

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6611819号  
(P6611819)

(45) 発行日 令和1年11月27日 (2019. 11. 27)

(24) 登録日 令和1年11月8日 (2019. 11. 8)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 10/04 (2006. 01)	HO 1 M 10/04 Z
HO 1 M 10/48 (2006. 01)	HO 1 M 10/48 Z
GO 1 N 1/00 (2006. 01)	GO 1 N 1/00 I O 1 R
GO 1 N 1/22 (2006. 01)	GO 1 N 1/22 B
GO 1 N 30/16 (2006. 01)	GO 1 N 30/16 K
請求項の数 10 (全 28 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2017-550339 (P2017-550339)	(73) 特許権者	000001993
(86) (22) 出願日	平成28年11月8日 (2016. 11. 8)		株式会社島津製作所
(86) 国際出願番号	PCT/JP2016/083145		京都府京都市中京区西ノ京桑原町 1 番地
(87) 国際公開番号	W02017/082264	(73) 特許権者	515311408
(87) 国際公開日	平成29年5月18日 (2017. 5. 18)		株式会社イーシーフロンティア
審査請求日	平成30年4月25日 (2018. 4. 25)		京都府相楽郡精華町光台 3 丁目 2 番 3 〇号
(31) 優先権主張番号	特願2015-219954 (P2015-219954)	(74) 代理人	100141852
(32) 優先日	平成27年11月9日 (2015. 11. 9)		弁理士 吉本 力
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(74) 代理人	100152571
			弁理士 新宅 将人
(31) 優先権主張番号	特願2016-136088 (P2016-136088)	(72) 発明者	小林 永佑
(32) 優先日	平成28年7月8日 (2016. 7. 8)		日本国京都府京都市中京区西ノ京桑原町 1
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		番地 株式会社島津製作所内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ガス分析用セル及びガス分析システム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

内部に測定室を有するセル本体と、  
 前記測定室に配置された正極及び負極からなる 1 対の電極と、  
 前記測定室内に設けられ、前記 1 対の電極間に配置された隔膜と、  
 前記隔膜に対して前記正極側で発生したガス、及び、前記隔膜に対して前記負極側で発生したガスが、それぞれ分離して捕集される 1 対の捕集部とを備え、  
 前記 1 対の捕集部が、前記セル本体に個別に形成されており、  
 前記 1 対の捕集部には、当該捕集部内にキャリアガスを流入させる流入口と、当該捕集部内からキャリアガスを流出させる流出口とがそれぞれ形成されており、  
 前記流入口から流入するキャリアガスに攪拌流を生じさせることを特徴とするガス分析用セル。

【請求項 2】

内部に測定室を有するセル本体と、  
 前記測定室に配置された正極及び負極からなる 1 対の電極と、  
 前記測定室内に設けられ、前記 1 対の電極間に配置された隔膜と、  
 前記隔膜に対して前記正極側で発生したガス、及び、前記隔膜に対して前記負極側で発生したガスが、それぞれ分離して捕集される 1 対の捕集部とを備え、  
 前記 1 対の捕集部が、前記セル本体に個別に形成されており、  
 前記 1 対の捕集部には、当該捕集部内にキャリアガスを流入させる流入口と、当該捕集

10

20

部内からキャリアガスを流出させる流出口とがそれぞれ形成されており、  
前記流入口にキャリアガスを供給するガス供給流路と、  
前記流出口からキャリアガスを排出させるガス排出流路と、  
前記捕集部を介さずに前記ガス供給流路及びガス排出流路を接続するバイパス流路と、  
前記ガス供給流路を前記捕集部又は前記バイパス流路のいずれに連通させるかを切り替  
えるバイパス切替部とをさらに備えることを特徴とするガス分析用セル。

【請求項 3】

内部に測定室を有するセル本体と、  
前記測定室に配置された正極及び負極からなる 1 対の電極と、  
前記測定室内に設けられ、前記 1 対の電極間に配置された隔膜と、  
前記隔膜に対して前記正極側で発生したガス、及び、前記隔膜に対して前記負極側で発  
生したガスが、それぞれ分離して捕集される 1 対の捕集部とを備え、  
前記 1 対の捕集部が、前記セル本体に個別に形成されており、  
前記測定室内に収容され、前記 1 対の電極の一方を内部に保持する電極ガイドをさらに  
備え、  
前記電極ガイドには、前記 1 対の捕集部の一方に連通する開口が形成されていることを  
特徴とするガス分析用セル。

10

【請求項 4】

前記 1 対の捕集部をそれぞれ閉塞する 1 対のセプタムをさらに備えることを特徴とする  
請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のガス分析用セル。

20

【請求項 5】

前記測定室に充填された電解液に浸漬される参照電極をさらに備えることを特徴とする  
請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のガス分析用セル。

【請求項 6】

前記 1 対の電極の他方は、前記電極ガイドの外側で前記測定室内に配置されており、  
前記セル本体には、前記他方の電極側で発生したガスを前記 1 対の捕集部の他方に導く  
誘導路が形成されていることを特徴とする請求項 3 に記載のガス分析用セル。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のガス分析用セルと、  
前記 1 対の捕集部の少なくとも一方に捕集されたガスを分析するガス分析部とを備える  
ことを特徴とするガス分析システム。

30

【請求項 8】

ガス分析用セルと、ガス分析部と、供給切替部とを備え、  
前記ガス分析用セルは、  
内部に測定室を有するセル本体と、  
前記測定室に配置された正極及び負極からなる 1 対の電極と、  
前記測定室内に設けられ、前記 1 対の電極間に配置された隔膜と、  
前記隔膜に対して前記正極側で発生したガス、及び、前記隔膜に対して前記負極側で発  
生したガスが、それぞれ分離して捕集される 1 対の捕集部とを備え、  
前記 1 対の捕集部が、前記セル本体に個別に形成されており、  
前記ガス分析部は、前記 1 対の捕集部の少なくとも一方に捕集されたガスを分析し、  
前記供給切替部は、前記ガス分析用セル内で発生したガスをキャリアガスとともに前記  
ガス分析部に供給する第 1 供給状態、又は、前記ガス分析用セル内で発生したガスを含ま  
ないキャリアガスを前記ガス分析部に供給する第 2 供給状態のいずれかに切り替えること  
を特徴とするガス分析システム。

40

【請求項 9】

前記第 1 供給状態では、前記ガス分析用セルを介して前記ガス分析部にキャリアガスが  
供給され、  
前記第 2 供給状態では、前記ガス分析用セルを介さずに前記ガス分析部にキャリアガス  
が供給されることを特徴とする請求項 8 に記載のガス分析システム。

50

**【請求項 10】**

前記ガス分析用セル内で発生したガスを収容するトラップ部をさらに備え、

前記第 1 供給状態では、前記トラップ部を介して前記ガス分析部にキャリアガスが供給され、

前記第 2 供給状態では、前記トラップ部を介さずに前記ガス分析部にキャリアガスが供給され、前記ガス分析用セル内で発生したガスが前記トラップ部に収容されることを特徴とする請求項 8 に記載のガス分析システム。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

10

本発明は、正極及び負極からなる 1 対の電極と、前記 1 対の電極間に配置された隔膜とが内部に設けられたガス分析用セル及びガス分析システムに関するものである。

**【背景技術】****【0002】**

リチウムイオン電池などの各種電池（二次電池）においては、放電時や充電時に正極及び負極からガスが発生し、そのガスが電極や電解液を劣化させたり、放電や充電の効率を低下させたりする場合がある。そのため、電池の研究又は開発においては、正極と負極との間の電圧の変化と、その変化に伴い正極及び負極から発生するガスの成分や量との関係を分析する場合がある。

**【0003】**

20

このような場合に、実際の電池に使用されている材料と同じ材料で形成された正極及び負極を使用し、それらの正極及び負極をガス分析用セル内に配置して放電や充電を行うことにより、当該ガス分析用セル内で発生したガスをガスクロマトグラフなどの分析装置で分析することが行われている（例えば、下記非特許文献 1 参照）。

**【先行技術文献】****【非特許文献】****【0004】**

**【非特許文献 1】** “Electrochemical Test Cell ECC-DEMS User Manual”、EL-CELL、[online]、平成27年2月11日、[平成27年10月28日検索]、インターネット URL : [http://el-cell.com/wp-content/uploads/manuals/ECC\\_DEMS\\_manual.pdf](http://el-cell.com/wp-content/uploads/manuals/ECC_DEMS_manual.pdf)

30

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

電池の正極側及び負極側で発生するガスは、それぞれ異なる成分からなり、発生するガスの量も正極側と負極側とで異なる。しかしながら、従来のガス分析用セルでは、正極側及び負極側で発生するガスが、互いに分離されることなくガスクロマトグラフに送られて分析が行われていた。そのため、正極側で発生するガスの成分及び量と、負極側で発生するガスの成分及び量とを区別して精度よく分析を行うことができなかった。

**【0006】**

本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、より精度よく分析を行うことができるガス分析用セル及びガス分析システムを提供することを目的とする。

40

**【課題を解決するための手段】****【0007】**

(1) 本発明に係るガス分析用セルは、セル本体と、1 対の電極と、隔膜と、1 対の捕集部とを備える。前記セル本体は、内部に測定室を有する。前記 1 対の電極は、前記測定室に配置された正極及び負極からなる。前記隔膜は、前記 1 対の電極間に配置されている。前記 1 対の捕集部には、前記隔膜に対して前記正極側で発生したガス、及び、前記隔膜に対して前記負極側で発生したガスが、それぞれ分離して捕集される。

**【0008】**

このような構成によれば、隔膜に対して正極側で発生したガス、及び、隔膜に対して負

50

極側で発生したガスが、１対の捕集部にそれぞれ分離して捕集されるため、各捕集部に捕集されたガスを個別に分析することができる。したがって、正極側及び負極側で発生するガスを互いに分離させることなく分析する場合と比較して、より精度よく分析を行うことができる。

【０００９】

（２）前記ガス分析用セルは、前記１対の捕集部をそれぞれ閉塞する１対のセプタムをさらに備えていてもよい。

【００１０】

このような構成によれば、１対のセプタムを介して各捕集部にシリンジを挿入させ、当該シリンジにより、各捕集部に分離して捕集されたガスを個別に吸引して分析を行うことができる。したがって、より精度よく間欠分析を行うことができる。

10

【００１１】

前記ガス分析用セルは、前記１対のセプタムをそれぞれ押圧して取り付ける１対のセプタムホルダをさらに備えていてもよい。この場合、前記セプタムホルダ内の空間に遮蔽用ガスが供給されてもよい。

【００１２】

このような構成によれば、１対のセプタムを介して各捕集部にシリンジを挿入させ、当該シリンジにより、各捕集部に分離して捕集されたガスを個別に吸引した後、シリンジをセプタムから抜き取る際に、シリンジ内に外部の空気が入り込むのを防止することができる。すなわち、シリンジ内が減圧された状態であっても、外部の空気の代わりに、セプタムホルダ内の空間に供給される遮蔽用ガスがシリンジ内に入り込むため、シリンジ内に外部の空気が入り込むのを防止することができる。

20

【００１３】

（３）前記１対の捕集部には、当該捕集部内にキャリアガスを流入させる流入口と、当該捕集部内からキャリアガスを流出させる流出口とがそれぞれ形成されていてもよい。

【００１４】

このような構成によれば、捕集部内に捕集されたガスが、流入口から捕集部内に流入するキャリアガスとともに流出口から流出するため、このガスを分析することによって、より精度よく連続分析を行うことができる。

【００１５】

30

前記流入口から流入するキャリアガスの流入方向の延長線上に、前記流出口が配置されていてもよい。

【００１６】

このような構成によれば、流入口と流出口とがキャリアガスの流入方向に沿って一直線上に配置されるため、流路構成を簡略化することができる。

【００１７】

（４）前記ガス分析用セルは、前記流入口から流入するキャリアガスに攪拌流を生じさせてもよい。

【００１８】

このような構成によれば、流入口から流入するキャリアガスに攪拌流を生じさせることにより、捕集部に捕集されたガスを均一に攪拌することができるため、安定した分析結果を得ることができる。

