

(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
2010 年 9 月 30 日(30.09.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/109977 A1

- (51) 国際特許分類:
G01R 31/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/052203
- (22) 国際出願日: 2010 年 2 月 15 日(15.02.2010)
- (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 2009-073877 2009 年 3 月 25 日(25.03.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 平井 直樹 (HIRAI, Naoki) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 福原 基広 (FUKUHARA, Motohiro) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

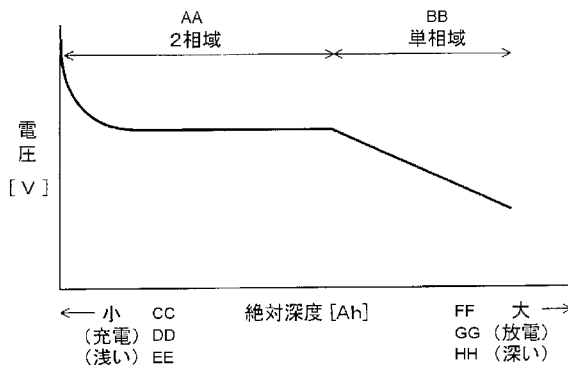
- (74) 代理人: 渡邊 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒1110053 東京都台東区浅草橋 3 丁目 2 0 番 1 8 号 第 8 菊星タワービル 3 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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.
- (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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR CALCULATING RESIDUAL CAPACITY OF SODIUM-SULFUR BATTERY

(54) 発明の名称: ナトリウム-硫黄電池の残存容量算出方法

[図2]



[V]... VOLTAGE
AA... TWO-PHASE REGION
BB... SINGLE-PHASE REGION
CC... SMALL
DD... (CHARGE)
EE... (SHALLOW)
[Ah]... ABSOLUTE DEPTH
FF... LARGE
GG... DISCHARGE
HH... DEEP

(57) Abstract: If residual capacity (Q_r) is found by the following expression (1), the residual capacity of a sodium-sulfur battery can be correctly and accurately calculated even if the sodium-sulfur battery is applied to the fluctuation compensation use of the power generated by a natural energy generator. $Q_r = 100 \times (1 - (Q_u / (Q_a - Q_{sf}))) \dots (1)$ Q_u : Usage capacity Q_a : Product capacity Q_{sf} : Residual capacity of final year $Q_{sf} = f_1(C_{ef}) \dots (2)$ $f_1(C_{ef})$: Transform function to find the residual capacity (Q_{sf}) of the final year on the basis of an equivalent cycle (C_{ef}) of the final year

(57) 要約: 残存容量 Q_r を、次の (1) 式によって求めると、ナトリウム-硫黄電池を自然エネルギー発電装置が発生する電力の変動補償用途に適用した場合にも、ナトリウム-硫黄電池の残存容量を、正確に、算出することが出来る。 $Q_r = 100 \times (1 - (Q_u / (Q_a - Q_{sf}))) \dots (1)$ Q_u : 使用容量 Q_a : 製品容量 Q_{sf} : 最終年の残留容量 $Q_{sf} = f_1(C_{ef}) \dots (2)$ $f_1(C_{ef})$: 最終年の等価サイクル C_{ef} を基に、最終年の残留容量 Q_{sf} を求める変換関数

WO 2010/109977 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： ナトリウム－硫黄電池の残存容量算出方法

技術分野

[0001] 本発明は、ナトリウム－硫黄電池の残存容量を、正確に算出する方法に関する。

背景技術

[0002] 電力負荷の平準化や、電力の瞬低対策、あるいは自然エネルギー発電装置が発生する電力の変動補償等の用途において、益々の利用が期待されている電力貯蔵器として、ナトリウム－硫黄電池を挙げることが出来る。

[0003] このようなナトリウム－硫黄電池は、一般に、複数の単電池を直列に接続してストリングを構成し、そのストリングを、複数、並列に接続してブロックを構成し、そのブロックを、複数、直列に接続したモジュールを、更に、複数、直列に接続したもので構成される。そして、ナトリウム－硫黄電池の運転サイクルは、例えば負荷平準化用途においては、放電及び充電からなるサイクルを、休止期間を挟んで繰り返すというものである。

[0004] ナトリウム－硫黄電池が、その期待される性能を発揮出来なければ、上記の用途により、負荷平準化、瞬低対策、電力変動補償等において、支障をきたすことになる。そして、ナトリウム－硫黄電池は、設定された運転可能範囲内を逸脱して充放電を繰り返すと、過放電又は過充電を招き、性能を低下させる。このため、ナトリウム－硫黄電池の残存容量を、正確に把握することは重要である。

[0005] 従来のナトリウム－硫黄電池の残存容量を算出する方法としては、例えば、ナトリウム－硫黄電池の充電電流あるいは放電電流を積算し、その積算値と定格容量によって、残存容量を算出する方法が知られている。即ち、放電に際しては、定格容量から放電電流の積算値を減算して残存容量を算出し、充電に際しては、（充電前の）残存容量に充電電流の積算値を加算して（新たな）残存容量を算出することが出来る。尚、先行技術文献として、例えば

、特開平 8－1 7 4 7 8 号公報を挙げることが出来る。

発明の概要

[0006] しかしながら、充電電流及び放電電流の測定において誤差が生じると、積算によってその誤差が拡大し、残存容量を正確に算出することが困難になる。

[0007] 又、単電池の劣化等によって残留容量が増加し、ナトリウム－硫黄電池の定格容量が減少した場合は、積算によって算出された残存容量と、実際の残存容量と、の間に誤差が生じ、真の残存容量を的確に算出することが出来ない。そして、真の残存容量を的確に算出することが出来なければ、運転可能範囲を逸脱して、ナトリウム－硫黄電池を運転させてしまい易い。そうなれば、過放電又は過充電に至り、このことが更なる単電池の劣化等を招く、といった悪循環に陥るおそれがある。

