 t1 100×100	2	
アルミ板		t10 100×100	2	
Oリング Sシリーズ	ミスミ	NSF6 φ5.5 フッ素ゴム	4	M6ネジに使用
Oリング Sシリーズ	ミスミ	NSF3 φ2.5 フッ素ゴム	4	M3ネジに使用
Oリング Vシリーズ/ASシリーズ	ミスミ	NASF012 φ9.25 フッ素ゴム	2	swageに使用
超極低頭ボルト 6角穴タイプ	ミスミ	CBSTR6-8 L8	2	マグネットに使用
超極低頭ボルト 6角穴タイプ	ミスミ	CBSTR3-8 L8	4	
超極低頭ボルト 6角穴タイプ	ミスミ	CBSTR6-10 L10	2	
ナット		M3	4	M3ネジに使用
ナット		7/16 細目	2	swageに使用
ユニオン	swagelok	SS6M06	2	
マグネットベース	カネテック	MB-0404	2	
なべネジ		M3 L10	8	
角パイプ		t3 L103 100×100	1	45cmに切断して使用
window	THORLABS	WG11050-C	1	
ミラー	THORLABS	CM508-200-E04	2	曲率半径：400mm 焦点距離：200mm

ガスを溜めておくためのセルの作成を行った。角パイプを 45cm で切断した。その両端に 10cm×10cm のアルミ板をスナップ錠で取り付けた。なお、アルミ板には同じ大きさのゴム板を付けることで空気を漏らさないようにした。光の入出射口を作るため、角パイプの側面に穴を開けた。次に、アルミ板に窓を取りつけたものを角パイプにねじ止めした。さらに、角パイプの上部に 2 つの穴をあけ、チューブを通してガスを導入及び排気できるようにした。

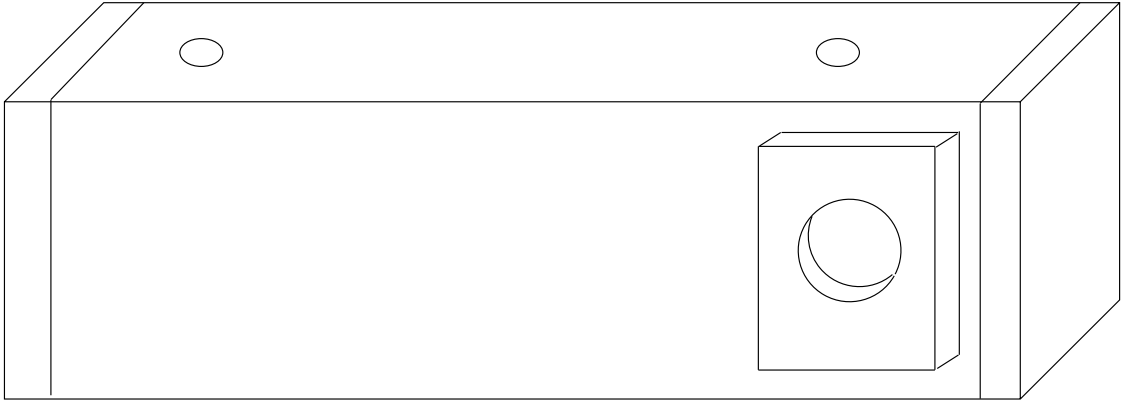


図 6. マルチパスセルの外観

次にマルチパスセルを作成する。ケージプレートを半分に切り、ロッドミラーを取り付ける。ロッドミラー付きのケージプレートと、ミラーが付いたケージプレート 2 つ、外装の角パイプに固定するためのケージマウンティングブラケット 2 つを図の様に 4 本の丸棒に通す。図のように順で固定することで、ミラー間距離を任意に変えられるマルチパスセルが作成できる。

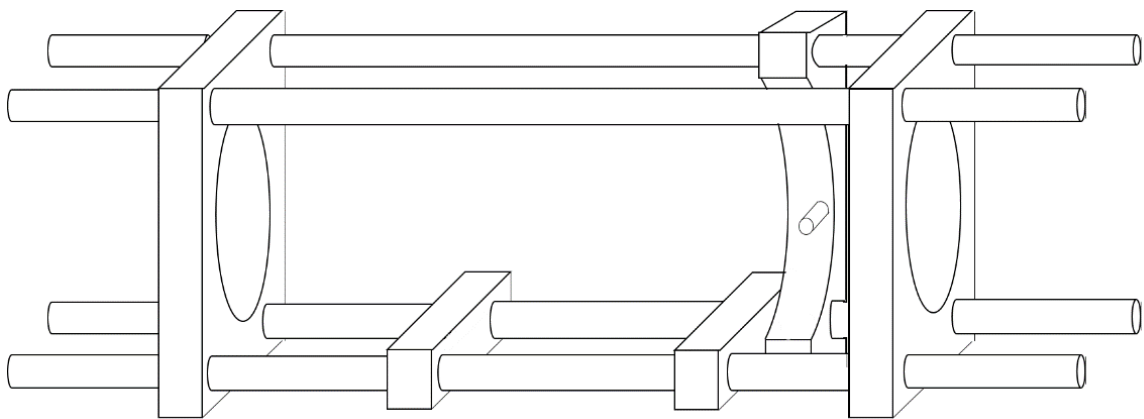


図 7. マルチパスセルの内部

1.3. マルチパスセルのミラー間距離と反射回数

なお、作成したマルチパスセルのミラー間距離は 325mm とした。焦点距離を f 、反射回数を N とした時、ミラー間距離 d は次式で表される。[5]

$$d = 2f \left[1 - \cos \left(2\pi \frac{M}{N} \right) \right] \quad (M=1, 2, 3 \dots) \quad \dots (4)$$

シミュレーションによるミラー間距離と反射回数を図 8 に示す。図 8 より、ミラー間距離が 325.05mm の時、反射回数は 50 回であることから、光路長は約 16m であると考えられる。

