

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5483736号
(P5483736)

(45) 発行日 平成26年5月7日 (2014.5.7)

(24) 登録日 平成26年2月28日 (2014.2.28)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 10/48 (2006.01)	HO 1 M 10/48 P
HO 1 M 10/42 (2006.01)	HO 1 M 10/42 P
GO 1 R 31/36 (2006.01)	GO 1 R 31/36 A

請求項の数 3 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2010-549441 (P2010-549441)	(73) 特許権者	000004064
(86) (22) 出願日	平成22年1月27日 (2010.1.27)		日本碍子株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2010/051044		愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(87) 国際公開番号	W02010/090110	(74) 代理人	100088616
(87) 国際公開日	平成22年8月12日 (2010.8.12)		弁理士 渡邊 一平
審査請求日	平成24年11月19日 (2012.11.19)	(74) 代理人	100089347
(31) 優先権主張番号	特願2009-26097 (P2009-26097)		弁理士 木川 幸治
(32) 優先日	平成21年2月6日 (2009.2.6)	(74) 代理人	100154379
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 佐藤 博幸
		(74) 代理人	100154829
			弁理士 小池 成
		(72) 発明者	平井 直樹
			愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
			日本碍子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナトリウム－硫黄電池の容量低下判定方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

s 個（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、u 個（複数）、並列に接続してブロックを構成し、そのブロックを、n 個（複数）、直列に接続してモジュールを構成し、そのモジュールを、m 個（複数）、直列に接続して構成されるナトリウム－硫黄電池を、次の（1）式、（2）式が、ともに成立したときに、異常なレベルまで容量低下が進行したと判定するナトリウム－硫黄電池の容量低下判定方法。

$$Q_e - Q_n \geq K_1 \quad \dots \quad (1)$$

Q_e：異常ブロック絶対深度

Q_n：健全ブロック絶対深度

K₁：ブロック異常判定整定値（設定値）

$$Q_e \geq K_2 \quad \dots \quad (2)$$

K₂：絶対深度異常判定整定値（設定値）

$$Q_n = u \times f_1(V_i(t, T, I_d)) \quad \dots \quad (3)$$

f₁(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（電圧は单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）

$$Q_e = u \times f^2(V_{min}(t, T, I_d)) \cdots (4)$$

$f^2(V_{min}(t, T, I_d))$: モジュール内のブロックのうち電圧が最も低いブロックどうしを、モジュール相互で比較し、その電圧が最も低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（電圧は单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）

【請求項 2】

前記ブロック異常判定整定値 K_1 及び前記絶対深度異常判定整定値 K_2 を、それぞれ複数段階で設定する請求項 1 に記載のナトリウム－硫黄電池の容量低下判定方法。

【請求項 3】

判定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－硫黄電池の容量低下判定方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、単電池に故障が発生した場合を含む、ナトリウム－硫黄電池の容量の低下を判定する方法に関する。

【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。このナトリウム－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。

【0003】

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。

【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。そのため、ナトリウム－硫黄電池の故障ないし異常を、監視する必要がある。

【0005】

従来、このようなナトリウム－硫黄電池においては、放電終了後から充電開始までの休止期間において、電池の電圧が安定したときに、単電池を直列に接続してなるストリングを並列に接続してなるブロック毎に、電圧を測定し、相対的に電圧が低下しているブロックが見つければ、そのブロックにおいて単電池の故障が発生したと判断し、それをもってナトリウム－硫黄電池（全体）の故障、と判断していた。

【0006】

尚、先行技術として、例えば、特開 2004-247319 号公報を挙げることが出来る。

【発明の概要】

【0007】

しかしながら、ナトリウム－硫黄電池は、所定の容量に基づいて、充電、放電を行なうことが出来れば、期待される性能を発揮出来ているといえ、ブロック電圧の低下が、直ちにナトリウム－硫黄電池の故障ないし異常を意味するとはいえない場合がある。

