

# リチウムイオン電池の火災検知のための光吸収分光測定システム

小西 朋春 (富山高等専門学校 電子情報工学科, ci1812204@nc-toyama.ac.jp)

水本 巖 (富山高等専門学校 電子情報工学科, mizumoto@nc-toyama.ac.jp)

由井 四海 (富山高等専門学校 電子情報工学科, yyoshii@nc-toyama.ac.jp)

## Optical absorption measurement system for fire detection of lithium ion battery

Tomoharu Konishi (Department of Electronics and Computer Engineering, National Institute of Technology, Toyama College, Japan)

Iwao Mizumoto (Department of Electronics and Computer Engineering, National Institute of Technology, Toyama College, Japan)

Yotsumi Yoshii (Department of Electronics and Computer Engineering, National Institute of Technology, Toyama College, Japan)

### 要約

一部のリチウムイオン電池は、太陽光や風力といった天然エネルギーによる発電からの大電力量を扱う必要があり、非常に大型になっている。リチウムイオン電池の単位体積当たりのエネルギー密度は非常に高く、発火や爆発を防ぐための保護回路が設けられている。しかし、大型のリチウムイオン電池には、さらなる安全性を確保するためにも、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の電解液の組成であり、電池の発熱の際、ガスとして漏洩することが考えられるジメチルカーボネートの濃度を、二波長光吸収分光法によって測定するシステムを構築した。システムは、単一周波数の分布帰還型半導体レーザーと、マルチパスセルで構成される。二波長光吸収分光法によって、ジメチルカーボネートの吸収を測定した結果、測定濃度と導入濃度の関係に、ゼロ点とともに線形性が確認され、爆発限界の下限である4.2 %以下のジメチルカーボネートの濃度を測定することができた。これにより、リチウムイオン電池の火災前検知が可能となり、安全性の向上が期待される。

### キーワード

リチウムイオン電池, 火災爆発防止, ジメチルカーボネート, 二波長光吸収分光法, 半導体レーザー

### 1. はじめに

リチウムイオン電池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、他の二次電池に比べて危険性が高いという特徴がある。リチウムイオン電池が原因の事故も起こっており、ノートPCや携帯電話のバッテリーが発火する事故が発生し、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ている。また、2013年にはボーイング787型旅客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(Williard et al., 2013)。

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(テスラジャパン, 2019)。

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る可能性が考えられる。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前に漏洩すると考えられるジメチルカーボネートのガスを、二波長光吸収分光法を用いて測定するシステムを構築し、測定を行った。

### 2. 実験概要

#### 2.1 リチウムイオン電池

リチウムイオン電池では水がリチウムと反応して水素を発生することから有機溶媒を電解液に使用している。リチウムイオン電池の電解液の組成の例を表1に示す(JFEテクノロジー, 2019)。

表1: リチウムイオン電池の電解液の組成

| 物質名          | 濃度(vol%) |
|--------------|----------|
| ジメチルカーボネート   | 48.0     |
| エチルメチルカーボネート | 33.2     |
| エチレンカーボネート   | 18.8     |

これらの有機溶媒は、電池に何らかの原因で異常が生じたとき、その発熱によって気化し、ガスとして漏洩することが考えられる。本研究では、組成濃度が一番高いジメチルカーボネートを測定対象とした。ジメチルカーボネート(DMC)は常温で無色の液体で揮発性を持つ。沸点は90℃、引火点は18℃である。また、爆発限界は4.2～12.9 vol%である(国際化学物質安全性カード, 2019)。本研究では、爆発限界の下限である、4.2 %以下のDMCの濃度を測定することを目標とする。

#### 2.2 二波長光吸収分光法

二波長光吸収分光法とは2つの波長の光をそれぞれ測定対象物質の吸収の強い波長と弱い波長に合わせ、透過光強度の差から濃度を導出する方法である。二波長の吸収の差分を利用するため、光学部品の透過率などの影響を受けずに測定が可能である(Cullis et al., 1974)。