40

【００１９】

前記ガス分析用セルは、前記捕集部内を通過するキャリアガスの抵抗となることにより攪拌流を生じさせる抵抗部材をさらに備えていてもよい。

【００２０】

このような構成によれば、流入口から流入するキャリアガスが、抵抗部材から抵抗を受けることにより捕集部内で攪拌される。これにより、捕集部に捕集されたガスを均一に攪拌して流出口から流出させ、このガスを分析することができるため、安定した分析結果を得ることができる。

50

## 【 0 0 2 1 】

( 5 ) 前記ガス分析用セルは、ガス供給流路と、ガス排出流路と、バイパス流路と、バイパス切替部とをさらに備えていてもよい。前記ガス供給流路は、前記流入口にキャリアガスを供給する。前記ガス排出流路は、前記流出口からキャリアガスを排出させる。前記バイパス流路は、前記捕集部を介さずに前記ガス供給流路及びガス排出流路を接続する。前記バイパス切替部は、前記ガス供給流路を前記捕集部又は前記バイパス流路のいずれに連通させるかを切り替える。

## 【 0 0 2 2 】

このような構成によれば、バイパス切替部によって、ガス供給流路を捕集部又はバイパス流路のいずれかに連通させることができる。したがって、ガス供給流路をバイパス流路に連通させることにより、バイパス流路を介してガス供給流路内の空気を排出した後、ガス供給流路を捕集部に連通させて、捕集部にキャリアガスを供給することができる。これにより、ガス供給流路内の空気が捕集部に流入し、分析に悪影響を与えることを防止できるため、より精度よく分析を行うことができる。

10

## 【 0 0 2 3 】

( 6 ) 前記ガス分析用セルは、前記測定室に充填された電解液に浸漬される参照電極をさらに備えていてもよい。

## 【 0 0 2 4 】

このような構成によれば、参照電極により測定される電圧を参照電圧として、参照電極 2 0 と正極 7 との間、及び、参照電極 2 0 と負極 8 との間の電位の分析を行うことができる。

20

## 【 0 0 2 5 】

( 7 ) 前記ガス分析用セルは、前記測定室内に收容され、前記 1 対の電極の一方を内部に保持する電極ガイドをさらに備えていてもよい。この場合、前記電極ガイドには、前記 1 対の捕集部の一方に連通する開口が形成されていてもよい。

## 【 0 0 2 6 】

このような構成によれば、1 対の電極の一方が電極ガイドにより保持されるとともに、当該電極ガイド内で発生するガスが開口を介して 1 対の捕集部の一方に導かれる。これにより、一方の電極側で発生したガスが電極ガイド内から開口を介して一方の捕集部に良好に捕集されるため、より精度よく分析を行うことができる。

30

## 【 0 0 2 7 】

( 8 ) 前記 1 対の電極の他方は、前記電極ガイドの外側で前記測定室内に配置されていてもよい。この場合、前記セル本体には、前記他方の電極側で発生したガスを前記 1 対の捕集部の他方に導く誘導路が形成されていてもよい。

## 【 0 0 2 8 】

このような構成によれば、電極ガイドの外側において他方の電極側で発生するガスが、セル本体に形成された誘導路を介して他方の捕集部に良好に捕集されるため、より精度よく分析を行うことができる。

## 【 0 0 2 9 】

( 9 ) 本発明に係るガス分析システムは、前記ガス分析用セルと、前記 1 対の捕集部の少なくとも一方に捕集されたガスを分析するガス分析部とを備える。

40

## 【 0 0 3 0 】

このような構成によれば、ガス分析用セル内で発生したガスをガス分析部で分析することにより、より精度よくガス中の成分を分析することができる。

## 【 0 0 3 1 】

( 1 0 ) 前記ガス分析システムは、前記ガス分析用セル内で発生したガスをキャリアガスとともに前記ガス分析部に供給する第 1 供給状態、又は、前記ガス分析用セル内で発生したガスを含まないキャリアガスを前記ガス分析部に供給する第 2 供給状態のいずれかに切り替える供給切替部をさらに備えていてもよい。

## 【 0 0 3 2 】

50

このような構成によれば、第 1 供給状態において、ガス分析用セル内で発生したガスをキャリアガスとともにガス分析部に直接供給することにより、連続分析を行うことができる。したがって、ガス分析用セル内で発生したガスがシリンジを用いてガス分析部に注入されるような構成と比較して、外部の空気がガスの流路内に混入しにくい。これにより、空気の混入が分析結果に影響を与えることを防止できるため、より精度よく連続分析を行うことができる。

【 0 0 3 3 】

また、供給切替部が切り替えられる間のインターバルごとに、ガス分析用セル内で発生するガスをガス分析部に供給して分析することができるため、各インターバルで発生するガスの定量分析を正確に行うことができる。

10

【 0 0 3 4 】

さらに、第 2 供給状態においてガス分析用セルを供給切替部に取り付ければ、当該ガス分析用セルがガス分析部に連通しない状態で配管の接続を行うことができる。これにより、ガス分析部に連通する配管を慌ててガス分析用セルに接続する必要がないため、取付作業が容易になる。

【 0 0 3 5 】

( 1 1 ) 前記第 1 供給状態では、前記ガス分析用セルを介して前記ガス分析部にキャリアガスが供給され、前記第 2 供給状態では、前記ガス分析用セルを介さずに前記ガス分析部にキャリアガスが供給されてもよい。

【 0 0 3 6 】

20

このような構成によれば、第 1 供給状態において、ガス分析用セル内で発生したガスが、当該ガス分析用セル内からガス分析部に直接供給される。したがって、簡単な構成で、より精度よく分析を行うことができる。

【 0 0 3 7 】

( 1 2 ) 前記ガス分析システムは、前記ガス分析用セル内で発生したガスを収容するトラップ部をさらに備えていてもよい。この場合、前記第 1 供給状態では、前記トラップ部を介して前記ガス分析部にキャリアガスが供給され、前記第 2 供給状態では、前記トラップ部を介さずに前記ガス分析部にキャリアガスが供給され、前記ガス分析用セル内で発生したガスが前記トラップ部に収容されてもよい。

【 0 0 3 8 】

30

このような構成によれば、第 2 供給状態において、ガス分析用セル内で発生したガスをトラップ部に収容し、その後に第 2 供給状態から第 1 供給状態に切り替えれば、トラップ部に収容されているガスをキャリアガスとともにガス分析部に供給することができる。したがって、トラップ部内にガス分析用セル内よりも多くのガスを収容することができるような構成であれば、より多くのガスをトラップ部からガス分析部に供給することができるため、ガス分析部における検出感度が向上し、さらに精度よく分析を行うことができる。

【 0 0 3 9 】

( 1 3 ) 本発明に係る別のガス分析用セルは、セル本体と、1 対の電極と、隔膜と、カバー部材と、複数のシール部材と、第 1 ガス供給流路とを備える。前記セル本体は、内部に測定室を有する。前記 1 対の電極は、前記測定室に配置された正極及び負極からなる。前記隔膜は、前記 1 対の電極間に配置されている。前記カバー部材は、前記セル本体に取り付けられ、前記測定室を閉塞する。前記複数のシール部材は、前記セル本体と前記カバー部材との間に設けられ、前記測定室を密閉する。前記第 1 ガス供給流路は、前記複数のシール部材の間に形成された空間にガスを供給する。

40

【 0 0 4 0 】

このような構成によれば、セル本体とカバー部材との間に複数のシール部材が設けられるため、測定室の気密性を高め、セル本体内に外部の空気を入り込みにくくすることができる。さらに、複数のシール部材の間に形成された空間には、第 1 ガス供給流路からガスが供給されるため、外部の空気が流入したとしても、薄まる上に、外部に追い出すことが可能である。したがって、セル本体内に外部の空気が入り込むのを効果的に抑制すること

50

ができる。

【 0 0 4 1 】

( 1 4 ) 前記ガス分析用セルは、前記セル本体内にキャリアガスを供給する第 2 ガス供給流路をさらに備えていてもよい。この場合、前記第 1 ガス供給流路は、前記複数のシール部材の間に形成された空間に前記キャリアガスを供給してもよい。

【 0 0 4 2 】

このような構成によれば、セル本体内に供給されるキャリアガスが、複数のシール部材の間に形成された空間にも供給される。したがって、上記空間内に供給されるガスがセル本体内に入り込んだ場合であっても、そのガスが分析に悪影響を与えることがないため、精度よく分析を行うことができる。また、キャリアガスとは異なるガスを準備する必要がないため、装置構成を簡略化することができる。

10

【 0 0 4 3 】

( 1 5 ) 前記セル本体は、前記隔膜に対して前記正極側で発生したガス、及び、前記隔膜に対して前記負極側で発生したガスが、それぞれ分離して捕集される 1 対の捕集部を備えていてもよい。この場合、前記第 2 ガス供給流路は、前記 1 対の捕集部の少なくとも一方にキャリアガスを供給してもよい。

【 0 0 4 4 】

このような構成によれば、隔膜に対して正極側で発生したガス、及び、隔膜に対して負極側で発生したガスが、1 対の捕集部にそれぞれ分離して捕集されるため、各捕集部に捕集されたガスを個別に分析することができる。したがって、正極側及び負極側で発生するガスを互いに分離させることなく分析する場合と比較して、より精度よく分析を行うことができる。

20

【 0 0 4 5 】

( 1 6 ) 本発明に係る別のガス分析システムは、前記ガス分析用セルと、前記セル本体内で発生したガスを分析するガス分析部とを備える。

【 0 0 4 6 】

このような構成によれば、ガス分析用セル内で発生したガスをガス分析部で分析することにより、より精度よくガス中の成分を分析することができる。

【 0 0 4 7 】

( 1 7 ) 前記ガス分析システムは、前記ガス分析用セル内で発生したガスをキャリアガスとともに前記ガス分析部に供給する第 1 供給状態、又は、前記ガス分析用セル内で発生したガスを含まないキャリアガスを前記ガス分析部に供給する第 2 供給状態のいずれかに切り替える供給切替部をさらに備えていてもよい。

30

【 0 0 4 8 】

このような構成によれば、第 1 供給状態において、ガス分析用セル内で発生したガスをキャリアガスとともにガス分析部に直接供給することにより、連続分析を行うことができる。したがって、ガス分析用セル内で発生したガスがシリンジを用いてガス分析部に注入されるような構成と比較して、外部の空気がガスの流路内に混入しにくい。これにより、空気の混入が分析結果に影響を与えることを防止できるため、より精度よく連続分析を行うことができる。

40

【 0 0 4 9 】

また、供給切替部が切り替えられる間のインターバルごとに、ガス分析用セル内で発生するガスをガス分析部に供給して分析することができるため、各インターバルで発生するガスの定量分析を正確に行うことができる。

【 0 0 5 0 】

さらに、第 2 供給状態においてガス分析用セルを供給切替部に取り付ければ、当該ガス分析用セルがガス分析部に連通しない状態で配管の接続を行うことができる。これにより、ガス分析部に連通する配管を慌ててガス分析用セルに接続する必要がないため、取付作業が容易になる。

【 0 0 5 1 】

50

( 1 8 ) 前記第 1 供給状態では、前記ガス分析用セルを介して前記ガス分析部にキャリアガスが供給され、前記第 2 供給状態では、前記ガス分析用セルを介さずに前記ガス分析部にキャリアガスが供給されてもよい。

【 0 0 5 2 】

このような構成によれば、第 1 供給状態において、ガス分析用セル内で発生したガスが、当該ガス分析用セル内からガス分析部に直接供給される。したがって、簡単な構成で、より精度よく分析を行うことができる。

【 0 0 5 3 】

( 1 9 ) 前記ガス分析システムは、前記ガス分析用セル内で発生したガスを収容するトラップ部をさらに備えていてもよい。この場合、前記第 1 供給状態では、前記トラップ部を介して前記ガス分析部にキャリアガスが供給され、前記第 2 供給状態では、前記トラップ部を介さずに前記ガス分析部にキャリアガスが供給され、前記ガス分析用セル内で発生したガスが前記トラップ部に収容されてもよい。

【 0 0 5 4 】

このような構成によれば、第 2 供給状態において、ガス分析用セル内で発生したガスをトラップ部に収容し、その後第 2 供給状態から第 1 供給状態に切り替えれば、トラップ部に収容されているガスをキャリアガスとともにガス分析部に供給することができる。したがって、トラップ部内にガス分析用セル内よりも多くのガスを収容することができるような構成であれば、より多くのガスをトラップ部からガス分析部に供給することができるため、ガス分析部における検出感度が向上し、さらに精度よく分析を行うことができる。