[0008] もっとも、多くの場合、予想される単電池の劣化等によって、ナトリウム－硫黄電池の定格容量が減少しないように、ナトリウム－硫黄電池の製品容量（絶対容量）に裕度をもたせ、期待寿命の最終年まで、定格容量を確保する。しかし、そうすると、納入初期（新品時）においては、電池の残留容量は殆ど存在しないわけであるから、経年後の残留容量の増加を考慮して設計されるナトリウム－硫黄電池において、納入初期に、充電時に、残存容量に充電電流の積算値を加算していくと、充電末で残存容量が定格容量を越えてしまう場合があり、これでは残存容量を正確に算出したとはいえない。これに対し、充電末における残存容量を 100% として再設定（リセット）することが考えられるが、上記用途のうち自然エネルギー発電装置が発生する電力の変動補償等に使用する場合には、長期間、充電末に至らないこともあり、そうなると、残存容量の誤差は拡大してしまうおそれがある。

[0009] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、その課題は、自然エネルギー発電装置が発生する電力の変動補償用途に適用可能であって、ナトリウム－硫黄電池の残存容量を、正確に、的確に算出することが出来る手段を提供することである。研究が重ねられた結果、以下の手段によって、

上記課題を解決出来ることが見出された。

[0010] 即ち、本発明によれば、複数である s 個の単電池を直列に接続してストリングを構成し、そのストリングを、複数である u 個、並列に接続してブロックを構成し、そのブロックを、複数である n 個、直列に接続してモジュールを構成し、そのモジュールを、複数である m 個、直列に接続して構成されるナトリウム－硫黄電池の残存容量 Q_r [A h] を、次の (1) 式によって求めるナトリウム－硫黄電池の残存容量算出方法が提供される。

$$Q_r = 100 \times (1 - (Q_u / (Q_a - Q_{sf})) \dots (1)$$

Q_u : 使用容量 [A h]

Q_a : 製品容量 [A h]

Q_{sf} : 最終年の残留容量 [A h]

$$Q_{sf} = f_1 (C_{ef}) \dots (2)$$

$f_1 (C_{ef})$: 最終年の等価サイクル C_{ef} を基に、最終年の残留容量 Q_{sf} を求める変換関数

[0011] 本発明に係るナトリウム－硫黄電池の残存容量算出方法は、現在のナトリウム－硫黄電池の残存容量を算出する方法である。現在の、とは、算出しようとするそのとき、を意味する。後述する現在のブロックの残留容量 Q_{sc} 等においても、同じ意味である。残存容量は、ナトリウム－硫黄電池に残存する放電可能な電気量 [A h] であり、これは管理値である。本発明に係るナトリウム－硫黄電池の残存容量算出方法は、管理値である残存容量を、真の (実際の) 残存容量と一致させる手段ということが出来る。

[0012] 製品容量は、ナトリウム－硫黄電池が絶対的に有することが出来る電気量 [A h] であり、絶対容量ともいう。製品容量は、設計値 (固定値) である。残留容量は、経年によりナトリウム－硫黄電池に残留する放電不可能な電気量 [A h] であり、これは等価サイクルによって求まる値である (後述する図 7 を参照)。その等価サイクルは、定格容量 (A h) の放電を行ったサイクル数に相当する数である。放電を行えば (次の放電のためには) 必ず充電を行うので、サイクルと称している。定格容量 (A h) の放電を行った回

数が、年間で均一であれば、等価サイクルは経年数に置き換えることが出来る。最終年とは、期待寿命における最終の年を意味する。

[0013] 使用容量は、ナトリウム－硫黄電池が、（現に）放電した（と考えられる）電気量 $[Ah]$ であり、これは計算によって求まる管理値である。ナトリウム－硫黄電池が放電可能な電気量 $[Ah]$ を、使用可能容量という。定格容量は、ナトリウム－硫黄電池毎に特定された（指定された）使用可能容量である。使用容量は、使用可能容量の範囲の中で変動する。この使用容量は、充電末において、 $0 [Ah]$ に再設定され（リセットされ）、そこから電流の積算（例えば放電電流は＋、充電電流は－）によって求められる。

[0014] 但し、本発明に係るナトリウム－硫黄電池の残存容量算出方法においては、次の通り、放電末においても、残存容量の算出に用いる使用容量を再設定することが望ましい。この場合は、当然に、 $0 [Ah]$ に再設定するわけではない。

[0015] 即ち、本発明に係るナトリウム－硫黄電池の残存容量算出方法においては、使用容量 $Q_u [Ah]$ を、充電末においては $0 [Ah]$ に再設定するとともに、放電終了後の単相域であるときに、次の（３）式によって、再設定することが好ましい。

$$Q_u = Q_n - Q_{sc} \quad \dots (3)$$

Q_n : 健全ブロック絶対深度 $[Ah]$

Q_{sc} : 現在のブロックの残留容量 $[Ah]$

$$Q_n = u \times f_2(V_i(t, T, I_d)) \quad \dots (4)$$

$f_2(V_i(t, T, I_d))$: モジュール内のブロックのうち電圧が最も高いブロックどうしを、モジュール相互で比較し、その電圧が i 番目に高いモジュールの当該ブロックの電圧を基に、ブロックの絶対深度を求め変換関数（電圧は単相域において放電終了の t 時間経過後に計測された不安定な開路電圧を基に、安定した開路電圧に変換し、更に放電終了時の温度 T 及び放電終了時の放電電流 I_d により補正されたものとする）

$$Q_{sc} = f_{11}(C_{ec}) \quad \dots (5)$$

$f_{11}(C_{ec})$: 現在の等価サイクル C_{ec} を基に、現在のブロックの残留容量 Q_{sc} を求める変換関数

[0016] 充電末においては $0 [Ah]$ に再設定する、というのは、充電末になった場合に $0 [Ah]$ に再設定するということであり、常に充電末にして $0 [Ah]$ に再設定するという意味ではない。

[0017] 本発明に係るナトリウム－硫黄電池の残存容量算出方法は、残存容量算出対象であるナトリウム－硫黄電池が、出力変動する発電装置と電力貯蔵補償装置とを組み合わせる電力系統へ電力を供給する連系システムにおいて前記電力貯蔵補償装置を構成し前記発電装置の出力変動を補償する、ナトリウム－硫黄電池である場合に、好適に用いられる。

[0018] 本発明に係るナトリウム－硫黄電池の残存容量算出方法において、単相域であるか否かは、絶対深度と電圧との関係において電圧が下降する領域であるか否かで判断される（詳細は後述する）。あるいは、単相域であることを判断するための判定電圧を予め設定し、その電圧以下になったら単相域であると判断してもよい。この場合に、判定電圧の値は、2相域における一定の電圧より僅かに（所定値だけ）低く設定すればよい。