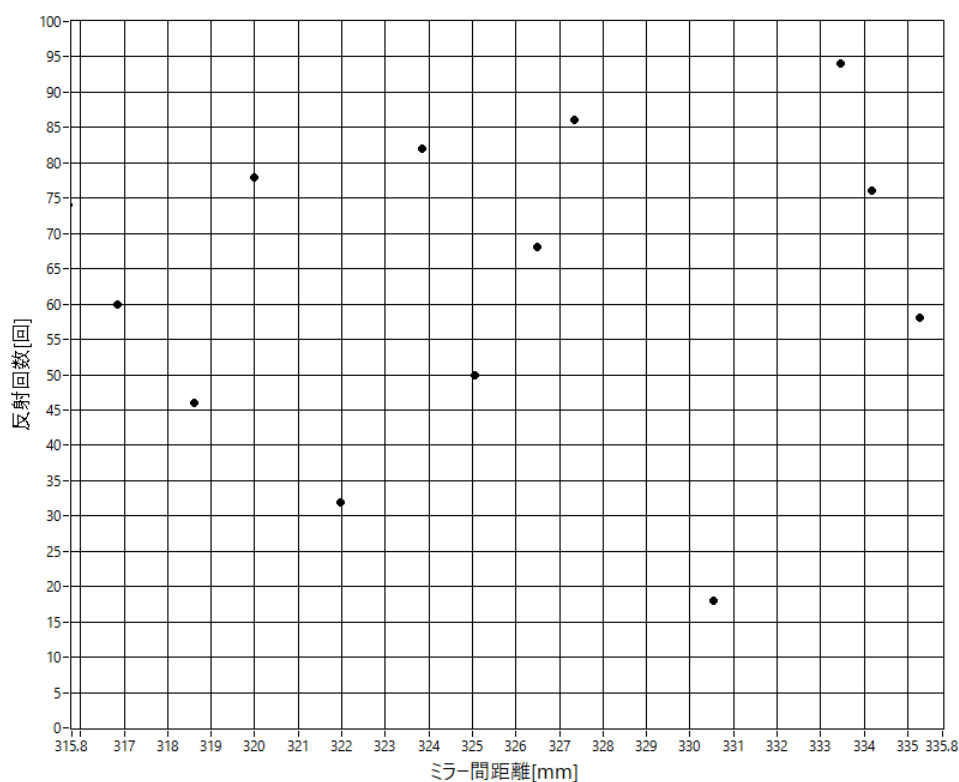


図 8. ミラー間距離と反射回数

2. バブリングシステム

2.1. 気化供給方式

本研究において測定対象となる物質である DMC は常温で液体の物質のため、気化供給する装置が必要である。気化供給システムは、様々な種類のものが考案されているが、バブリングシステム、ベーキング方式、DLI (Direct Liquid Injection) 方式の 3 つに大別することができる。バブリングシステムは材料にガスを通して気化させる方式、ベーキングシステムは材料を加熱することで気化させる方式、DLI 方式は材料を溶媒に溶かし、気化器によって気化させる方式である。

本研究では、比較的構造が単純かつ安価なシステムであるバブリングシステムを用いて DMC を気化させる。

2.2. バブリングシステム

バブリングシステムとは、常温において固体及び液体の物質を気化供給するシステムの 1 つである。構造が単純であり、比較的安価に構築できるという利点を持つ。図 9 のように、気化させたい物質が入ったバブラーに、キャリアガスを作用させることで、材料ガスとキャリアガスの混合気体が発生する。発生した混合気体の濃度 C は、材料ガスの蒸気圧を P_v バブラーの全圧を P_t とすると、以下の式で表される。

$$C = \frac{P_v}{P_t} \quad \dots (5)$$

また、キャリアガスの流量を Q_c 、材料ガス(本研究では DMC)の流量 Q_v とすると、濃度は、

$$C = \frac{Q_v}{(Q_c + Q_v)} \quad \dots (6)$$

と表される。従って、マスフローコントローラでキャリアガスの流量を調節することでガスの濃度を任意に変化させることができる。本研究ではキャリアガスに窒素を使用した。[6]

本研究では(5)式を用いて濃度を算出した。 P_v を50Torr、 P_t を760Torrとして計算を行った結果、濃度は約7%となった。

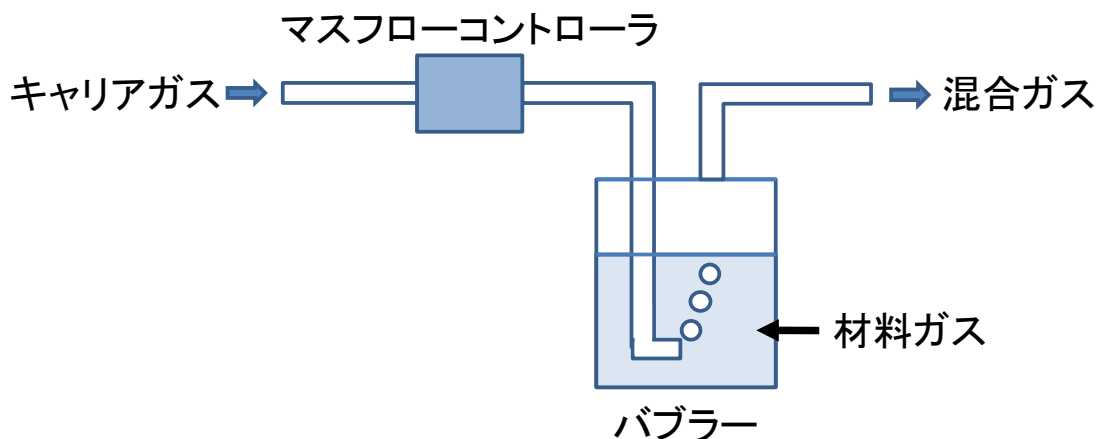


図9. バブリングシステムの模式図

第5章実験

1. 実験系の有用性の検証

1.1. 実験概要

バブリングシステムを使用して気化させたDMCを、マルチパスセル内で検知できるかを確認するため、実験を行った。図10に実験構成図、表3に使用機器を示す。バブラーで発生した窒素とDMCの混合ガスを、ポンプ(流量:7L/min)を用いてガスセル内に入

れる。ガスセル内にはマルチパスセルが設置してある。一方で、LD ドライバと温度コントローラに制御された DFB レーザーはファイバーカプラーで 1:1 に分けられる。一方は混合ガスの入ったガスセル内を通り、フォトダイオード 1 に照射される。この時、部屋の室温が 24°C であった。24°C の時の DMC の蒸気圧から、DMC の濃度は約 7% だと計算される。

