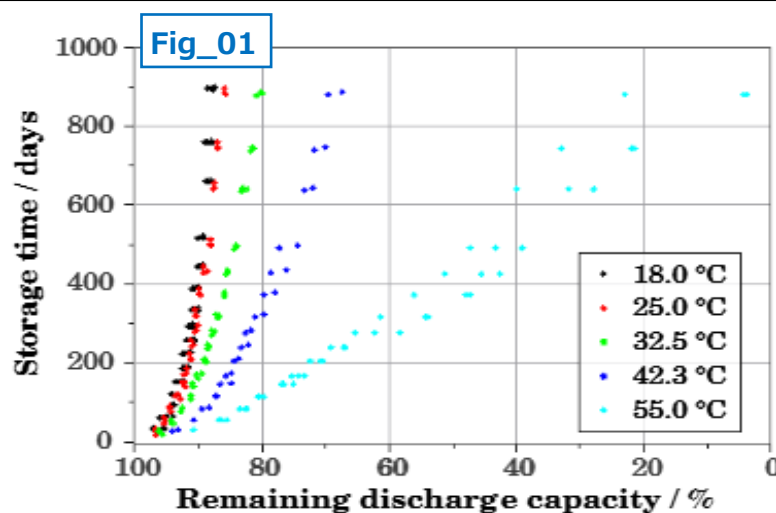


Technical Note テクニカルノート No.TKsd_No.05/1 2025-11-11

Title: リチウム・イオン電池のフロート試験による容量維持率の保存期間の評価

テクニカル・ノート_TKsd_No.4は、負極に酸化物系材料（チタン酸リチウム）を採用し、フロート試験では容量維持率の低下が少ない電池でした。一方で車載電池に利用されるようなNMC3元系のリチウムイオン電池では容量維持率がどのようになるか？について、文献に投稿されているFig_01の表示データをCSVファイルに変換し、Kineticsモデル解析を行いました。文献情報は12ページを参照して下さい。本ページ以降の2ページ以降に紹介する内容は下記の通りです。

- 02: モデル式と実測データの残差平均和の最小値とwAIC%+wBIC%の重みづけによるランキング指標 によるモデルを順位付け
- 03: 温度範囲18.0~55.0℃の5・温度水準データ(224点)によるモデル解析の比較
- 04: 温度範囲18.0~55.0℃の5・温度水準データ(192点)と 18.0~42.5℃の4・温度水準データ(176点)によるモデル解析の比較
- 05: 温度範囲18.0~42.3℃の3・温度水準データ(144点)のモデル解析と25.0~18.0℃2・温度水準データ(96点)によるモデル解析
- 06: 温度範囲55.0℃のみデータ (48個)
- 07: 02~05のモデル探索結果の比較 および 5・温度水準と4・温度水準モデルによる20年間のカレンダー・寿命の予測データの比較
- 08: TTTダイアグラム 東京の気象条件によるカレンダー寿命の推定
- 09: Step1+Step2の合算反応を分離して表示し、n次反応とm次反応(自触媒反応)による反応曲線を比較する。
- 10: 5・温度水準データ(224点)と4・温度水準データ(176点) の各モデル式曲線を予測バンド95%の帯域幅で比較する。
- 11: テクニカル・ノートNo.TKsd_06で判明したこと および 次号 テクニカル・ノートNo.TKsd_06の解析内容のお知らせ
- 12: 今回利用したリチウム・イオン電池・フロート試験データの文献情報

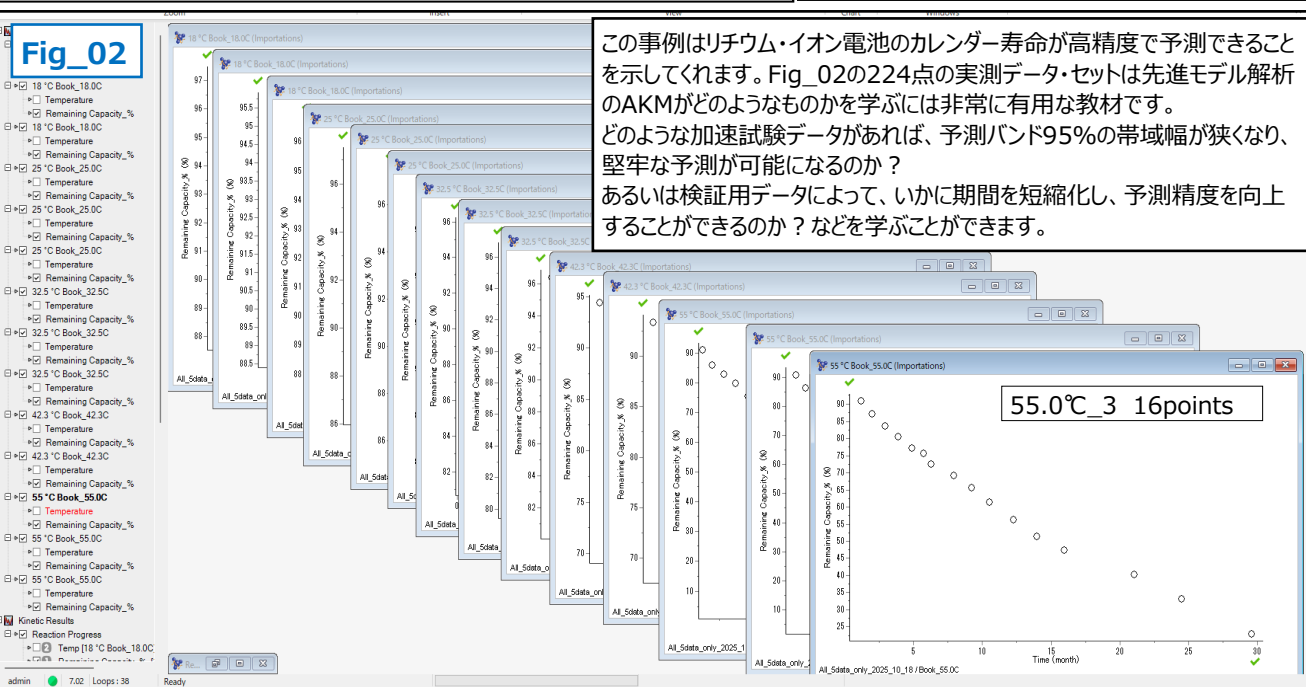


Fig_01の測定データ(グラフ)から224点の測定点を0.5%の分解能で読み取りました。各測定セルごとに、これらの数値データを14個のCSVファイルに変換しました。測定セルは合計で14個あります。