【 発明の効果 】

【 0 0 5 5 】

本発明によれば、各捕集部に捕集されたガスを個別に分析することができるため、正極側及び負極側で発生するガスを互いに分離させることなく分析する場合と比較して、より精度よく分析を行うことができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 5 6 】

【 図 1 】 本発明の一実施形態に係るガス分析用セルの構成例を示した斜視図である。

【 図 2 】 図 1 のガス分析用セルを反対側から見た斜視図である。

【 図 3 】 図 1 のガス分析用セルの分解斜視図である。

【 図 4 】 図 1 のガス分析用セルを水平方向に切断したときの断面図である。

【 図 5 A 】 図 1 のガス分析用セルを鉛直方向に切断したときの断面図である。

【 図 5 B 】 図 1 のガス分析用セルを鉛直方向に切断したときの断面図であり、図 5 A の場合とは異なる位置における断面を示している。

【 図 6 】 三方バルブの動作について説明するための概略平面図である。

【 図 7 A 】 捕集部内に抵抗部材がない状態で連続分析を行ったときの発生水素ガスの検出電圧の変化の一例を示した図であり、流入口から捕集部内に流入するキャリアガスの流速が  $5 \text{ ml / min}$  の場合を示している。

【 図 7 B 】 捕集部内に抵抗部材がない状態で連続分析を行ったときの発生水素ガスの検出電圧の変化の一例を示した図であり、流入口から捕集部内に流入するキャリアガスの流速が  $10 \text{ ml / min}$  の場合を示している。

【 図 8 A 】 捕集部内に抵抗部材がある状態で連続分析を行ったときの発生水素ガスの検出電圧の変化の一例を示した図であり、流入口から捕集部内に流入するキャリアガスの流速が  $5 \text{ ml / min}$  の場合を示している。

【 図 8 B 】 捕集部内に抵抗部材がある状態で連続分析を行ったときの発生水素ガスの検出電圧の変化の一例を示した図であり、流入口から捕集部内に流入するキャリアガスの流速が  $10 \text{ ml / min}$  の場合を示している。

【 図 9 】 参照電極の電位に対して正極の電位を変化させて（すなわち、サイクリックボルタンメトリー）、充電及び放電を行ったときの電流の変化の一例を示した図である。

【 図 10 A 】 複数のシール部材の間に形成された空間にガスを供給することなく充放電を

10

20

30

40

50



繰り返した場合の充放電容量の変化を示した図である。

【図１０Ｂ】複数のシール部材の間に形成された空間にガスを供給しながら充放電を繰り返した場合の充放電容量の変化を示した図であり、ガスの流速が $10\text{ ml/min}$ の場合を示している。

【図１０Ｃ】複数のシール部材の間に形成された空間にガスを供給しながら充放電を繰り返した場合の充放電容量の変化を示した図であり、ガスの流速が $50\text{ ml/min}$ の場合を示している。

【図１１】セル本体内のガスに含まれる酸素濃度の経時変化を示した図である。

【図１２】コネクタを介してセプタムホルダに遮蔽用ガスを流入させるか否かに応じたシリンジ内への酸素の流入量の違いについて説明するための図である。

【図１３Ａ】本発明の第１実施形態に係るガス分析システムの構成例を示した流路図である。

【図１３Ｂ】本発明の第１実施形態に係るガス分析システムの構成例を示した流路図である。

【図１４Ａ】本発明の第２実施形態に係るガス分析システムの構成例を示した流路図である。

【図１４Ｂ】本発明の第２実施形態に係るガス分析システムの構成例を示した流路図である。

【発明を実施するための形態】

【００５７】

#### １．ガス分析用セルの構成

図１は、本発明の一実施形態に係るガス分析用セル１の構成例を示した斜視図である。図２は、図１のガス分析用セル１を反対側から見た斜視図である。図３は、図１のガス分析用セル１の分解斜視図である。図４は、図１のガス分析用セル１を水平方向に切断したときの断面図である。図５Ａは、図１のガス分析用セル１を鉛直方向に切断したときの断面図である。図５Ｂは、図１のガス分析用セル１を鉛直方向に切断したときの断面図であり、図５Ａの場合とは異なる位置における断面を示している。

【００５８】

ガス分析用セル１は、二次電池の一例であるリチウムイオン電池から発生するガスを分析するためのものである。このガス分析用セル１では、内部にリチウムイオン電池と同様の構造が再現されることにより、リチウムイオン電池と同様のガスを発生させ、そのガスをガスクロマトグラフなどで分析することができる。

【００５９】

このガス分析用セル１は、セル本体２と、当該セル本体２に取り付けられた複数のカバー部材３，４，５とを備えている。これらのセル本体２及びカバー部材３，４，５により、セル本体２内に密閉された測定室６が形成され、当該測定室６内に、正極７、負極８、セパレータ（隔膜）９、電極ガイド１０、第１集電部１１、第２集電部１２、セパレータ用ガスケット１３及びスプリング１４などが収容される（図３参照）。なお、図４、図５Ａ及び図５Ｂでは、正極７、負極８及びセパレータ９などを省略して示している。

【００６０】

セル本体２及び電極ガイド１０は、例えばピーク（ＰEEK：ポリエーテルエーテルケトン）、ポリフェニレンサルファイド樹脂（ＰＰＳ）、フッ素樹脂又はポリプロピレン（ＰＰ）により形成されている。セル本体２及び電極ガイド１０の材料としては、水分の発生による劣化やガスの透過による分析精度の低下などを防止する観点から、水分を吸収しにくく、ガス透過性が低い材料であることが好ましい。各カバー部材３，４，５、第１集電部１１、第２集電部１２及びスプリング１４は、例えばステンレス鋼（ＳＵＳ）により形成されている。セル本体２には、各カバー部材３，４，５が取り付けられる面に複数のネジ軸１６が立設されており、各カバー部材３，４，５にネジ軸１６を挿通させ、それらのネジ軸１６にナット１７を締め付けることにより、セル本体２に各カバー部材３，４，５が固定される。

## 【0061】

このとき、第1集電部11は、スプリング14を介してカバー部材3により第2集電部12側に押圧され、第2集電部12は、カバー部材4により第1集電部11側に押圧される。これにより、正極7、負極8及びセパレータ9が、第1集電部11と第2集電部12との間に挟持される。カバー部材3、4には、例えばステンレス鋼(SUS)により形成された集電棒18、19が固定されている。これにより、集電棒18がカバー部材3、スプリング14及び第1集電部11を介して正極7に電氣的に接続されるとともに、集電棒19がカバー部材4及び第2集電部12を介して負極8に電氣的に接続されるようになっている。

## 【0062】

正極7は、例えばコバルト酸リチウムにより形成されている。負極8は、例えばグラファイトにより形成されている。このような正極7及び負極8を備えたガス分析用セル1は、「フルセル」と呼ばれている。正極7及び負極8は、例えば外径34mmの円板状であり、実際のリチウムイオン電池の外径よりも大きく形成されている。セパレータ9は、例えばポリプロピレンにより形成された外径41mmの多孔質で薄いフィルムであり、厚みは例えば24 $\mu$ mである。ただし、1対の電極7、8の間に配置される隔膜は、セパレータ9に限られるものではない。正極7及び負極8は近接している必要があり、その距離は隔膜の厚みで規定される。セパレータ9の上記厚みは一例に過ぎず、この値に限定されるものではない。隔膜の厚みは、例えば数100 $\mu$ m以下であることが好ましい。ただし、正極7及び負極8の材料は、上記のような材料に限られるものではなく、例えば正極7は、マンガン酸リチウム(スピネル構造)、リン酸鉄リチウム(オリビン構造)、三元系(NMC系)、ニッケル系(NCA系)などの他の材料により形成されていてもよいし、負極8は、ハードカーボン、チタナイト、Si、Geなどの他の材料により形成されていてもよい。正極7又は負極8の一方がリチウムにより形成されたガス分析用セルは、「ハーフセル」と呼ばれており、このようなガス分析用セルにも本発明を適用することができる。リチウムイオン電池における電解液としては、水系電解液、無機固体電解質、有機固体電解質、有機系電解液(EC-EMC系)、有機系電解液(EC-PC系)、イオン液体系電解液、ゲルポリマー電解質などを例示することができる。また、リチウムイオン電池から発生するガスを分析するガス分析用セルに限らず、鉛蓄電池、ニッケル水素電池、NAS電池、レドックスフロー電池、ナトリウムイオン電池、金属-空気電池、リチウム硫黄電池、金属負極電池(カルシウム、マグネシウム、アルミニウム等)などから発生するガスを分析するガス分析用セルにも本発明を適用することができる。ニッケル水素電池の構成部材としては、例えば正極にオキシ水酸化ニッケル、負極に水素吸蔵合金及び水素、電解液に水酸化カリウムを例示することができる。

## 【0063】

測定室6内には、例えば有機溶媒からなる電解液が充填されており、この電解液内に正極7、負極8及びセパレータ9が浸漬されている。充電時には、正極7からリチウムイオンが発生し、このリチウムイオンがセパレータ9を透過して負極8側に移動する。一方、放電時には、負極8側にあるリチウムイオンがセパレータ9を透過して正極7側に移動する。

## 【0064】

1対の電極7、8に通電された状態で、各電極7、8からガスが発生した場合には、これらのガスがセル本体2に形成された1対の捕集部21、22に捕集される。具体的には、セパレータ9に対して正極7側で発生したガスは捕集部21に捕集され、セパレータ9に対して負極8側で発生したガスは捕集部22に捕集されるようになっている。本実施形態では、上述の通り正極7及び負極8を非常に短い距離で配置しながら、発生したガスをそれぞれ異なる捕集部21、22に分離することができる。

## 【0065】

正極7及び負極8への印加電圧は、充放電装置(図示せず)により制御される。セル本体2内には、図5Bに破線で示すように参照電極20が設けられていてもよい。参照電極

10

20

30

40

50

20は、例えば正極7と同じ材料であるリチウムにより形成されており、捕集部21に挿入されることにより、測定室6に充填された電解液に浸漬される。ただし、参照電極20の材料は、リチウムに限られるものではなく、他の材料であってもよい。参照電極20を用いれば、参照電極20により測定される電圧を参照電圧として、参照電極20と正極7との間、及び、参照電極20と負極8との間の電位の分析を行うことができる。

【0066】

第1集電部11は、円柱状に形成されている。第1集電部11における正極7側の端面は平坦面となっており、この平坦面全体が正極7に当接する。一方、第1集電部11における正極7側とは反対側の端面には、スプリング14を収容するための凹部111が形成されており、この凹部111内にスプリング14を収容した状態で、当該スプリング14を介して第1集電部11がカバー部材3により押圧される。

10

【0067】

電極ガイド10は、円筒状に形成されている。電極ガイド10の内径は、第1集電部11の外径と略一致しており、第1集電部11が電極ガイド10内に挿入された状態で測定室6内に配置される。正極7は、電極ガイド10の内部に配置された状態で保持される。電極ガイド10の周面には複数の開口15が形成されており、これらの開口15が捕集部21に連通している。したがって、セパレータ9に対して正極7側で発生したガスは、開口15を介して捕集部21に導かれる。これにより、正極7側で発生したガスが電極ガイド10内から開口15を介して捕集部21に良好に捕集される。

【0068】

20

第2集電部12は、それぞれ円柱状に形成された小径部121及び大径部122が、同一軸線上で一体的に形成されることにより構成されている。小径部121における大径部122側とは反対側の端面は平坦面となっており、この平坦面全体が、電極ガイド10の外側で測定室6内に配置された負極8に当接する。

【0069】

セル本体2の内周面には、小径部121に対向する部分に円弧状の凹部が形成されており、この凹部が、負極8側で発生したガスを捕集部22に導く誘導路23を構成している。すなわち、セパレータ9に対して負極8側で発生したガスは、誘導路23を介して捕集部22に導かれるようになっている。これにより、電極ガイド10の外側において負極8側で発生するガスが、セル本体2に形成された誘導路23を介して捕集部22に良好に捕集される。

30

【0070】

このように、本実施形態では、セパレータ9に対して正極7側で発生したガス、及び、セパレータ9に対して負極8側で発生したガスが、それぞれ分離して1対の捕集部21, 22に捕集されるため、各捕集部21, 22に捕集されたガスを個別に分析することができる。したがって、正極7側及び負極8側で発生するガスを互いに分離させることなく分析する場合と比較して、より精度よく分析を行うことができる。