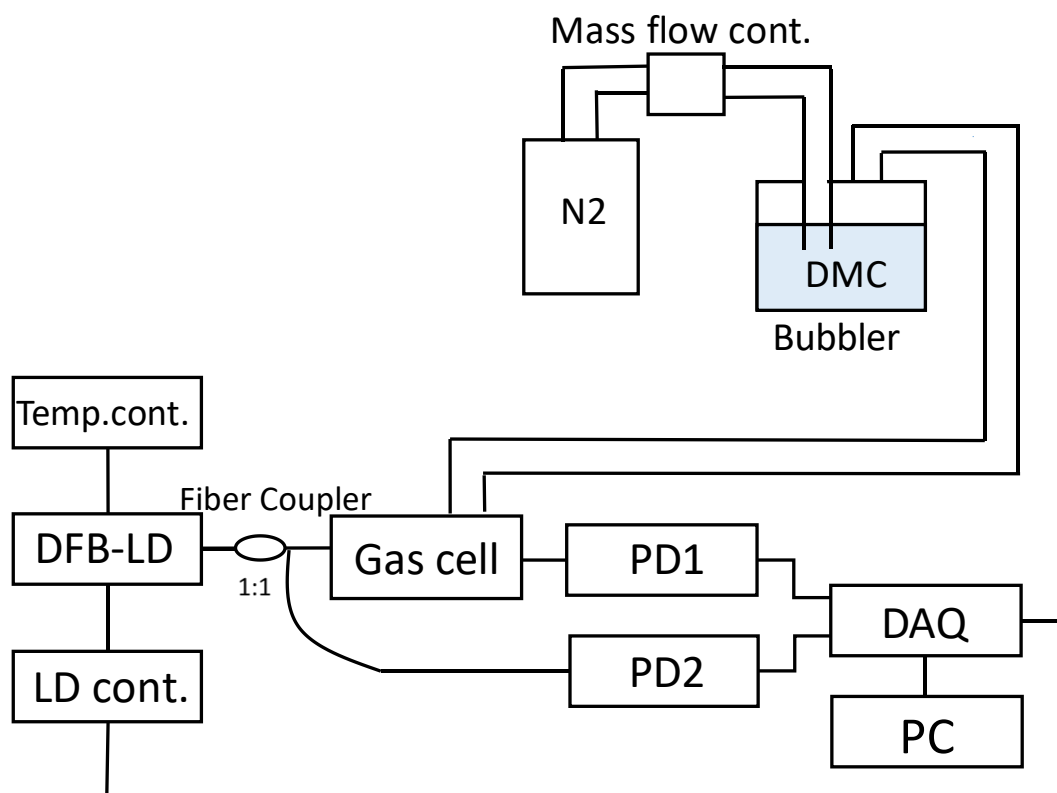


図 10. 実験 1 構成図

表 3. 実験 1 使用機器

機器名	メーカー	型番	仕様	個数
フォトダイオード	THORLABS	PDA20CS-EC	800~1700nm	1
半導体レーザー	Anritsu	D1704147	1.6 μ m帯	1
LDコントローラ	THORLABS	LDC201CU	最大電流100mA	1
温度コントローラ	THORLABS	TED200C	10 Ω ~20k Ω / 100 Ω ~200k Ω	1
DAQ	NATIONAL INSTRUMENTS	USB-6221		1
マルチパスセル			光路長:約16m	1
ファイバーカプラー	THORLABS	TW1550R5A2	1:1	1
バブラー	リンテック			1

1.2. 実験結果

図 11 に実験結果を示す。混合ガスを導入している間、PD1 の信号強度が弱くなり、パージを始めてからは徐々に強くなっている様子が確認できた。一方で、PD2 の信号強度は変化を示さなかった。このことから、PD1 での変化は、混合ガスによる光の吸収のため起こったと考えられる。また、ガスの導入を行うと信号強度が瞬間的に上昇した。これは、ガスの導入によってガスセル内の密度が均一ではなくなったことで光が曲がったことが原因だと考えられる。

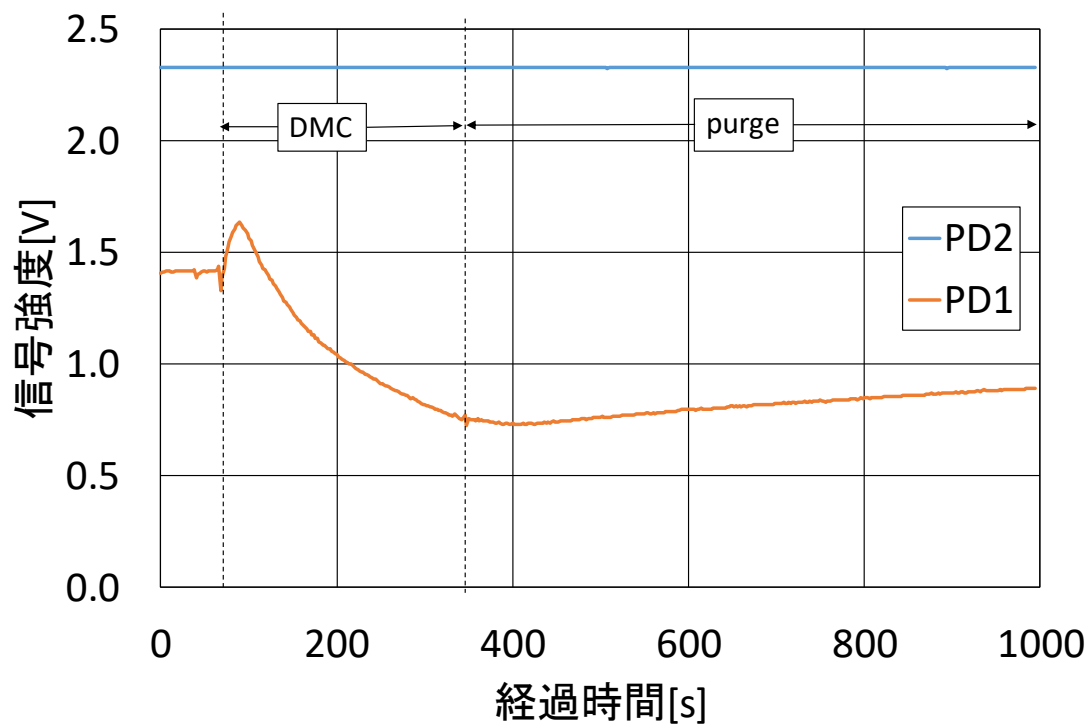


図 11. DMC による吸収強度の変化

2. ガスセルの容量の検証実験

2.1. 概要

バブラーで発生させた混合ガスをガスセル内に流し続けると時間経過によって光強度がどのように変化するか実験を行った。実験構成図及び使用機器は実験 1 と同様である。

約7%の濃度の混合ガスを0.1L/minの流量で、約1時間マルチパスセルに流し続けた。

マルチパスセルは10cm×10cm×45cmの筒を使用しているため、容量は約4500cm³である。以上から、約2700秒で混合ガスはガスセル内に充満すると推定できる。

2.2. 実験結果

実験結果を図 12 に示す。400 秒付近から徐々に光強度が低下していったが、2700 秒付近ではほとんど変化が見られなかった。このことから、ガスは約 2700 秒でガスセル内に充満すると考えられる。また、実験 1 と同様に、ガスの導入を行うと信号強度が瞬間的に上昇した。これもまた、ガスの導入によってガスセル内の密度が均一ではなくなったことで光が曲がったことが原因だと考えられる。

