

# 目次

第1章 序論.....	3
1 はじめに.....	3
第2章 手法.....	3
2.1 半導体レーザー.....	3
2.1.1 半導体レーザーの発光原理.....	3
2.1.2 半導体レーザーの種類.....	4
2.1.2.1 ファブリペロー型半導体レーザー.....	4
2.1.2.2 分布帰還型半導体レーザー.....	5
2.2 リチウムイオン電池.....	5
2.2.1 リチウムイオン電池の特徴.....	5
2.2.2 リチウムイオン電池の内部ガスの組成.....	6
2.3 ジメチルカーボネート.....	6
2.3.1 ジメチルカーボネートの物性.....	6
2.3.2 DMC の吸収スペクトル.....	6
2.4 光吸収分光法.....	8
2.4.1 概要.....	8
2.4.2 ランバート・ビアの法則.....	8
2.4.3 直接吸収分光法.....	8
2.4.4 差分吸収分光法.....	8
2.5 直接吸収分光法による DMC 吸収スペクトル測定実験.....	9
2.5.1 実験概要.....	9
2.5.2 使用機器.....	9
2.5.3 実験構成.....	10
2.5.3.1 バブリングシステム.....	11
2.5.3.2 マルチパスセル.....	11
2.5.4 実験方法.....	12
2.5.5 直接吸収分光法による DMC 吸収スペクトル測定実験.....	12
2.6. 差分吸収分光法による DMC の濃度測定実験.....	14
2.6.1 実験概要.....	14
2.6.2 使用機器.....	14
2.6.3 実験系の構築.....	14
2.6.4 実験方法.....	15
2.6.5 差分吸収分光法による DMC の濃度測定実験.....	15

謝辭.....	16
参考文献 .....	17

## 第 1 章 序論

### 1 はじめに

リチウムイオン電池にはエネルギー密度が高い反面、劣化や外部からの衝撃で発火する事故が起こるなど、危険性が高いという特徴が挙げられる。

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 や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中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]。

これまでのリチウムイオン電池は、高い電圧が得られる反面、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、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に使用されるようになった。

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。そのため大型のリチウムイオン電池には、安全性を確保するため、追加の監視システムが必要となる。本研究では、リチウムイオン電池が発火する際に漏洩すると考えられるジメチルカーボネートの濃度を、差分吸収分光法を用いて測定するシステムの構築をする。ジメチルカーボネートは、リチウムイオン電池の電解液の成分の 1 つであり、リチウムイオン電池が爆発する直前に漏洩すると考えられる。

## 第 2 章 手法

### 2.1 半導体レーザー

#### 2.1.1 半導体レーザーの発光原理

半導体レーザーは、活性層を n 型と p 型のクラッド層で挟んだ構造が n 型基板上に作られており、電極に順方向に電圧をかけると、n 型クラッド層から電子が、p 型クラッド層からホールが活性層に流入し、活性層内で再結合することによって、発光する。活性層には通常、真性半導体が用いられており、活性層の端面は、光が反射するようになっており、光は活性層内を増幅されながら往復し、位相の揃った強い光が発生する現象が生じて、レーザー発振が起こる。[3]半導体レーザーの発光原理を図 1 に示す。

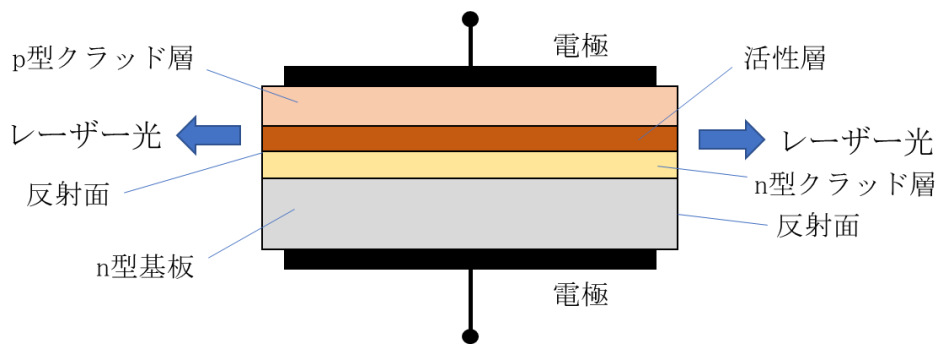


図 1 半導体レーザーの発光原理[3]

## 2.1.2 半導体レーザーの種類

### 2.1.2.1 ファブリペロー型半導体レーザー

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、反射面として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。

ファブリペロー半導体レーザーの発振波長  $\lambda$  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、

$$m\lambda = 2nL \quad \dots (2.1)$$

となる。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、多数のモードを持つ[2]。多数の共振モードを持つレーザー光の、レーザースペクトルの例を図3に示す。