【0008】

例えば、納入初期（新品時）においては、電池の残留容量（製品容量（絶対容量）のう

10

20

30

40

50

ち使用不可能な容量)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、一定以内のブロック電圧の低下が生じたとしても、ナトリウム-硫黄電池が、所定の容量に基づいて、充電、放電を行なえないわけではない。

【0009】

又、放電終了後、電池の電圧が安定するまでには数時間(短くて2時間程度)かかるころ、負荷平準化用途であれば格別、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おいては、このような長い休止期間を設けることは、予備系列設置を意味し、コスト面で好ましくない。

【0010】

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な、ナトリウム-硫黄電池の故障ないし異常を、適切に判断し得る手段を提供することである。研究が重ねられた結果、電圧ではなく、絶対深度に基づく以下の手段によって、上記課題を解決出来ることを見出された。

【0011】

即ち、本発明によれば、s個(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、u個(複数)、並列に接続してブロックを構成し、そのブロックを、n個(複数)、直列に接続してモジュールを構成し、そのモジュールを、m個(複数)、直列に接続して構成されるナトリウム-硫黄電池を、次の(1)式、(2)式が、ともに成立したときに、異常なレベルまで容量低下が進行したと判定するナトリウム-硫黄電池の容量低下(異常ないし故障)判定方法が提供される。

$$Q_e - Q_n \geq K_1 \quad \dots (1)$$

Q_e : 異常ブロック絶対深度 [Ah]

Q_n : 健全ブロック絶対深度 [Ah]

K_1 : ブロック異常判定整定値(設定値)

$$Q_e \geq K_2 \quad \dots (2)$$

K_2 : 絶対深度異常判定整定値(設定値)

$$Q_n = u \times f_1(V_i(t, T, I_d)) \quad \dots (3)$$

$f_1(V_i(t, T, I_d))$: モジュール内のブロックのうち電圧[V]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[V]を基に、ブロックの絶対深度[Ah]を求める変換関数(電圧[V]は单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[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)

$$Q_e = u \times f_2(V_{min}(t, T, I_d)) \quad \dots (4)$$

$f_2(V_{min}(t, T, I_d))$: モジュール内のブロックのうち電圧[V]が最も低いブロックどうしを、モジュール相互で比較し、その電圧[V]が最も低いモジュールの当該ブロックの電圧[V]を基に、ブロックの絶対深度[Ah]を求める変換関数(電圧[V]は单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[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)

【0012】

本発明に係るナトリウム-硫黄電池の容量低下判定方法は、換言すれば、ナトリウム-硫黄電池の異常ないし故障の判定方法である。

【0013】

本発明に係るナトリウム-硫黄電池の容量低下判定方法においては、ブロック異常判定整定値 K_1 及び絶対深度異常判定整定値 K_2 を、それぞれ複数段階で設定することが好ましい。複数段階とは、具体的には2段階程度でよい。

【0014】

10

20

30

40

50

本発明に係るナトリウム－硫黄電池の容量低下判定方法は、判定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電力貯蔵補償装置を構成し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。

【0015】

本発明に係るナトリウム－硫黄電池の容量低下判定方法において、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。

10

【0016】

本発明に係るナトリウム－硫黄電池の容量低下判定方法において、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。

【0017】

尚、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、量に、相互に変換出来る場合があることはいうまでもない。

【0018】

本発明に係るナトリウム－硫黄電池の容量低下判定方法によれば、ナトリウム－硫黄電池を、上記の（1）式、（2）式が、ともに成立したときに、異常なレベルまで容量低下が進行したと判定する。即ち、（1）式、（2）式、更には（1）式、（2）式に表れる項を求める（3）式、（4）式から理解されるように、容量の低下を判定する根拠は、補正された絶対深度である。従って、現実のナトリウム－硫黄電池の充電、放電にかかる能力を把握することが出来、所定の（設計された）容量に基づき充電、放電を行なっている間は、故障ないし異常と判断することはなく、故障ないし異常を適切に判断し得る。