ガスの透過率を $T_g$ 、実験系を構成しているレンズなどの光学部品やフリンジノイズによる透過率を $T_{eq}$ 、ガス透過前のレーザー光の強度を $I_0$ 、ガス透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、

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot T_g(\lambda) \cdot T_{eq}(\lambda) \quad (1)$$

となる。二波長光吸収分光法では、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。2つの波長の透過光の強度比は、

$$\frac{I(\lambda_1)}{I(\lambda_2)} = \frac{I_0(\lambda_1)}{I_0(\lambda_2)} \cdot \frac{T_g(\lambda_1)}{T_g(\lambda_2)} \cdot \frac{T_{eq}(\lambda_1)}{T_{eq}(\lambda_2)} \quad (2)$$

となる。ここで、 $T_{eq}$ は波長に関係なく一定であるとすると、

$$\frac{I(\lambda_1)}{I(\lambda_2)} = \frac{I_0(\lambda_1)}{I_0(\lambda_2)} \cdot \frac{T_g(\lambda_1)}{T_g(\lambda_2)} \quad (3)$$

となる。

また、ランバート・ピア(ベール)の法則より透過率 $T$ は、

$$T = \exp(-\sigma NL) \quad (4)$$

で表される。ここで、 $\sigma$ は吸収断面積、 $N$ は濃度と比例する数密度、 $L$ は光路長である。そして、(3)、(4)式より濃度と比例する数密度 $N$ は、

$$N = \frac{\ln [I(\lambda_1) I_0(\lambda_2) / \{I(\lambda_2) I_0(\lambda_1)\}]}{L \{\sigma(\lambda_2) - \sigma(\lambda_1)\}} \quad (5)$$

となる。

## 2.3 実験構成

図1に実験構成図を示す。光源には波長1650 nm帯の分布

帰還型半導体レーザー (LD: Anritsu GB6B5010BLS)を用いた。レーザー光の波長は電流あるいは温度によって変えることができる。レーザー光はファイバーカプラーによって1:1の比率で2つに分けられ、一方はコリメートレンズを通り空間に出射され、曲率半径 $r = 300$  mmの2枚の球面鏡で構成されるヘリオット型マルチパスセル(多重反射セル)に入る。その後、周辺光からの影響を低減させるために波長1600 nmのハイパスフィルターを通り、フォトディテクター1 (PD1) で検出される。もう一方のレーザー光は、フォトディテクター2 (PD2) によって検出される。マルチパスセルはガスの吸収長を長くし吸収信号を大きくすることができる。利用したマルチパスセルの光路長は16 mである。このマルチパスセルはガスの吸排気ポートと光の入出射のための光学窓が取り付けられている容積4 Lのガスセルの中に設置される。また、バブリングシステム (バブラー) によって発生される飽和蒸気圧濃度のDMCをそのまま、あるいは窒素で希釈してガスセルに導入することができる。

## 3. 実験と結果

### 3.1 DMCの吸収断面積の測定

ガス濃度の導出には(4)式において吸収断面積 $\sigma$ が必要となり、一般にはHITRAN (Gordon et al., 2017) に代表される吸収線データベースの値を用いる。しかし、これらのデータベースに掲載されている値は近赤外線領域のものが少ない。本研究ではおおその吸収波長を決めるにあたり、Pacific Northwest National Laboratoryのデータベース (Sharpe et al., 2004) を利用した。これにより1650 ~ 1660 nmにDMCの吸収が存在することが確認されたが、数値の精度が低くそのまま使用することができないため、精度の高い吸収断面積の値を取得することを目的に測定を行った。

#### 3.1.1 方法

LDの電流を60 mA、温度を20-70℃に変化させ、レーザー光の波長を1654.8 ~ 1659.8 nmに掃引し、PD1の信号を測定する。なお、この時のレーザー光の強度の変化は7.7 ~ 4.1