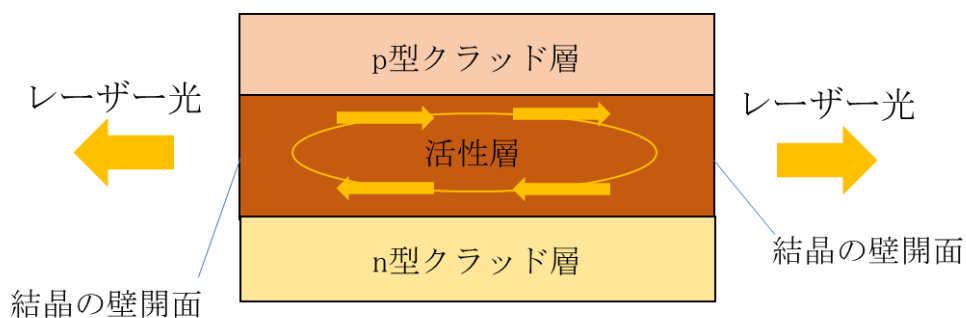


図 2 ファブリペロー型半導体レーザーの発光原理[3]

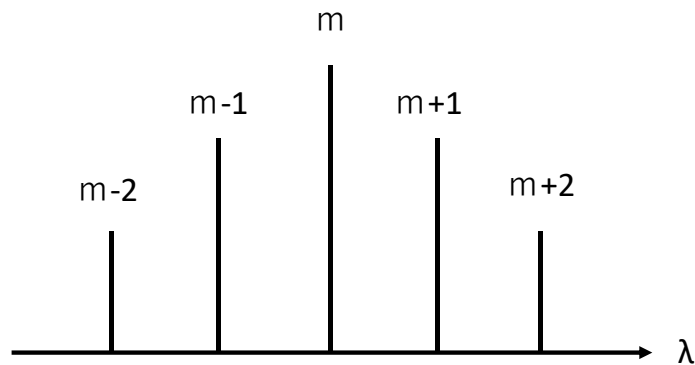


図 3 多数の共振モードを持つレーザー光のレーザースペクトル

### 2.1.2.2 分布帰還型半導体レーザー

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共振モードが1つである点である。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、1つの共振モードで発振する[2]。そのため、レーザー光のスペクトル線幅が狭く、波長安定性が高い。回折格子は、光を波長ごとに分散させる光学素子である。分布帰還型半導体レーザーの発光原理を図4に示す。

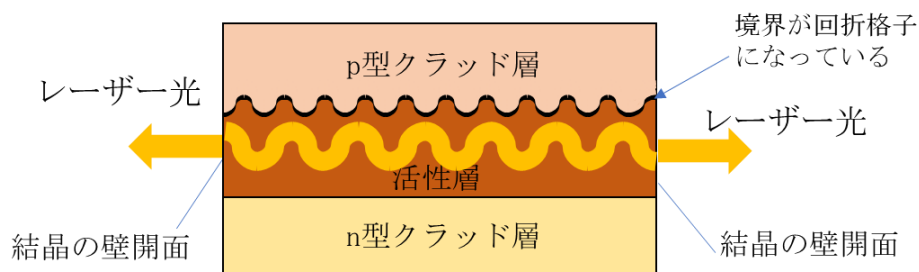


図 4 分布帰還型半導体レーザーの発光原理[3]

## 2.2 リチウムイオン電池

### 2.2.1 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。以上の理由から電解液には有機化合物を使用している。リチウムイオン電池は、エネルギー密度が高く、同じ大きさのニカド充電電池やニッケル水素充電電池に比べて約 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、短時間の充電と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、日常で広く使われる。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 [2]。

## 2.2.2 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の構成成分の例を表 1 に示す。

表 1 リチウムイオン電池の電解液の組成[4]

物質名	濃度[%]
ジメチルカーボネート(DMC)	48.0
エチルメチルカーボネート(EMC)	33.2
エチレンカーボネート(EC)	18.8

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は、常温で液体の、揮発性を持った物質である。電池が発熱する際には、これらの物質が気化し、漏洩する危険性がある。本研究では、一番大きな割合を占める、ジメチルカーボネートの濃度を測定することを目的とする。

## 2.3 ジメチルカーボネート

### 2.3.1 ジメチルカーボネートの物性

ジメチルカーボネート(DMC)は有機化合物である炭酸エステルの一種である。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 17℃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。また、DMC の燃焼限界の下限は 3.8~4.2%, 上限は 12.9~21.2%である [1] [5]。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。本研究では、爆発限界の下限である、3.8%の DMC の濃度の測定を目標とする。

### 2.3.2 DMC の吸収スペクトル

図 5 に波長が 0nm~14000nm における DMC の吸収スペクトルを示す。本研究で使用す

る DFB レーザーの波長帯域における吸収スペクトルを図 6 に示す。本研究では、PNNL(Pacific Northwest National Laboratory)の赤外線領域の波長における気体のスペクトルのデータベース[6]に収められている DMC の吸収スペクトルを参照した。