[0019] 本発明に係るナトリウム－硫黄電池の残存容量算出方法において、温度とは、電池作動温度、具体的には、作動時のモジュール内温度を意味する。

[0020] 本明細書における電圧、電流、深度、容量（電気量）等は、基準を示して式等に表されているが、これらは、適宜、単電池、ブロック、モジュール、ナトリウム－硫黄電池全体（複数のモジュール）等の値ないし量に、相互に変換出来る場合があり、又、変換（換算）の必要があることはいうまでもない。

[0021] 本発明に係るナトリウム－硫黄電池の残存容量算出方法は、ナトリウム－硫黄電池の残存容量を上記の（1）式によって求めている。この（1）式において、 $(Q_a - Q_{sf})$ は、最終年の使用可能容量に該当する。使用可能容量は、常に一定であるが、最終年では、（後述する）裕度が0（零）であるので、 $Q_a - Q_{sf}$ で求まる。そうすると、本発明に係るナトリウム－硫

黄電池の残存容量算出方法は、(1)式によれば、使用可能容量に対する(現在の)使用容量の比を基に、(現在の)残存容量を求めていることになるので、経年による残留容量の変化によらず、常に正確な残存容量を算出することが可能である。

[0022] そして、残存容量を的確に算出することが出来ることから、運転可能範囲を逸脱して、ナトリウム-硫黄電池を運転させてしまうことはなく、過放電及び過充電に至らしめることもなく、過放電又は過充電が更なる単電池の劣化等を招くという悪循環を断ち切ることが出来る。

[0023] 本発明に係るナトリウム-硫黄電池の残存容量算出方法は、その好ましい態様において、充電末、及び、放電終了後の単相域であるときに(放電末の側で)、使用容量を再設定するので、充電電流及び放電電流の測定において誤差が生じ、積算によってその誤差が拡大しても、定期的に、使用容量が再設定される。よって、その使用容量を基にして求められる残存容量においても、誤差の拡大は防止され、本発明に係るナトリウム-硫黄電池の残存容量算出方法を用いない場合に比して、より正確に残存容量を算出することが可能である。又、自然エネルギー発電装置が発生する電力の変動補償等に使用する場合には、長期間、充電末に至らないこともあるが、そうであっても、(放電末の側で)使用容量を再設定するので、残存容量の誤差が拡大するおそれはない。

[0024] 本発明に係るナトリウム-硫黄電池の残存容量算出方法は、その好ましい態様において、放電終了後の単相域であるときに(放電末の側で)、(3)式によって、使用容量を再設定しており、ブロック電圧から求めた(現在の)健全ブロック絶対深度と、現在のブロックの残留容量と、に基づいて、現在の使用容量を再設定する。よって、この(現在の)使用容量に基づいて(1)式によって算出される残存容量は、この本発明に係るナトリウム-硫黄電池の残存容量算出方法の好ましい態様によらない場合に比して、現在の残存容量として、より正確な値となる。

[0025] 本発明に係るナトリウム-硫黄電池の残存容量算出方法は、その好ましい

態様において、ナトリウム－硫黄電池の使用容量を、放電終了後の単相域であるときに（放電末の側で）、（３）式によって、使用容量を再設定しており、このときに、（４）式に示されるように、放電終了の t 時間経過後に計測された電圧に基づいて絶対深度を求めているので、電圧が完全に安定するまでの長い休止期間は要せず、自然エネルギー発電装置が発生する電力の変動補償用途に適用されるナトリウム－硫黄電池の容量の低下を判定するのに好適である。

図面の簡単な説明

[0026] [図1] 図 1 は、ナトリウム－硫黄電池を構成するモジュールの一例を示す回路図である。

[図2] 図 2 は、ナトリウム－硫黄電池の絶対深度と電圧との関係を示すグラフである。

[図3] 図 3 は、ナトリウム－硫黄電池の経年劣化の様子を表した概念図である。

[図4] 図 4 は、単相域において放電終了の後における、30分休止OCVと、2時間休止OCVと、の関係を示すグラフである。

[図5] 図 5 は、放電終了時の温度と、単相域において放電終了の後における（2時間休止OCV－30分休止OCV）の値と、の関係を示すグラフである。

[図6] 図 6 は、放電終了時の放電電流と、単相域において放電終了の後における（2時間休止OCV－30分休止OCV）の値と、の関係を示すグラフである。

[図7] 図 7 は、残留容量 [Ah] と等価サイクル [サイクル] との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0027] 以下、本発明について、適宜、図面を参酌しながら、実施の形態を説明するが、本発明はこれらに限定されて解釈されるべきものではない。本発明の要旨を損なわない範囲で、当業者の知識に基づいて、種々の変更、修正、改

良、置換を加え得るものである。例えば、図面は、好適な本発明の実施の形態を表すものであるが、本発明は図面に表される態様や図面に示される情報により制限されない。本発明を実施し又は検証する上では、本明細書中に記述されたものと同様の手段若しくは均等な手段が適用され得るが、好適な手段は、以下に記述される手段である。

[0028] 先ず、図 1～図 3 を参酌して、ナトリウム－硫黄電池の構成、用途を例示するとともに、一般的な原理、動作について、説明する。図 1 は、ナトリウム－硫黄電池を構成するモジュールの一例を示す回路図である。図 2 は、ナトリウム－硫黄電池の絶対深度と電圧との関係を示すグラフである。図 3 は、ナトリウム－硫黄電池の経年劣化の様子を表した概念図である。

[0029] ナトリウム－硫黄電池 3 は、図 1 に示されるモジュール 3 4 が複数（ m 個）備わるものである。そして、そのモジュール 3 4 はブロック 3 3 を複数（ n 個）直列に接続して構成され、そのブロック 3 3 はストリング 3 2 を複数（ u 個）並列に接続して構成され、そのストリング 3 2 は複数（ s 個）の単電池 3 1 を直列に接続して構成される。

