

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2017年5月18日(18.05.2017)



(10) 国際公開番号  
**WO 2017/082264 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*H01M 10/04* (2006.01) *H01M 10/48* (2006.01)  
*G01N 1/00* (2006.01) *G01N 30/16* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/083145
- (22) 国際出願日: 2016年11月8日(08.11.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2015-219954 2015年11月9日(09.11.2015) JP  
特願 2016-136088 2016年7月8日(08.07.2016) JP
- (71) 出願人: 株式会社島津製作所 (SHIMADZU CORPORATION) [JP/JP]; 〒6048511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 Kyoto (JP). 株式会社イーシーフロンティア (EC FRONTIER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6190237 京都府相楽郡精華町光台3丁目2番30号 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 小林 永佑 (KOBAYASHI, Eisuke); 〒6048511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所内 Kyoto (JP). 藤田 昌司 (FUJITA, Masashi); 〒6190237 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 Kyoto (JP). 宮下 統基 (MIY-

ASHITA, Tsunaki); 〒6190237 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 Kyoto (JP). 樋谷 紀彦 (TSUCHITANI, Norihiko); 〒6190237 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 Kyoto (JP). 大野 千恵 (OHNO, Chie); 〒6190237 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 Kyoto (JP).

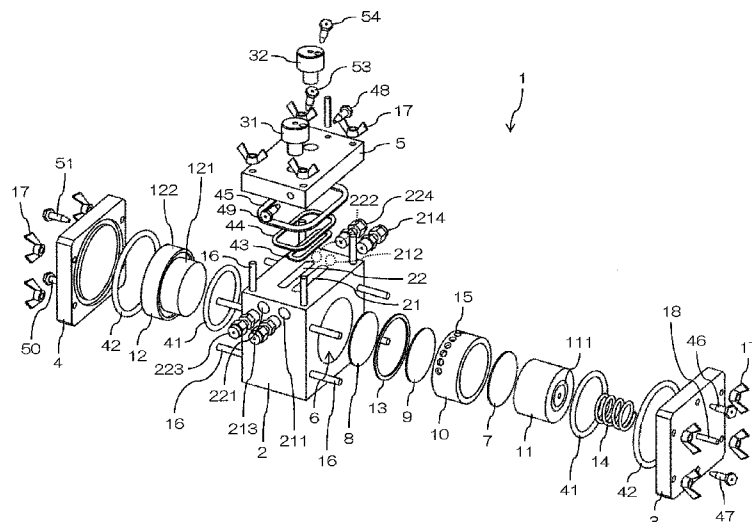
(74) 代理人: 吉本 力, 外 (YOSHIMOTO, Tsutomu et al.); 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町4丁目5-7 東亜ビル いざなぎ国際特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: GAS ANALYSIS CELL, AND GAS ANALYSIS SYSTEM

(54) 発明の名称: ガス分析用セル及びガス分析システム



(57) Abstract: Provided are a gas analysis cell and a gas analysis system which are capable of performing analysis with greater accuracy. A positive electrode 7 and a negative electrode 8 are disposed in a measurement chamber 6 inside a cell main body 2. A separator 9 is disposed between the pair of electrodes 7, 8. Gas generated at the positive electrode 7 side of the separator 9 and gas generated at the negative electrode 8 side of the separator 9 are separated and respectively collected in a pair of collection parts 21, 22. The gases collected in the respective collection parts 21, 22 can be separately analyzed, and thus analysis can be performed with greater accuracy in comparison to when the gases generated at the positive electrode 7 side and the negative electrode 8 side are analyzed without being separated from each other.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2017/082264 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

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。セル本体 2 内の測定室 6 に、正極 7 及び負極 8 を配置する。1 対の電極 7, 8 間には、セパレータ 9 を配置する。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 対の捕集部 2 1, 2 2 にそれぞれ分離して捕集される。各捕集部 2 1, 2 2 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 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。

## 明 細 書

**発明の名称：** ガス分析用セル及びガス分析システム

### 技術分野

[0001] 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] 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)〉

### 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。

### 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。

[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。

[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] 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。

[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。

[0021] (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。

[0022] 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。

[0023] (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。

[0024] 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 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。

[0025] (7) 前記ガス分析用セルは、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。

[0026] 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。

[0027] (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。

[0028] 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。

[0029] (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。

[0030] 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。

[0031] (10) 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。

[0032] 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。

[0033] 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。

[0034] 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られ、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。

[0035] (11) 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。

[0036] 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。

[0037] (12) 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。

[0038] 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。

[0039] (13) 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。

[0040] 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ができる。

[0041] (14) 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。

[0042] 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。

[0043] (15) 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。

[0044] 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。

[0045] (16) 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。

[0046] 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。

[0047] (17) 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。

[0048] 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。

[0049] 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。

[0050] 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られれば、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。

[0051] (18) 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。

[0052] 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。

[0053] (19) 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。

[0054] 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。

## 発明の効果

[0055] 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

[0056] [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5A]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5B]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5A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7A]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7B]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8A]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8B]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10A]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 5 A 及び図 5 B 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、チタネイト、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、そ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 5 B 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 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。

[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 1 5 が形成されており、これらの開口 1 5 が捕集部 2 1 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 1 5 を介して捕集部 2 1 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 1 0 内から開口 1 5 を介して捕集部 2 1 に良好に捕集される。

[0068] 第 2 集電部 1 2 は、それぞれ円柱状に形成された小径部 1 2 1 及び大径部 1 2 2 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 1 2 1 における大径部 1 2 2 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 1 0 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 1 2 1 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 2 2 に導く誘導路 2 3 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 2 3 を介して捕集部 2 2 に導かれるようになっている。これにより、電極ガイド 1 0 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 2 3 を介して捕集部 2 2 に良好に捕集される。

[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 2 1, 2 2 に捕集されるため、各捕集部 2 1, 2 2 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 3 1, 3 2 が取り付けられる。各セプタムホルダ 3 1, 3 2 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 3 3, 3 4 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 5 A 及び図 5 B 参照)。一方のセプタムホルダ 3 1 は、正極 7 側で発生したガスを捕集する捕集部 2 1 に対して、セプタム 3 3 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。

[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 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なっている。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)。

[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, 2

２８が接続されている。

[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。

[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。

[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 2 1 5, 2 1 6, 2 2 5, 2 2 6に限らず、他の部品により構成されていてもよい。

[0079] 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。

[0080] 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。

[0081] 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。

[0082] 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 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 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 21 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。

[0083] 図 8 A では、流入口 211 から捕集部 21 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 211 から捕集部 21 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 21 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 21 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。

[0084] このように、流入口 211 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 21 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。

[0085] なお、捕集部 21 内に抵抗部材がない状態では、捕集部 21 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 21 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 21 内に設けた上で、捕集部 21 内に流入するキャリアガスの流速を通常の実験時よりも高い流速とすることにより、捕集部 21 に捕集されたガスを均一に攪拌することができる。

[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。

[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。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 1 M  $\text{LiPF}_6$  (EC-DEC 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] 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 4.0～4.1 V であることが好ましく、放電時（還元側）のピーク電位が 3.8～3.9 V 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  $V_1$  が、4.0～4.1 V の範囲内にあり、放電時のピーク電位が 3.8～3.9 V 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。

[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] 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４１～４５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。

[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。

[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。

[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。

[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。

[0099] 複数のシール部材41～45の間に形成された空間に10ml/min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10B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50ml/minに増加させた場合には、図10C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。

[0100] 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41～45の間に形成された空間にガスを供給すれば、図10B及び図10C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。

[0101] 図11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。

[0102] 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  $10 \text{ ml} / \text{min}$  の場合、直線 L 3 はガスの流速が  $50 \text{ ml} / \text{min}$  の場合を示している。

[0103] 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。

[0104] 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。

[0105] 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  $\mu\text{l}$  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。

[0106] 図12に示すように、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53, 54を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] 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。

- [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。
- [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。

[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。

[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。

[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。

[0119] 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 14 A 及び図 14 B 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 14 A 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 14 A 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 1 5 1 及び第 2 ポート 1 5 2 を介してトラップ部 1 0 7 を通過した後、第 5 ポート 1 5 5 及び第 3 ポート 1 5 3 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 1 0 7 に收容される。