【0071】

カバー部材5には、例えばステンレス鋼(SUS)により形成された1対のセプタムホルダ31, 32が取り付けられる。各セプタムホルダ31, 32は、円筒状に形成されており、その下端面で円板状のセプタム33, 34をそれぞれ押圧するようにしてカバー部材5に取り付けられる(図5A及び図5B参照)。一方のセプタムホルダ31は、正極7側で発生したガスを捕集する捕集部21に対して、セプタム33を挟んで対向している。他方のセプタムホルダ32は、負極8側で発生したガスを捕集する捕集部22に対して、セプタム34を挟んで対向している。

40

【0072】

このように、1対の捕集部21, 22は、それぞれ1対のセプタム33, 34により閉塞されている。セプタム33, 34は、例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)又はブチルゴムにより形成されている。これにより、1対のセプタム33, 34を介して各捕集部21, 22にシリンジ(図示せず)を挿入させ、当該シリンジにより、各捕集部

50

21, 22に分離して捕集されたガスを個別に吸引して分析(間欠分析)を行うことができる。このような間欠分析は、シリンジを手動で操作することにより行われてもよいし、シリンジを自動で制御することにより行われてもよい。

#### 【0073】

本実施形態では、上記のようなシリンジを用いた間欠分析だけでなく、各捕集部21, 22にキャリアガスを供給して、セル本体2内で発生したガスをキャリアガスとともに各捕集部21, 22から流出させることにより、このガスを分析(連続分析)することができるようにしている。そのために、各捕集部21, 22には、捕集部21, 22内にキャリアガスを流入させる流入口211, 221と、捕集部21, 22からキャリアガスを流出させる流出口212, 222とが形成されている(図3参照)。

10

#### 【0074】

各流入口211, 221には、コネクタ213, 223が取り付けられる。一方、各流出口212, 222には、コネクタ214, 224が取り付けられる。各コネクタ213, 214, 223, 224には、それぞれ配管を介して三方バルブ215, 216, 225, 226が接続されている(図1及び図2参照)。

#### 【0075】

図6は、三方バルブ215, 216, 225, 226の動作について説明するための概略平面図である。各流入口211, 221に連通する三方バルブ215, 225には、各流入口211, 221にキャリアガスを供給するガス供給流路(第2ガス供給流路)217, 227が接続されている。一方、各流出口212, 222に連通する三方バルブ216, 226には、各流出口212, 222からキャリアガスを排出させるガス排出流路218, 228が接続されている。

20

#### 【0076】

一方の捕集部21に連通する1対の三方バルブ215, 216には、バイパス流路219が接続されている。したがって、バイパス切替部を構成する三方バルブ215, 216を切り替えることによって、ガス供給流路217を捕集部21又はバイパス流路219のいずれか一方に連通させることができる。同様に、他方の捕集部22に連通する1対の三方バルブ225, 226には、バイパス流路229が接続されている。したがって、バイパス切替部を構成する三方バルブ225, 226を切り替えることによって、ガス供給流路227を捕集部22又はバイパス流路229のいずれか一方に連通させることができる。

30

#### 【0077】

ガス供給流路217, 227を捕集部21, 22に連通させた状態では、ガス供給流路217, 227及びガス排出流路218, 228が捕集部21, 22を介して接続され、ガス供給流路217, 227から供給されるキャリアガスが、図6に矢印Aで示すように捕集部21, 22に導かれる。これに対して、ガス供給流路217, 227をバイパス流路219, 229に連通させた状態では、ガス供給流路217, 227及びガス排出流路218, 228が捕集部21, 22を介さずに接続され、ガス供給流路217, 227から供給されるキャリアガスが、図6に矢印Bで示すようにバイパス流路219, 229を介してガス排出流路218, 228に導かれる。

40

#### 【0078】

したがって、ガス供給流路217, 227をバイパス流路219, 229に連通させることにより、バイパス流路219, 229を介してガス供給流路217, 227内の空気を排出した後、ガス供給流路217, 227を捕集部21, 22に連通させて、捕集部21, 22にキャリアガスを供給することができる。これにより、ガス供給流路217, 227内の空気が捕集部21, 22に流入し、分析に悪影響を与えることを防止できるため、より精度よく分析を行うことができる。ただし、バイパス切替部は、ガス供給流路217, 227を捕集部21, 22又はバイパス流路219, 229のいずれに連通させるかを切り替えることができるような構成であれば、三方バルブ215, 216, 225, 226に限らず、他の部品により構成されていてもよい。

50

## 【 0 0 7 9 】

図 6 に示すように、本実施形態では、流入口 2 1 1 から流入するキャリアガスの流入方向 D の延長線上に、流出口 2 1 2 が配置されている。このように、流入口 2 1 1 と流出口 2 1 2 とがキャリアガスの流入方向 D 向に沿って一直線上に配置されるため、流路構成を簡略化することができる。流出口 2 2 2 についても同様に、流入口 2 2 1 から流入するキャリアガスの流入方向の延長線上に配置されている。

## 【 0 0 8 0 】

また、流入口 2 1 1 からのキャリアガスの流入方向 D の延長線上の途中には、抵抗部材が設けられている。このように、キャリアガスの流路上に抵抗部材が設けられることにより、当該抵抗部材は、捕集部 2 1 内を通過するキャリアガスの抵抗となる。この場合、流入口 2 1 1 から流入するキャリアガスが、抵抗部材から抵抗を受けることにより捕集部 2 1 内で攪拌される。これにより、捕集部 2 1 に捕集されたガスを均一に攪拌して流出口 2 1 2 から流出させ、このガスを分析することができるため、安定した分析結果を得ることができる。

10

## 【 0 0 8 1 】

図 7 A 及び図 7 B は、捕集部 2 1 内に抵抗部材がない状態で連続分析を行ったときの発生水素ガスの検出電圧の変化の一例を示した図である。また、図 8 A 及び図 8 B は、捕集部 2 1 内に抵抗部材がある状態で連続分析を行ったときの発生水素ガスの検出電圧の変化の一例を示した図である。この例では、正極 7 側で水素ガスが発生し、その水素ガスが捕集部 2 1 に捕集されて流出口 2 1 2 からキャリアガスとともに流出することにより、検出器で連続的に検出される場合について説明する。

20

## 【 0 0 8 2 】

図 7 A では、流入口 2 1 1 から捕集部 2 1 内に流入するキャリアガス（ヘリウム）の流速が、 $5\text{ ml/min}$  である。一方、図 7 B では、流入口 2 1 1 から捕集部 2 1 内に流入するキャリアガス（ヘリウム）の流速が、 $10\text{ ml/min}$  である。これらの図 7 A 及び図 7 B から明らかなように、捕集部 2 1 内に抵抗部材がない状態では、キャリアガスの流速を増加させても検出電圧が安定しておらず、捕集部 2 1 に捕集されたガスが均一に攪拌されていないことが分かる。

## 【 0 0 8 3 】

図 8 A では、流入口 2 1 1 から捕集部 2 1 内に流入するキャリアガス（ヘリウム）の流速が、 $5\text{ ml/min}$  である。一方、図 8 B では、流入口 2 1 1 から捕集部 2 1 内に流入するキャリアガス（ヘリウム）の流速が、 $10\text{ ml/min}$  である。これらの図 8 A 及び図 8 B から明らかなように、捕集部 2 1 内に抵抗部材がある状態で、キャリアガスの流速が比較的遅い場合（例えば  $5\text{ ml/min}$ ）には検出電圧が安定していないが、キャリアガスの流速が比較的速い場合（例えば  $10\text{ ml/min}$ ）には検出電圧が安定している。このことから、キャリアガスの流速が一定値以上となり、抵抗部材に接触して攪拌流（攪拌されたキャリアガスの流れ）が生じる流速で流入した場合には、捕集部 2 1 に捕集されたガスが均一に攪拌されていることが分かる。

30

## 【 0 0 8 4 】

このように、流入口 2 1 1 から一定値以上の流速でキャリアガスを流入させることにより、抵抗部材に対してキャリアガスを良好に接触させて攪拌流を生じさせることができる。攪拌流を生じさせることにより、捕集部 2 1 に捕集されたガスを均一に攪拌することができるため、安定した分析結果を得ることができる。上記一定値は、例えば  $7.5\text{ ml/min}$  以上であることが好ましく、 $10\text{ ml/min}$  以上であればより好ましい。

40

## 【 0 0 8 5 】

なお、捕集部 2 1 内に抵抗部材がない状態では、捕集部 2 1 に捕集されたガスの濃度が低くなりすぎるのを防止する観点から、捕集部 2 1 内に流入するキャリアガスの流速は  $5\text{ ml/min}$  程度であることが好ましい。本実施形態では、抵抗部材を捕集部 2 1 内に設けた上で、捕集部 2 1 内に流入するキャリアガスの流速を通常的分析時よりも高い流速とすることにより、捕集部 2 1 に捕集されたガスを均一に攪拌することができる。

50

## 【0086】

抵抗部材は、例えば参照電極20により代用することができる。ただし、抵抗部材は参照電極20ではなく、他の部材により構成されていてもよい。また、図6では、流入口211からのキャリアガスの流入方向Dの延長線上の途中にのみ抵抗部材（参照電極20）が設けられているが、流入口221からのキャリアガスの流入方向の延長線上の途中にも抵抗部材が設けられていてもよい。

## 【0087】

参照電極20により測定される電圧を参照電圧として、参照電極20と正極7との間、又は、参照電極20と負極8との間の電位の分析をより精度よく行う上で、参照電極20は、捕集部21の中央部に配置されることが好ましい。しかし、図6に示すように、参照電極20が捕集部21の中央部からずれた位置に配置された場合であっても、十分に精度のよい分析を行うことが可能である。

10

## 【0088】

図9は、参照電極20の電位に対して正極7の電位を変化させて（すなわち、サイクリックボルタメトリー）、充電及び放電を行ったときの電流の変化の一例を示した図である。この例では、正極7としてコバルト酸リチウムを使用し、負極8としてリチウムを使用したハーフセルのガス分析用セルについて、電解液として1M LiPF<sub>6</sub>（EC-D<sub>2</sub>O 1:1）を使用した実験結果を示している。参照電極20は、図6に示すように、捕集部21の中央部からずれた位置に配置されている。

## 【0089】

20

このような材料からなる正極7、負極8及び電解液を用いた場合には、充電時（酸化側）のピーク電位が4.0～4.1Vであることが好ましく、放電時（還元側）のピーク電位が3.8～3.9Vであることが好ましい。図9に示した結果によれば、参照電極20が捕集部21の中央部からずれた位置に配置された場合であっても、充電時のピーク電位V<sub>1</sub>が、4.0～4.1Vの範囲内にあり、放電時のピーク電位が3.8～3.9Vの範囲内にあるため、十分に精度のよい分析を行うことが可能であることが分かる。なお、この例では、ガス分析用セルがハーフセルである場合の実験結果が示されているが、フルセルのガス分析用セルにおいても同様の結果が得られると考えられる。

## 【0090】

再び図3を参照すると、セル本体2と各カバー部材3、4との間には、それぞれのシール部材41、42が設けられている。シール部材41は、例えばパーフロにより形成された環状のOリングにより構成されている。一方、シール部材42は、例えばブチルゴムにより形成され、シール部材41よりも外周が長い環状のOリングにより構成されている。

30

## 【0091】

セル本体2とカバー部材5との間には、シール部材43、44、45が設けられている。シール部材43、44は、例えばパーフロにより形成された環状のOリングであり、シール部材44の方がシール部材43よりも外周が長い。一方、シール部材45は、例えばブチルゴムにより形成され、シール部材44よりも外周が長い環状のOリングにより構成されている。

## 【0092】

40

このように、測定室6は、シール部材41～45により密閉されている。セル本体2と各カバー部材3、4、5との間に、それぞれ複数のシール部材41～45が設けられるため、測定室6の気密性を高め、セル本体2内に外部の空気を入り込みにくくすることができる。ただし、セル本体2と各カバー部材3、4との間に設けられるシール部材の数は、2つに限らず、3つ以上であってもよい。同様に、セル本体2とカバー部材5との間に設けられるシール部材の数は、3つに限らず、2つであってもよいし、4つ以上であってもよい。また、シール部材の形状や材質は、上記のようなものに限らず、他の形状や材質であってもよい。