Fig_02は14個のCSVファイルをTKsd上に読み込み、カスケード表示で各データを表示しています。

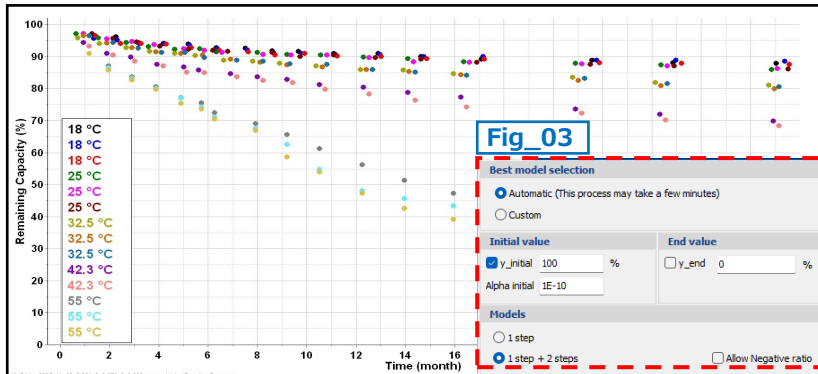
18.0℃ 3ファイル 計48個
25.0℃ 3ファイル 計48個
32.5℃ 3ファイル 計48個
42.3℃ 2ファイル 計32個
55.0℃ 3ファイル 計48個

本ノートは30か月に及ぶ長期間で得られた14ファイル224点の実測データから、劣化プロセスのモデル式を得て、20年間におよびカレンダー寿命、あるいはShelf Timeを予測することができます。



この事例はリチウム・イオン電池のカレンダー寿命が高精度で予測できることを示してくれます。Fig_02の224点の実測データ・セットは先進モデル解析のAKMがどのようなものを学ぶには非常に有用な教材です。どのような加速試験データがあれば、予測バンド95%の帯域幅が狭くなり、堅牢な予測が可能になるのか？あるいは検証用データによって、いかに期間を短縮化し、予測精度を向上することができるのか？などを学ぶことができます。

Technical Note テクニカルノート No.TKsd_No.05/2 2025-11-11



Fig_03は14ファイル・224点の実測データをグラフにしたものです。

TKsdはSparse Data(間引きデータ)から数多くのモデル式から最も妥当性のあるモデルを探します。赤破線枠の条件で容量維持率の初期値100%, 最終値が0%と定義し、1step+2stepsをモデル式を選択し、探索計算をスタートします。

写真はオリンピック女子短距離100mスタート時の写真です。モデル探索のスタートは、ピストルの合図で短距離100m走がスタートするのと似ています。短距離走のスコアはラップタイムが最も小さい秒数の走者が第1位です。

ベスト・モデルのスコアは、ちょっと複雑で、いくつかの項目でスコア評価をします。項目としては

- ① モデル式と実測データの残差平均和(RSS)が低いことが、モデル式の第一条件です。
- ② 一方でモデル式が複雑になればなるほど、RSSを低くすることができるので、モデル式の単純さが評価して加味されます。
- ③ AIC(Akaike Information Criterion) と BIC(Bayesian Information Criterion) によるスコア評価があります。

モデルの「予測性能を重視するならAICスコアと重視し、真の構造同定や標本数が十分に大きい状況ではBICスコアを重視する」とされています。両方重視するなら、wAIC + wBICの合算w%でスコア判定しますが、最終的には自動判定ではなく、解析者自身の考え方で判断します。

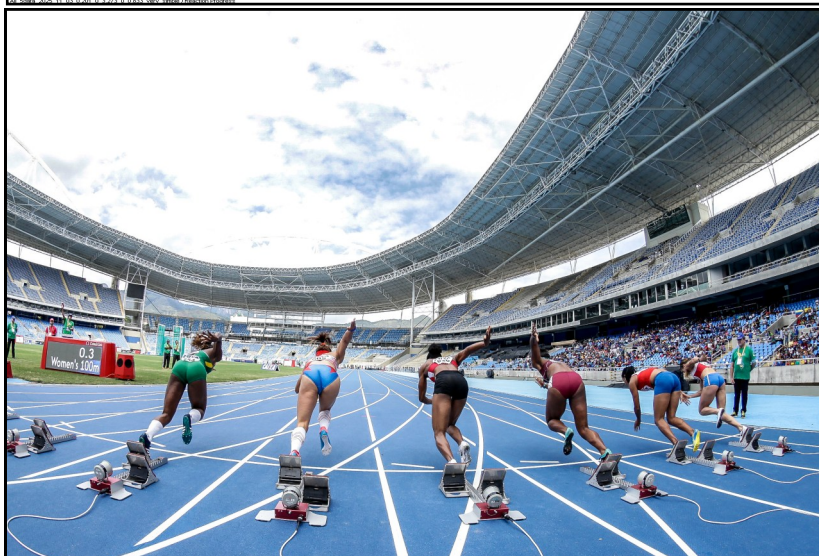


Table2 : 反応モデルと反応式のf(α)表記

Reaction models	Reaction models f(α)
PT: Prout-Tompkins	(1-α)α
Fn: nth order	(1-α) ⁿ
F1: first order	(1-α)
F2: second order	(1-α) ²
F3: third order	(1-α) ³
P1: power law	α ⁰
P2: power law	2 α ^{1/2}
P3: power law	3 α ^{2/3}
P4: power law	4 α ^{3/4}
Pn: power law	n α ^(1-1/n)
An: Avrami-Erofeev	n (1-α) [-ln(1-α)] ^(1-1/n)
A2: Avrami-Erofeev	2 (1-α) [-ln(1-α)] ^(1/2)
A3: Avrami-Erofeev	3 (1-α) [-ln(1-α)] ^(2/3)
Rn: n contracting	n (1-α) ^(1-1/n)
R2: contracting cylinder	2 (1-α) ^(1/2)
R3: contracting sphere	3 (1-α) ^(2/3)
D2: 2-dimensional diffusion	[-ln(1-α)] ²
D3: 3-dimensional diffusion	1.5 [1-(1-α) ^(1/3)] ² (1-α) ^(2/3)