[0129] この状態から六方バルブ 1 0 5 が回転され、図 1 4 B のような状態になると、第 2 ポート 1 5 2 と第 4 ポート 1 5 4 が連通し、第 5 ポート 1 5 5 と第 6 ポート 1 5 6 が連通する。この図 1 4 B の状態では、フローコントローラ 1 0 1 からのキャリアガスがトラップ部 1 0 7 内に供給され、当該トラップ部 1 0 7 内のガスとともに試料導入部 1 0 2 からカラム 1 0 3 に導入される。また、第 1 ポート 1 5 1 と第 3 ポート 1 5 3 が連通し、フローコントローラ 1 0 6 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 1 4 B に示した状態は、トラップ部 1 0 7 を介してガス分析部 1 0 0 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 1 4 A に示した状態は、トラップ部 1 0 7 を介さずにガス分析部 1 0 0 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 1 0 5 は、例えば 5 ～ 4 0 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 1 0 5 により、ガス分析用セル 1 内で発生してトラップ部 1 0 7 に收容されたガスをキャリアガスとともにガス分析部 1 0 0 に供給する第 1 供給状態（図 1 4 B 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 1 0 0 に供給する第 2 供給状態（図 1 4 A 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 1 0 7 に收容されたガスをキャリアガスとともにガス分析部 1 0 0 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 1 0 0 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 に收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 14 A 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 に收容し、その後に図 14 B に示す第 1 供給状態に切り替えれば、トラップ部 107 に收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收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 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 2 1 5， 2 2 5）及び排出側バルブ（三方バルブ 2 1 6， 2 2 6）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 2 1 7， 2 2 7 及びガス排出流路 2 1 8， 2 2 8 を六方バルブ 1 0 5 に接続する作業を行った後、供給側バルブ（三方バルブ 2 1 5， 2 2 5）及び排出側バルブ（三方バルブ 2 1 6， 2 2 6）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 2 1 5， 2 1 6， 2 2 5， 2 2 6 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 1 0 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 1 5 を介して捕集部 2 2 に捕集されるようになっていてもよい。また、誘導路 2 3 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 2 2 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 2 1 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 2 1， 2 2 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 4 1 ～ 4 5 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 2 1， 2 2 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
- 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
- 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
- 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

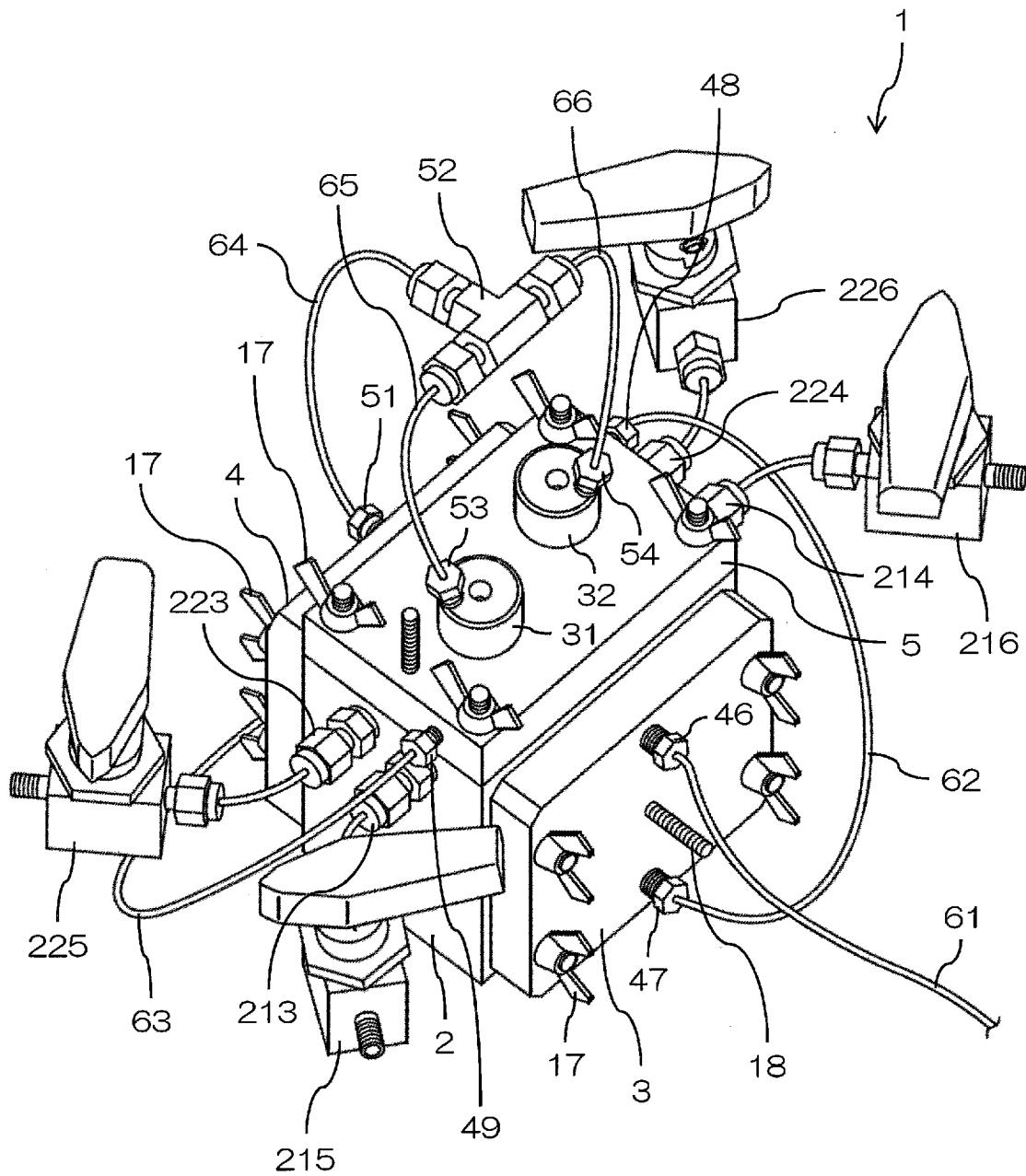
- 104 検出器
- 105 六方バルブ
- 106 フローコントローラ
- 107 トラップ部
- 211 流入口
- 212 流出口
- 213, 214 コネクタ
- 215, 216 三方バルブ
- 217 ガス供給流路
- 218 ガス排出流路
- 219 バイパス流路
- 225, 226 三方バルブ
- 227 ガス供給流路
- 228 ガス排出流路
- 229 バイパス流路

## 請求の範囲

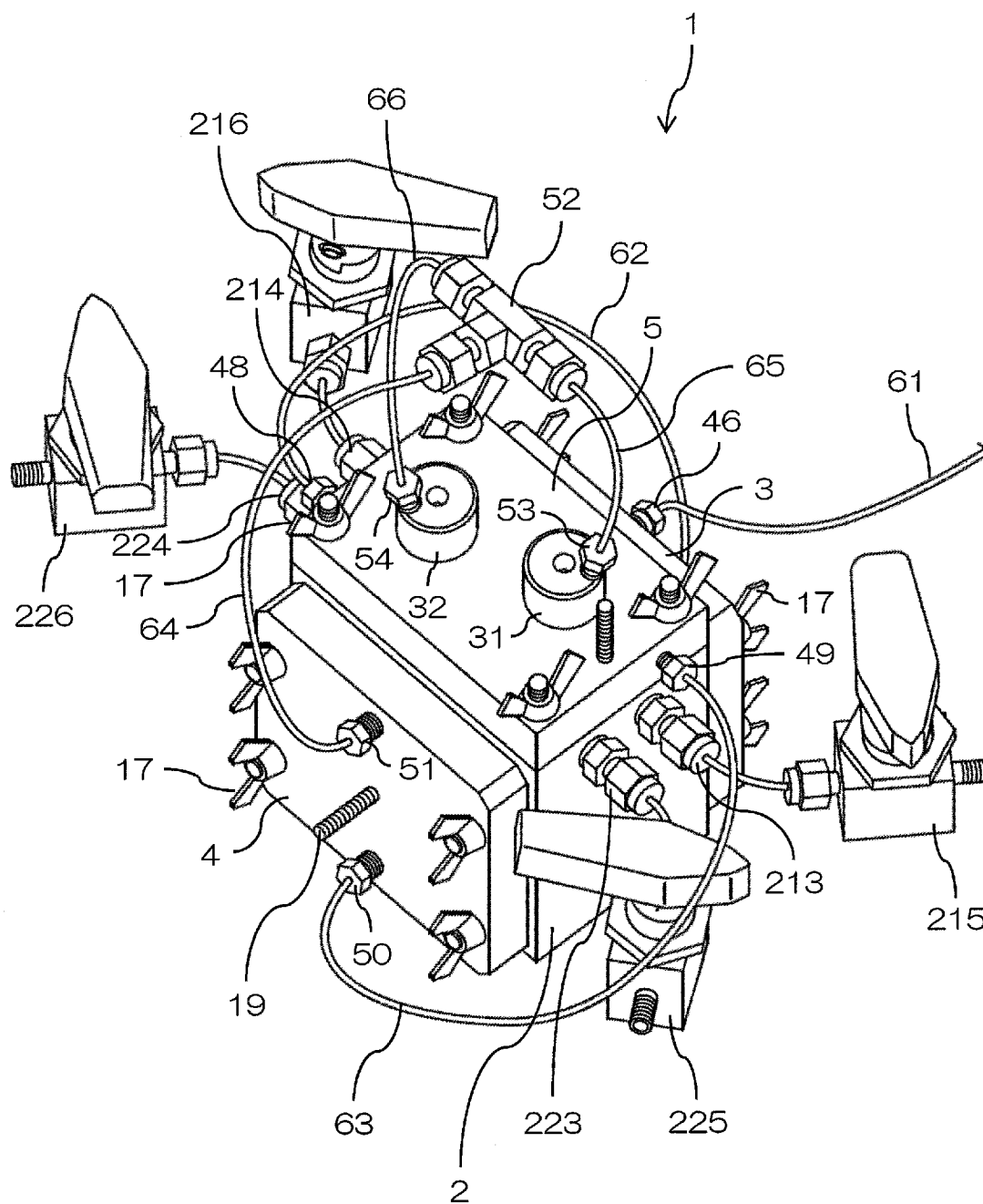
- [請求項1] 内部に測定室を有するセル本体と、  
前記測定室に配置された正極及び負極からなる1対の電極と、  
前記1対の電極間に配置された隔膜と、  
前記隔膜に対して前記正極側で発生したガス、及び、前記隔膜に対して前記負極側で発生したガスが、それぞれ分離して捕集される1対の捕集部とを備えることを特徴とするガス分析用セル。
- [請求項2] 前記1対の捕集部をそれぞれ閉塞する1対のセプタムをさらに備えることを特徴とする請求項1に記載のガス分析用セル。
- [請求項3] 前記1対の捕集部には、当該捕集部内にキャリアガスを流入させる流入口と、当該捕集部内からキャリアガスを流出させる流出口とがそれぞれ形成されていることを特徴とする請求項1に記載のガス分析用セル。
- [請求項4] 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請求項3に記載のガス分析用セル。
- [請求項5] 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請求項3に記載のガス分析用セル。
- [請求項6] 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に記載のガス分析用セル。
- [請求項7] 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請求項1に記載のガス分析用セル。