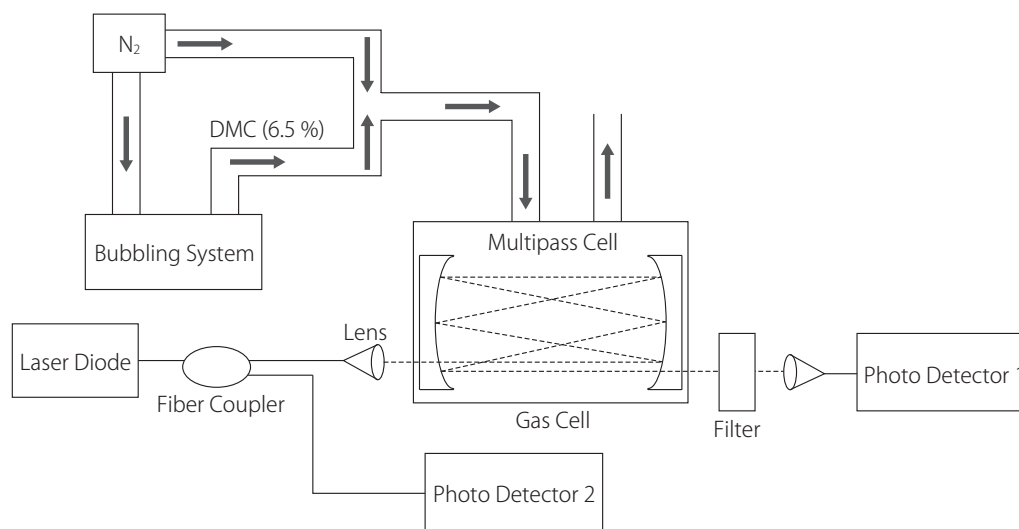


図1：実験構成図

mWである。ガスセルにそれぞれ7.0 %のDMCを導入させた状態と窒素を導入させた状態で行う。この時、DMCの有無を除き他の実験条件は同じであるため、DMCによる透過率のみを測定することができる。

### 3.1.2 結果

ガスセルにDMCを導入させた状態と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信号を図2に示す。どちらの信号もレーザーの特性によって、波長の掃引に伴って強度が下がっていることが確認できる。さらに、窒素の信号が波長に伴い全体的に小さくなるのに対して、DMCの信号は1657 nm以上で減少が見られないことから、DMCの吸収強度に波長依存性があることがわかる。また、全体的に強度が周期的に変化しており、これは光路中で光が干渉することによって生じるフリンジノイズであると考えられる。

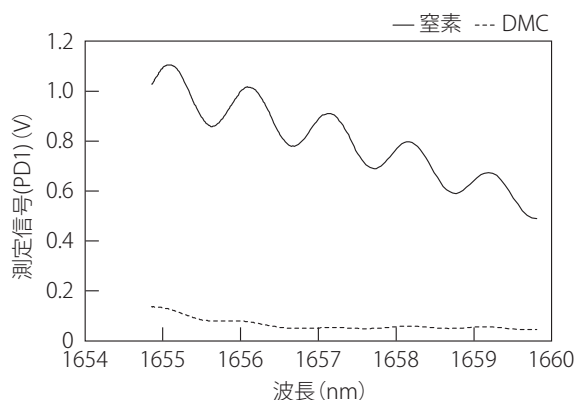


図2：波長を掃引させたときのレーザー光の強度

2つの信号の比をとり、ランバート・ビアの法則より吸収断面積を算出した。データベースの吸収断面積、測定で得られた吸収断面積を図3に示す。測定された吸収断面積はデータベースと同様のスペクトル形状であることがわかる。また、ノイズが少なく吸収断面積が高精度で測定できていることがわかる。また、測定波長範囲において、1657 nm付近にDMCの吸収断面積のピークがあることがわかる。