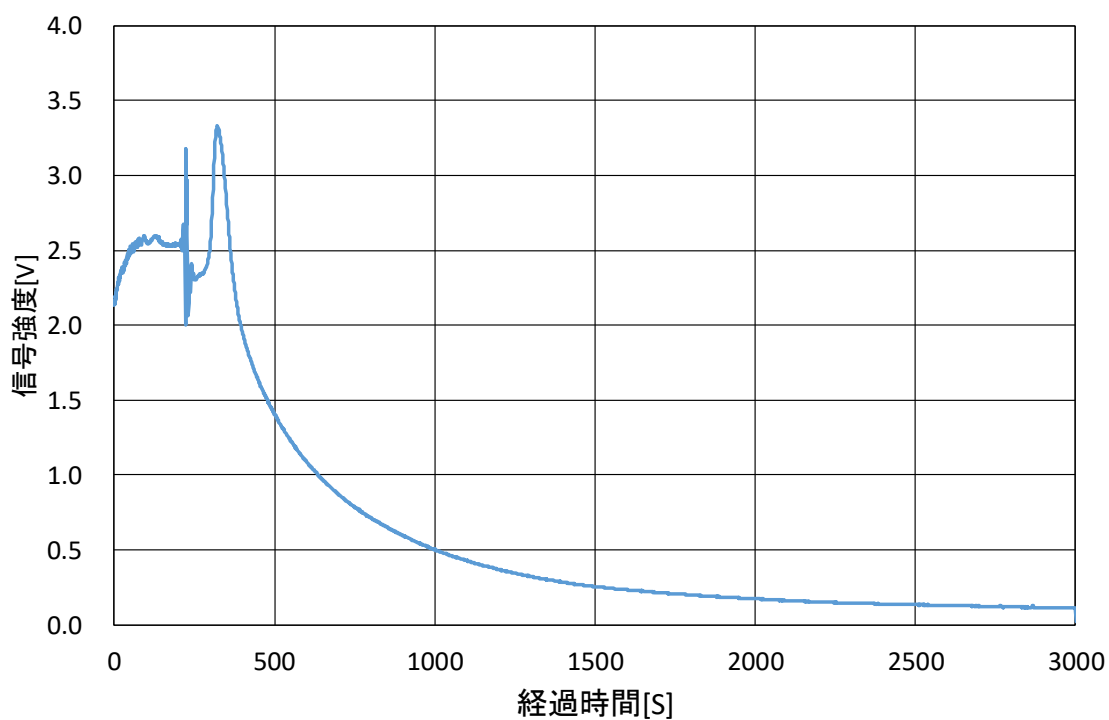


図 12. マルチパスセルの容量実験

3. DMC の吸収スペクトルの測定

3.1. 実験概要

DMC の吸収スペクトルを測定する。図 13 に実験構成図、表 4 に使用機器を示す。温度コントローラでレーザーの温度を 42°C に固定し, LD(Laser Diodes) ドライバで電流を 20mA から 100mA に変化させることで $1656.85\text{nm} \sim 1657.47\text{nm}$ の波長の光を DFB(Distributed Feedback)-レーザーから出した。この時のレーザーのパワーは 20mA の時 $528.3 \mu\text{W}$, 100mA の時 4.107mW であった。ガスセル内に DMC と窒素の混合ガスを十分に入れた状態で行った。なお、DMC の濃度は約 7% であった。

ガスセル内に DMC が入っている場合と、空気が入っている場合の 2 つの状態での測定を行い、光学的厚さを求めた。

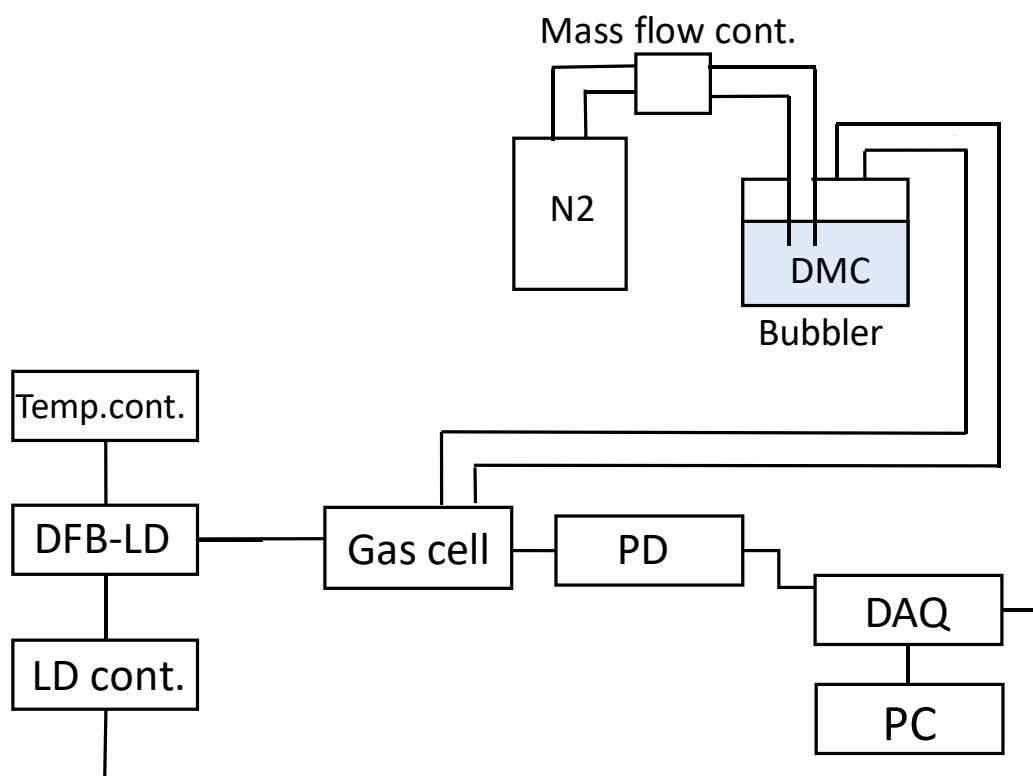


図 13. 吸収スペクトルの測定実験構成図

表 4. 吸収スペクトルの測定実験使用機器

機器名	メーカー	型番	仕様	個数
フォトダイオード	THORLABS	PDA20CS-EC	800~1700nm	1
半導体レーザー	Anritsu	D1704147	1.6 μ m帯	1
LDコントローラ	THORLABS	LDC201CU	最大電流100mA	1
温度コントローラ	THORLABS	TED200C	10 Ω ~ 20k Ω / 100 Ω ~ 200k Ω	1
DAQ	NATIONAL INSTRUMENTS	USB-6221		1
マルチパスセル			光路長:約16m	1
バブラー				1

3.2. 実験結果

図 14 に実験結果を示す。横軸はレーザーの波長、縦軸は光学的厚さである。空気を透過した光の強度を I_0 、窒素と DMC の混合気体を透過した光の強度を I とした時、光学的厚さ τ は(6)の式で求められる。

$$\tau = -\ln \frac{I}{I_0} \quad \dots (6)$$

図 14 から、1657.15nm 付近で吸収が強く見られたこと分かる。電池を爆発させ、DMC を検知する実験を行う際には、1657.15nm の波長の光を使用するのが適切であると言える。