一番吸収が強く見られるのは、波長が約 7700nm であり、本研究で使用する半導体レーザーの波長域の吸収スペクトルのピーク波長は、1657.0nm である。

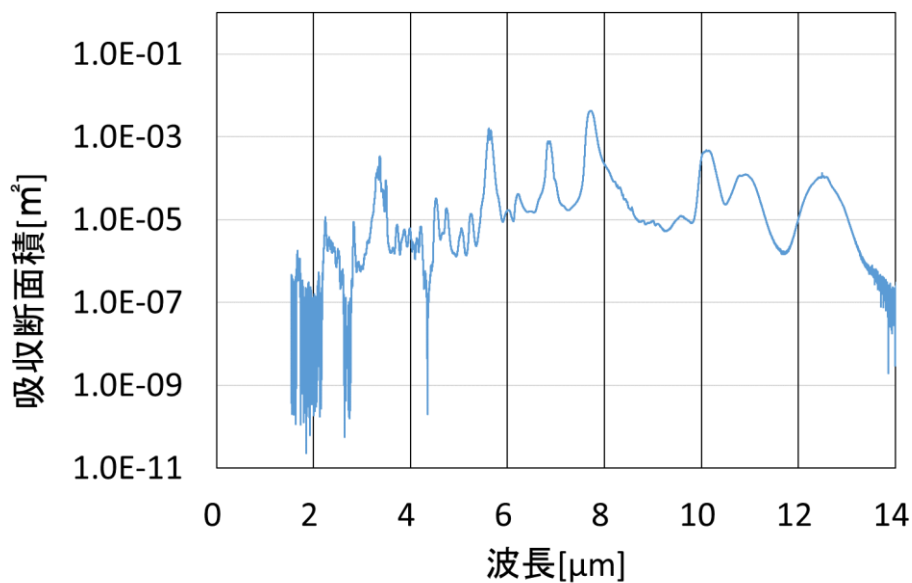


図 5 DMC の吸収スペクトル(0nm~14000nm)

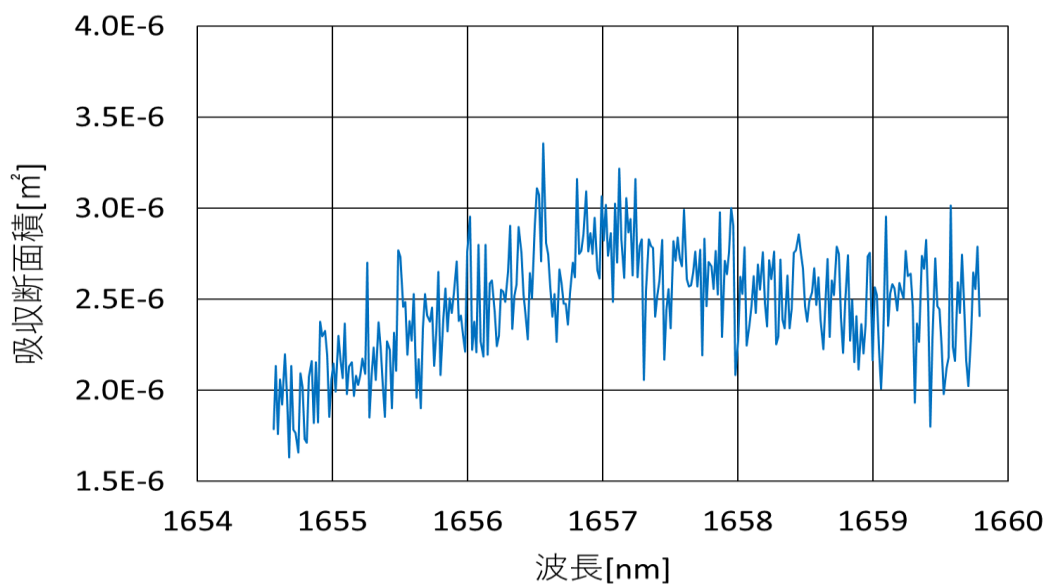


図 6 DMC の吸収スペクトル(1654nm~1660nm)

## 2.4 光吸収分光法

### 2.4.1 概要

分光法とは、光を使って物質の特性を知る方法のことである。ガスは、特定の波長の光子を吸収する性質を持つということから、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。

### 2.4.2 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。この気体の濃度を  $N$ 、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  $\sigma$  とすると、透過率  $T$  は

$$T = \frac{I}{I_0} = \exp(-\sigma NL) \quad \dots (2.1)$$

と表される。(2.1)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が分かる。

### 2.4.3 直接吸収分光法

ランバート・ビアの法則から、ガスの濃度を求めるためには、ガスの透過率が必要である。レーザー光の強度が減衰する要因として、光学系に含まれるレーザー光の強度が減衰する要素(以下、装置係数とする)、ガスの透過率がある。したがって、ガスの濃度を求めるためには、装置係数を打ち消す必要がある。

直接吸収分光法とは、波長を掃引させたレーザー光の強度の変化を、DMC がガスセルに導入された状態と無い状態で 2 回測定し、測定した 2 つの信号強度の比から、DMC の吸収強度を求める計測手法である。光学系の透過率もレーザー光の強度の変化を、DMC がガスセルに導入された状態と無い状態で 2 回測定する必要があるため、濃度を測定するまでに、時間を要してしまうという問題点がある。

### 2.4.4 差分吸収分光法

差分吸収分光法とは、測定対象の吸収スペクトルにおける吸収の大きい波長と小さい波長のレーザー光の信号強度の比をとることで、装置係数を打ち消し、測定対象の濃度のみを測定する方法である。