20

【0019】

又、（3）式、（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。

30

【0020】

本発明に係るナトリウム－硫黄電池の容量低下判定方法は、その好ましい態様によれば、ブロック異常判定整定値K1及び絶対深度異常判定整定値K2を、それぞれ（例えば）2段階で設定するので、容量低下の進行に応じて、軽度、重度の区別をして、判定することが出来る。そして、例えば、軽度、重度の区別により、警報発報の程度、発報先等の区別、変更を行なうことが出来、異常ないし故障の程度によって、適切な行動をとることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【0021】

40

【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。

50

【図7】図7は、ナトリウム－硫黄電池の、等価サイクルと絶対深度[Ah]（左側縦軸）との関係、及び、等価サイクルと（健全・異常ブロック）深度差[Ah]（右側縦軸）との関係、を表すグラフである。

【図8】図8は、等価サイクルが1800となったナトリウム－硫黄電池における、絶対深度[Ah]とブロック電圧[V]（左側縦軸）の関係、及び、絶対深度[Ah]と健全・異常ブロック深度差[Ah]（右側縦軸）との関係、を表すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0022】

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。

【0023】

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。

【0024】

ナトリウム－硫黄電池3は、図1に示されるモジュール34が複数(m個)備わるものである。そして、そのモジュール34はブロック33を複数(n個)直列に接続して構成され、そのブロック33はストリング32を複数(u個)並列に接続して構成され、そのストリング32は複数(s個)の単電池31を直列に接続して構成される。

【0025】

単電池31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、280～350℃程度(300℃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過し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31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。

【0026】

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く、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。

【0027】

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、その製品容量（絶対容量、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、残留容量は存在する。そして、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、それぞれの年の裕度は、最終年の残留容量（裕度 0（なし））から、それぞれの年の（経年）残留容量を引いた容量で表される。

【0028】

次に、本発明に係るナトリウム－硫黄電池の容量低下判定方法の一実施形態について、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。

【0029】

本発明に係るナトリウム－硫黄電池の容量低下判定方法では、次の（1）式、（2）式が、ともに成立したときに、異常なレベルまでナトリウム－硫黄電池 3 の容量が低下した、と判定する。ブロック異常判定整定値 $K1$ を、2 段階で設定すれば、加えて、異常レベルの近傍まで、ナトリウム－硫黄電池 3 の容量が低下した、と判定することが出来る。

$$Q_e - Q_n \geq K1 \quad \dots (1)$$

Q_e : 異常ブロック絶対深度 [Ah]

Q_n : 健全ブロック絶対深度 [Ah]

$K1$: ブロック異常判定整定値（設定値）

$$Q_e \geq K2 \quad \dots (2)$$

$K2$: 絶対深度異常判定整定値（設定値）

【0030】

（1）式における健全ブロック絶対深度 Q_n [Ah] は、次の（3'）式で求められる。

$$Q_n = 12 \times f1(V5(0.5, T, Id)) \quad \dots (3')$$

$f1(V5(0.5, T, Id))$: 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] は单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）

【0031】

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－硫黄電池の容量低下判定方法では、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。

【0032】

具体的には、モジュール 34 内のブロック 33 の電圧は、单相域（図 2 を参照）において放電終了の後、（例えば）30 分（0.5 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 OCV（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。

【0033】

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。

【0034】

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。

【0035】

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。

【0036】

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。

【0037】

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34における当該ブロック33の電圧を求める。

【0038】

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。

【0039】

同様にして、異常ブロック絶対深度 Q_e [Ah] を求める。(1) 式における異常ブロック絶対深度 Q_e [Ah] は、次の (4') 式で求められる。

$$Q_e = 12 \times f_2(V_{\min}(0.5, T, I_d)) \quad \dots \quad (4')$$

$f_2(V_{\min}(0.5, T, I_d))$: それぞれのモジュール34内のブロック33のうち電圧 [V] が最も低いブロック33どうしを、モジュール34相互で比較し、その電圧 [V] が最も低いモジュール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)