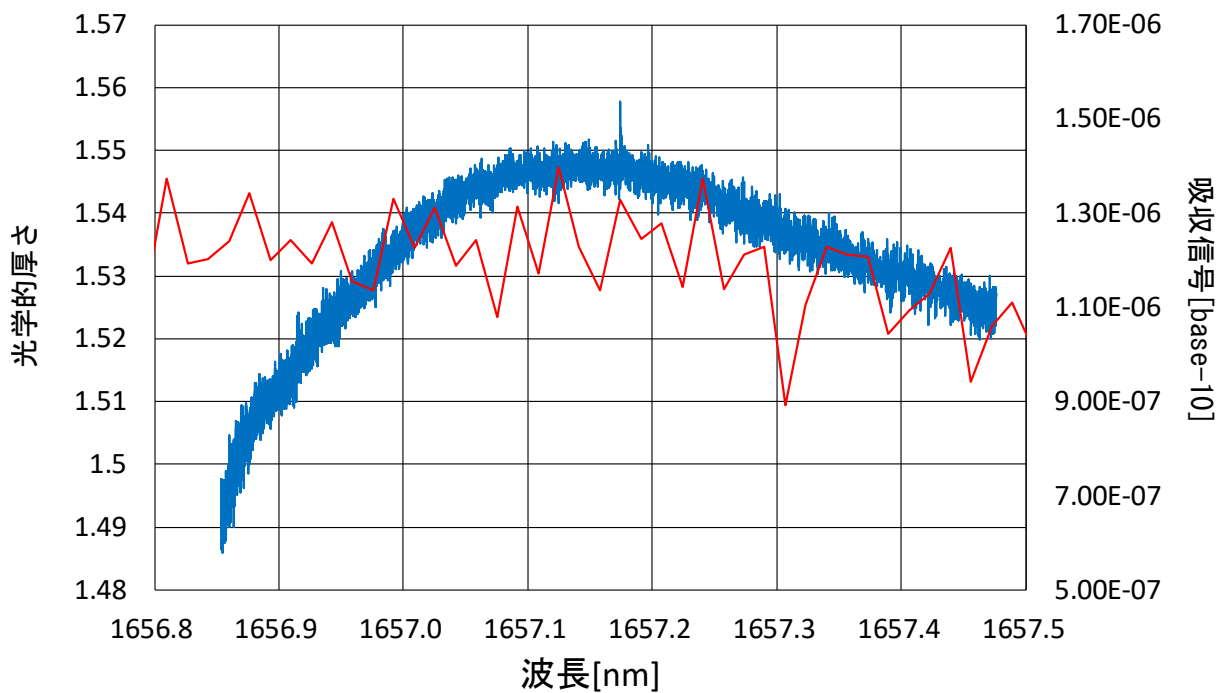


図 14. DMC の吸収スペクトル測定結果

4. ノイズの原因調査の実験

4.1. 実験概要

爆発実験にて見られた、ポンプが原因と思われる周期的なノイズ及び爆発直後のノイズの原因を探る実験を行った。実験は2種類行った。1つ目はポンプの稼動が信号強度に及ぼす影響を調べるものであり、2つ目は爆発直後の大きなノイズの原因を調べるものであった。

実験構成図を図 15、使用機器を表 5 に示す。2つの実験の装置は共通である。1つ目の実験ではポンプを稼動させた後、電源を切りフォトダイオードに照射される信号強度の変化の計測を行った。

2つ目の実験では、マルチパスセルにガスを送り込むためのチューブから、注射器を

使用して瞬間的に空気を送り、その際にフォトダイオードの信号強度の計測を行っ

た。

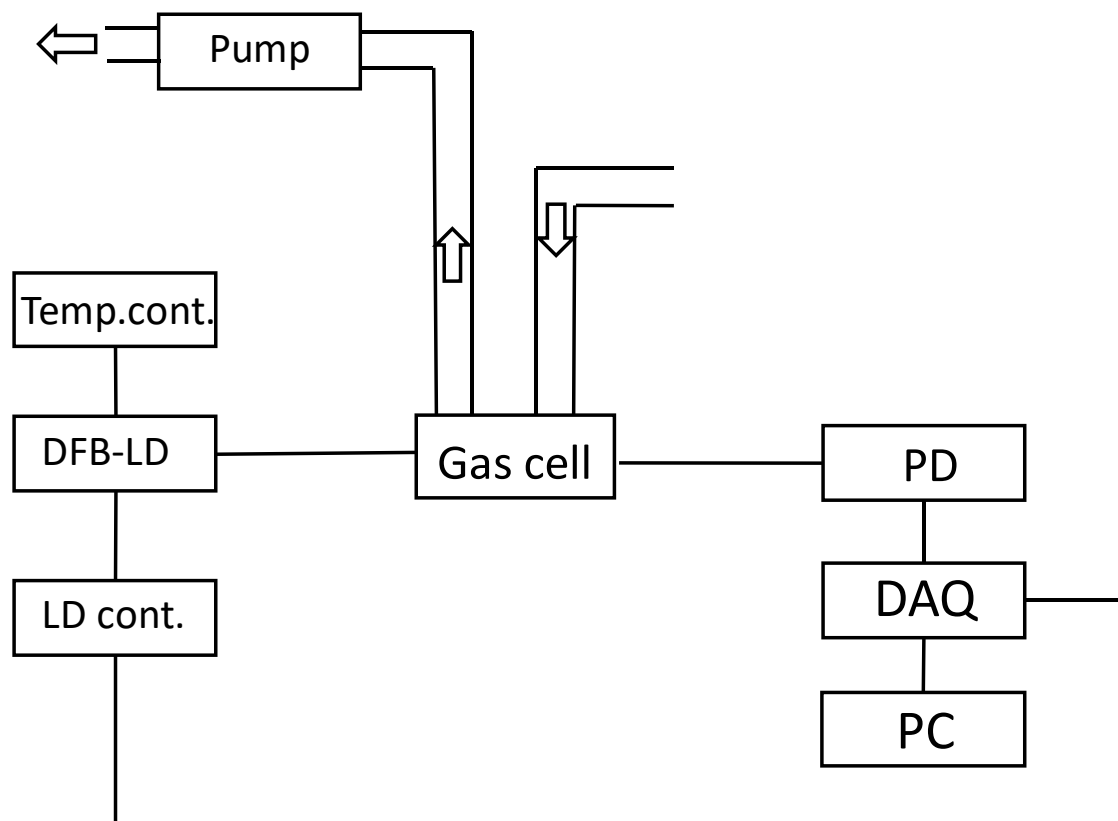


図 15. ノイズ原因の実験構成図

表 5. ノイズ原因の実験使用機器

機器名	メーカー	型番	仕様	個数
フォトダイオード	THORLABS	PDA20CS-EC	800~1700nm	1
半導体レーザー	Anritsu	D1704147	1.6 μ m帯	1
LDコントローラ	THORLABS	LDC201CU	最大電流100mA	1
温度コントローラ	THORLABS	TED200C	10 Ω ~ 20k Ω / 100 Ω ~ 200k Ω	1
DAQ	NATIONAL INSTRUMENTS	USB-6221		1
ポンプ	ULVAC	DAP-6D	7L/min	1
マルチパスセル			光路長:約16m	1