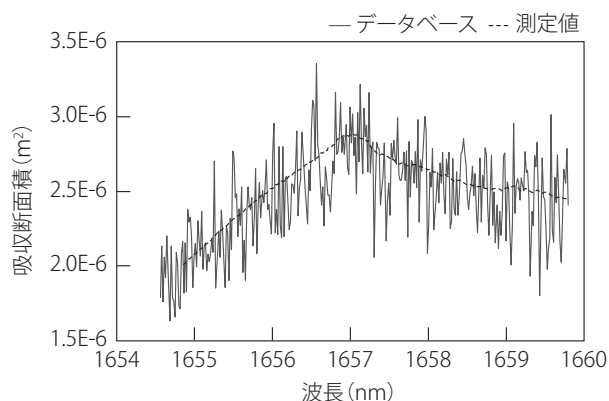


図3：DMCの吸収断面積

## 3.2 二波長光吸収分光法によるDMCの濃度測定

3.1の測定方法は吸収強度だけでなく吸収スペクトルの形状も取得されるため、対象物質の同定も可能となり測定の信頼性が高い。しかし、レーザー波長の掃引が必要ことから測定に時間がかかり、発火前検知などのリアルタイムでの測定が要求される用途には適していない。そこで、本研究では光学部品などでの実験系の透過特性の影響を受けず、かつ高速な測定が可能である二波長光吸収分光法を利用して濃度測定を行った。

### 3.2.1 方法

LDの温度を37℃で一定にし、LDの電流を20 mAと100 mAで、0.2 s間隔で交互に変化させる。LDの電流が20 mAの時、PD1, PD2で検出される信号は、それぞれ式(5)における $I(\lambda_1)$ 、 $I_0(\lambda_1)$ に相当し、電流が100 mAの時、PD1, PD2で検出される信号は、それぞれ式(5)における $I(\lambda_2)$ 、 $I_0(\lambda_2)$ に相当する。なお、電流が20 mA、100 mAのときのレーザー光の波長はそれぞれ1656.4 nm、1657.0 nm、強度はそれぞれ4.1 mW、11.6 mWである。ガスセルに導入されるDMCの濃度はバブラーからの6.5 %のガスを窒素で希釈することで調整した。また、窒素のみを導入した場合を0 %の状態とした。

### 3.2.2 結果

窒素で希釈した4.9 %のDMCをガスセルに導入したときに測定されたセル内の濃度変化を図4に示す。窒素を導入した状態から約1分後にDMCの導入を開始し、その後濃度は高くなり、約30分後に一定値になっていることがわかる。この時、測定された濃度は $4.9 \pm 0.1$  %であった。ここで、計測の不確かさは2分間の測定における標準偏差(2 $\sigma$ )とした。また、窒素が導入されているときに濃度が0であることが確認でき、二波長を利用することで光学部品の透過率の影響を受けることなくDMC濃度のみが測定されていることがわかる。

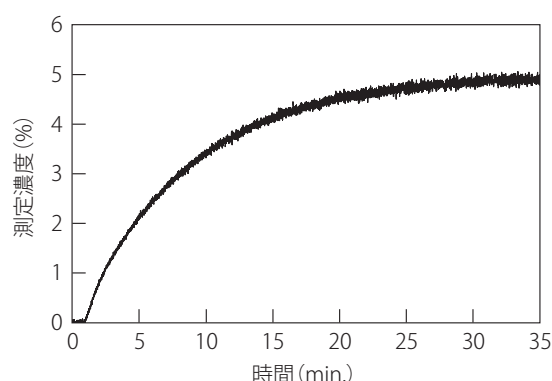


図4：ガスセル内の濃度の時間変化(DMC 4.9 %)

濃度を変えて同様の実験を行った。DMCを希釈し、濃度(導入濃度)は6.5、4.9、3.3、0.0 %にて行い、その結果、それぞれ $6.5 \pm 0.2$ 、 $4.9 \pm 0.1$ 、 $3.3 \pm 0.1$ 、 $0.0 \pm 0.1$  %の測定値が得られた。導入濃度と測定濃度の関係を図5に示す。測定範囲において直線性を有しているとともにゼロ点が確保されていることが確認できる。