100m競走は同時スタートで、順位はゴールインの到着順で1位が決まります。AIC、BICのスコアはPC1台で計算するため、同時スタートではなく、各モデル毎に個別のスコア得点で順位を決めます。

写真には6名の100m短距離走者がベストの“秒カウント”に挑んでいますが、モデル探索では各走者が“Reaction model”です。最初の走者はPT(Prout-Tompkins)モデルは典型的に m=n=1などm,n値が固定され、単純な自触媒反応を仮定します。

2番目の走者がn次反応、3番目のF1走者は1次反応、4番目のF2走者は2次反応などm,nは整数とは限らず、n,mの数値も規制されていないので数10~数100名以上の大勢の走者がいることになります。

AKTSはモデル探索でPTモデルに似てはいますが、より広い範囲でモデル式を表現するためにS-shapeモデル・アプローチを採用しています。S-shapeは直訳すればS字状となりますが、反応モデル曲線がS字を裏返した曲線なことに由来しています。

また反応次数のn1,m1はn1=0、あるいはm1=0 とさまざまな組み合わせが可能です。

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{R} \cdot \frac{1}{T}\right) (1-\alpha)^{n_1} \alpha^{m_1}$$

Arrhenius

S-shaped-model approach

上の反応モデルはS字状アプローチのStep1の基本モデルですが、2つの独立した反応モデルが重なり合っている場合を想定して、Step1 + Step2のモデルを想定することが可能です。

仮にStep1だけで構成されるモデル式に探索されるモデルに対して、Step1 + Step2のモードでモデル探索をしたとしても、Step1 + Step2のモードにはならないので、モデル探索の計算時間が多少長くなるとしても、最初からStep1 + Step2を選択する方がBetterです。

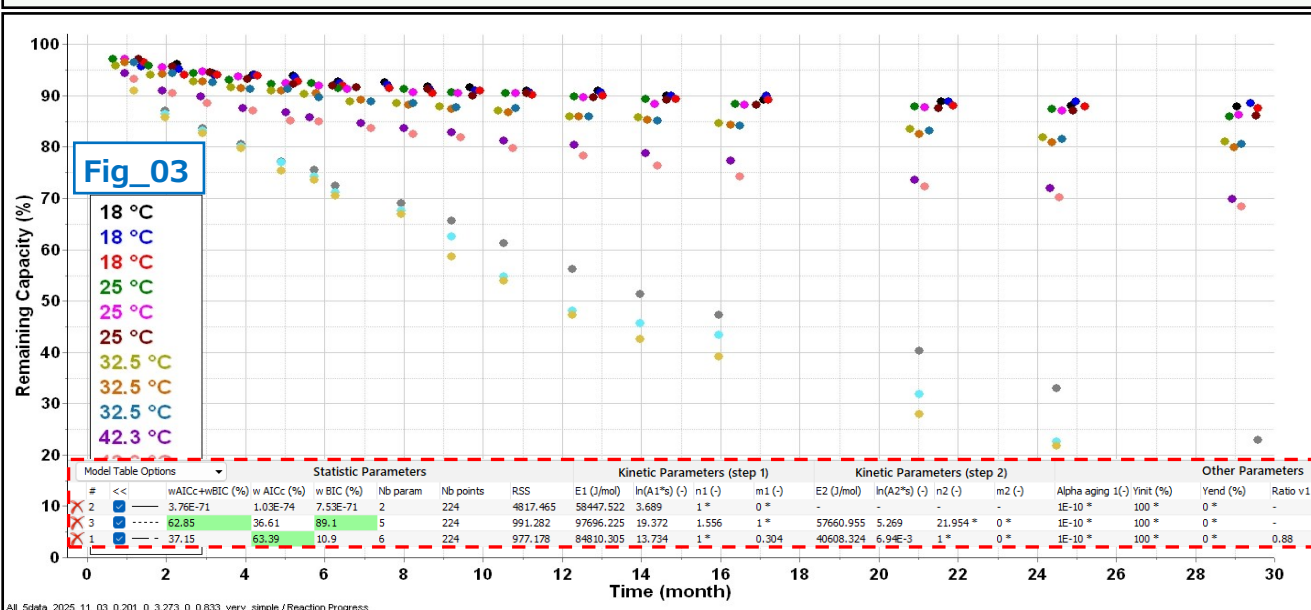
S-shape_モデル “Step1(A⇒B)+Step2(C⇒D)”

$$\frac{d\alpha}{dt} = \text{ratio} \cdot A_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{R} \cdot \frac{1}{T}\right) (1-\alpha_1)^{n_1} \alpha_1^{m_1} + (1-\text{ratio}) \cdot A_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{R} \cdot \frac{1}{T}\right) (1-\alpha_2)^{n_2} \alpha_2^{m_2}$$