- [請求項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7に記載のガス分析用セル。
- [請求項9] 請求項1～8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。
- [請求項10] 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ることを特徴とする請求項9に記載のガス分析システム。
- [請求項11] 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10に記載のガス分析システム。
- [請求項12] 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10に記載のガス分析システム。

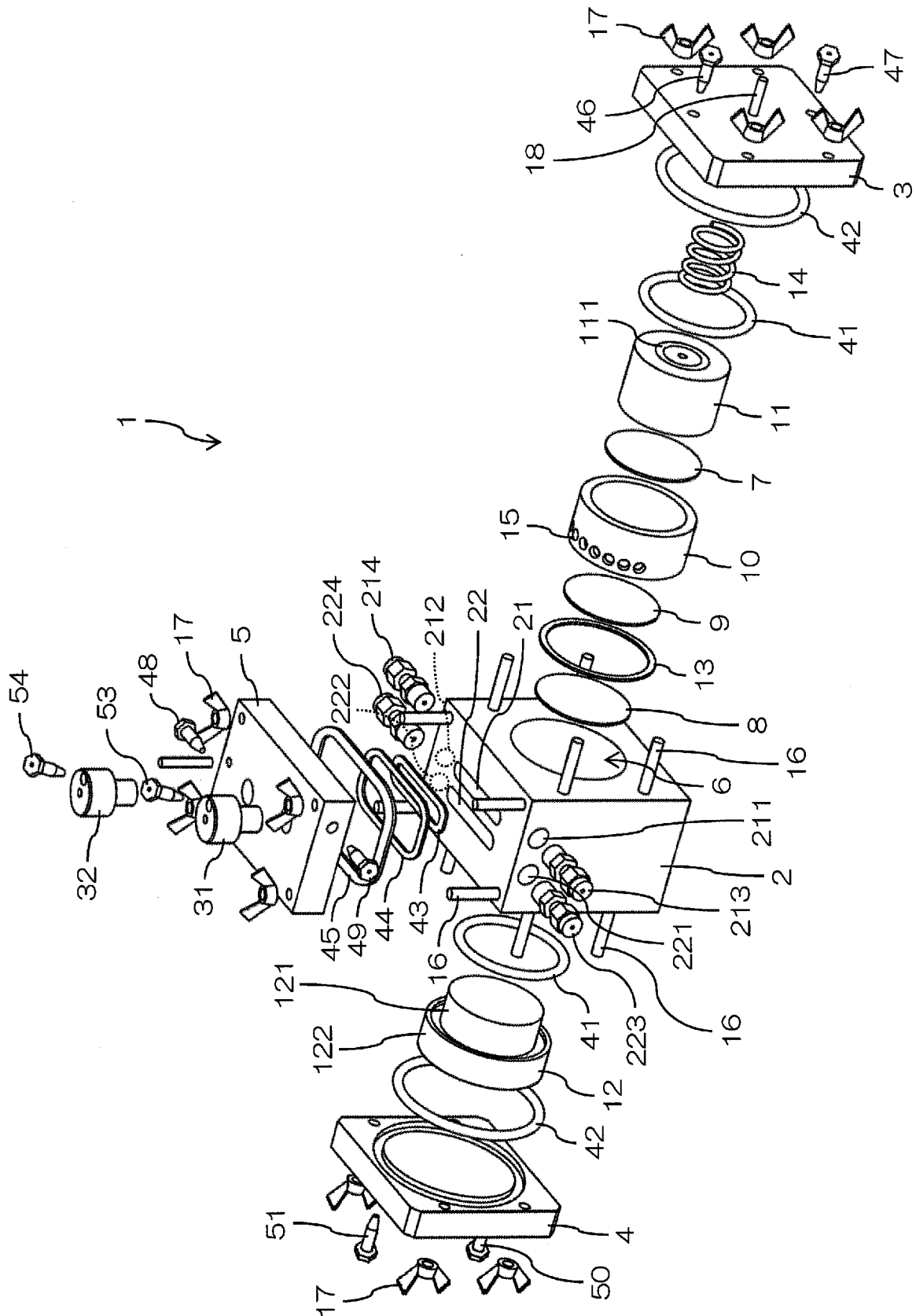
[図1]



[図2]

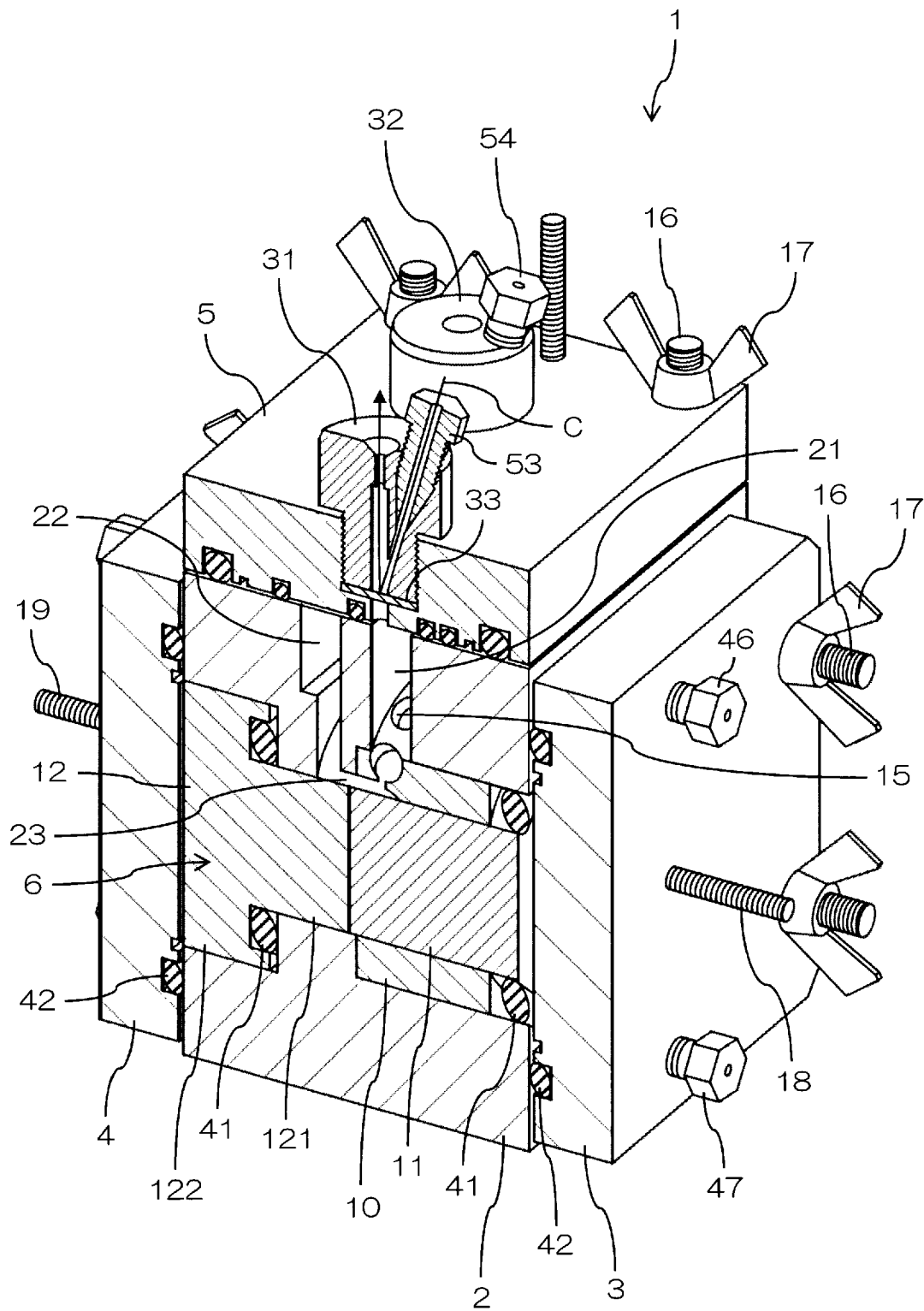


[図3]