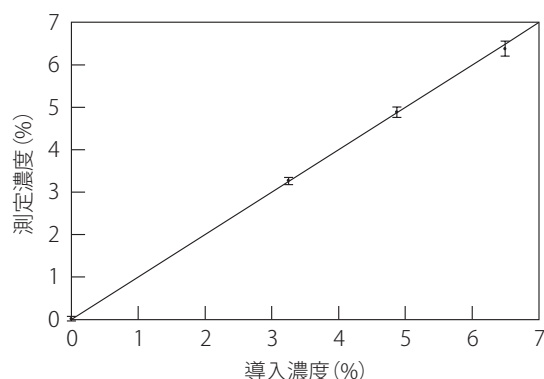


図5：DMCの導入濃度と測定濃度の関係

#### 4. まとめ

大型化が進んでいるリチウムイオン電池には、従来の保護回路に加え、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熱する際、ガスとして漏洩すると考えられるDMCを、二波長光吸収分光法によって測定するシステムを構築した。システムは単一周波数レーザーとマルチパスセルで構成されている。高精度のDMCの吸収スペクトルが公開されている吸収線データベースには存在していなかったため、最初に既知の濃度での吸収スペクトルの測定を行った。その結果、公開されているデータと同様の形状を示すことが確認されたとともに各波長での高精度な吸収断面積を得ることができた。次に、測定が背景光を含む外乱に影響されにくい二波長での光吸収を利用してDMCの濃度測定を行った。その結果、濃度が0～7%の範囲において、測定濃度と導入濃度の関係にゼロ点とともに線形性が確認され、爆発限界の下限である、4.2%以下のDMCの濃度を測定することができた。以上のことより、本研究で構築したシステムは大型のリチウムイオン電池の火災検知に有効であり、さらなる安全性の確保が期待できる。本研究では大型の電池を対象としたが、今後は同様の手法で小型の電池にも適用できるようなシステムの構成や測定感度の検証が必要とされる。

#### 謝辞

本研究の一部はJSPS科研費16K01302の助成によっておこなわれた。

#### 引用文献

- Cullis, H., Lowy, G., and Priarone, P. (1974). Dual wavelength photometer for absorbance difference measurements. US Patent 3,787, 124.
- Gordon, I. E., Rothman, L. S., Hill, C., Kochanov, R. V., Tan, Y., Bernath, P. F., Birk, M., Boudon, V., Campargue, A., Chance, K. V., Drouin, B. J., Flaud, J.-M., Gamache, R. R., Hodges, J. T., Jacquemart, D., Perevalov, V. I., Perrin, A., Shine, K. P., Smith, M.-A. H., Tennyson, J., Toon, G. C., Tran, H., Tyuterev, V. G., Barbe, A., Császár, A. G., Devi, V. M., Furtenbacher, T., Harrison, J. J., Hartmann, J.-M., Jolly, A., Johnson, T. J., Karman, T., Kleiner, I., Kyuberis, A. A., Loos, J., Lyulin, O. M., Massie, S. T., Mikhailen-

ko, S. N., Moazzen-Ahmadi, N., Müller, H. S. P., Naumenko, O. V., Nikitin, A. V., Polyansky, O. L., Rey, M., Rotger, M., Sharpe, S. W., Sung, K., Starikova, E., Tashkun, S. A., Auwera, J. Vander, Wagner, G., Wilzewski, J., Wcislo, P., Yu, S., Zak, E. J. (2017). The HITRAN2016 molecular spectroscopic database. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Vol. 203, 3-69.

JFEテクノリサーチ (2019). リチウムイオン電池電解液の定性・定量分析. [www.jfe-tec.co.jp](http://www.jfe-tec.co.jp). (閲覧日:2019年3月6日)

国際化学物質安全性カード (2019). 炭酸ジメチル. [www.ilo.org](http://www.ilo.org). (閲覧日:2019年3月6日)

Sharpe, S., Johnson, T., Sams, R., Chu, P., Rhoderick, G., and Johnson, P. (2004). Gas-phase databases for quantitative infrared spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, Vol. 58, 1452-1461.

テスラジャパン (2019). Gigafactory. [www.tesla.com](http://www.tesla.com). (閲覧日:2019年3月6日)

Williard, N., Hendricks, W., and Pecht, M. (2013). Lessons learned from the 787 dreamliner issue on lithium-ion battery reliability. *Energies*, Vol. 6, No. 9, 4682-4695.

(受稿:2019年4月1日 受理:2019年4月15日)