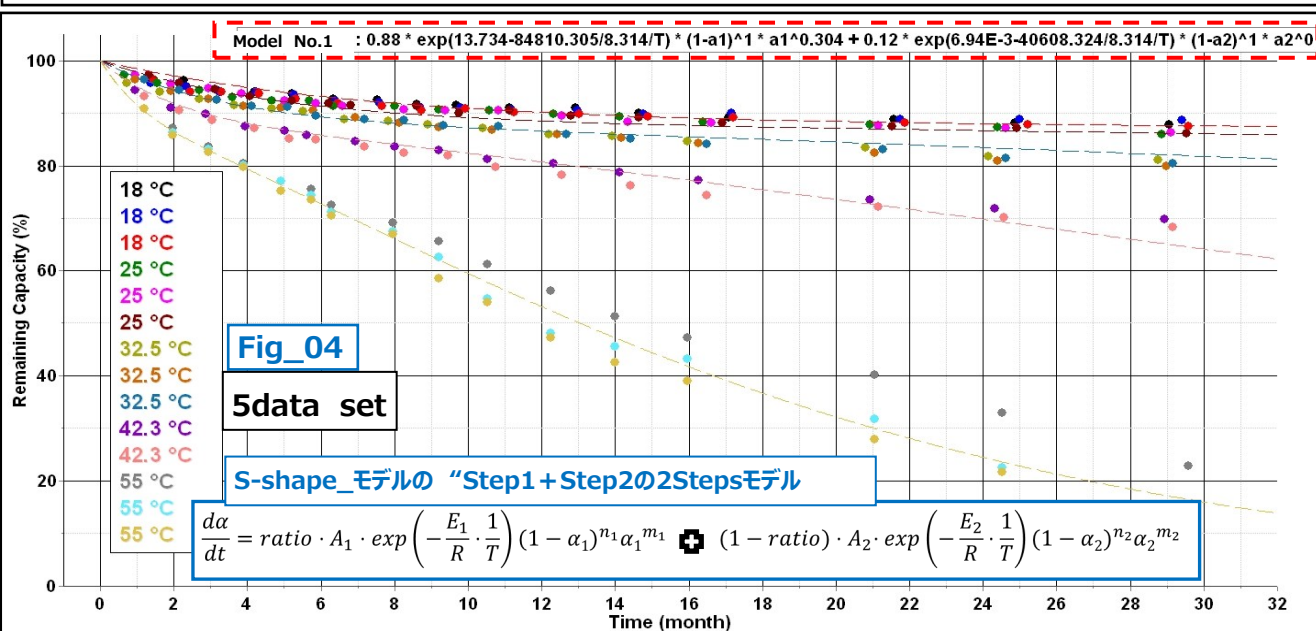
Technical Note テクニカルノート No.TKsd_No.05/3 2025-11-11

Title: リチウム・イオン電池のフロート試験による容量維持率の保存期間評価

Fig_02の実測データの14ファイル(18.0~55.0℃の実測データの224個)のデータを読み込んだ状態がFig_03です。加速試験データが14ファイル・224個ある事例は、非常に貴重なものです。初めに実測データを224点を使うと、モデル式はどうなるか？を確認します。次にKineticsコマンドをクリックして、AIC-BICによるスコア得点による探索をスタートします。Kinetics計算が終了すると、下段のFig_03の赤破線枠内にAIC_BICによるスコアのベスト3が表示されます。#1、#2、#3の3つを比較すると、1位の#1は最もシンプルな1次式のモデルであることが評価されていますが、wAIC+wBICのスコアは極端に低いので、これは無視します。#3はwAIC+wBICの合計が62.85%で2つに比較して格段に良いスコアです。#1はRSS値が最も低く、予測性能を樹脂するwAICは63.39%と#2より高いスコアです。#3と#2はstep1のm次項が1あるいは0.04となり、自触媒反応があると予測するモデルです。#1のモデルはstep1+step2で2つのモデルが合算されるモデルです。後述するFig_05~Fig_08のモデルはすべてstep1+step2となることやstep1+step2のモデルではパラメータ数が1個増えることから、wBIC%が非常に低くなることを考慮しました。この結果、トップ3のモデルの内、予測性能を重視するAICのスコアが高評価であることも考慮して#1のモデルを第1位とします。



Fig_04 の赤破線枠はモデル #1 決定されたstep1 + step2で構成されるモデル式です。1stepの反応の比率(Ratio)は88%を占め、2stepの反応の比率(Ratio)は (100-88=)12%となります。A1はstep1の前指数因子を示し、活性化エネルギー-E1は84.8kJ/mol, 反応次数n1=1,反応次数m1=0.304 A2はstep2の前指数因子を示し、活性化エネルギー-E2は40.6kJ/mol, 反応次数n2=1,反応次数m2=0 です。モデル #1がモデル式が得られると、温度と時間を定義すれば、反応進行率が予測できます。



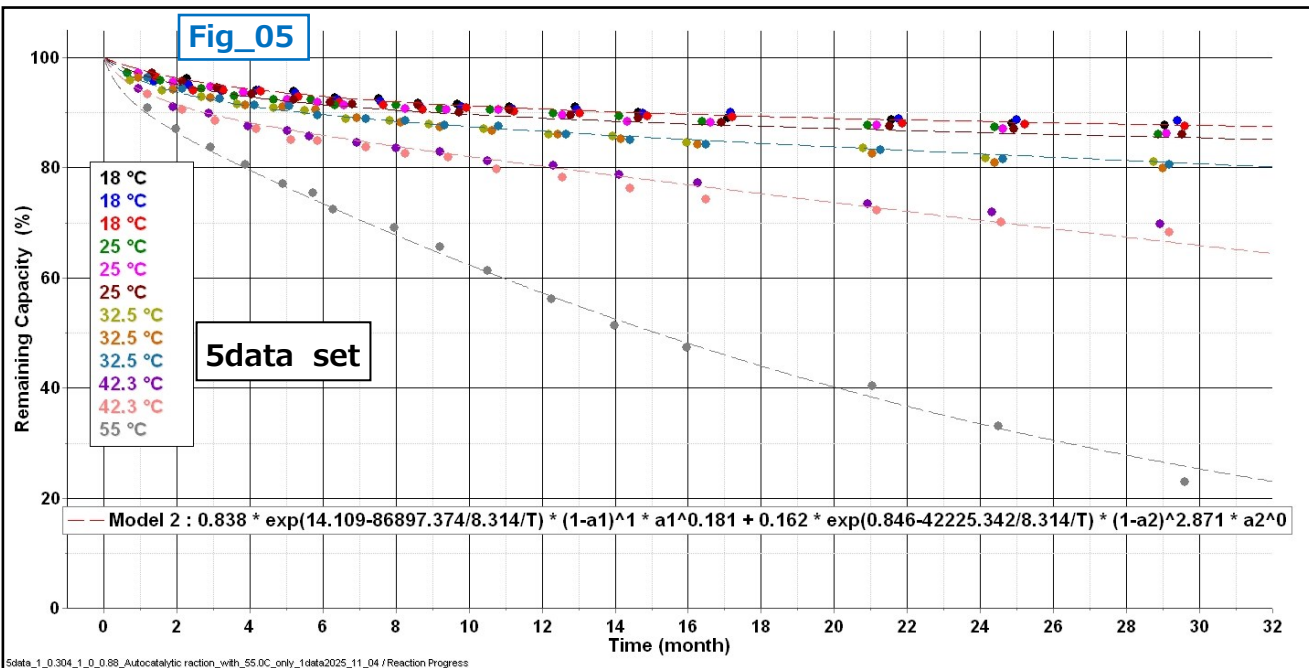
Technical Note テクニカルノート No.TKsd_No.05/4 2025-11-11