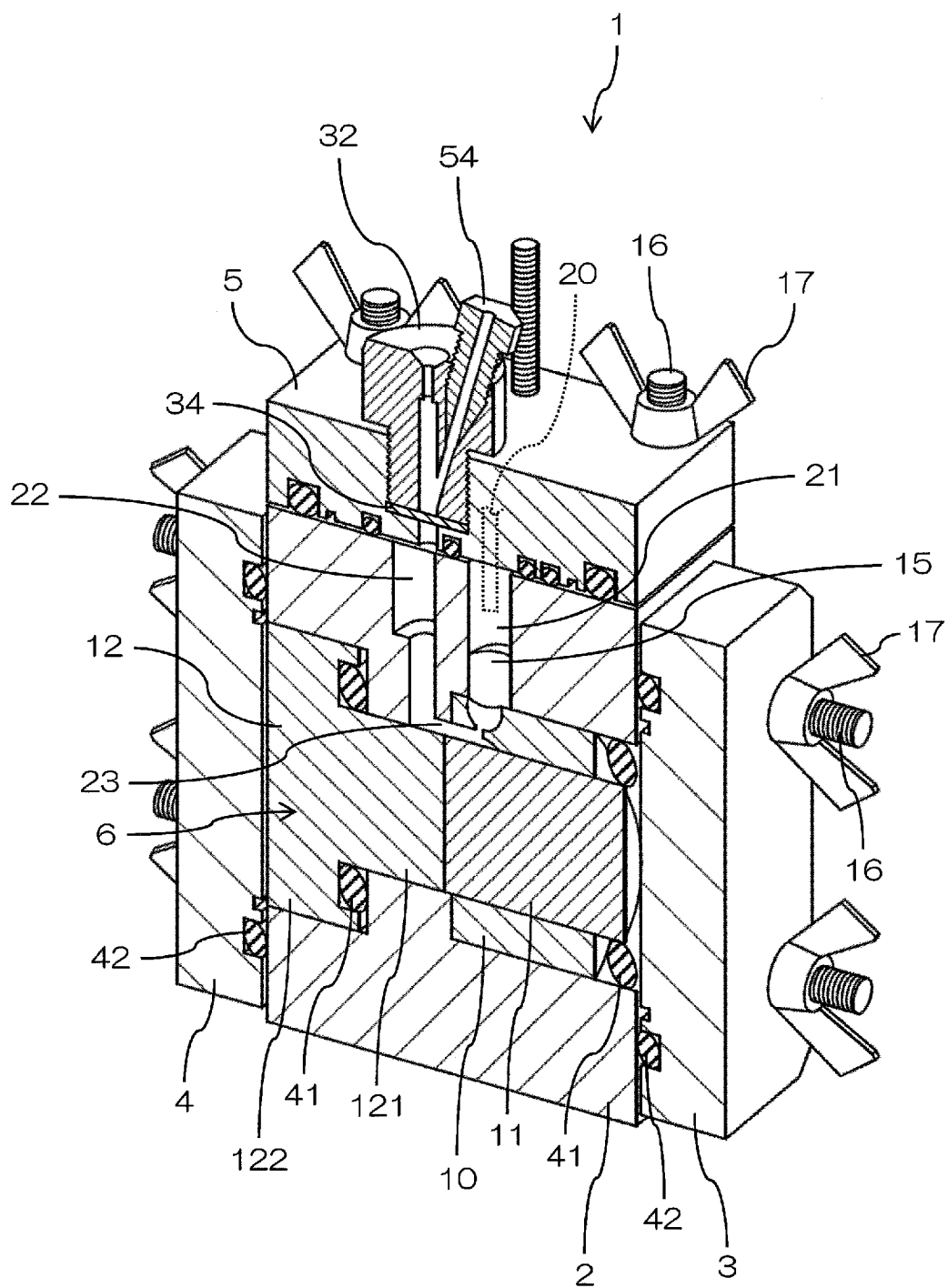




[図5A]

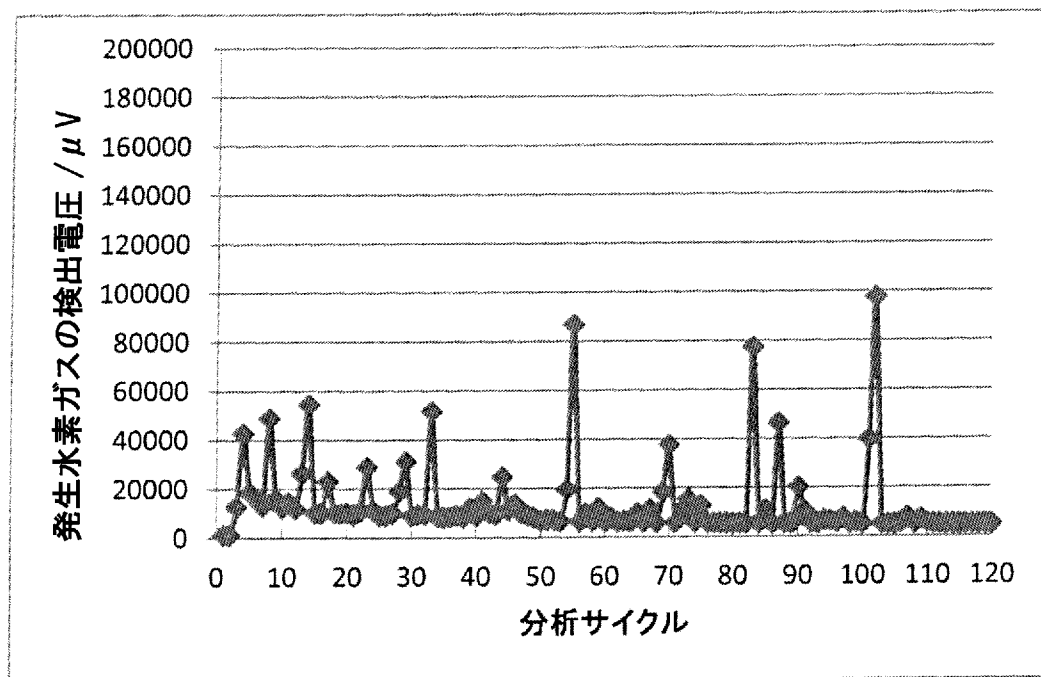


[図5B]