## 【0093】

さらに、本実施形態では、各カバー部材3、4、5における複数のシール部材41～4

50

5の間に形成された空間に、ガスが供給されるようになっている。具体的には、図1及び図2に示すように、カバー部材3には、2つのコネクタ46, 47が取り付けられており、配管61を介して一方のコネクタ46から流入するガスが、カバー部材3側のシール部材41とシール部材42との間の環状の空間を通過した後、他方のコネクタ47から流出する。カバー部材5には、2つのコネクタ48, 49が取り付けられており、コネクタ48が配管62を介してコネクタ47に接続されている。これにより、コネクタ47から流出するガスがコネクタ48に流入し、シール部材44とシール部材45との間の環状の空間を通過した後、他方のコネクタ49から流出する。カバー部材4には、2つのコネクタ50, 51が取り付けられており、コネクタ50が配管63を介してコネクタ49に接続されている。これにより、コネクタ49から流出するガスがコネクタ50に流入し、カバー部材4側のシール部材41とシール部材42との間の環状の空間を通過した後、他方のコネクタ51から流出する。

10

#### 【0094】

コネクタ51は、配管64を介してT字管52に接続されており、このT字管52がさらに配管65, 66を介してコネクタ53, 54に接続されている。コネクタ53, 54は、それぞれセプタムホルダ31, 32に取り付けられている。これにより、コネクタ51から流出するガスは、T字管52及びコネクタ53, 54を介してセプタムホルダ31, 32に流入し、当該セプタムホルダ31, 32内の空間を介して外部に放出される。具体的には、図5Aに矢印Cで示すように、コネクタ53, 54を介してセプタムホルダ31, 32に流入したガスは、セプタム33, 34に遮られることにより、捕集部21, 22に流入することなく、シリンジの挿入孔を介してセプタムホルダ31, 32の外部に放出される。

20

#### 【0095】

このように、配管61, 62, 63は、複数のシール部材41~45の間に形成された空間にガスを供給するガス供給流路(第1ガス供給流路)を構成している。複数のシール部材41~45の間に形成された空間には、配管61, 62, 63からガスが供給されるため、外部の空気が流入したとしても、薄まる上に、外部に追い出すことが可能である。したがって、セル本体2内に外部の空気が入り込むのを効果的に抑制することができる。

#### 【0096】

配管61から供給され、配管62, 63, 64, 65, 66へと順次流れるガスは、ガス供給流路217, 227から捕集部21, 22に供給されるキャリアガスと同じキャリアガスであってもよい。この場合、ガス供給部(図示せず)から供給されるキャリアガスが、途中で分岐して配管61に導かれるようになっていてもよい。このように、セル本体2内に供給されるキャリアガスが、複数のシール部材41~45の間に形成された空間にも供給されるような構成であれば、上記空間内に供給されるガスがセル本体2内に入り込んだ場合であっても、そのガスが分析に悪影響を与えることがないため、精度よく分析を行うことができる。また、キャリアガスとは異なるガスを準備する必要がないため、装置構成を簡略化することができる。

30

#### 【0097】

図10Aは、複数のシール部材41~45の間に形成された空間にガスを供給することなく充放電を繰り返した場合の充放電容量の変化を示した図である。図10B及び図10Cは、複数のシール部材41~45の間に形成された空間にガスを供給しながら充放電を繰り返した場合の充放電容量の変化を示した図であり、図10Bはガスの流速が10ml/minの場合、図10Cはガスの流速が50ml/minの場合をそれぞれ示している。

40

#### 【0098】

図10Aに示すように、1回目の充電時(S11)及び放電時(S12)の容量に対して、2回目の充電時(S21)及び放電時(S22)の容量はそれぞれ減少している。同様に、3回目の充電時(S31)及び放電時(S32)の容量はさらに減少し、4回目の充電時(S41)及び放電時(S42)の容量はさらに減少している。

50

## 【 0 0 9 9 】

複数のシール部材 4 1 ~ 4 5 の間に形成された空間に 1 0 m l / m i n の流速でガスを供給しながら充放電を繰り返した場合であっても、図 1 0 B に示すように、充放電を繰り返すたびに容量が減少しているが、その減少量が小さいことが分かる。また、ガスの流速を 5 0 m l / m i n に増加させた場合には、図 1 0 C に示すように、充放電を繰り返すことによる容量の減少量がさらに小さくなる。

## 【 0 1 0 0 】

充放電を繰り返した場合、セル本体 2 内に入り込む外部の空気に含まれる水分の影響により、電極（正極 7 又は負極 8 ）が劣化するため、充放電容量は徐々に減少することとなる。しかし、複数のシール部材 4 1 ~ 4 5 の間に形成された空間にガスを供給すれば、図 1 0 B 及び図 1 0 C に示すように、充放電容量の減少量が小さくなっていることから、セル本体 2 内に外部の空気が入り込むのを効果的に抑制できていることが分かる。

10

## 【 0 1 0 1 】

図 1 1 は、セル本体 2 内のガスに含まれる酸素濃度の経時変化を示した図である。この例では、セル本体 2 内を密閉した状態で 1 日置いた場合にセル本体 2 内のガスから検出される酸素の検出強度が時間経過に対応付けて示されている。

## 【 0 1 0 2 】

図 1 1 に直線 L 1 で示した酸素濃度の変化は、複数のシール部材 4 1 ~ 4 5 の間に形成された空間にガスを供給しなかった場合の測定結果である。一方、図 1 1 に直線 L 2 , L 3 で示した酸素濃度の変化は、複数のシール部材 4 1 ~ 4 5 の間に形成された空間にガスを供給した場合の測定結果であり、直線 L 2 はガスの流速が 1 0 m l / m i n の場合、直線 L 3 はガスの流速が 5 0 m l / m i n の場合を示している。

20

## 【 0 1 0 3 】

これらを比較すると、ガスを供給しなかった場合（直線 L 1 ）には酸素濃度が上昇しやすいのに対して、ガスを供給した場合（直線 L 2 , L 3 ）には酸素濃度が上昇しにくく、セル本体 2 内に外部の空気が入り込むのを効果的に抑制できていることが分かる。また、ガスの流速が速いほどセル本体 2 内に外部の空気が入り込みにくいことが分かる。

## 【 0 1 0 4 】

図 1 2 は、コネクタ 5 3 , 5 4 を介してセプタムホルダ 3 1 , 3 2 に遮蔽用ガスを流入させるか否かに応じたシリンジ内への酸素の流入量の違いについて説明するための図である。遮蔽用ガスは、例えばキャリアガス又はパージガスであるが、配管の引き回し等の観点からはキャリアガスであることが好ましい。この例では、セプタムホルダ 3 1 , 3 2 を介してセプタム 3 3 , 3 4 にシリンジを貫通させ、捕集部 2 1 , 2 2 内のガスを採取した場合に、ガスの採取量と、採取したガス中の酸素濃度を測定した結果との関係が示されている。

30

## 【 0 1 0 5 】

セプタム 3 3 , 3 4 を介して各捕集部 2 1 , 2 2 にシリンジを挿入させ、当該シリンジにより、各捕集部 2 1 , 2 2 に分離して捕集されたガスを個別に吸引した後、シリンジをセプタム 3 3 , 3 4 から抜き取る際には、シリンジ内が減圧された状態となる。すなわち、各捕集部 2 1 , 2 2 に捕集される少量（数  $\mu$  l 程度）のガスに対して、シリンジへのガスの採取量の方が多くなることにより、シリンジ内が減圧された状態となる。そのため、シリンジがセプタム 3 3 , 3 4 から抜き取られた瞬間には、セプタムホルダ 3 1 , 3 2 内に位置するシリンジの先端から周囲のガスがシリンジ内に吸い込まれることとなる。このときシリンジ内に吸い込まれるガスの量は、シリンジ内へのガスの採取量が多いほど多くなる。

40

## 【 0 1 0 6 】

図 1 2 に示すように、コネクタ 5 3 , 5 4 を介してセプタムホルダ 3 1 , 3 2 に遮蔽用ガス（ヘリウム）を流入させなかった場合（He なし）には、シリンジ内へのガスの採取量が多くなると、採取したガス中の酸素濃度が非常に高くなることから、シリンジ内に外部の空気が多量に吸い込まれていることが分かる。これに対して、コネクタ 5 3 , 5 4 を

50



介してセプタムホルダ 31, 32 に遮蔽用ガス（ヘリウム）を流入させた場合（He あり）には、シリンジ内へのガスの採取量が多くなっても、採取したガス中の酸素濃度が比較的低い。

【0107】

これは、シリンジの先端部が位置するセプタムホルダ 31, 32 内に遮蔽用ガス（ヘリウム）が供給されていることによるものである。すなわち、シリンジ内が減圧された状態であっても、外部の空気の代わりに、セプタムホルダ 31, 32 内の空間に供給される遮蔽用ガスがシリンジ内に入り込むため、シリンジ内に外部の空気が入り込むのを防止することができる。

【0108】

10

## 2. ガス分析システムの第 1 実施形態

図 13A 及び図 13B は、本発明の第 1 実施形態に係るガス分析システムの構成例を示した流路図である。このガス分析システムは、上述のようなガス分析用セル 1 と、当該ガス分析用セル 1 のセル本体 2 内で発生したガスを分析するガス分析部 100 とを備えている。

【0109】

このガス分析システムは、ガス分析用セル 1 を用いて連続分析を行うためのものであり、1 対の捕集部 21, 22 の少なくとも一方に捕集されたガスがガス分析部 100 に導かれる。すなわち、図 6 に示すガス排出流路 218 から排出される捕集部 21 内のガス、及び、ガス排出流路 228 から排出される捕集部 22 内のガスの少なくとも一方が、ガス分析部 100 による分析対象となる。捕集部 21 で捕集されたガス、及び、捕集部 22 で捕集されたガスは、それぞれ異なるガス分析部 100 に導かれて分析される。図 13A 及び図 13B では、捕集部 21 又は捕集部 22 の一方で捕集されたガスをガス分析部 100 で分析する場合について説明する。

20

【0110】

ガス分析部 100 には、フローコントローラ 101、試料導入部 102、カラム 103 及び検出器 104 などが備えられている。キャリアガスとしては、例えばヘリウムが用いられる。ただし、ヘリウムに限らず、アルゴンなどの他のガスがキャリアガスとして用いられてもよい。ガス供給部（図示せず）から供給されるキャリアガスの流量は、フローコントローラ 101 により制御される。フローコントローラ 101 からガス分析用セル 1 に供給されるキャリアガスは、セル本体 2 内で発生したガスとともに試料導入部 102 に導かれ、この試料導入部 102 からカラム 103 に導入される。

30

【0111】

カラム 103 に導入されたガスに含まれる成分は、カラム 103 を通過する過程で分離され、分離された各成分が検出器 104 により検出される。検出器 104 としては、例えばバリア放電イオン化検出器（BID）又はパルス放電イオン化検出器（PDD）が用いられる。これにより、検出感度が高いバリア放電イオン化検出器又はパルス放電イオン化検出器を用いて、より精度よく分析を行うことができる。

【0112】

特に、電池に使用されるような正極 7 及び負極 8 から発生するガスには、水素、酸素、窒素、一酸化炭素、二酸化炭素又はメタンなどが含まれており、バリア放電イオン化検出器やパルス放電イオン化検出器は、これらのガスに対する検出感度は高いものの、ヘリウムは検出できない。したがって、キャリアガスとしてヘリウムを使用し、ガス分析用セル 1 内で発生するガスをバリア放電イオン化検出器又はパルス放電イオン化検出器で検出すれば、キャリアガスの成分の影響を受けることなく、ガス分析用セル 1 内で発生する幅広い種類のガスを精度よく分析することができる。ただし、検出器 104 は、これらに限られるものではなく、例えば熱伝導度型検出器（TCD）又は水素炎イオン化型検出器（FID）などの他の検出器であってもよい。熱伝導度型検出器は、水素、酸素、窒素、一酸化炭素、二酸化炭素及びメタンの全ての成分に対して感度が悪く、水素炎イオン化型検出器は、メタンに感度があるものの、水素、酸素、窒素、一酸化炭素及び二酸化炭素には感