Title: リチウム・イオン電池のフロート試験による容量維持率の保存期間評価

Fig_03 : 18℃~55℃の5水準と4水準の実測データから探索されたモデル式の比較

Fig_05の14個の実測データの14ファイルのうち55.0℃の実測データのうち最終段階でセルの容量維持率が5%以下になるファイル32個を除き、192個のデータをすべて読み込み、モデルを探索した結果です。

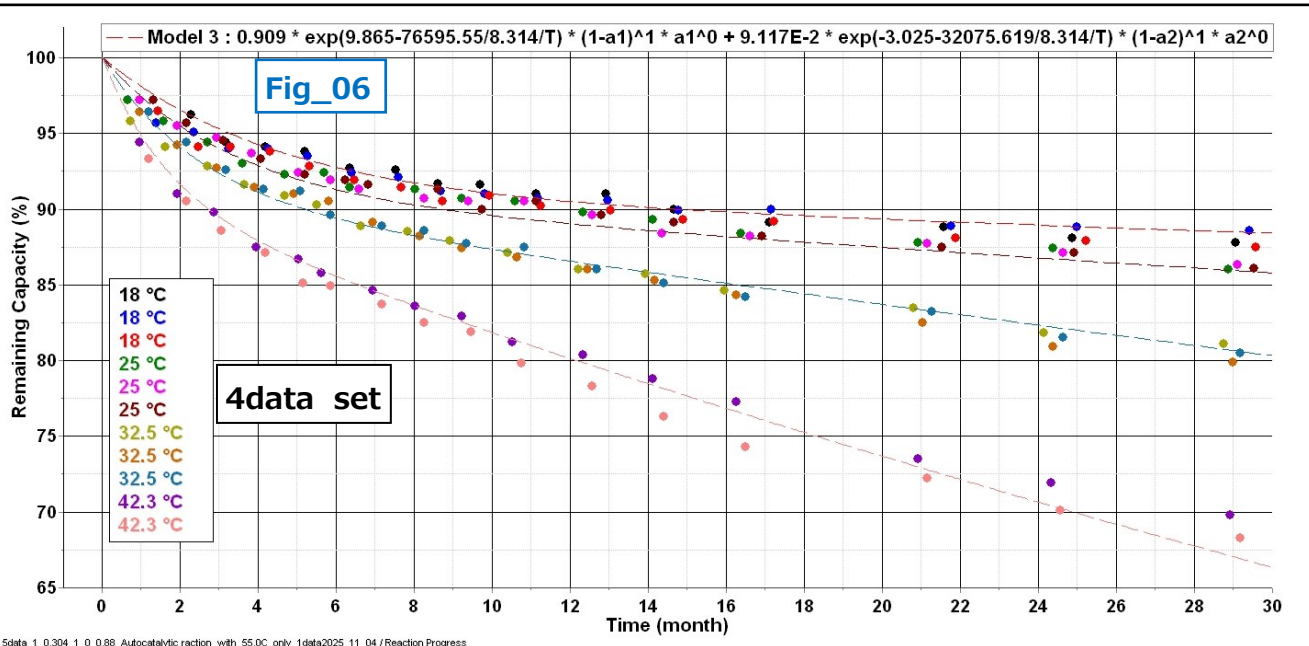
この結果でも、反応次数のm1項が $m1=0.181$ と値が減少するものの、依然と自触媒反応（加速反応）を示しています。



一方、Fig_06では18.0、25.0、32.5、42.3℃の4温度水準を使って、モデルのn次式が1次式となるCustomモードを使い、モデルを探索した結果です。1stepの反応次数m1はFig_05の0.181⇒0となり、自触媒反応が見られなくなりました。