【0040】

健全ブロック絶対深度 Q_n を求める場合と同様にして、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] が最も低いブロック33を求める。次いで、そのモジュール34毎に求められたブロック33の (最低) 電圧を基にして、モジュール34相互で比較し、電圧が最も低いモジュール34における当該ブロック33の電圧を求める。そして、その電圧 [V] を絶対深度 [Ah] に変換し、そ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。これが異常ブロック絶対深度 Q_e [Ah] である。

【0041】

健全ブロック絶対深度 Q_n 及び異常ブロック絶対深度 Q_e が求められたら、異常ブロック絶対深度 Q_e と健全ブロック絶対深度 Q_n の差を求める（（1）式を参照）。求められた値が、ブロック異常判定整定値 K_1 以上であれば、ナトリウム－硫黄電池3の容量低下が、異常なレベルまで進行したと判定するための、一の条件を満たしたことになる。

【0042】

又、健全ブロック絶対深度 Q_n 及び異常ブロック絶対深度 Q_e が求められたら、異常ブロック絶対深度 Q_e と絶対深度異常判定整定値 K_2 とを比較する（（2）式を参照）。異常ブロック絶対深度 Q_e が絶対深度異常判定整定値 K_2 以上であれば、ナトリウム－硫黄電池3の容量低下が、異常なレベルまで進行したと判定するための、他の条件を満たしたことになる。

10

【0043】

（1）式を満たす場合には、単電池31の故障が発生した可能性が大きい、ということが出来る。しかし、これだけでは、ナトリウム－硫黄電池3の容量低下が、異常なレベルまで進行したとは判定しない。ナトリウム－硫黄電池3全体としては、設計通りに、所定の容量に基づいて、充電、放電を行なうことが出来る場合があるからである。異常ブロック絶対深度 Q_e が絶対深度異常判定整定値 K_2 以上であるときに、初めて、ナトリウム－硫黄電池3の容量低下が、異常なレベルまで進行したと判定する。この場合には、ナトリウム－硫黄電池3全体としても、設計通りに、所定の容量に基づいて、充電、放電を行なうことが出来ないからである。

20

【0044】

尚、既述の通り、ブロック異常判定整定値 K_1 及び絶対深度異常判定整定値 K_2 を2段階に設けることによって、異常なレベルまで進行したとの判定の他に、ナトリウム－硫黄電池3の容量低下が異常なレベルの近傍まで進行した、と判定することが可能である。例えば、ブロック異常判定整定値 K_1 及び絶対深度異常判定整定値 K_2 を、1段階では、ナトリウム－硫黄電池3が定格容量を出せなくなるおそれがある場合に検出されるように設定し、2段階では、ナトリウム－硫黄電池3が定格容量を出せない可能性が極めて高い場合に検出されるように設定することが出来る。

【0045】

又、ブロック異常判定整定値 K_1 及び絶対深度異常判定整定値 K_2 は、ナトリウム－硫黄電池3の経年数あるいは等価サイクル数によって、変更されるべき設定値である。即ち、ナトリウム－硫黄電池は、運転時間の経過とともに、充電出来ない（経年）残留容量が増加するので、同じ絶対深度であっても、使用可能容量に対する比率は変わるからである（図3を参照）。

30

【0046】

以下、ブロック異常判定整定値 K_1 及び絶対深度異常判定整定値 K_2 の設定方法について説明する。

【0047】

図7は、ナトリウム－硫黄電池の等価サイクルと、絶対深度 $[Ah]$ （左側縦軸）と、の関係を表すグラフである。この図7には、（ナトリウム－硫黄電池が）健全である場合、 n 本故障の場合、 $n+0.5$ 本故障の場合、 $n+1$ 本故障の場合、 $n+1.5$ 本故障の場合、 $n+2$ 本故障の場合のそれぞれにおいて、等価サイクルが、0（0サイクル）、900、1800、2500、2700、3600、4500のときの、放電限界のブロック絶対深度が表されている。