[0030] 単電池 3 1 は、陰極活物質である熔融金属ナトリウムと、陽極活物質である熔融硫黄とを、ナトリウムイオンに対して選択的な透過性を有するベータアルミナ固体電解質で隔離してなるものであり、ナトリウム－硫黄電池は、 $280\sim350^{\circ}\text{C}$ 程度（ 300°C 前後）で運転される高温二次電池である。放電においては、熔融ナトリウムが電子を放出してナトリウムイオンとなり、これが固体電解質管を透過して陽極側に移動し、硫黄及び外部回路を通ってきた電子と反応して多硫化ナトリウムを生成し、単電池 3 1 で 2V 程度の電圧を発生させる。充電においては、放電とは逆に、ナトリウム及び硫黄の生成反応が起こる。ナトリウム－硫黄電池の運転サイクルは、例えば負荷平準化用途においては、これら放電及び充電からなるサイクルを、休止を挟んで繰り返す。

[0031] 図 2 に示されるように、ナトリウム－硫黄電池の作動中の電圧（例えばブロック電圧）は、充電末近傍又は放電末近傍でない場合には、概ね一定であ

る。電圧は、充電末近傍になると明確に上昇し、放電末近傍になると硫黄のモル比が減少して、明確に下降する。ナトリウム－硫黄電池において、正極に生成する多硫化ナトリウムの組成は、絶対深度に関係して変化する。この組成の変化は Na_2S_x の x の値で捉えられる。十分に充電されている状態では、正極は S と Na_2S_5 が共存する2相域となる。2相域では一定の電気化学反応が続き、充電末近傍では、内部抵抗の増加に伴って上昇するものの、それ以外は、電圧が一定である（図2における絶対深度と電圧との関係がフラットな領域）。放電が進むと単体の S はなくなり、 Na_2S_x （ $x < 5$ ）の単相域となる（図2における絶対深度と電圧との関係が下降する領域）。単相域では放電の進行に伴って硫黄のモル比が減少（ x が減少）して電圧が概ね直線的に低下する。更に放電を進め、 $x = 3$ 以下になると、融点の高い固相（ Na_2S_2 ）が生成して、それ以上の放電は不可能である。

[0032] ナトリウム－硫黄電池は、図3に示されるように、他の多くの二次電池と同様に、その絶対容量（使用時において絶対深度）は一定であるが、新品時から100%の充電が出来るわけではなく、時間経過とともに、充電出来ない（経年）残留容量が増加する。そのため、ナトリウム－硫黄電池の設計においては、使用可能容量に対し裕度を考慮し、残留容量が増加する分は、裕度で補い、最終年（期待寿命）まで使用可能容量を確保する。尚、本明細書において、裕度とは、製品容量から残留容量及び使用可能容量を引いた容量のことという。

[0033] 次に、本発明に係るナトリウム－硫黄電池の残存容量算出方法について、図1に示されるナトリウム－硫黄電池3の場合を例にとって、説明する。尚、ナトリウム－硫黄電池3のモジュール34の数（直列数）は10、そのモジュール34を構成するブロック33の数（直列数）は4、そのブロック33を構成するストリング32の数（並列数）は12、そのストリング32を構成する単電池31の数（直列数）は8、とする。

[0034] 本発明に係るナトリウム－硫黄電池の残存容量算出方法では、ナトリウム－硫黄電池の残存容量 Q_r [Ah] を、次の（1）式によって求める。

$$Q_r = 100 \times (1 - (Q_u / (Q_a - Q_{sf}))) \cdots (1)$$

Q_u : 使用容量 [A h]

Q_a : 製品容量 [A h]

Q_{sf} : 最終年の残留容量 [A h]

$$Q_{sf} = f_1 (C_{ef}) \cdots (2)$$

$f_1 (C_{ef})$: 最終年の等価サイクル C_{ef} を基に、最終年の残留容量 Q_{sf} を求める変換関数

[0035] 製品容量 Q_a は設計値であり、使用容量 Q_u は、ナトリウム－硫黄電池の充電、放電にかかる電流の積算（例えば放電電流は＋、充電電流は－）によって求められる値である。

[0036] 図 7 は、残留容量 [A h] と等価サイクル（サイクル数）[サイクル] との関係を示すグラフであり、放電を繰り返すことによって（経年によって）、残留容量が増加することが表されている。この図 7 によれば、最終年の等価サイクル（ C_{ef} ）を定めれば、最終年の残留容量（ Q_{sf} ）が求まる。尚、図 7 において、残留容量は、単電池の残留容量である。

[0037] (1) 式における使用容量 Q_u は、充電末においては 0 [A h] に再設定される。その充電末の判断は、一般には、充電中に、ブロック 33 の電圧が、次の (6) 式で示される充電末カット電圧 V_H に達したか否かによって、判断することが出来る。(6) 式における 2.075 は、充電末の単電池 31 の開放電圧 [V] であり、8 は、単電池 31 の数 (= s) である。

$$V_H = 8 \times (2.075 + \alpha) + I \times R \cdots (6)$$

α : 分極電圧 [V]

I : 充電電流 [A]

R : 電池の内部抵抗（ブロックの抵抗）[Ω]

[0038] 但し、充電末の判断は、特許第 3505116 号公報に示されるような補充充電を考慮することも好ましい。例えば、特許第 3505116 号公報で説明されている最終の補充電段階に至ったら、充電末と判断することが可能である。

[0039] 又、(1)式における使用容量 Q_u は、放電終了後の単相域であるときに、次の(3)式によって、再設定される。

$$Q_u = Q_n - Q_{sc} \quad \dots (3)$$

Q_n : 健全ブロック絶対深度 [Ah]

Q_{sc} : 現在のブロックの残留容量 [Ah]

[0040] そして、(3)式における健全ブロック絶対深度 Q_n [Ah]は、次の(4')式で求められる。(4')式において、12は、ブロック33を構成するストリング32の数(=u)である。

$$Q_n = 12 \times f_2(V_5(0.5, T, I_d)) \quad \dots (4')$$

$f_2(V_5(0.5, T, I_d))$: それぞれのモジュール34内のブロック33のうち電圧[V]が最も高いブロック33どうしを、モジュール34相互で比較し、その電圧[V]が(例えば)5番目に高いモジュール34のブロック33の電圧[V]を基に、ブロック33の絶対深度[Ah]を求める変換関数(電圧[V]は単相域において放電終了の30分(0.5時間)経過後に計測された不安定な開路電圧[V]を基に、安定した開路電圧[V]に変換し、更に放電終了時の温度 T [°C]及び放電終了時の放電電流 I_d [A]により補正されたものとする)