40

50

度がないため、水素、酸素、窒素、一酸化炭素、二酸化炭素及びメタンの全ての成分に対して感度がよいバリア放電イオン化検出器やパルス放電イオン化検出器は、本実施形態における検出器 104 としてより適切である。

#### 【0113】

図 13A 及び図 13B の例では、フローコントローラ 101 と試料導入部 102 との間に、供給切替部としての六方バルブ 105 を介してガス分析用セル 1 が接続されている。具体的には、六方バルブ 105 に備えられた 6 つのポート 151 ~ 156 のうち、第 1 ポート 151 にフローコントローラ 101 が接続されており、第 2 ポート 152 に試料導入部 102 が接続されている。また、ガス分析用セル 1 は、ガス供給流路 217, 227 が第 3 ポート 153 に接続され、ガス排出流路 218, 228 が第 4 ポート 154 に接続されている。第 5 ポート 155 には、ガス分析部 100 のフローコントローラ 101 とは異なるフローコントローラ 106 が接続されており、第 6 ポート 156 は排気ポートとなっている。フローコントローラ 106 からは、フローコントローラ 101 と同じキャリアガス（例えばヘリウム）が供給される。

10

#### 【0114】

図 13A の状態では、第 1 ポート 151 と第 2 ポート 152 が連通している。したがって、フローコントローラ 101 から供給されるキャリアガスは、ガス分析用セル 1 を介さずに試料導入部 102 へと送られ、当該試料導入部 102 からカラム 103 に供給されることとなる。この状態では、ガス分析用セル 1 において発生したガスはカラム 103 に導入されず、キャリアガスのみがカラム 103 に供給される。

20

#### 【0115】

また、図 13A の状態では、第 3 ポート 153 と第 5 ポート 155 が連通し、第 4 ポート 154 と第 6 ポート 156 が連通している。したがって、フローコントローラ 106 から供給されるキャリアガスは、第 5 ポート 155 及び第 3 ポート 153 を介してガス分析用セル 1 内に供給され、セル本体 2 内で発生するガスとともに、第 4 ポート 154 及び第 6 ポート 156 を介して外部に排出される。

#### 【0116】

この状態から六方バルブ 105 が回転され、図 13B のような状態になると、第 1 ポート 151 と第 3 ポート 153 が連通し、第 2 ポート 152 と第 4 ポート 154 が連通する。この図 13B の状態では、フローコントローラ 101 からのキャリアガスがガス分析用セル 1 内に供給され、セル本体 2 内で発生するガスとともに試料導入部 102 からカラム 103 に導入される。また、第 5 ポート 155 と第 6 ポート 156 が連通し、フローコントローラ 106 からのキャリアガスは、そのまま外部に排出される。

30

#### 【0117】

図 13B に示した状態は、ガス分析用セル 1 を介してガス分析部 100 にキャリアガスが供給される第 1 供給状態である。一方、図 13A に示した状態は、ガス分析用セル 1 を介さずにガス分析部 100 にキャリアガスが供給される第 2 供給状態である。六方バルブ 105 は、例えば 5 ~ 40 分程度の所定のインターバルで回転されることにより、第 1 供給状態と第 2 供給状態とが交互に切り替えられる。

#### 【0118】

本実施形態では、六方バルブ 105 により、ガス分析用セル 1 内で発生したガスをキャリアガスとともにガス分析部 100 に供給する第 1 供給状態（図 13B 参照）、又は、ガス分析用セル 1 内で発生したガスを含まないキャリアガスをガス分析部 100 に供給する第 2 供給状態（図 13A 参照）のいずれかに切り替えることができる。そして、第 1 供給状態では、ガス分析用セル 1 内で発生したガスをキャリアガスとともにガス分析部 100 に直接供給することにより、連続分析を行うことができる。したがって、ガス分析用セル 1 内で発生したガスがシリンジを用いてガス分析部 100 に注入されるような構成と比較して、外部の空気がガスの流路内に混入しにくい。これにより、空気の混入が分析結果に影響を与えることを防止できるため、より精度よく連続分析を行うことができる。

40

#### 【0119】

50

また、六方バルブ 105 が切り替えられる間のインターバルごとに、ガス分析用セル 1 内で発生するガスをガス分析部 100 に供給して分析することができるため、各インターバルで発生するガスの定量分析を正確に行うことができる。

【0120】

さらに、図 13A に示す第 2 供給状態においてガス分析用セル 1 を六方バルブ 105 に取り付ければ、当該ガス分析用セル 1 がガス分析部 100 に連通しない状態で配管の接続を行うことができる。これにより、ガス分析部 100 に連通する配管を慌ててガス分析用セル 1 に接続する必要がないため、取付作業が容易になる。

【0121】

特に、本実施形態では、図 13B に示す第 1 供給状態において、ガス分析用セル 1 内で発生したガスが、当該ガス分析用セル 1 内からガス分析部 100 に直接供給される。したがって、簡単な構成で、より精度よく分析を行うことができる。ただし、供給切替部は、六方バルブ 105 に限らず、他のバルブにより構成されていてもよい。

【0122】

なお、ガス分析用セル 1 及び六方バルブ 105 は、例えば室温～90℃、より好ましくは 80℃ 程度の比較的高い温度に温調することもできる。これにより、厳密な耐久性チェックが可能となる。温調温度は、ガス分析用セル 1 内の電解液の沸点に応じて、適切な値に設定される。

【0123】

3. ガス分析システムの第 2 実施形態

図 14A 及び図 14B は、本発明の第 2 実施形態に係るガス分析システムの構成例を示した流路図である。このガス分析システムは、第 1 実施形態と同様にガス分析用セル 1 を用いて連続分析を行うためのものであり、ガス分析用セル 1 と、当該ガス分析用セル 1 のセル本体 2 内で発生したガスを分析するガス分析部 100 とを備えている。ガス分析部 100 の構成は第 1 実施形態と同様であるため、同様の構成については図に同一符号を付して詳細な説明を省略する。

【0124】

このガス分析システムでは、第 1 実施形態と同様に、1 対の捕集部 21, 22 の少なくとも一方に捕集されたガスがガス分析部 100 に導かれる。すなわち、図 6 に示すガス排出流路 218 から排出される捕集部 21 内のガス、及び、ガス排出流路 228 から排出される捕集部 22 内のガスの少なくとも一方が、ガス分析部 100 による分析対象となる。捕集部 21 で捕集されたガス、及び、捕集部 22 で捕集されたガスは、それぞれ異なるガス分析部 100 に導かれて分析される。図 14A 及び図 14B では、捕集部 21 又は捕集部 22 の一方で捕集されたガスをガス分析部 100 で分析する場合について説明する。

【0125】

図 14A 及び図 14B の例では、フローコントローラ 101 と試料導入部 102 との間に、供給切替部としての六方バルブ 105 を介してガス分析用セル 1 及びトラップ部（バッファ部）107 が接続されている。トラップ部 107 は、いわゆるサンプルチューブであり、ガス分析用セル 1 の内容積よりも大きいバッファ領域を内部に有する中空状の部材である。

【0126】

六方バルブ 105 に備えられた 6 つのポート 151～156 のうち、第 1 ポート 151 にフローコントローラ 106 が接続されており、フローコントローラ 106 と第 1 ポート 151 との間にガス分析用セル 1 が介装されている。すなわち、ガス分析用セル 1 のガス供給流路 217, 227 がフローコントローラ 106 に接続され、ガス排出流路 218, 228 が第 1 ポート 151 に接続されている。また、第 2 ポート 152 と第 5 ポート 155 が接続されており、これらの第 2 ポート 152 と第 5 ポート 155 との間にトラップ部 107 が介装されている。第 6 ポート 156 はフローコントローラ 101 に接続されており、第 4 ポート 154 は試料導入部 102 に接続されている。第 3 ポート 153 は排気ポートとなっている。フローコントローラ 106 からは、フローコントローラ 101 と同じ

キャリアガス（例えばヘリウム）が供給される。

【0127】

図14Aの状態では、第4ポート154と第6ポート156が連通している。したがって、フローコントローラ101から供給されるキャリアガスは、トラップ部107を介さずに試料導入部102へと送られ、当該試料導入部102からカラム103に供給されることとなる。この状態では、ガス分析用セル1において発生したガスはカラム103に導入されず、キャリアガスのみがカラム103に供給される。

【0128】

また、図14Aの状態では、第1ポート151と第2ポート152が連通し、第3ポート153と第5ポート155が連通している。したがって、フローコントローラ106から供給されるキャリアガスは、ガス分析用セル1内に供給され、セル本体2内で発生するガスとともに、第1ポート151及び第2ポート152を介してトラップ部107を通過した後、第5ポート155及び第3ポート153を介して外部に排出される。これにより、セル本体2内で発生したガスがトラップ部107に収容される。

【0129】

この状態から六方バルブ105が回転され、図14Bのような状態になると、第2ポート152と第4ポート154が連通し、第5ポート155と第6ポート156が連通する。この図14Bの状態では、フローコントローラ101からのキャリアガスがトラップ部107内に供給され、当該トラップ部107内のガスとともに試料導入部102からカラム103に導入される。また、第1ポート151と第3ポート153が連通し、フローコントローラ106からのキャリアガスは、ガス分析用セル1を介して、そのまま外部に排出される。

【0130】

図14Bに示した状態は、トラップ部107を介してガス分析部100にキャリアガスが供給される第1供給状態である。一方、図14Aに示した状態は、トラップ部107を介さずにガス分析部100にキャリアガスが供給される第2供給状態である。六方バルブ105は、例えば5～40分程度の所定のインターバルで回転されることにより、第1供給状態と第2供給状態とが交互に切り替えられる。

【0131】

本実施形態では、六方バルブ105により、ガス分析用セル1内で発生してトラップ部107に収容されたガスをキャリアガスとともにガス分析部100に供給する第1供給状態（図14B参照）、又は、ガス分析用セル1内で発生したガスを含まないキャリアガスをガス分析部100に供給する第2供給状態（図14A参照）のいずれかに切り替えることができる。そして、第1供給状態では、ガス分析用セル1内で発生してトラップ部107に収容されたガスをキャリアガスとともにガス分析部100に直接供給することにより、連続分析を行うことができる。したがって、ガス分析用セル1内で発生したガスがシリンジを用いてガス分析部100に注入されるような構成と比較して、外部の空気がガスの流路内に混入しにくい。これにより、空気の混入が分析結果に影響を与えることを防止できるため、より精度よく連続分析を行うことができる。

【0132】

また、六方バルブ105が切り替えられる間のインターバルごとに、ガス分析用セル1内で発生してトラップ部107に収容されたガスをガス分析部100に供給して分析することができるため、各インターバルで発生するガスの定量分析を正確に行うことができる。

【0133】

特に、本実施形態では、図14Aに示す第2供給状態において、ガス分析用セル1内で発生したガスをトラップ部107に収容し、その後図14Bに示す第1供給状態に切り替えれば、トラップ部107に収容されているガスをキャリアガスとともにガス分析部100に供給することができる。したがって、本実施形態のように、トラップ部107内のバッファ領域にガス分析用セル1内よりも多くのガスを収容することができるような構成

10

20

30

40

50

であれば、より多くのガスをトラップ部 107 からガス分析部 100 に供給することができるため、ガス分析部 100 における検出感度が向上し、さらに精度よく分析を行うことができる。

【0134】

なお、ガス分析用セル 1、六方バルブ 105 及びトラップ部 107 は、例えば室温～90、より好ましくは 80 程度の比較的高い温度に温調することもできる。これにより、厳密な耐久性チェックが可能となる。温調温度は、ガス分析用セル 1 内の電解液の沸点に応じて、適切な値に設定される。また、トラップ部 107 には、例えば高沸点物を通さないフィルタ（図示せず）が設けられることにより、カラム 103 の汚染が防止される。

【0135】

第 1 実施形態及び第 2 実施形態のいずれにおいても、ガス分析用セル 1 のガス供給流路 217, 227 には三方バルブ 215, 225 が接続され、ガス排出流路 218, 228 には三方バルブ 216, 226 が接続されている（図 6 参照）。三方バルブ 215, 225 は、ガス供給流路 217, 227 を開閉させる供給側バルブを構成しており、三方バルブ 216, 226 は、ガス排出流路 218, 228 を開閉させる排出側バルブを構成している。