40

【0048】

併せて、図7には、故障本数が n 本、 $n+0.5$ 本、 $n+1$ 本の場合のそれぞれにおいて、等価サイクルと、健全・異常ブロック深度差（絶対深度の差） $[Ah]$ （右側縦軸）と、の関係が示されている。

【0049】

図8は、等価サイクルが1800となったナトリウム－硫黄電池における、ブロック電

50

圧 [V] (左側縦軸) と、絶対深度 [Ah] と、の関係を表すグラフである。健全・異常ブロック深度差は、健全ブロックと異常ブロックの絶対深度の差である。この図 8 には、ナトリウム-硫黄電池が健全である場合、 n 本故障の場合、 $n+0.5$ 本故障の場合、 $n+1$ 本故障の場合、 $n+1.5$ 本故障の場合、 $n+2$ 本故障の場合のそれぞれにおいて、絶対深度が深まるにつれて (放電が進むにつれて)、ブロック電圧が低下する様子が示されている。

【0050】

併せて、図 8 には、故障本数が n 本、 $n+0.5$ 本、 $n+1$ 本、 $n+1.5$ 本、 $n+2$ 本の場合のそれぞれにおいて、健全・異常ブロック深度差 [Ah] (右側縦軸) と、絶対深度 [Ah] と、の関係が、示されている。

10

【0051】

図 7 及び図 8 において、健全 (である場合) とは、健全ブロックの場合 (0 本故障 (故障なし) の場合) を意味する。故障本数は単電池の故障数であり、単電池が故障している場合には、そのブロックは異常ブロックである。等価サイクルは、定格容量 (Ah) の放電を行ったサイクル数に相当する数である。 $n+0.5$ 本故障は、 n 本故障の場合と $n+1$ 本故障の場合の、中間の値をプロットしたものであり、 $n+1.5$ 本故障は、 $n+1$ 本故障の場合と $n+2$ 本故障の場合の、中間の値をプロットしたものである。絶対深度は、放電末の (安定した) ブロック電圧から求まる深度であり、等価サイクルによって変わる絶対深度は、試験運転で得た数値を基にした計算値である。

【0052】

20

図 8 に示されるように、絶対深度が深くなれば (放電が進めば)、異常ブロックでは健全ブロックより早くブロック電圧の低下が始まる。更に、図 8 に示されるように、絶対深度が深くなればなるほど、故障した単電池の影響によって、健全・異常ブロック深度差は大きくなり、且つ、故障本数が多いほど、健全・異常ブロック深度差は大きくなる。

【0053】

このようなナトリウム-硫黄電池において、初期 (新品時、等価サイクルが 0) の定格容量放電後の絶対深度を 6780 [Ah] とし、最終年 (期待寿命、等価サイクルが 4500) の定格容量放電後の絶対深度が 8470 [Ah] となるように設計すると、例えば、1800 サイクル経過後においては、図 7 によって理解されるように、 $n+1.5$ 本故障で、定格容量を出せなくなる可能性が高い。このような場合には、ブロック異常判定整定値 K_1 及び絶対深度異常判定整定値 K_2 の 1 段目の設定値を、 $n+1$ 本故障を検出する値とし、2 段目の設定値を、 $n+1.5$ 本故障を検出する値とすることが出来、そうすることが好ましい。

30

【0054】

具体的には、1800 サイクル経過後において、定格容量放電後の絶対深度は 7490 Ah であるので、それに近い 7000 Ah を基準深度とすれば、その基準深度における $n+1$ 本故障の場合の健全・異常ブロック深度差である 1180 Ah を、1 段目のブロック異常判定整定値 K_1 とすることが出来る (図 8 を参照)。そして、このときの絶対深度を $n+1$ 本故障の絶対深度と考え、基準深度を加えた 8180 Ah ($=7000+1180$) を、1 段目の絶対深度異常判定整定値 K_2 とすることが出来る。