[0041] ナトリウム-硫黄電池3は、放電終了の後、2~4時間経過すれば、電圧が安定するので、ブロックの、その時点の(真の)放電末開路電圧を測定して、絶対深度を計算することは容易である。しかし、とりわけ自然エネルギー発電装置が発生する電力の変動補償等の用途では、それだけの長い時間、停止しておくことは困難である、そのため、本発明に係るナトリウム-硫黄電池の残存容量算出方法では、放電終了の後に、ナトリウム-硫黄電池が示す過渡電圧に基づいて、(真の、安定した)放電末開路電圧を求める手段を用いる。

[0042] 具体的には、モジュール34内のブロック33の電圧は、単相域(図2を参照)において放電終了の後、(例えば)30分(=t時間)経過後のブロック33の開路電圧[V]を計測する。このときの開路電圧を30分休止〇

CV (Open Circuit Voltage、開路電圧) と呼ぶ。そして、この30分休止OCVを、例えば2時間経過後のブロック33の開路電圧[V]に変換する。この開路電圧を2時間休止OCVと呼び、これを(温度及び放電電流による補正前の) 真の開路電圧の値と考える。

[0043] 変換は、図4に示される関係によって行うことが出来る。図4中に示される式($y = 1.1553x - 0.2667$)において、 x が30分休止OCVであり、 y が2時間休止OCV(補正前の真の開路電圧)である。尚、この図4では、縦軸と横軸の数値から明らかなように、各OCVは単電池のOCVとして表されている。

[0044] そして、ブロックの真の開路電圧の値を求めるために、更に、放電終了時の温度 T [°C] 及び放電電流 I_d [A] によって補正をする。補正は、図5及び図6に示されるように、(2時間休止OCV - 30分休止OCV) [V] の値と、温度 [°C] 及び放電電流 [A] とが、一定の関係を有することに基づき、行うことが出来る。(2時間休止OCV - 30分休止OCV) [V] は、補正值(補正すべき値)であり、補正対象は、30分休止OCVに基づいて求めた2時間休止OCV(補正前) [V] である。

[0045] 図5中に示される式($y = -0.000334x + 0.126763$)において、 x が温度であり、 y が(2時間休止OCV - 30分休止OCV)である。図5より、例えば、温度が10°C上昇すると、概ね-0.004V (-4mV) の補正を要する。

[0046] 図6中に示される式($y = 0.000174x + 0.004195$)において、 x が放電電流であり、 y が(2時間休止OCV - 30分休止OCV)である。図6より、例えば、放電電流が10A大きくなると、概ね+0.003V (3mV) の補正を要する。

[0047] 以上のようにして、各モジュール34毎に、それを構成するブロック33の電圧を求め、電圧[V] が最も高いブロック33を求める。次いで、その各モジュール34毎に求められたブロック33の(最高)電圧を基にして、モジュール34相互で比較し、電圧が(例えば)5番目に高いモジュール3

4における当該ブロック33の電圧を求める。

[0048] そして、その電圧[V]を絶対深度[Ah]に変換する。単相域で計測された電圧に基づく電圧であるから、電圧[V]を絶対深度[Ah]に変換可能である(図2を参照)。又、この絶対深度(容量)は、ブロック33の電圧に基づいているから、1つのストリング32の容量に等しい。そこで、この絶対深度にストリング32の数である12を掛ければ、ブロックの絶対深度[Ah]が求まる。これが健全ブロック絶対深度 Q_n [Ah]である。

[0049] (3)式における現在の残留容量 Q_{sc} は、次の(5)式によって求められる。

$$Q_{sc} = f_{11}(C_{ec}) \quad \dots (5)$$

$f_{11}(C_{ec})$: 現在の等価サイクル C_{ec} を基に、現在のブロックの残留容量 Q_{sc} を求める変換関数

[0050] 既述の図7において、現在の等価サイクル(C_{ec})を定めれば、現在のブロックの残留容量(Q_{sc})が求まる。尚、既述のように、図7における残留容量は、単電池の残留容量である。

産業上の利用可能性

[0051] 本発明に係るナトリウム-硫黄電池の残存容量算出方法は、負荷平準化、瞬低対策、又は自然エネルギー発電装置が発生する電力の変動補償等の用途に用いられるナトリウム-硫黄電池の、現在の残存容量を、正確に、的確に、算出する手段として、好適に利用することが出来る。

符号の説明

[0052] 3 : ナトリウム-硫黄電池、31 : 単電池、32 : ストリング、33 : ブロック、34 : モジュール。

請求の範囲

[請求項1]

複数である s 個の単電池を直列に接続してストリングを構成し、そのストリングを、複数である u 個、並列に接続してブロックを構成し、そのブロックを、複数である n 個、直列に接続してモジュールを構成し、そのモジュールを、複数である m 個、直列に接続して構成されるナトリウム－硫黄電池の残存容量 Q_r を、次の (1) 式によって求めるナトリウム－硫黄電池の残存容量算出方法。

$$Q_r = 100 \times (1 - (Q_u / (Q_a - Q_{sf})) \dots (1)$$

Q_u : 使用容量

Q_a : 製品容量

Q_{sf} : 最終年の残留容量

$$Q_{sf} = f_1(C_{ef}) \dots (2)$$

$f_1(C_{ef})$: 最終年の等価サイクル C_{ef} を基に、最終年の残留容量 Q_{sf} を求める変換関数

[請求項2]