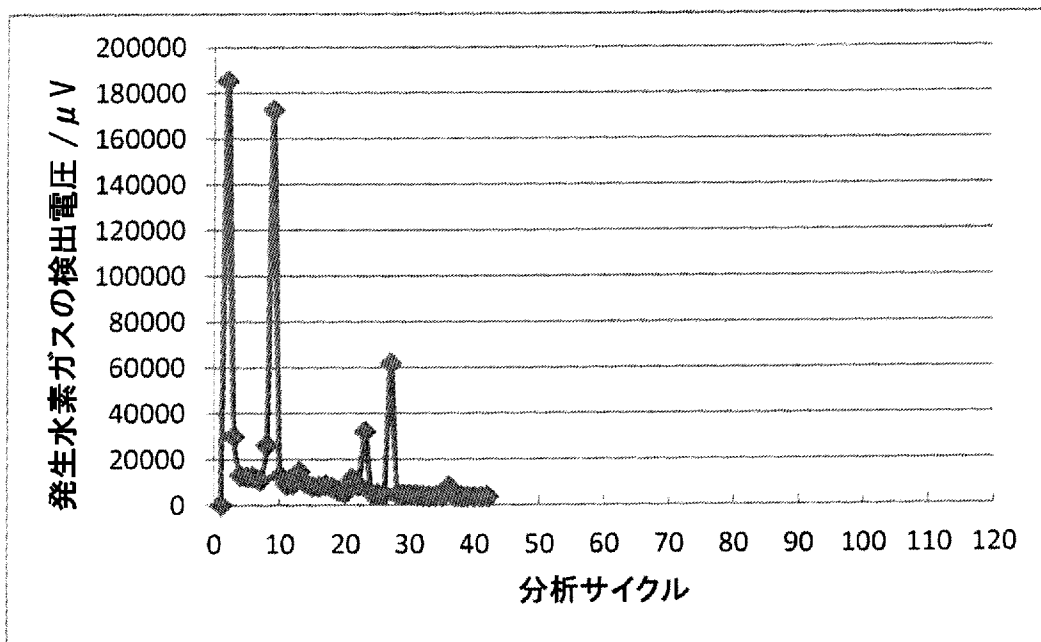




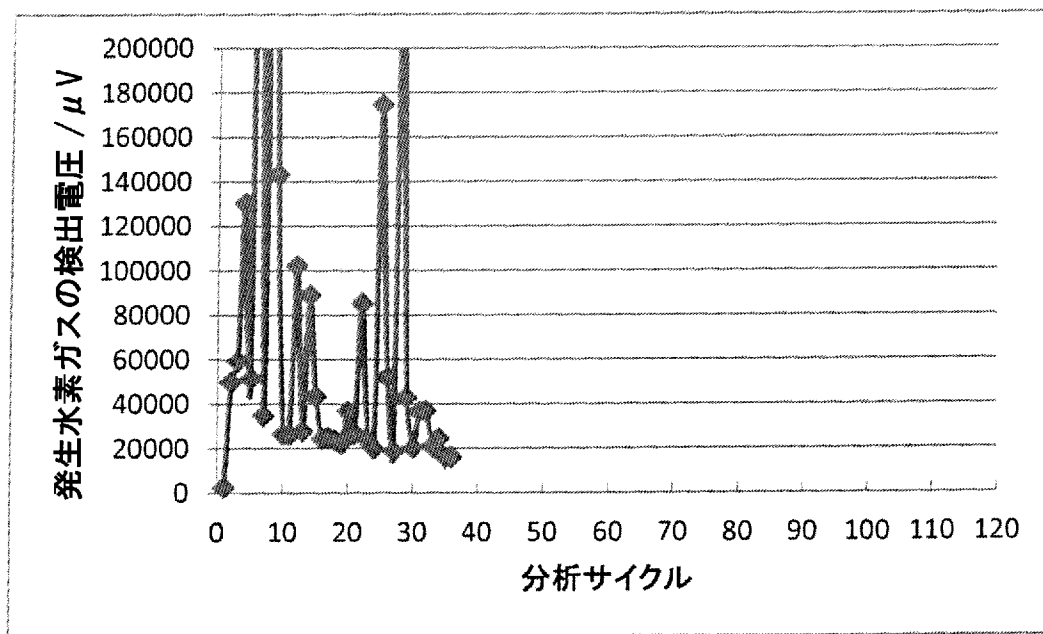
[図7A]



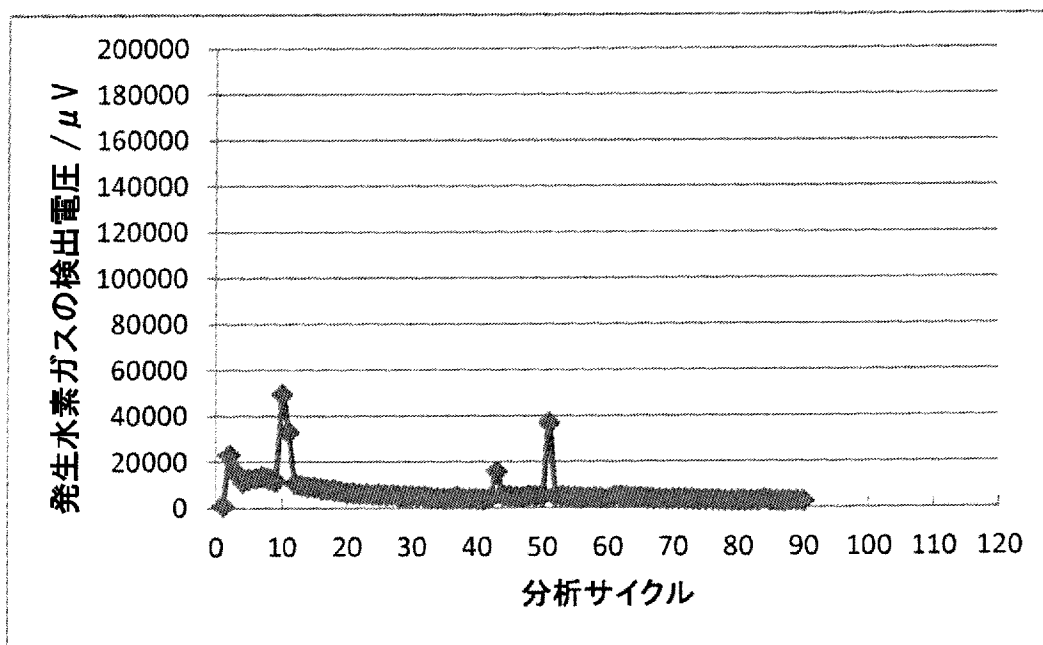
[図7B]



[図8A]

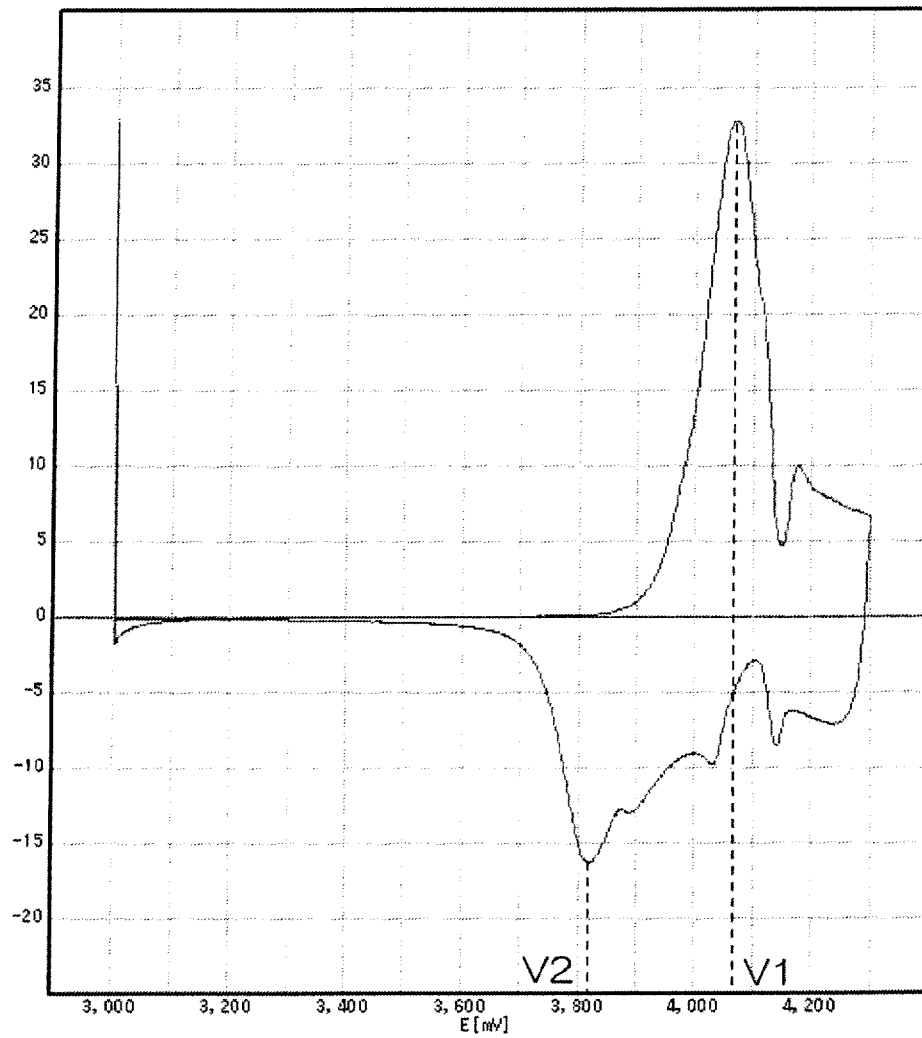


[図8B]