DMC の透過率を  $T_g$ 、装置係数を  $T_{eq}$ 、DMC 通過前のレーザー光の強度を  $I_0$ 、DMC 通過後のレーザー光の強度を  $I$  とすると、レーザー光の強度と透過率の関係は、

$$I = I_0 \cdot T_g \cdot T_{eq} \quad \dots (2.2)$$

となり、差分吸収分光法では、2 つの波長を用いることから、吸収強度の大きい波長を  $\lambda_1$ 、吸収の小さい波長を  $\lambda_2$  とする。また、光路長を  $L$ 、濃度を  $N$ 、吸収断面積を  $\sigma$  とすると、2 つのレーザー光の強度比は、



$$\frac{I(\lambda_1)}{I(\lambda_2)} = \frac{I_0(\lambda_1)}{I_0(\lambda_2)} \cdot \frac{T_g(\lambda_1)}{T_g(\lambda_2)} \cdot \frac{T_{eq}(\lambda_1)}{T_{eq}(\lambda_2)} \quad \dots (2.3)$$

となる。ここで、 $T_{eq}$ は波長に関係なく一定であるとする、

$$\frac{I(\lambda_1)}{I(\lambda_2)} = \frac{I_0(\lambda_1)}{I_0(\lambda_2)} \cdot \frac{T_g(\lambda_1)}{T_g(\lambda_2)} \quad \dots (2.4)$$

となり、ここでランバート・ビアの法則を適用すると、濃度  $N$  は、

$$N = \frac{-\ln T_g(\lambda_1) + \ln T_g(\lambda_2)}{L\{\sigma(\lambda_1) - \sigma(\lambda_2)\}} \quad \dots (2.5)$$

となる。

## 2.5 直接吸収分光法による DMC 吸収スペクトル測定実験

### 2.5.1 実験概要

差分吸収分光法により、DMC の濃度を求めるためには、DMC の吸収断面積を用いる必要がある。PNL データベースに収められている DMC の吸収断面積は、1650nm の波長域における吸収断面積の精度が低いため、高精度の吸収断面積を測定することを目的として、この実験を行った。

### 2.5.2 使用機器

本実験で使用した機器について述べる

#### 半導体レーザー

製品名	DFBレーザー
製造元	Anritsu
型番	D1704147
波長	1650nm帯
出力	14.5mW
スペクトル線幅	0.9MHz
発信閾値	5.5mA

#### フォトダイオード

製品名	InGaAsディテクタ
製造元	THORLABS
型番	PDA20CD-EC
帯域幅	1.87MHz 以下
検出可能波長	800~1700nm

### 温度コントローラ

製品名	ベンチトップ型 TEC コントローラ
製造元	THORLABS
型番	TED200C
温度分解能	1 $\Omega$
温度安定性	0.002°C未満

### LDコントローラ

製品名	ベンチトップ型 LD 電流コントローラ
製造元	THORLABS
型番	LDC201CU
電流安定性	3 $\mu$ A未満

### 集光レンズ

製品名	平凸球面レンズ
製造元	THORLABS
型番	LA1608
焦点距離	75.0mm

### 2.5.3 実験構成

実験構成図を図 7 に示す。

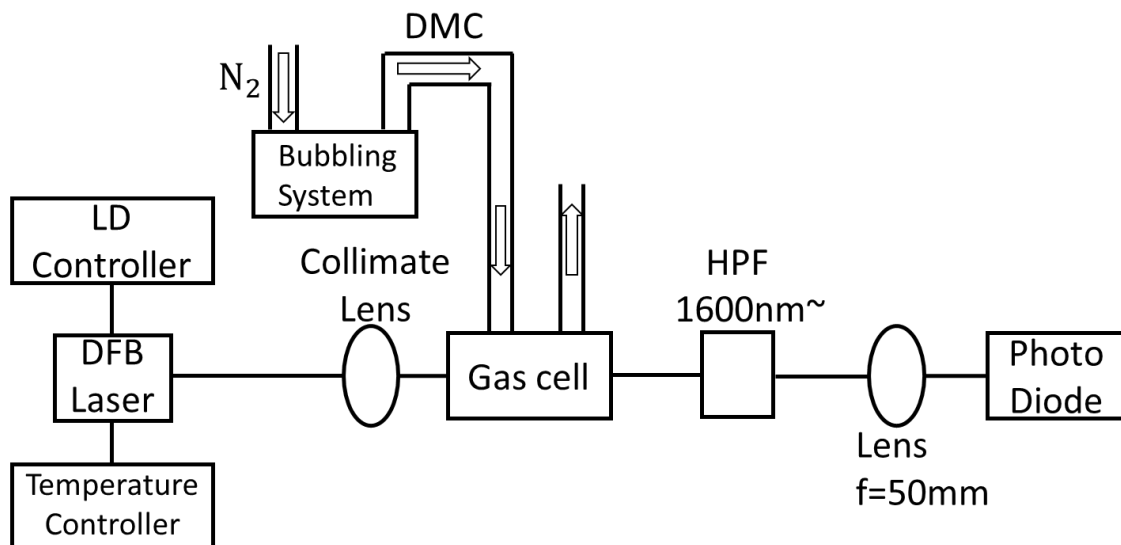


図 7 実験構成図

LD コントローラと温度コントローラで波長と強度を制御されたレーザー光は、コリメートレンズを透過し、空間伝搬する。空間を伝搬する光は、ガスセルを透過し、1600nm 以上の波長を透過する High Path Filter を透過し、背景ノイズが遮断され、平凸レンズで集光され、フォトダイオードで検出される。ガスセルには、バブリングシステムによって発生された 6.5%の DMC または、窒素が導入されている。