前記使用容量 Q_u を、充電末においては 0 [Ah] に再設定するとともに、放電終了後の単相域であるときに、次の (3) 式によって、再設定する請求項 1 に記載のナトリウム－硫黄電池の残存容量算出方法。

$$Q_u = Q_n - Q_{sc} \dots (3)$$

Q_n : 健全ブロック絶対深度

Q_{sc} : 現在のブロックの残留容量

$$Q_n = u \times f_2(V_i(t, T, I_d)) \dots (4)$$

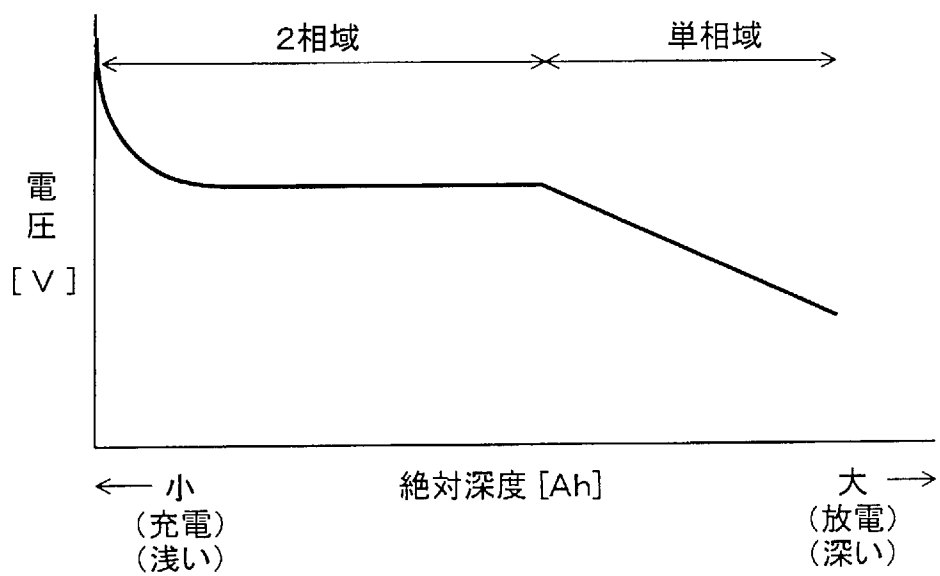
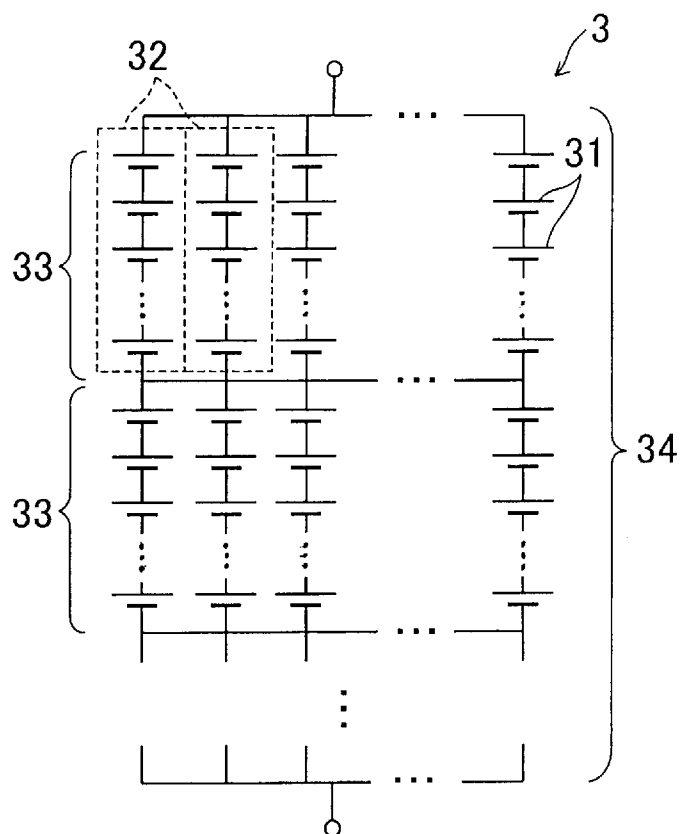
$f_2(V_i(t, T, I_d))$: モジュール内のブロックのうち電圧が最も高いブロックどうしを、モジュール相互で比較し、その電圧が i 番目に高いモジュールの当該ブロックの電圧を基に、ブロックの絶対深度を求める変換関数 (電圧は単相域において放電終了の t 時間経過後に計測された不安定な開路電圧を基に、安定した開路電圧に変換し、更に放電終了時の温度 T 及び放電終了時の放電電流 I_d に

より補正されたものとする)

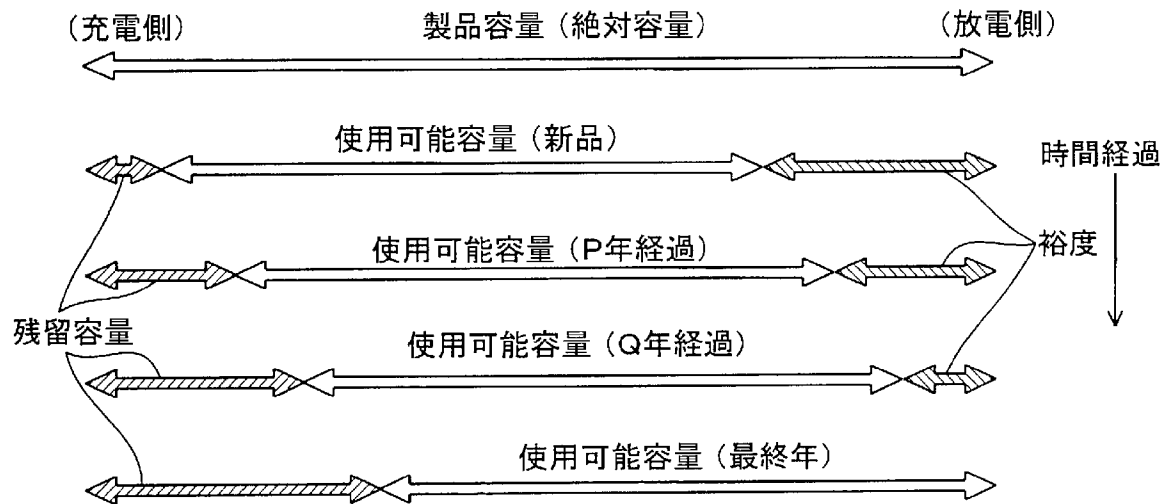
$$Q_{sc} = f_{11}(C_{ec}) \quad \dots (5)$$