4.2. 実験結果

1つ目の実験結果を図 16 に、2つ目の実験結果を図 17 に示す。縦軸がフォトダイオードの信号強度、横軸が時間である。

図 16 より、送風を行うと電圧が 3.6V 台から 3.8V 台まで急激に上昇していることが分かる。このことから、チューブから風圧の変化を与えた場合信号強度に大きなノイズが生じることが分かった。ノイズが発生する原因としては、送風によってガスセル内の密度が均一ではなくなったことが考えられる。光は空気の密度が異なる空間を透過するとき、空気の密度が濃い方向に曲がる。ガスセル内に気体を導入する際に空気の密度が局所的に変化し光が曲がることで光路が変わり、信号強度が変化したと考えられる。実際の爆発では、信号強度が 1.5V 程度変化する大きなノイズが発生していたことから、今回送った風よりも大きな圧力の爆風が発生したと推測できる。

図 17 より、ポンプ稼働中は 0.3~0.5V 程度の周期的なノイズが混じっていたが、ポンプの電源を切ると 0.02V 程度の微小なノイズになった。このことから、ポンプは信号強度に 0.3V~0.5V 程度のノイズを発生させていることが分かった。爆発実験において、爆発前に見られた 0.5V 程度の周期的なノイズはポンプによるものと言える。

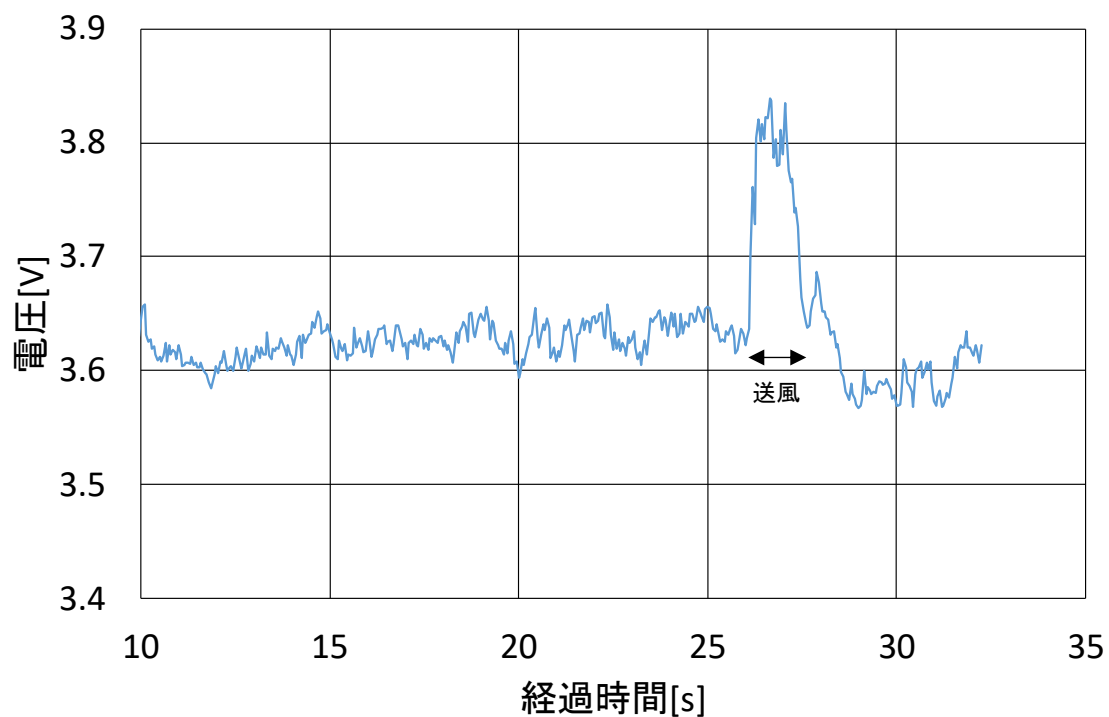


図 16. チューブに空気を送り込んだ時の強度変化

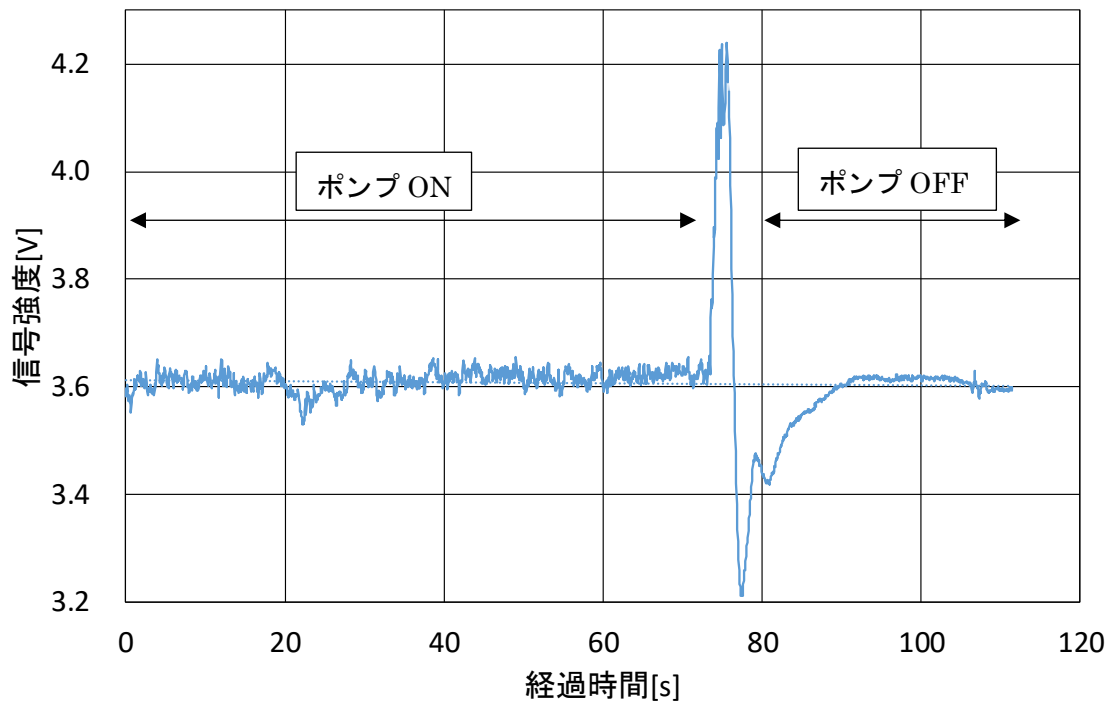


図 17. ポンプ稼動時と非稼動時の強度変化

5. リチウムイオン電池の爆発実験

5.1. 実験概要

リチウムイオン電池を過充電させ、爆発させた。過充電した際に、発熱によって気体となった電解液を、光吸収分光法を用いて測定した。図 18 に実験構成図、表 6 に使用機器を示す。