55.0℃の実測データ・セットを取り込んだ時、m1の数値が有効数字になるということは、55.0℃以上の温度領域で自触媒反応が顕著になることを意味します。

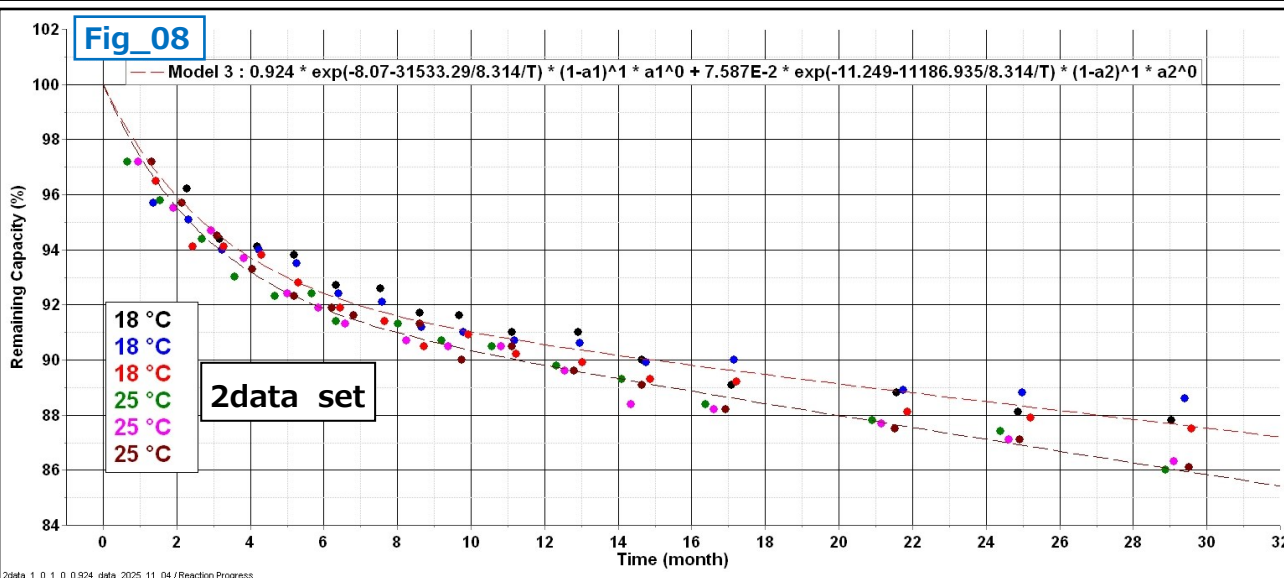
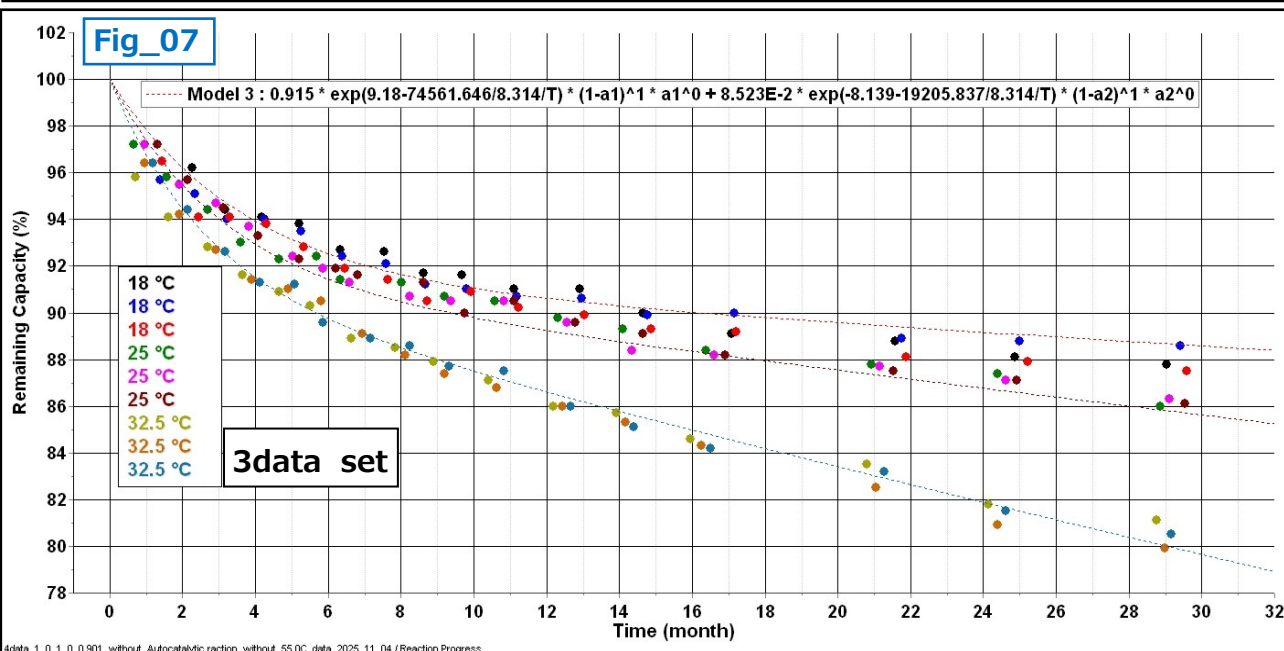
Fig_05とFig_06で得られたモデル式が異なりますが、Fig_05によるモデルは18℃~42.3℃はもちろん、55.0℃以上の温度条件で予測することができます。Fig_06によるモデルは50℃以下に絞った温度条件で予測することができます。違いがあるとすれば、予測バンド95%の帯域の違いになります。予測バンド95%の帯域幅の比較は10ページで説明します。



Technical Note テクニカルノート No.TKsd_No.05/5 2025-11-11

Title: リチウム・イオン電池のフロート試験による容量維持率の保存期間評価

Fig_07は温度水準3個の18.0,25.0,32.5℃の実測データの9ファイル/144個の実測データによるモデル探索の結果です。反応次数のm1項が $m1=0$ であり、Fig_06の温度水準4個の18.0~42.3℃の実測データによるモデル探索の結果とほぼ同じです。Fig_08も同様に温度水準2個の18.0,25.0℃の実測データ6ファイル96個の実測データによるモデル探索の結果です。温度水準2個であってもモデル式は得られるのですが、モデル式の精度が低くなるので温度水準数3個までにすべきです。