### 2.5.3.1 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 8 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、

$$C = \frac{P_v}{P_t} \quad \dots (2.6)$$

となる。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、

$$C = \frac{Q_v}{(Q_c+Q_v)} \quad \dots (2.7)$$

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。[7]

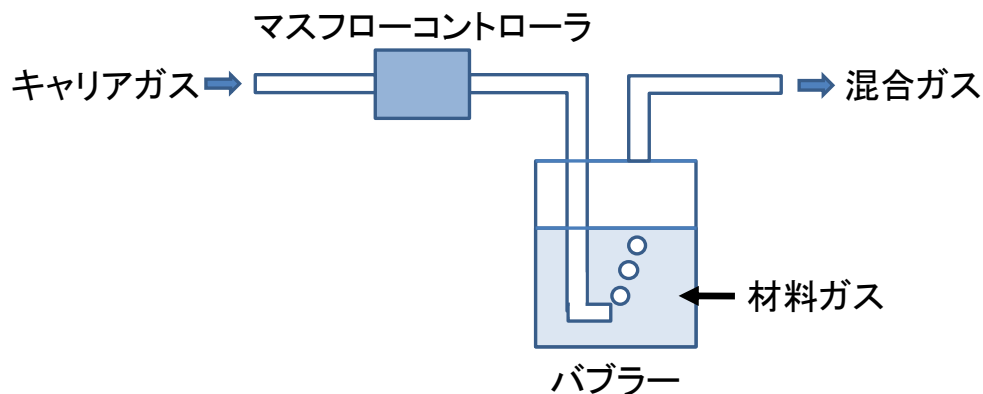


図 8 バブリングシステム構成図

### 2.5.3.2 マルチパスセル

ランバートピアの法則より、レーザー光が気体内を透過する距離が長い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9のように凹面鏡を2枚以上設置することで、鏡の間を光が何度も反射し、光路長を長くすることが出来る装置である。本研究では、ミラー間距離 225mm、光路長 16m のマルチパスセルを使用した。図9にマルチパスセルの概要を示す。

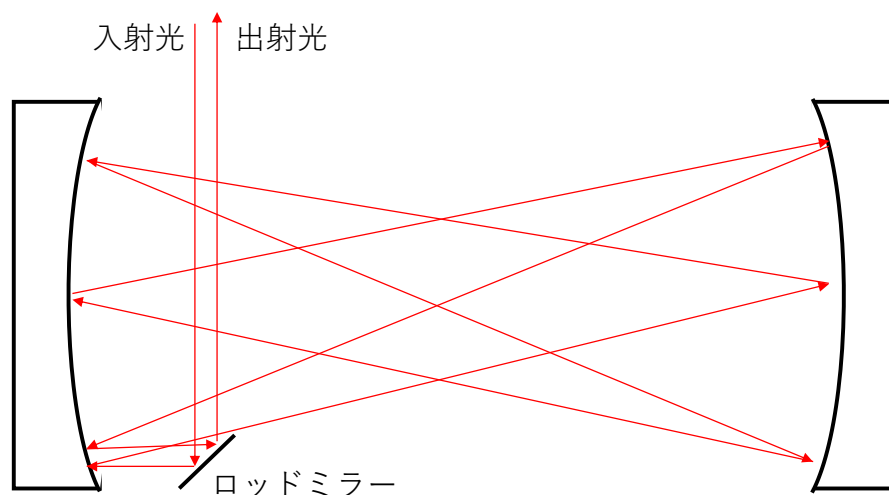


図9 マルチパスセルの概要

#### 2.5.4 実験方法

LD コントローラの電流を 60mA で一定にし、温度コントローラのサーミスタ抵抗値を 12502~1796 $\Omega$  まで変化させる。変化させる間隔は、500ms ごとに 100 $\Omega$  変化させる。この時のレーザー光の強度をフォトダイオードで 500ms ごとに測定する。この時の抵抗値の変化を、サーミスタの温度に換算すると、20~70 $^{\circ}\text{C}$  の変化である。この作業を、ガスセルに 6.7% の DMC を導入させた状態とガスセルに窒素を導入させた状態で 2 回行う。ここで、実験環境は室温 24.0 $^{\circ}\text{C}$  であり、バブリングシステムから発生される DMC の濃度は 6.5% である。バブリングシステムの流量は 0.3L/min である。2 回の測定で得られた結果の比と、ランバートビアの法則より、DMC の吸収スペクトルを得る。

#### 2.5.5 直接吸収分光法による DMC 吸収スペクトル測定実験

ガスセルに 6.5% の DMC を導入させた状態とガスセルに窒素を導入させた状態で、レーザー光の波長を掃引させた時のレーザー光の強度を図 11 に示す。

ガスセルに 6.5% の DMC を導入させた状態でレーザー光の波長を掃引させた時のレーザー光の強度と、ガスセルに窒素を導入させた状態でレーザー光の波長を掃引させた時のレーザー光の強度の比をとり、ランバートビアの法則を適用し、DMC の吸収断面積を得た。