リチウムイオン電池はアルミ製の容器に入れた。容器内の空気をガスセル内に送るため、ポンプ(流量：7L/min)を使用した。リチウムイオン電池(SWITCH SCIENCE 製 SFE-PRT-10718)に大電流を流し、過充電によって爆発させた。爆発の際に発生するガスはポンプによってガスセルまで運ばれた。爆発の際の煙による光強度の変化を防ぐた

め, $0.01\ \mu\text{m}$ のフィルターを使用した. 温度コントローラと LD コントローラで制御されたレーザー光はガスセルを通り, フォトダイオード (PD) に照射される. ガスによる光子の吸収の変化を大きくするため, ガスセル内にはマルチパスセルが設置されている. また, その光路長は約 16m である. この時のレーザーの波長は, DMC の吸収が強く見られる 1656.9nm , パワーは 2mW である.

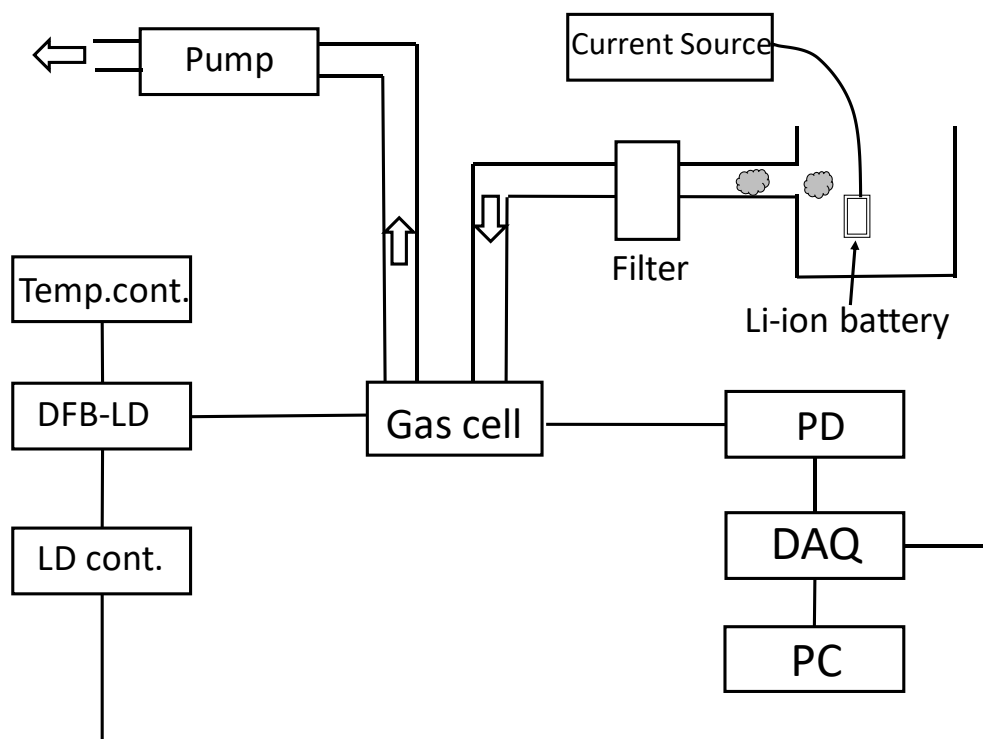


図 18. 爆発実験の実験構成図

表 6. 爆発実験の使用機器

機器名	メーカー	型番	仕様	個数
フォトダイオード	THORLABS	PDA20CS-EC	800~1700nm	1
リチウムイオン電池	SWITCH SCIENCE	SFE-PRT-10718	3.7V 400mAh	1
リチウムイオン電池	ULTRALiFE	UBP-002	3.7V 900mAh	1
半導体レーザー	Anritsu	D1704147	1.6 μ m帯	1
LDコントローラ	THORLABS	LDC201CU	最大電流100mA	1
温度コントローラ	THORLABS	TED200C	10 Ω ~20k Ω / 100 Ω ~200k Ω	1
DAQ	NATIONAL INSTRUMENTS	USB-6221		1
ポンプ	ULVAC	DAP-6D	7L/min	1
フィルター	KOGANEI	MMF300-02	0.01 μ m	1
マルチパスセル			光路長:約16m	1

5.2. 実験結果

図 19 に 400mAh のリチウムイオン電池、図 20 に 900mAh のリチウムイオン電池を使用した爆発実験の実験結果を示す。どちらも右側の縦軸は電池にかけていた電圧値を示している。図 19 では、電池に電圧をかけ始めてから 835 秒付近までは 6V で一定であったが、8V まで急激に上がった。これは、爆発によって電池の端子間が開放された起こったものだと考えられる。また、フォトダイオードに照射された光の強度は、920 秒付近から徐々に下がっていった。光強度の低下は、爆発が起こる前に起こっているため、ガスによる光子の吸収が原因だと考えられる。光強度の低下の度合いからガスの濃度は約 1%だと推定できる。また、光強度の周期的なノイズは、ノイズの原因調査の実験より、空気の圧力の変化によるものだと考えられる。また、図 20 での電池にか

けていた電圧は、図 19 ほど急激な上昇ではないものの、ガスの吸収が見られた後に開放が起こっていると考えられる。また、図 20 の方が大きなノイズが発生している。これは 400mAh の容量の電池から 900mAh に変えたことで、爆風も強くなったからだと考えられる。