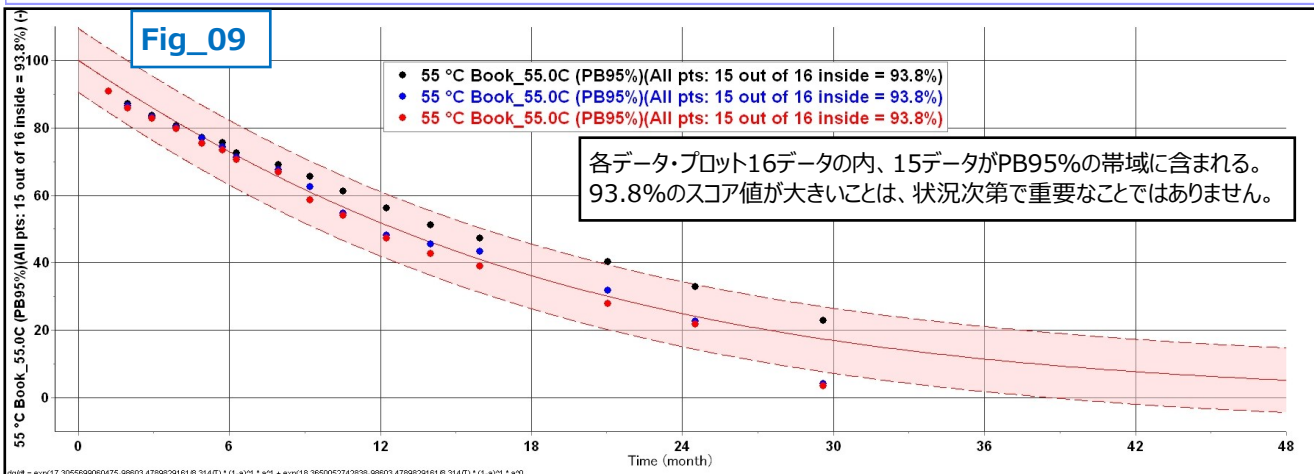


フリー・モデルのTKソフトウェアでは、測定データは昇温速度、あるいは等温条件が3種類以上の条件が必須条件でした。Fig_10の“温度水準が2条件でなのに、なぜ活性化エネルギーや反応次数を含むモデル式が得られるのか？”疑問に思われると思います。AKM(先進Kinetics Model)のTKsdソフトウェアでも、活性化エネルギーを求めるには、最低3個の温度水準のデータ・セットが必要です。しかしながらTKsdには予め基本的な反応モデルが設定されており、計算スタート時のデフォルト値は、n,m次が0.5次、活性化エネルギーが100kJ/molと設定されています。Fig_10のように温度水準が2種類であっても、計算が収束してモデル式が得られます。

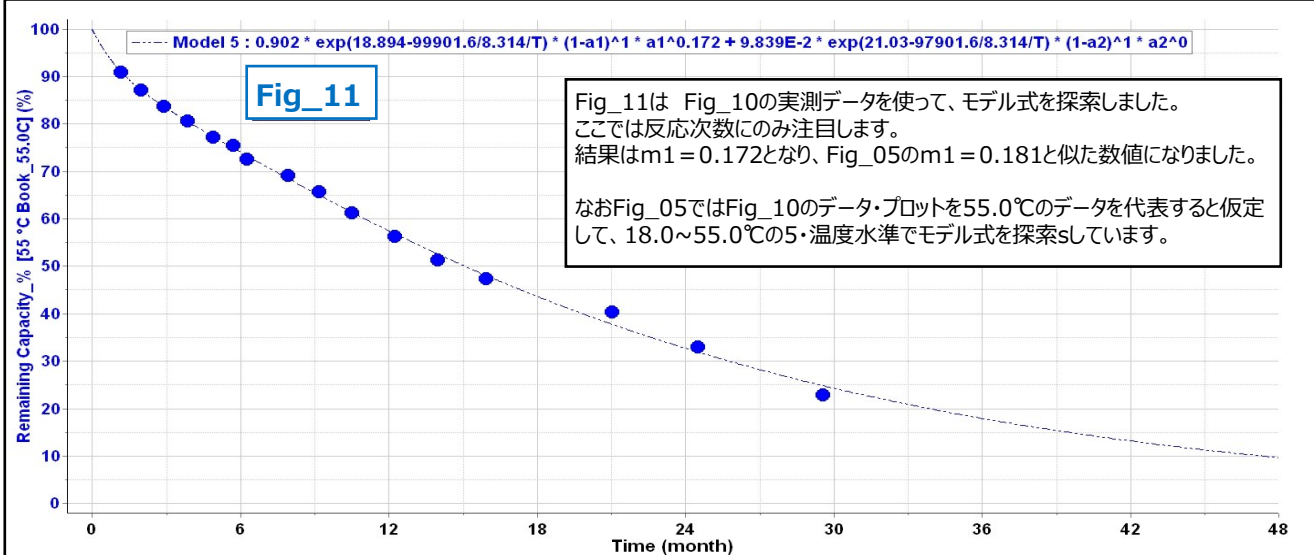
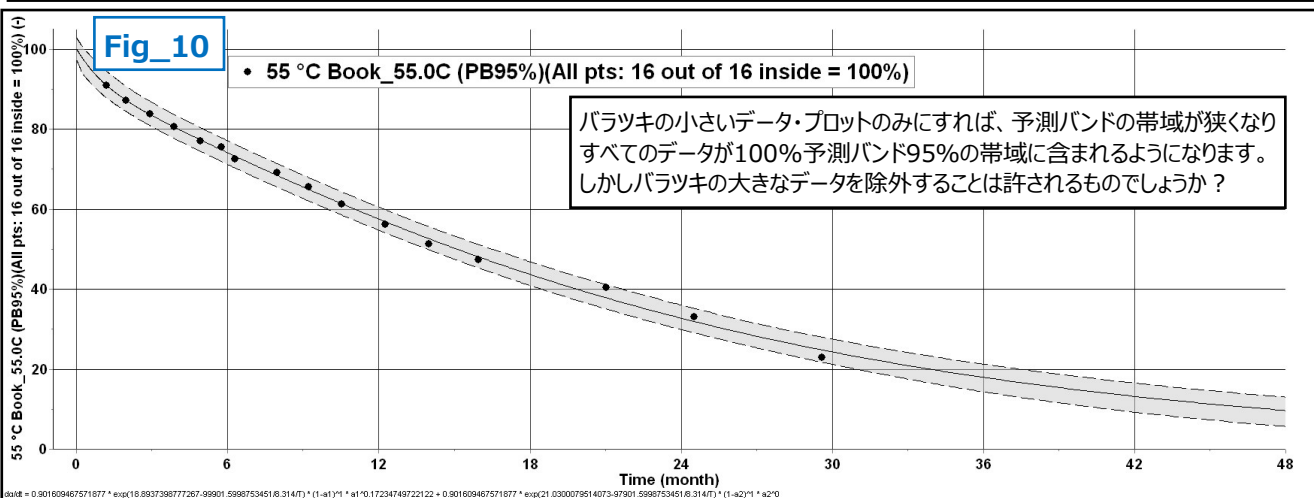
Fig_06とFig_07の解析結果はどちらが精度が高いのか？一般論で言えば、温度水準の数と実測データ数の大きいデータ・セットに軍配が上がります。Fig_07とFig_06から得られたモデルは、予測精度を除けば、同じようなモデル式が得られることを示しています。