【0136】

これにより、ガス分析用セル 1 の製造時に、空気がない（アルゴン又はヘリウムなどの特定のガスで置換された）環境下でガス分析用セル 1 を組み立てて、供給側バルブ（三方バルブ 215, 225）及び排出側バルブ（三方バルブ 216, 226）を閉じた状態とすれば、ガス分析用セル 1 内に空気が混入して内部の部品が劣化することがない。そして、ガス分析用セル 1 のガス供給流路 217, 227 及びガス排出流路 218, 228 を六方バルブ 105 に接続する作業を行った後、供給側バルブ（三方バルブ 215, 225）及び排出側バルブ（三方バルブ 216, 226）を開いた状態に切り替えれば、空気の混入を防止しつつ、容易に取付作業を行うことができる。ただし、供給側バルブ及び排出側バルブは、三方バルブ 215, 216, 225, 226 に限らず、二方バルブなどの他のバルブであってもよい。

【0137】

以上の実施形態では、電極ガイド 10 が、内部に正極 7 を保持するような構成について説明したが、これに限らず、内部に負極 8 を保持するような構成であってもよい。この場合、セパレータ 9 に対して負極 8 側で発生したガスが、開口 15 を介して捕集部 22 に捕集されるようになっていてもよい。また、誘導路 23 は、セパレータ 9 に対して負極 8 側で発生したガスを捕集部 22 に導くような構成に限らず、セパレータ 9 に対して正極 7 側で発生したガスを捕集部 21 に導くような構成であってもよい。

【0138】

また、以上の実施形態では、セパレータ 9 に対して正極 7 側で発生したガス、及び、セパレータ 9 に対して負極 8 側で発生したガスが、それぞれ分離して 1 対の捕集部 21, 22 に捕集されるような構成について説明した。しかし、複数のシール部材 41～45 の間に形成された空間にガスを供給することにより、当該空間内の圧力を高くするような構成は、1 対の捕集部 21, 22 に分離されていないような構成、すなわち、セパレータ 9 に対して正極 7 側で発生したガス、及び、セパレータ 9 に対して負極 8 側で発生したガスが、1 つの捕集部に捕集されるような構成にも適用可能である。また、このとき使用されるガスは、キャリアガス以外のガスであってもよい。

【符号の説明】

【0139】

- 1 ガス分析用セル
- 2 セル本体
- 3, 4, 5 カバー部材
- 6 測定室
- 7 正極

10

20

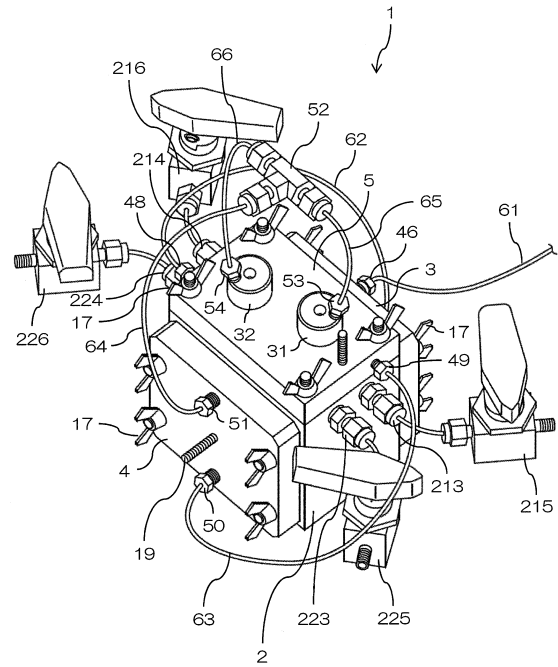
30

40

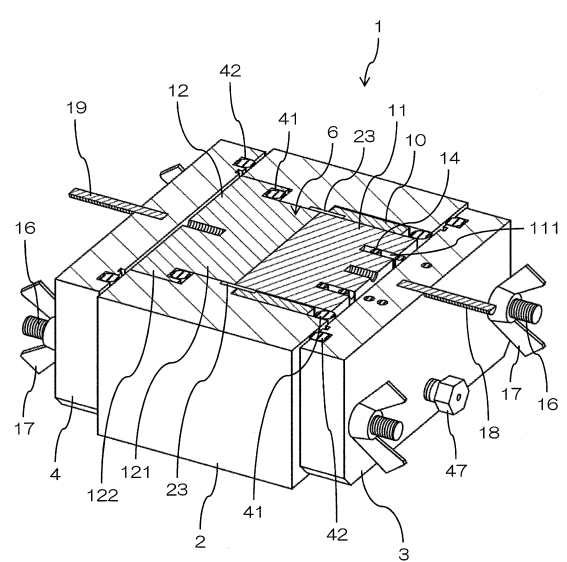
50

8	負極	
9	セパレータ	
10	電極ガイド	
11, 12	集電部	
13	セパレータ用ガスケット	
14	スプリング	
15	開口	
16	ネジ軸	
17	ナット	
18, 19	集電棒	10
20	参照電極	
21, 22	捕集部	
23	誘導路	
31, 32	セプタムホルダ	
33, 34	セプタム	
41 ~ 45	シール部材	
46 ~ 51	コネクタ	
52	T字管	
53	コネクタ	
61 ~ 65	配管	20
100	ガス分析部	
101	フローコントローラ	
102	試料導入部	
103	カラム	
104	検出器	
105	六方バルブ	
106	フローコントローラ	
107	トラップ部	
211	流入口	
212	流出口	30
213, 214	コネクタ	
215, 216	三方バルブ	
217	ガス供給流路	
218	ガス排出流路	
219	バイパス流路	
225, 226	三方バルブ	
227	ガス供給流路	
228	ガス排出流路	
229	バイパス流路	