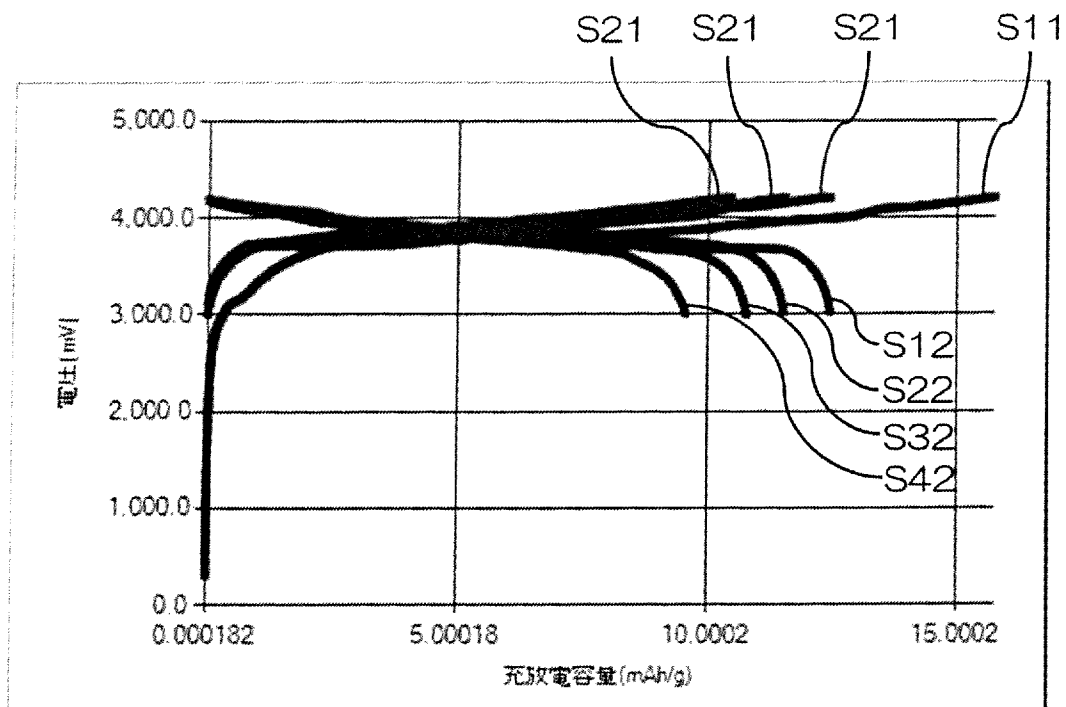


[図9]

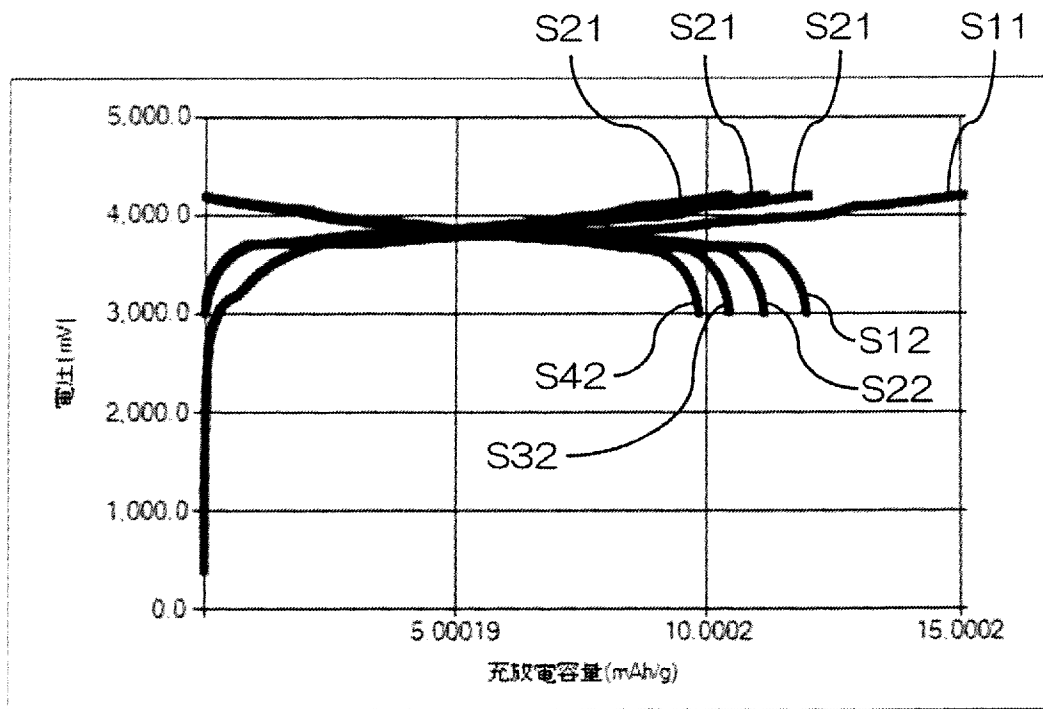
Current[mA]



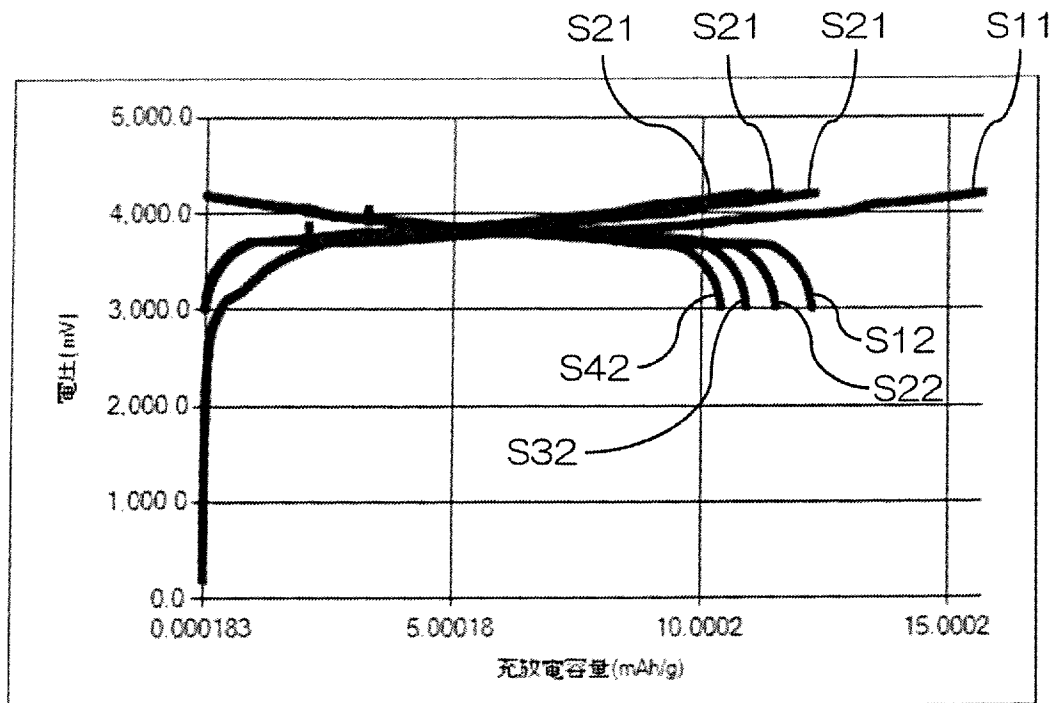
[図10A]



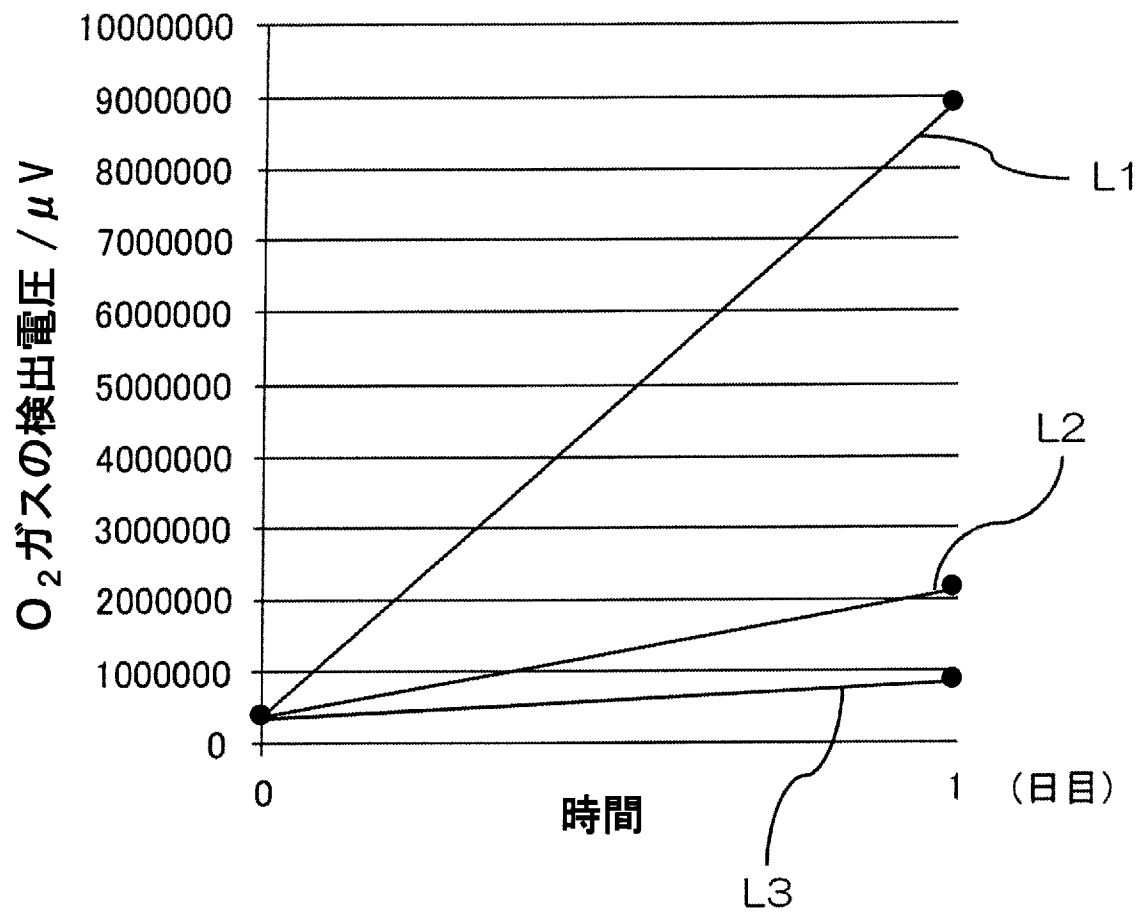
[図10B]