PNNLDB の吸収断面積、測定した吸収断面積を図 12 に示す。2つの状態でのレーザー光の強度は、波状に変化している。これはフリンジノイズと呼ばれ、光路中で光が干渉することによって、発生する強度の変動である。[8]PNNL データベースと比較し、高精度の吸収断面積が測定できていることがわかる。また、1650nm の波長域において、1657.0nm 付近に DMC の吸収断面積のピークがあることがわかる。

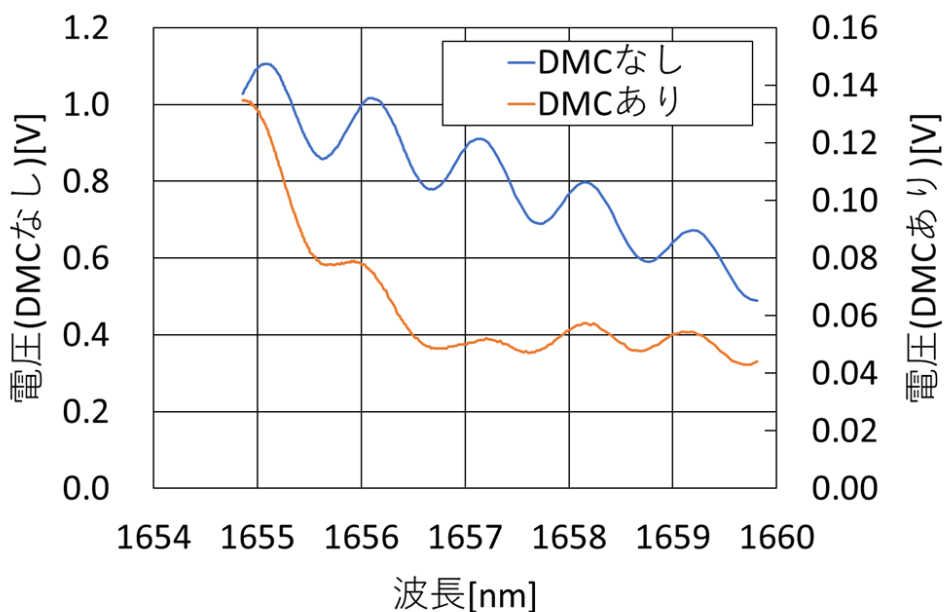


図 10 レーザー光の波長を掃引させた時のレーザー光の強度

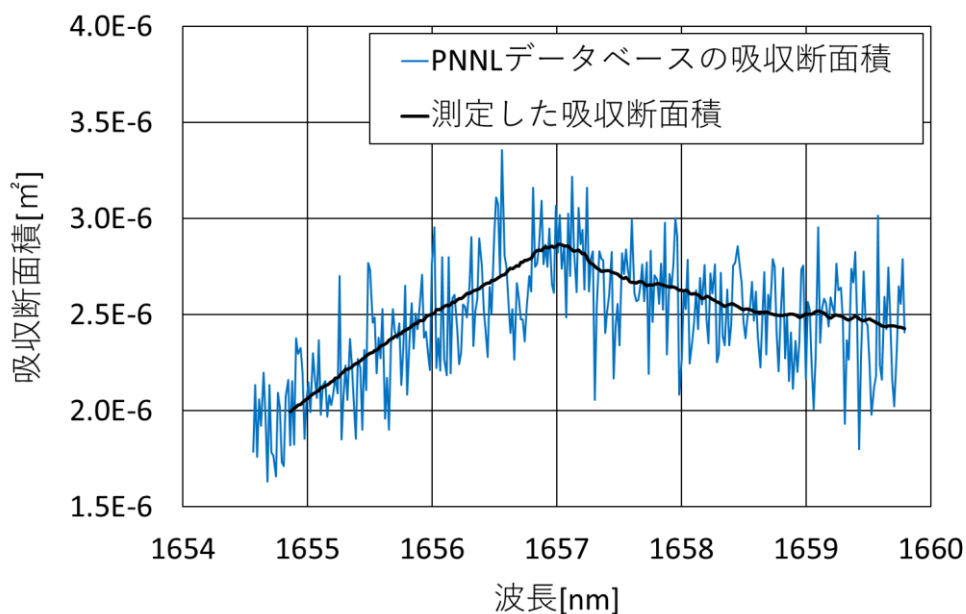


図 11 DMC の吸収断面積

## 2.6. 差分吸収分光法による DMC の濃度測定実験

### 2.6.1 実験概要

DMC の燃焼範囲の下限である、3.8%の測定を目的とする。

### 2.6.2 使用機器

6 の実験で使用しなかった機器についてのみ述べることにする。

#### ファイバーカプラー

製造元	THORLABS
型番	TW1550R5A2
分割比	50:50
分割可能波長	1550 ± 100nm

### 2.6.3 実験系の構築

実験構成図を図 10 に示す。

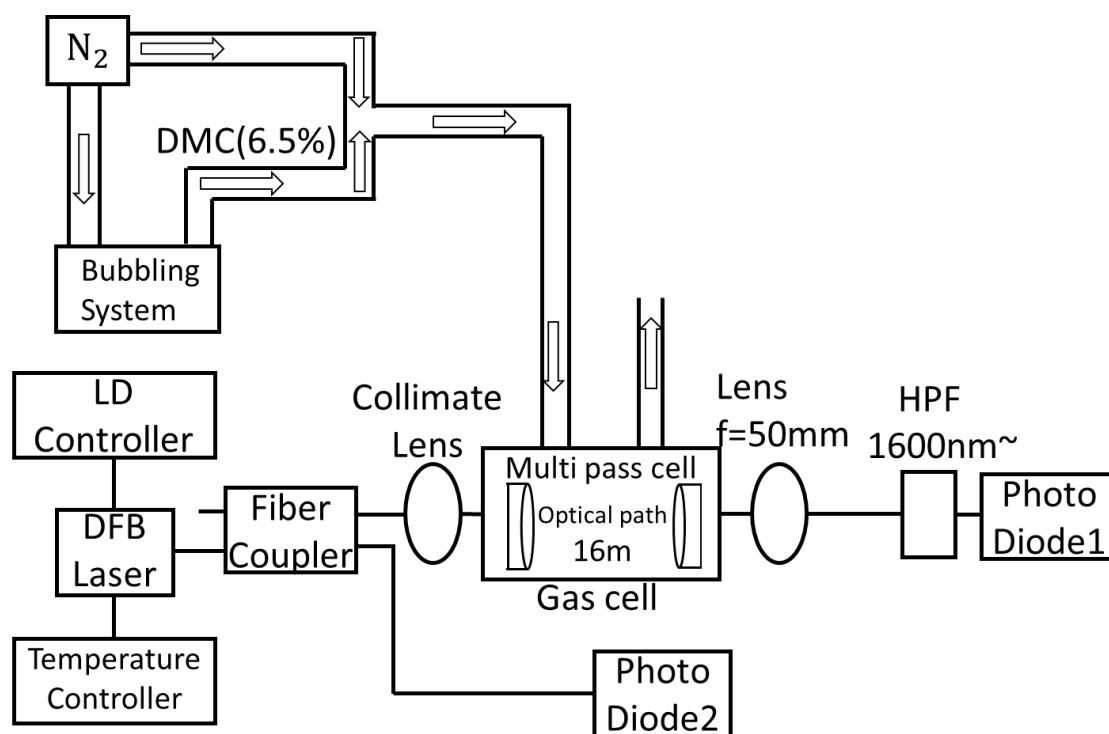


図 12 実験構成図

LD コントローラと温度コントローラで波長と強度を制御されたレーザー光はコリメータレンズを透過し、ファイバーカプラーにより、強度比 50:50 に分けられる。一方は、

コリメートレンズを透過し、空間伝搬する。その後、ガスセルを透過し、集光レンズで集光され、フィルターによって、背景光がカットされ、フォトダイオードで検出される。もう一方のレーザー光は、直接フォトダイオードで検出される。ガスセル内には、光路長 16m のマルチパスセルが設置されている。

#### 2.6.4 実験方法

温度コントローラの設定値を 37°C で一定にし、LD コントローラの電流値を 20mA と 100mA で、200ms ごとに往復させる。