$f_{11}(C_{ec})$: 現在の等価サイクル C_{ec} を基に、現在のブロックの残留容量 Q_{sc} を求める変換関数

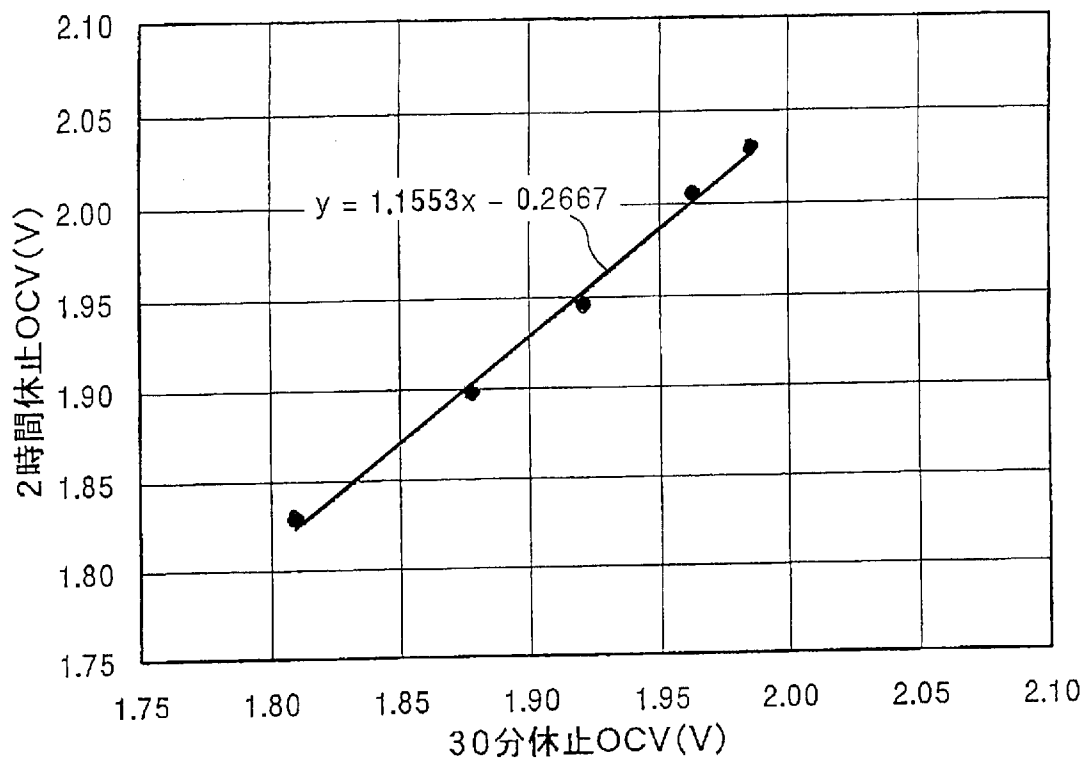
[請求項3] 残存容量算出対象であるナトリウム－硫黄電池が、出力変動する発電装置と電力貯蔵補償装置とを組み合わせる電力系統へ電力を供給する連系システムにおいて前記電力貯蔵補償装置を構成し前記発電装置の出力変動を補償する、ナトリウム－硫黄電池である請求項1又は2に記載のナトリウム－硫黄電池の残存容量算出方法。



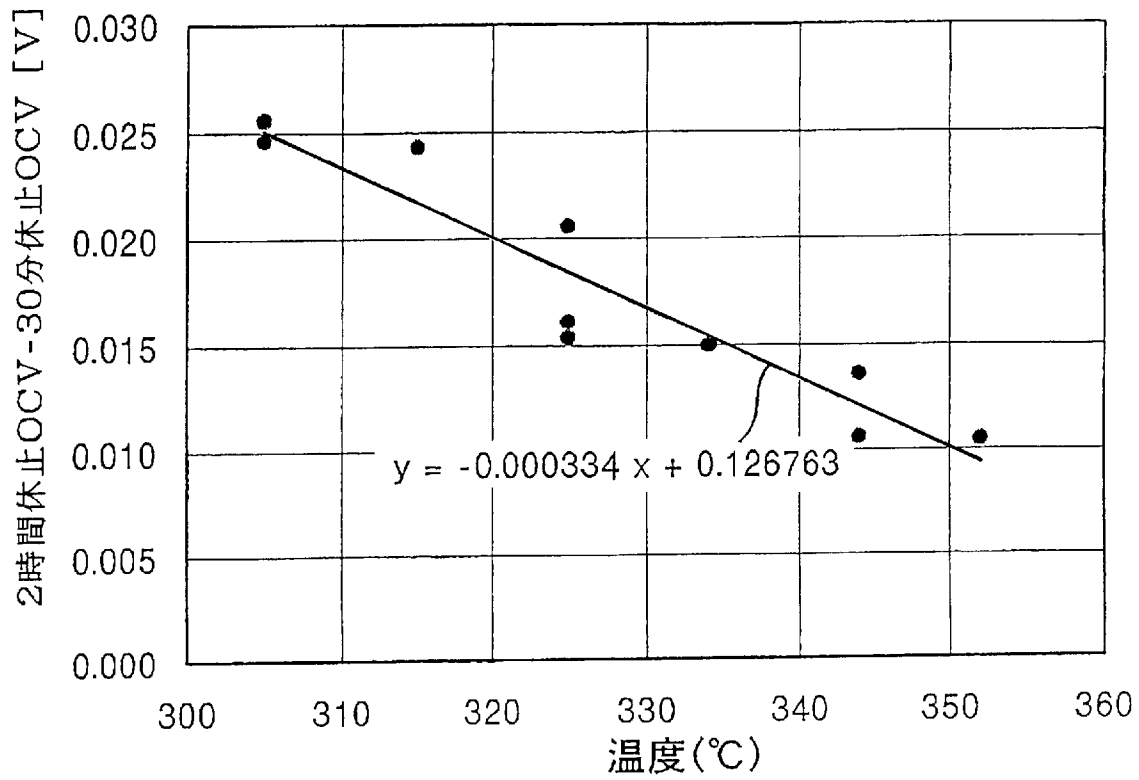
[図3]