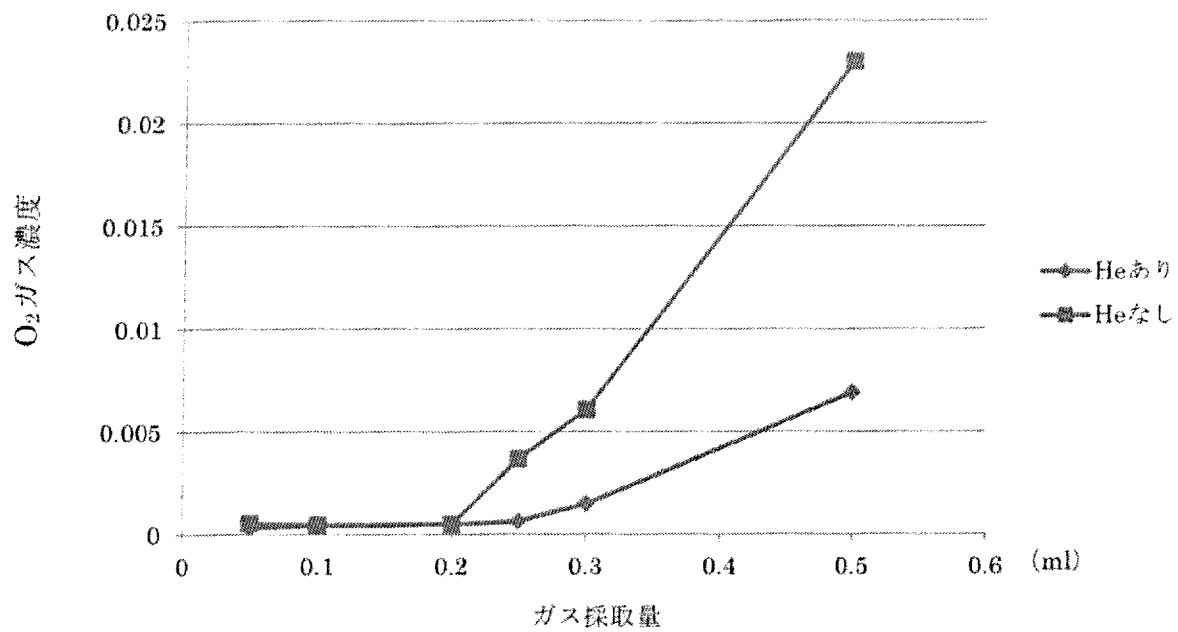
[図10C]



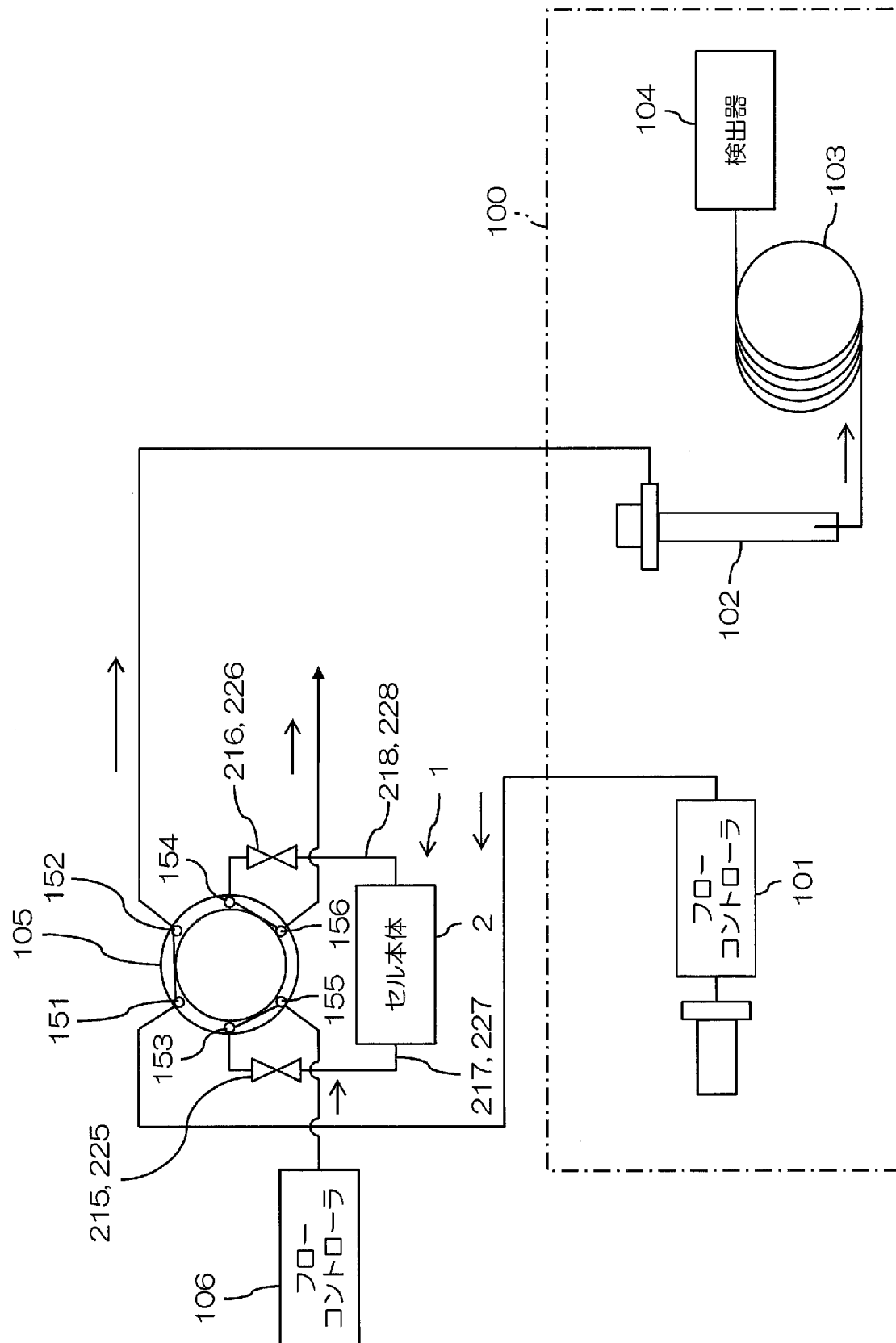
[図11]