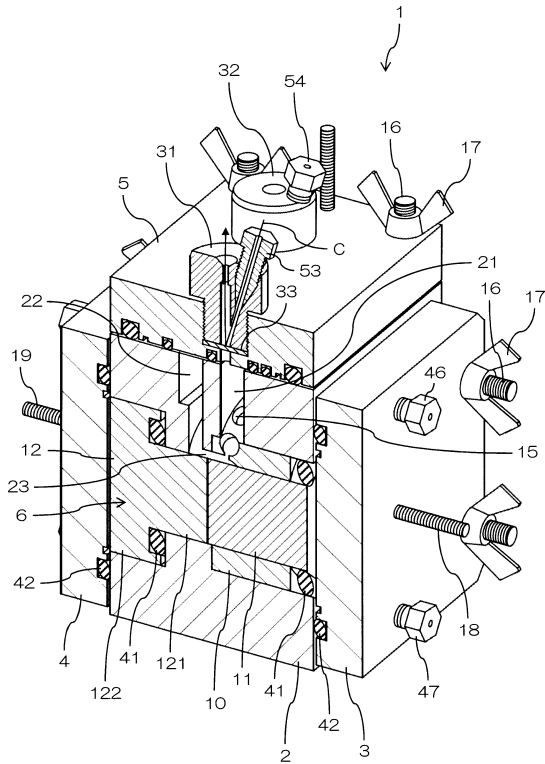
【 図 2 】



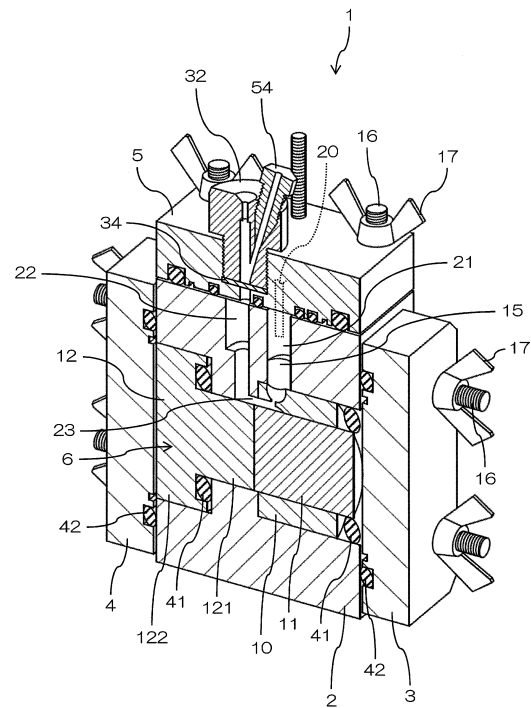
【 図 4 】



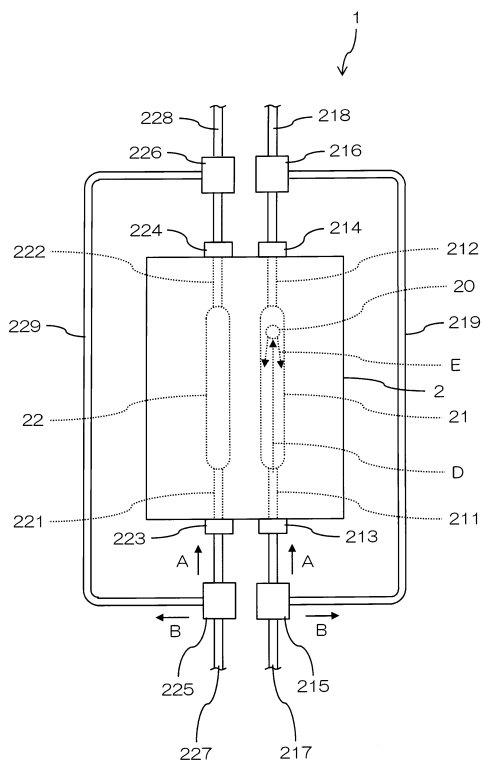
【図 5 A】



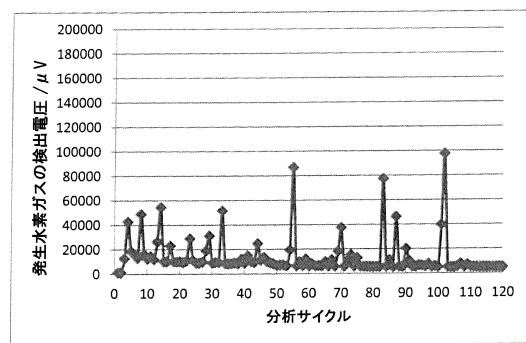
【図 5 B】



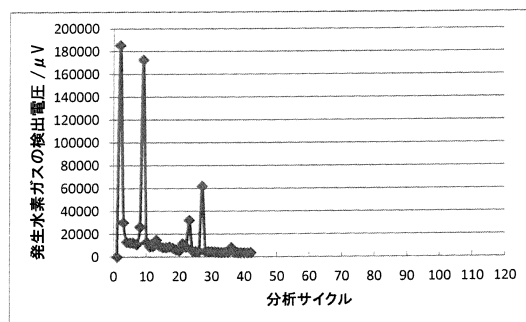
【図 6】



【図 7 A】

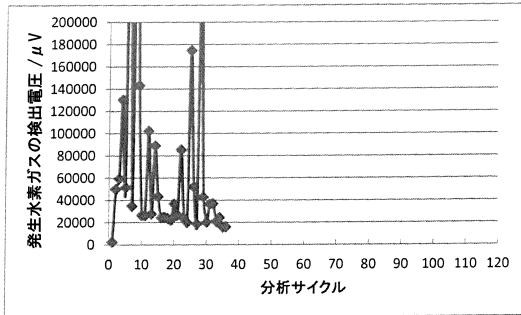


【図 7 B】

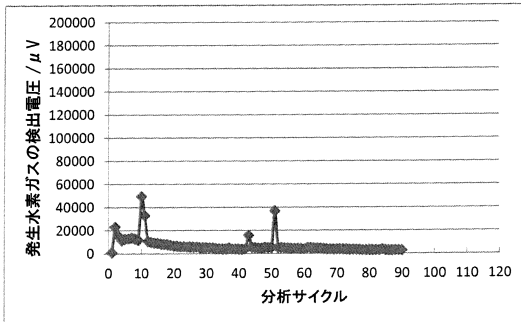




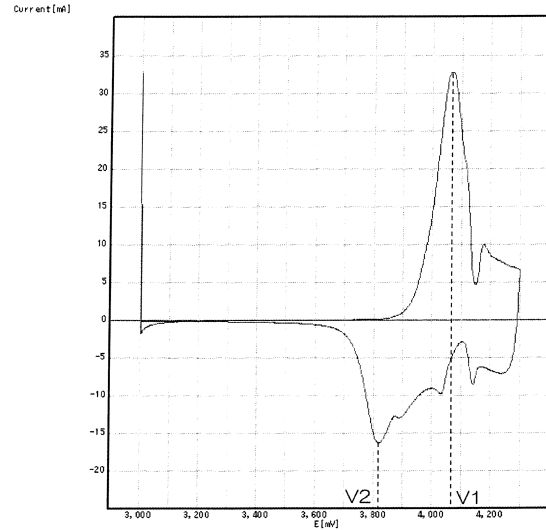
【図 8 A】



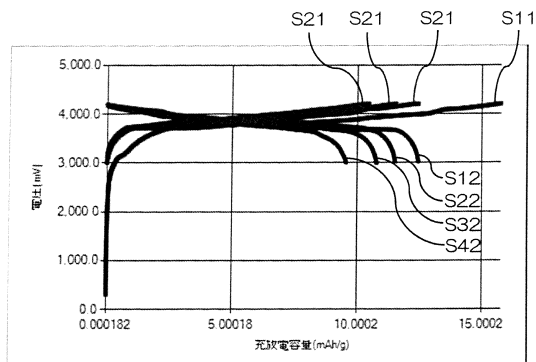
【図 8 B】



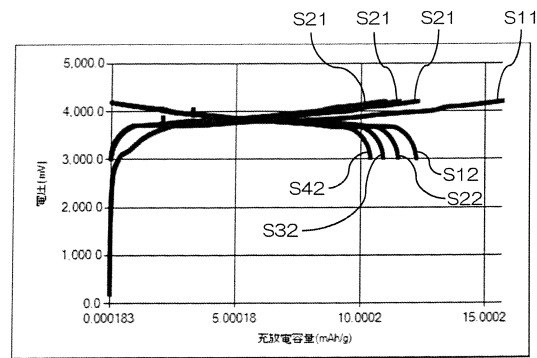
【図 9】



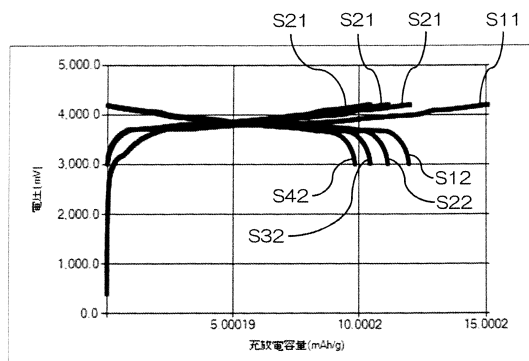
【図 10 A】



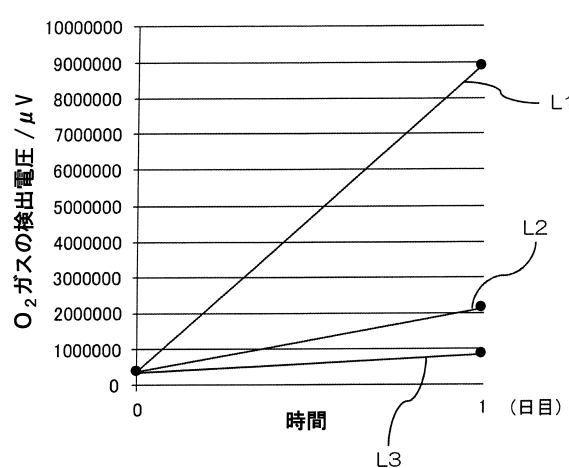
【図 10 C】



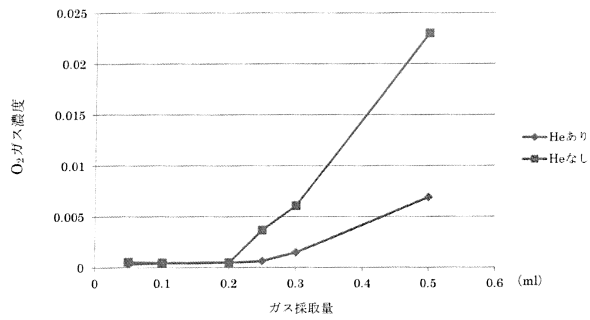
【図 10 B】



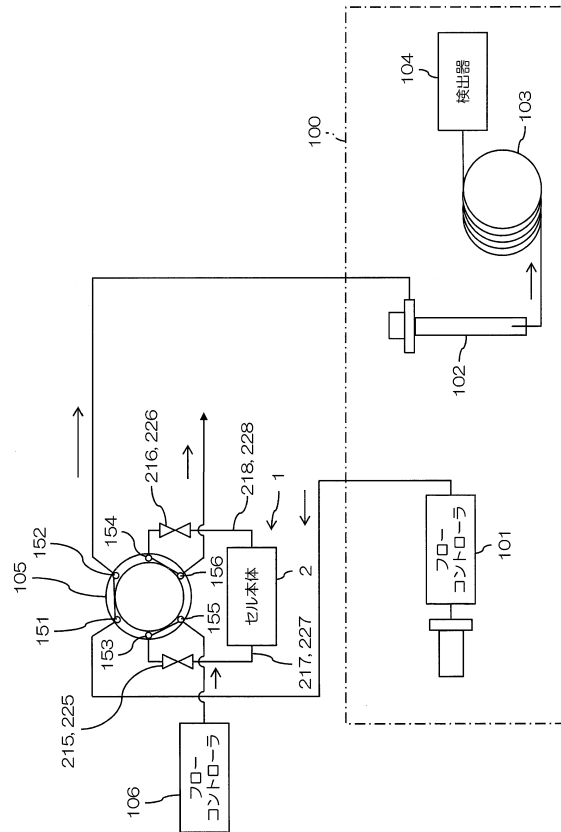
【図 11】



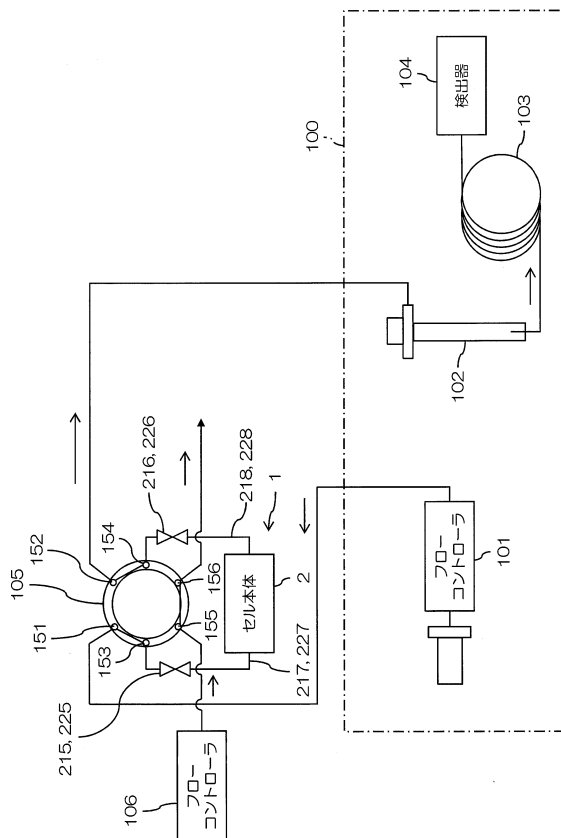
【図 12】



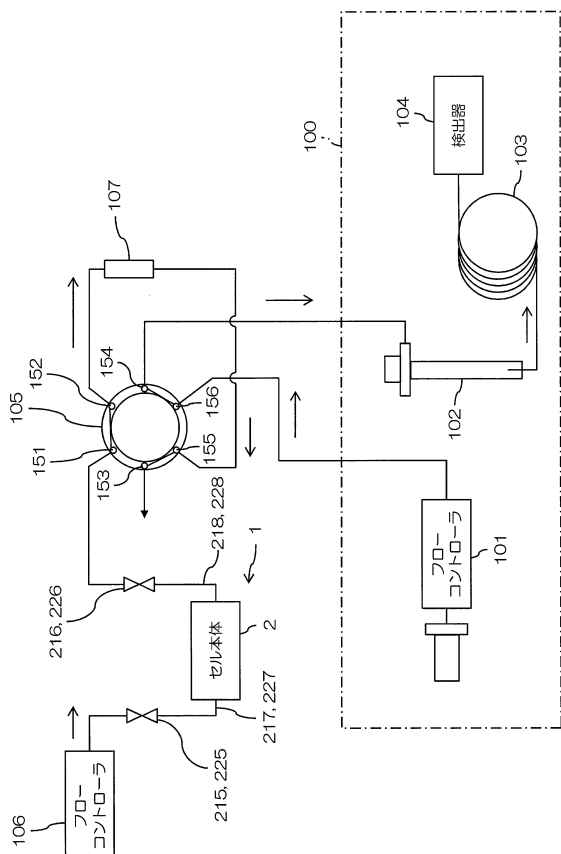
【図 13 A】



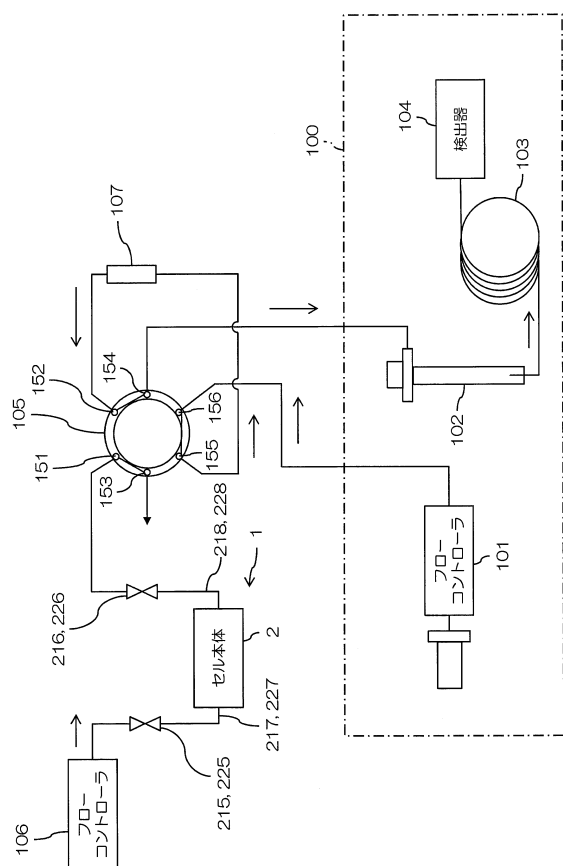
【図 13 B】



【図 14 A】



【 図 1 4 B 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
<b>G 0 1 N</b>	<b>30/18</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G 0 1 N</b>	<b>30/18</b>	<b>A</b>
<b>G 0 1 N</b>	<b>30/26</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G 0 1 N</b>	<b>30/26</b>	<b>E</b>

(72)発明者 藤田 昌司  
 日本国京都府相楽郡精華町光台3丁目2番30号 株式会社イーシーフロンティア内

(72)発明者 宮下 統基  
 日本国京都府相楽郡精華町光台3丁目2番30号 株式会社イーシーフロンティア内

(72)発明者 槌谷 紀彦  
 日本国京都府相楽郡精華町光台3丁目2番30号 株式会社イーシーフロンティア内

(72)発明者 大野 千恵  
 日本国京都府相楽郡精華町光台3丁目2番30号 株式会社イーシーフロンティア内

審査官 松嶋 秀忠

(56)参考文献 特開2015-026504(JP,A)  
 特開2015-056308(JP,A)  
 特開2015-153731(JP,A)  
 特開2017-090224(JP,A)  
 - 参考製品 - ガス分析用H型セル, 日本, Internet Archive[online], 2017年 2月 2  
 日, 全文, Retrieved from the Internet:<URL:http://web.archive.org/web/20141218140827/h  
 ttp://ec-frontier.co.jp/, URL, http://web.archive.org/web/20141218140827/http://ec-  
 frontier.co.jp/gas-h.pdf

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M	1 0 / 0 4 - 3 9
H 0 1 M	6 / 0 0 - 1 6
G 0 1 N	1 / 0 0
G 0 1 N	1 / 2 2
G 0 1 N	3 0 / 1 6
G 0 1 N	3 0 / 1 8
G 0 1 N	3 0 / 2 6
H 0 1 M	1 0 / 4 8