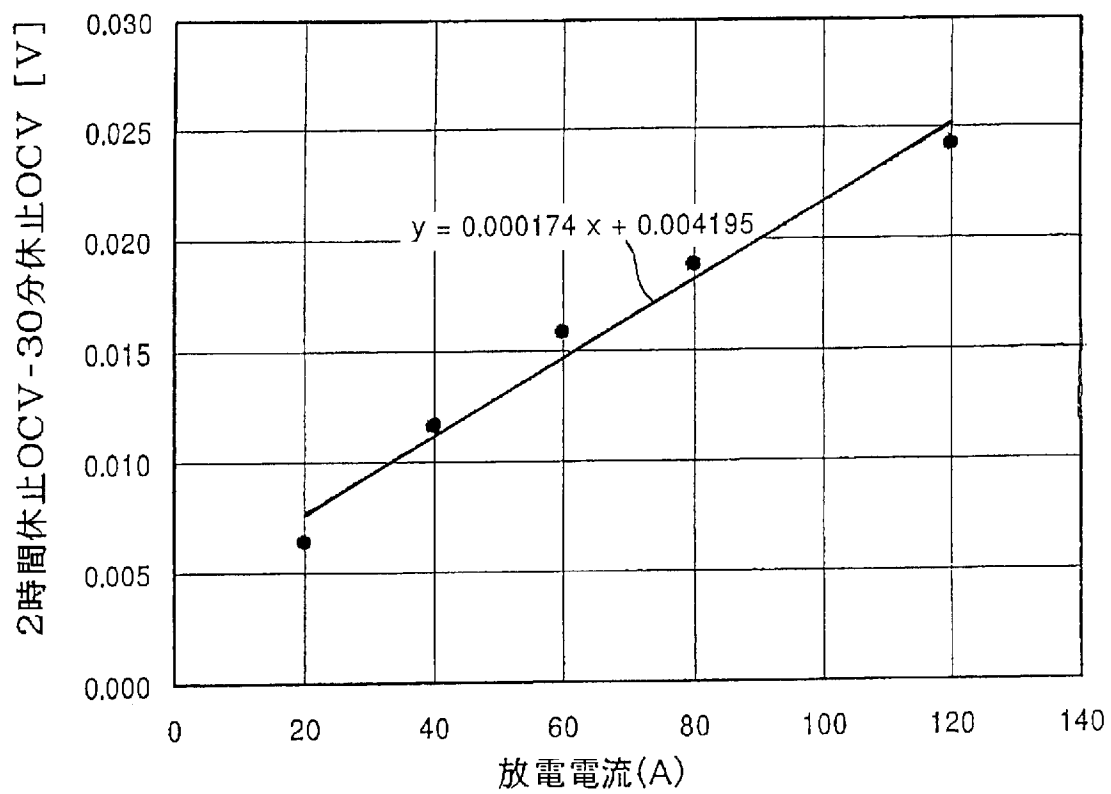
[図4]



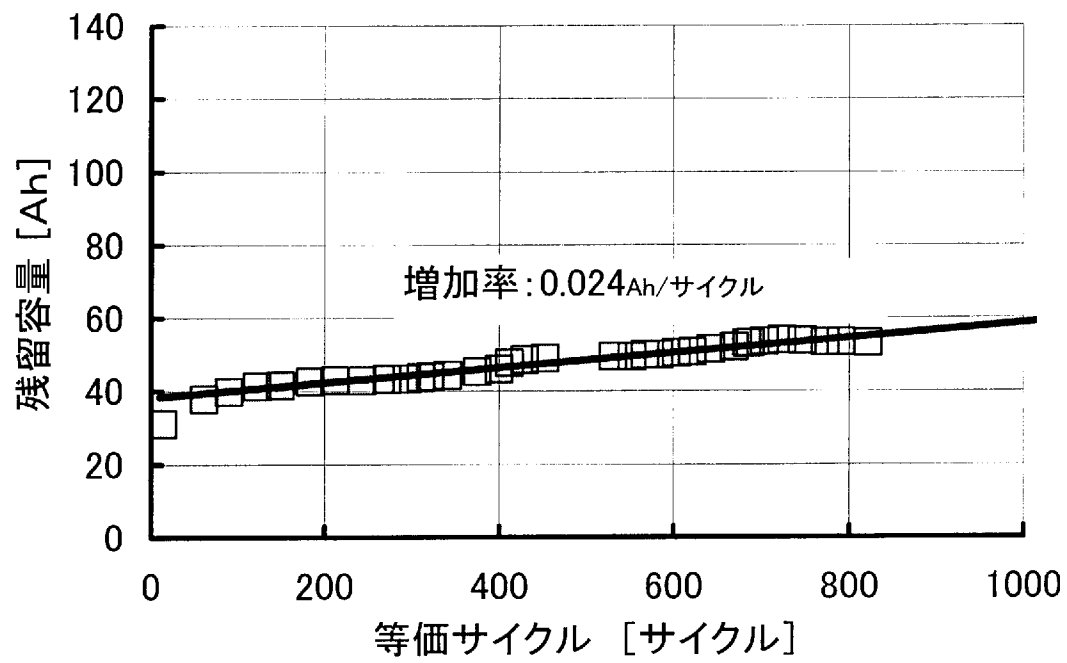
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/052203

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01R31/36 (2006.01) i

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)

G01R31/36

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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.
Y A	JP 9-318716 A (Nippon Soken, Inc.), 12 December 1997 (12.12.1997), entire text; all drawings (Family: none)	1, 3 2
Y	JP 3-158781 A (Hitachi, Ltd.), 08 July 1991 (08.07.1991), entire text; all drawings (Family: none)	1, 3
Y	JP 2008-251291 A (NGK Insulators, Ltd.), 16 October 2008 (16.10.2008), entire text; all drawings (Family: none)	3

☐ 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
28 April, 2010 (28.04.10)

Date of mailing of the international search report
18 May, 2010 (18.05.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01R31/36(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. G01R31/36

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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 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 請求項の番号
Y A	JP 9-318716 A（株式会社日本自動車部品総合研究所）1997. 12. 12, 全文, 全図（ファミリーなし）	1, 3 2
Y	JP 3-158781 A（株式会社日立製作所）1991. 07. 08, 全文, 全図（ファミリーなし）	1, 3
Y	JP 2008-251291 A（日本碍子株式会社）2008. 10. 16, 全文, 全図（ファミリーなし）	3

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

2 8 . 0 4 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 5 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

武田 知晋

2 S

9 8 0 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 8