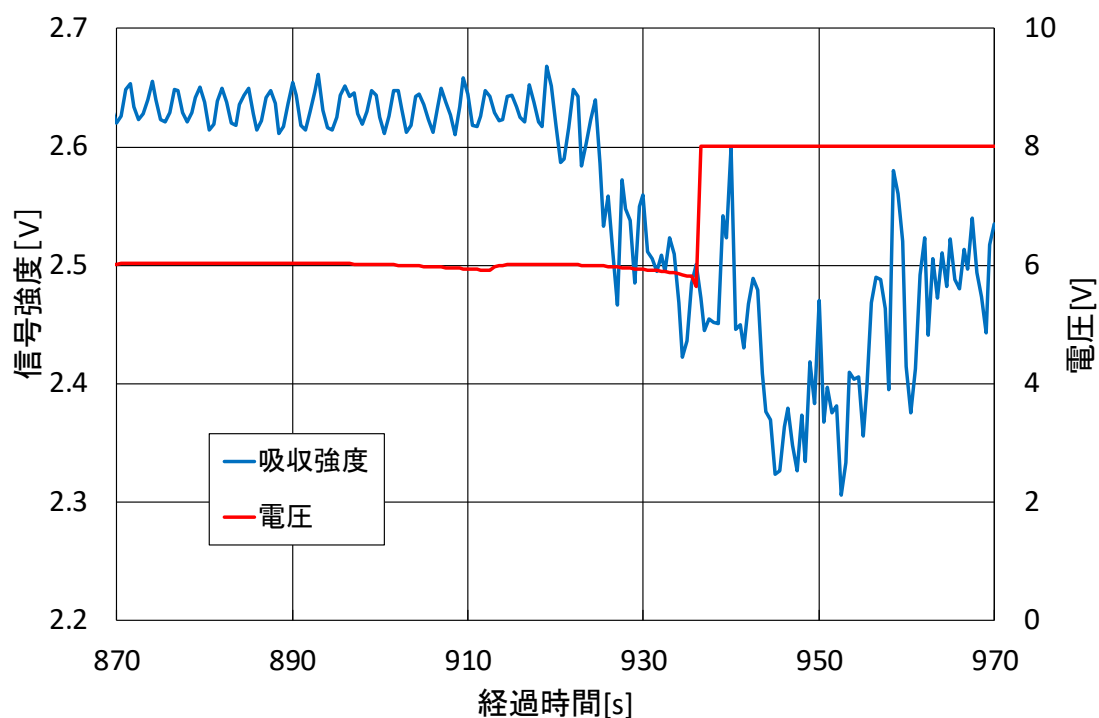


図 19. リチウムイオン電池(400mAh)の爆発実験結果

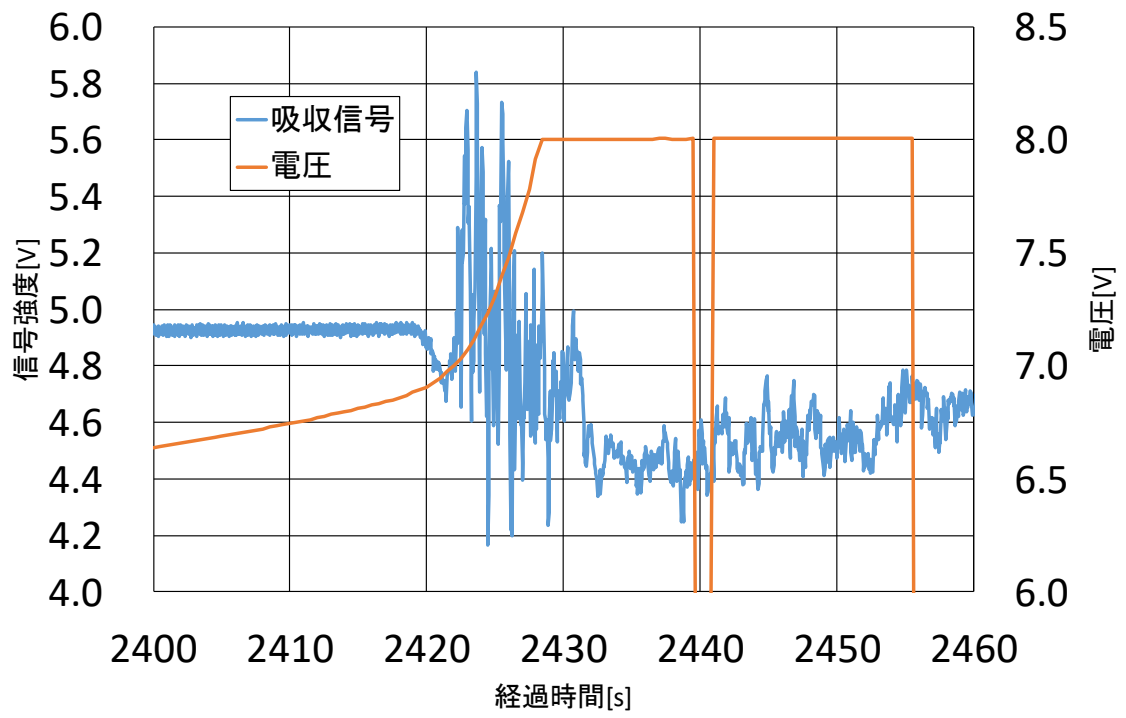


図 20. リチウムイオン電池(900mAh)の爆発実験結果

第 6 章まとめ

光源に $1.6 \mu\text{m}$ 帯のレーザーを使用し、光吸収分光法によって DMC を検知するシステムを開発した。過充電によってリチウムイオン電池の爆発を引き起こし、その際に発生するガスを測定した。信号強度の低下は、リチウムイオン電池から発生したガスによるものだと分かった。また、電池の爆発前に吸収が見られたことから、爆発前にガスが発生していることが分かった。

謝辞

本研究を行うにあたり、常に適切なお指導をしてくださいました富山高等専門学校電子情報工学科の由井四海准教授及び、実習工場の技官の方々、専攻科の方々に心から感謝いたします。

参考文献

[1] アジア電動車両学会学術事業部, リチウムイオン電池の含有ガス成分と検知システム報告書, 2016. 8

[2] 松井智哉, 水本巖, 由井四海 “ジメチルカーボネートの光吸収測定”, 平成27年度電気関係学会北陸支部連合大会H-4

[3] 経済産業省 蓄電池戦略プロジェクトチーム, 蓄電池戦略, 2014. 4

http://www.enecho.meti.go.jp/committee/council/basic_problem_committee/028/pdf/28sankou2-2.pdf

[4] Pacific Northwest National Laboratory, Dimethyl carbonate

[https://secure2.pnl.gov/nsd/nsd.nsf/25f806525a29ba428825718100707ce2/f4c607008670b39b88257592005ecb39/\\$FILE/DMCARB_25T.pdf](https://secure2.pnl.gov/nsd/nsd.nsf/25f806525a29ba428825718100707ce2/f4c607008670b39b88257592005ecb39/$FILE/DMCARB_25T.pdf)

[5] Georges Durry, Theodore Danguy, and Ivan Pouchet, Open multipass absorption cell for in situ monitoring of stratospheric trace gas with telecommunication laser diodes, APPLIED OPTICS vol. 41 No. 3, 2002. 1. 20

[6] 南雅和, バブリング方式における材料ガス濃度制御システム, Readout 特集論文, 2013