温度コントローラの設定値が 37°C において、LD の電流値が 20mA のとき、レーザー光の波長は 1656.4nm、LD の電流値が 100mA の時、レーザー光の波長は 1657.0nm となる。1650nm の波長域において、DMC の吸収断面積が一番大きいのは 1657.0 である。この 2 つの波長の比をとることで、実験系に含まれるレーザー光の強度が減衰する要素が打ち消され、濃度を測定する。

濃度 6.5%, 4.9%, 3.3% の DMC をガスセルに導入する。また、濃度 0.0% の DMC の測定として、窒素を導入する。バブリングから発生させられる 6.5% の DMC と窒素を混合させ、バブリングシステムの流量と窒素の流量を調整し、4.9, 3.3% の DMC を生成した。この時のバブリングシステムの流量と、窒素の流量を表 1 に示す。

表 2 ガスの流量と DMC の濃度の関係

DMC濃度[%]	6.5%のDMCの流量[L/min]	窒素流量[L/min]
6.5	0.3	0.0
4.9	0.3	0.1
3.3	0.1	0.3
0	0.0	0.3

#### 2.6.5 差分吸収分光法による DMC の濃度測定実験

濃度 6.5%, 4.9%, 3.3%, 0.0% の DMC をガスセルに導入したときの測定した DMC の濃度を図 13 に示す。また、測定したデータの一例として、4.9% の DMC を導入したときの測定された濃度の変化を図 14 に示す。図 13 より、約 2000 秒後、測定された DMC の濃度の変化が一定になっていることから、4.9% の DMC がガスセルに充満したことがわかる。ここで、測定された DMC の濃度の変化が一定になってから 600 データの平均値を測定結果と定義した。また、この 600 データの標準偏差を  $\sigma$  とした時、 $\pm 2\sigma$  を測定誤差と定義した。

6.5%, 4.9%, 3.3%, 0.0% の DMC の濃度を測定した結果、それぞれ、 $6.3 \pm 0.2\%$ ,  $4.9 \pm 0.1\%$ ,  $3.3 \pm 0.1\%$ ,  $0.0 \pm 0.1\%$  となった。