40

【0055】

又、定格容量に極めて近い 7400 Ah を基準深度とすれば、その基準深度における $n+1.5$ 本故障の場合の健全・異常ブロック深度差である 1650 Ah を、2 段目のブロック異常判定整定値 K_1 とすることが出来る (図 8 を参照)。そして、このときの絶対深度を $n+1.5$ 本故障の絶対深度と考え、基準深度を加えた 9050 Ah ($=7400+1650$) を、2 段目の絶対深度異常判定整定値 K_2 とすることが出来る。

【産業上の利用可能性】

【0056】

本発明に係るナトリウム-硫黄電池の容量低下判定方法は、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-

50

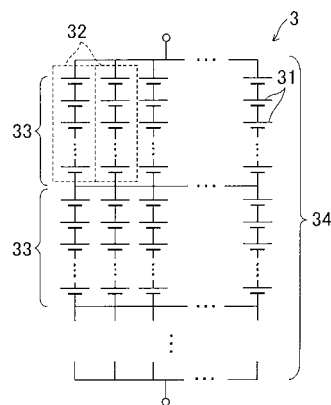
硫黄電池の、異常ないし故障を判断する手段として、あるいは、異常ないし故障の前段階の状態にあることを把握する手段として、好適に利用することが出来る。

【符号の説明】

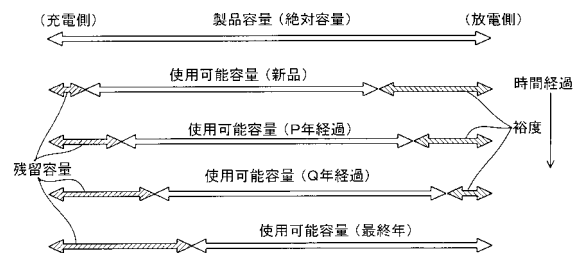
【0057】

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。

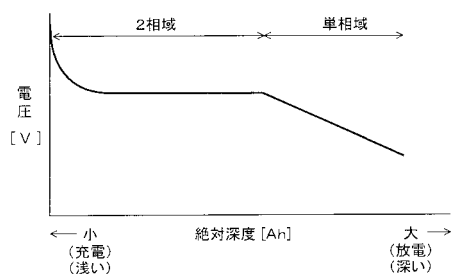
【図1】



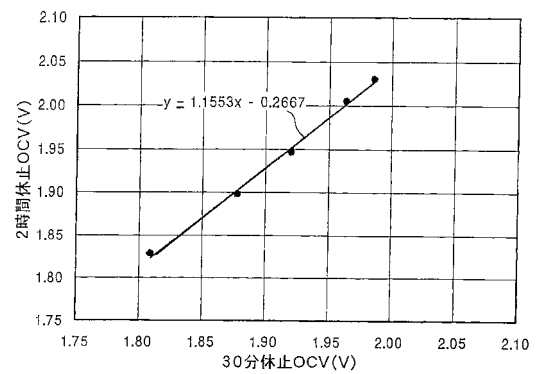
【図3】



【図2】



【図4】



【図 7】

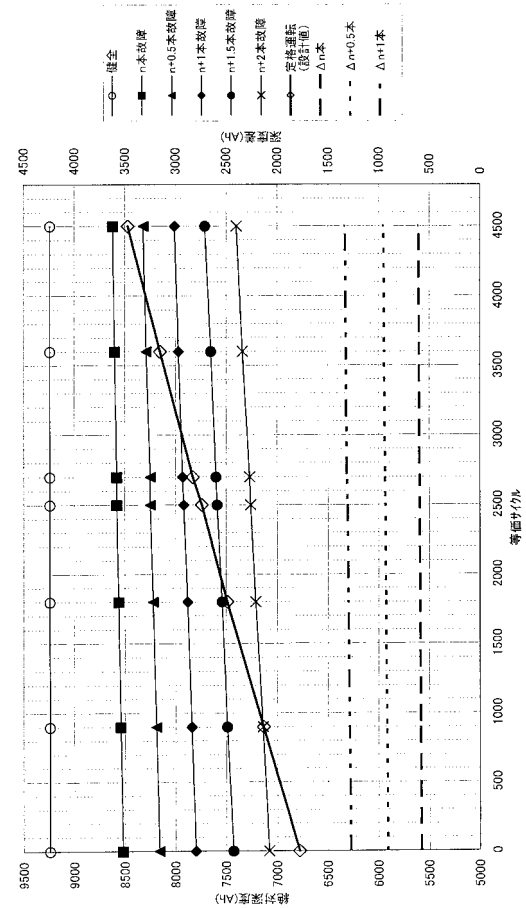
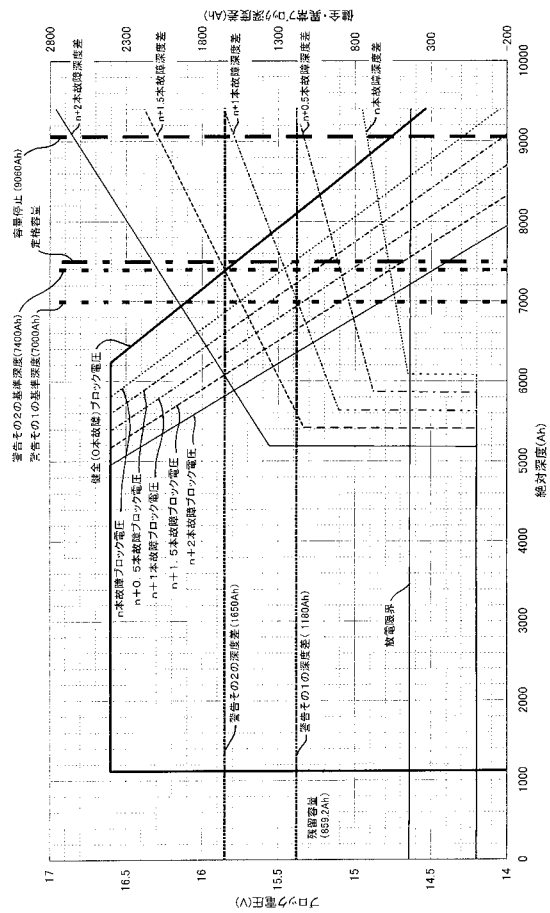


Figure 1 is a scatter plot with a linear regression line. The x-axis is labeled "放電電流 (A)" (Discharge Current (A)) and ranges from 0 to 140. The y-axis is labeled "2時間休止OCV-30分休止OCV [V]" (2-hour rest OCV-30 min rest OCV [V]) and ranges from 0.000 to 0.030. There are five data points plotted, and a line of best fit is drawn through them. The equation for the line is $y = 0.000174x + 0.004195$.

放電電流 (A)	2時間休止OCV-30分休止OCV [V]
20	0.0065
40	0.0115
60	0.0160
80	0.0190
120	0.0245

【图 8】



フロントページの続き

(72)発明者 福原 基広
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内

審査官 田中 寛人

(56)参考文献 特開平03-158781 (JP, A)
特開2008-251291 (JP, A)
特開2008-084677 (JP, A)
特開2000-123883 (JP, A)
特開平08-050930 (JP, A)
特開平05-258779 (JP, A)
特開2000-182662 (JP, A)
特開平07-137612 (JP, A)
特開平07-325133 (JP, A)
特開2008-210586 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G01R31/36
H01M2/10、10/39、10/48