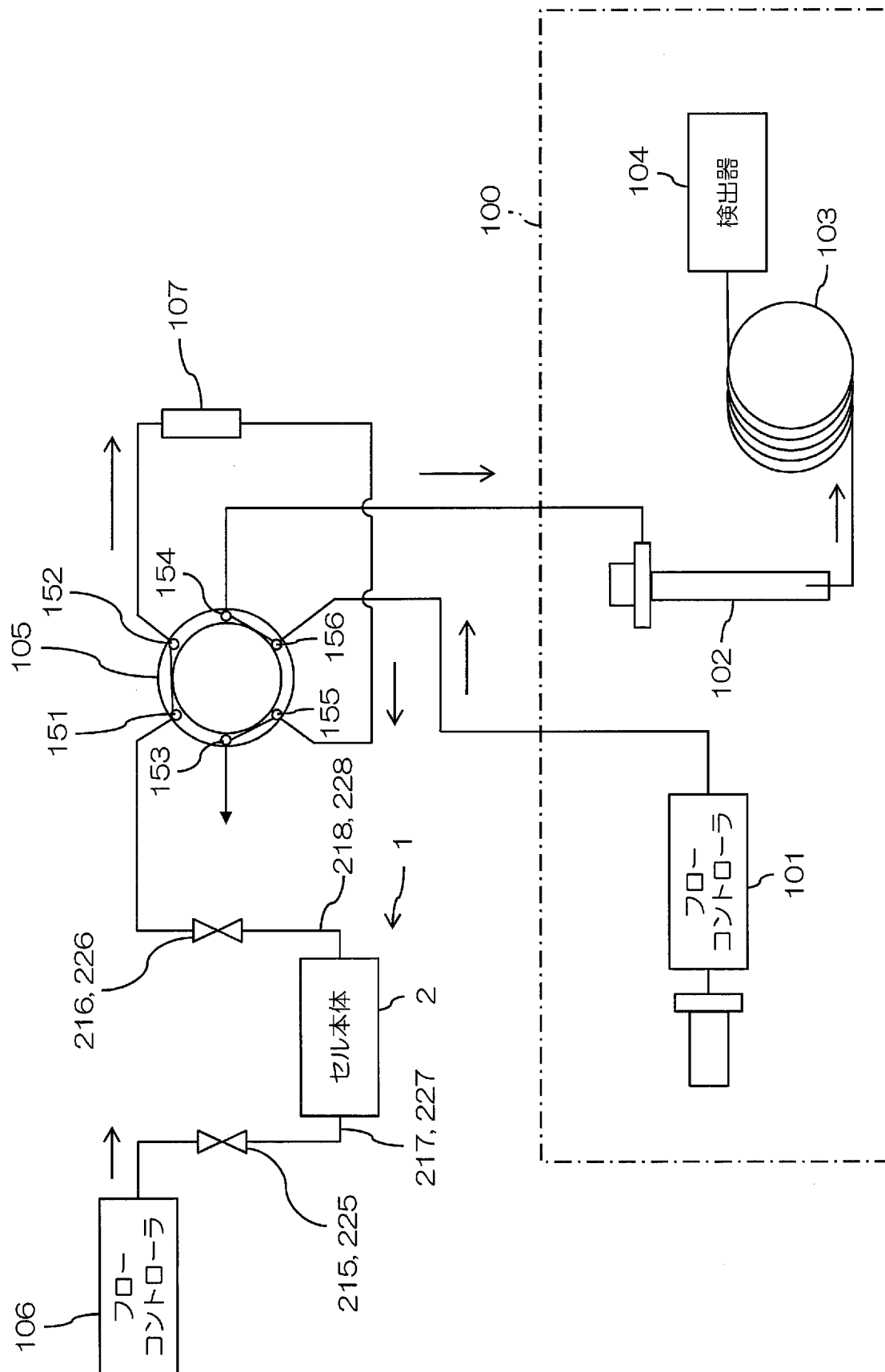
[図12]



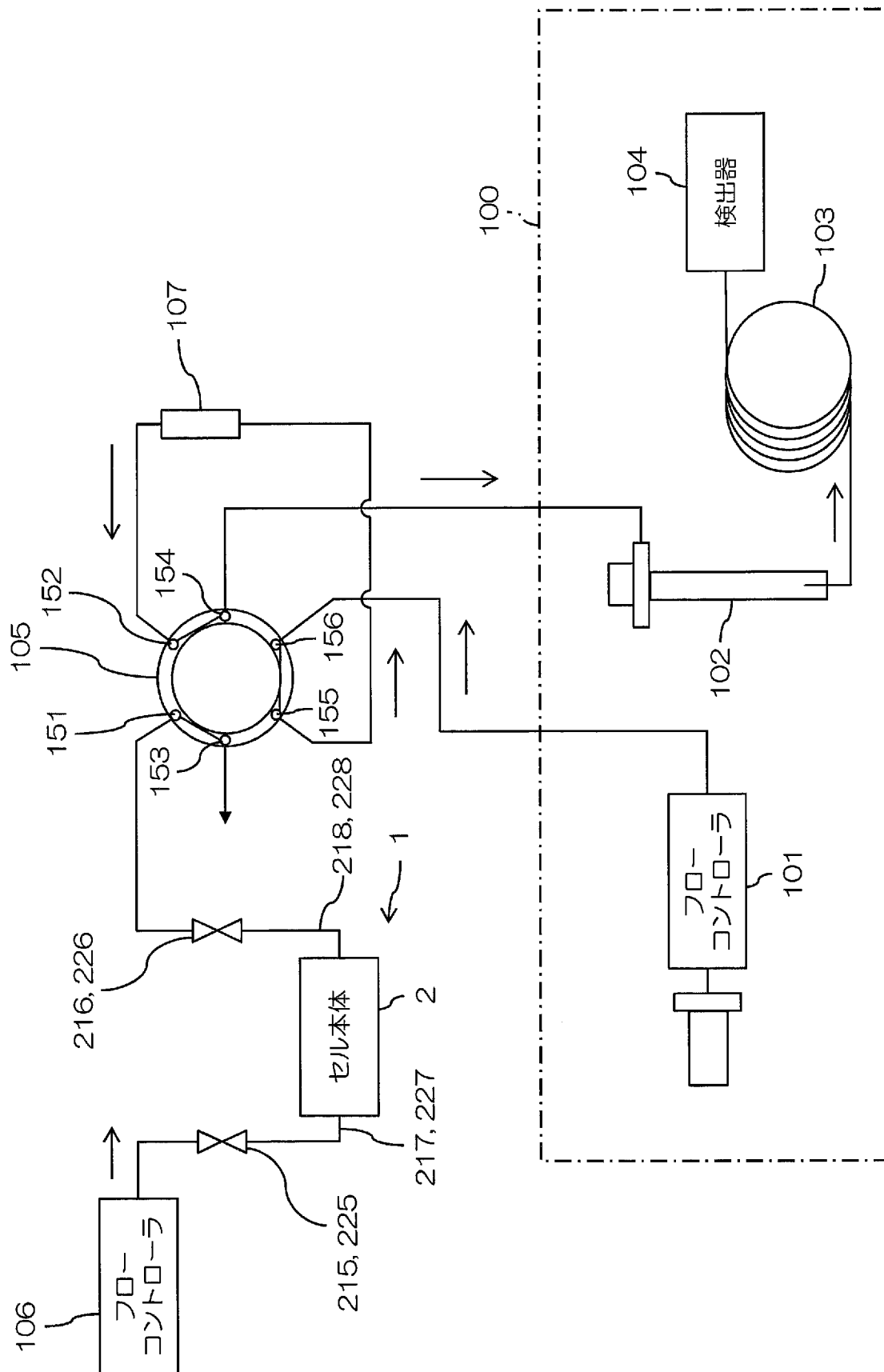
[図13A]







[図14B]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/083145

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/04(2006.01)i, G01N1/00(2006.01)i, H01M10/48(2006.01)i, G01N30/16(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/04, G01N1/00, H01M10/48, G01N30/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2017 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2017 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2017 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                | Relevant to claim No.           |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| X<br>A    | -Sanko Seihin- Gas Bunseki-yo H-gata Cell,<br>Internet Archive [online], 18 December 2014<br>(18.12.2014) [retrieved on 02 February 2017<br>(02.02.2017)], Retrieved from the Internet:<br><URL:http://web.archive.org/web/20141218140827/<br>http://ec-frontier.co.jp/gas-h.pdf>, entire<br>text | 1-3, 6, 9<br>4-5, 7-8,<br>10-12 |
| A         | JP 2015-26504 A (Lasertec Corp.),<br>05 February 2015 (05.02.2015),<br>claim 1; fig. 6<br>(Family: none)                                                                                                                                                                                          | 1-12                            |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
02 February 2017 (02.02.17)

Date of mailing of the international search report  
14 February 2017 (14.02.17)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2016/083145

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                          | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2015-56308 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.),<br>23 March 2015 (23.03.2015),<br>claim 1; fig. 1 to 3<br>(Family: none) | 1-12                  |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M10/04(2006.01)i, G01N1/00(2006.01)i, H01M10/48(2006.01)i, G01N30/16(2006.01)n

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M10/04, G01N1/00, H01M10/48, G01N30/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |            |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報   | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2017年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2017年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2017年 |

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                                                                                       | 関連する<br>請求項の番号               |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|
| X<br>A          | 一参考製品ー ガス分析用H型セル, Internet Archive[online], 2014. 12. 18[retrieved on 2017. 02. 02], Retrieved from the Internet:<URL:http://web.archive.org/web/20141218140827/http://ec-frontier.co.jp/gas-h.pdf>, 全文 | 1-3, 6, 9<br>4-5, 7-8, 10-12 |
| A               | JP 2015-26504 A (レーザーテック株式会社) 2015. 02. 05, 請求項1、図6（ファミリーなし）                                                                                                                                            | 1-12                         |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 02. 2017

国際調査報告の発送日

14. 02. 2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

松嶋 秀忠

4 X

9836

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                        |                |
|-----------------------|------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                      | 関連する<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 2015-56308 A (住友金属鉱山株式会社) 2015. 03. 23, 請求項 1、<br>図 1 - 3 (ファミリーなし) | 1-12           |