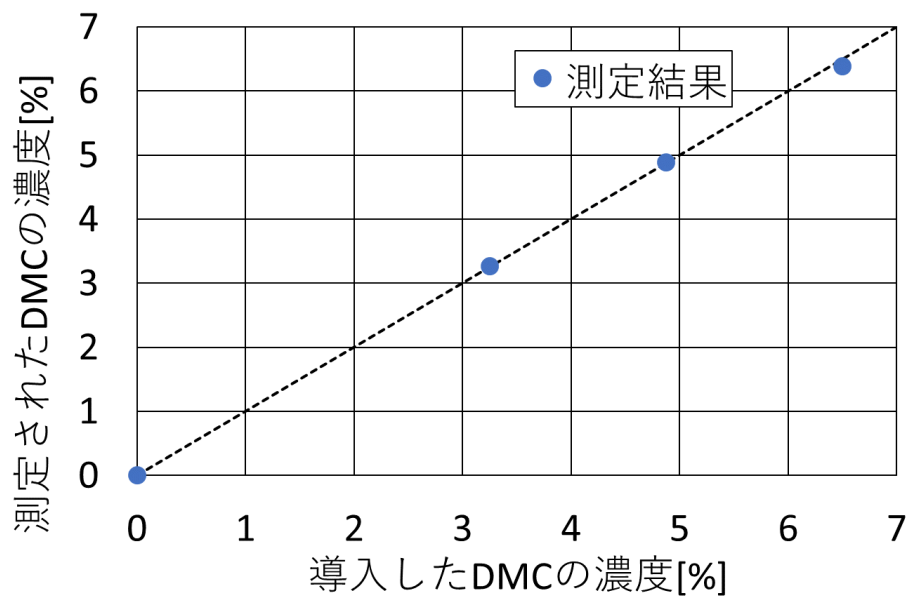


図 13 導入した DMC の濃度と測定された DMC の濃度の比較

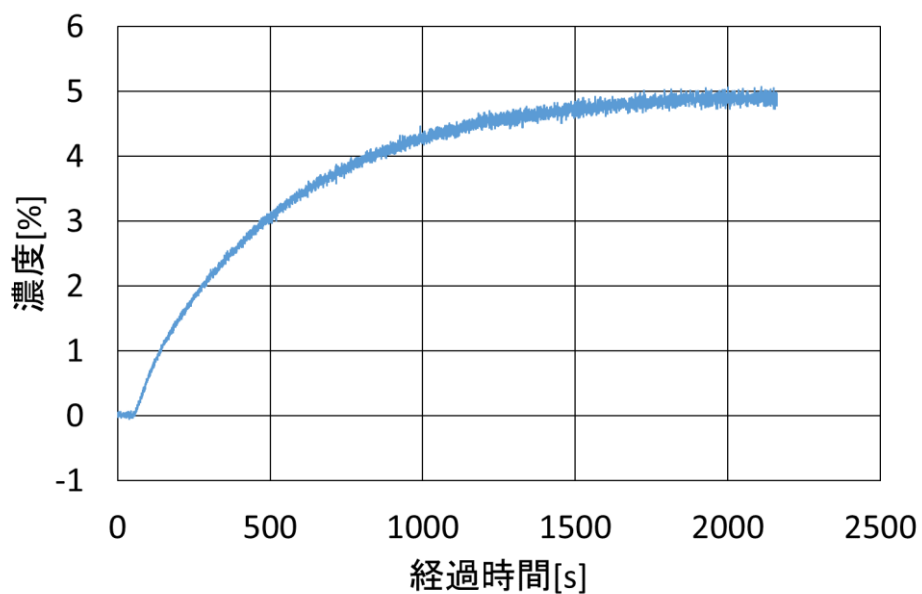


図 14 測定データの一例(4.9%の DMC をガスセルに導入)

## 謝辞

本研究に際して、ご指導ならびに様々な経験する機会を与えてくださいました国立高等専門学校由井四海准教授及び、専攻科の方々に心より深く感謝申し上げます。



## 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] 寺崎麻代, 由井四海 “半導体レーザーを用いた DMC 検出システムの開発”, 2017
- [3] ファイバーラボ株式会社 半導体レーザー(LD)とは  
<<https://www.fiberlabs.co.jp/column/about-ld/>>(参照 2018. 2)
- [4] JEF テクノリサーチ株式会社 2012 LIB 電池電解液の定性・定量分析  
<<https://www.jfe-tec.co.jp/download/pdf/3S3J-066-00.pdf>>(参照 2018. 2)
- [5] 三協化学株式会社 2017. 3. 1 SDS DMC  
<[http://www.sankyo-chem.com/msds/dmc\\_msds.pdf](http://www.sankyo-chem.com/msds/dmc_msds.pdf)>(参照 2018. 2)
- [6] Northwest-Infrared Vapor phase infrared spectral library  
<<https://secure2.pnl.gov/nsd/nsd.nsf/Welcome>>(参照 2018. 2)
- [7] 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
- [8] 松井智哉, 由井四海” 吸収分光法におけるフリッジノイズの低減”, 2015, 2, 23