Technical Note テクニカルノート No.TKsd_No.05/6 2025-11-11

Title: リチウム・イオン電池のフロート試験による容量維持率の保存期間評価



Fig_03のグラフを見ると55.0℃の3ファイル・48個の実測データはバラツキが大きいことは一目瞭然です。Fig_09はこのデータ・セットのモデル式の予測バンド95%の帯域幅がどのようになっているかを解析しました。ピンク色の帯域は維持容量率で±10%の幅があります。予測バンドは新たな検証データが追加されると、これらのデータは95%の確率でピンク色の帯域に含まれると予測しています。Fig_10はFig_09の黒色データ・プロットのファイルのみを使い予測バンド95%を解析し、帯域幅が約±4%になることが確認できました。予測バンド95%でどれだけの帯域幅にデータが含まれるかの%表示が高いことが重要ではなく、帯域幅が狭いことが重要です。Fig_14でも5・温度水準と4・温度水準で予測バンドの帯域幅がどれくらい差があるかを紹介しています。



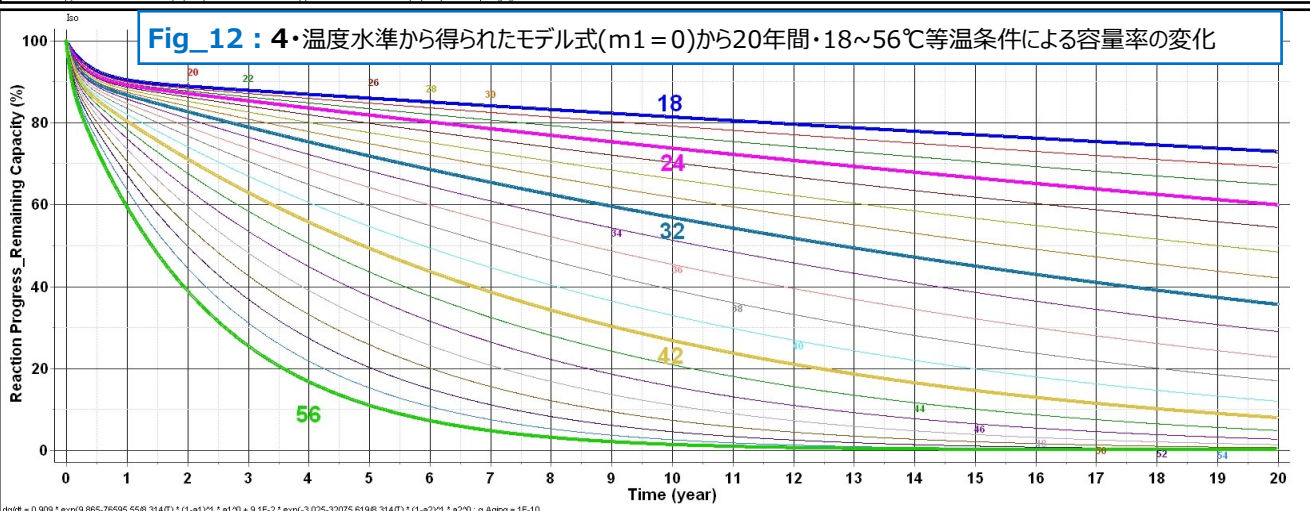
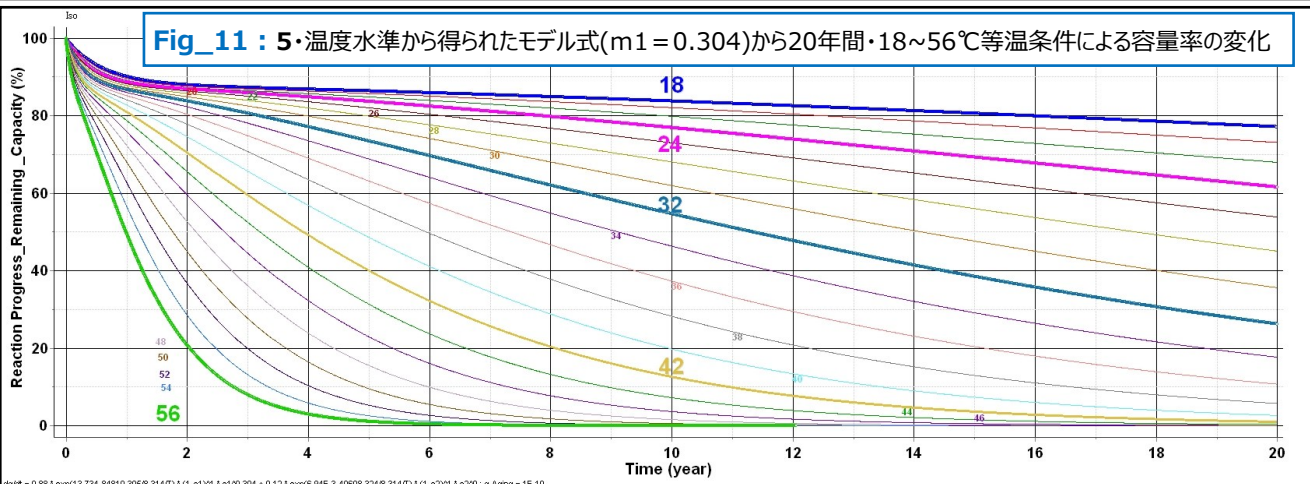
Technical Note テクニカルノート No.TKsd_No.05/7 2025-11-11

Title: リチウム・イオン電池のフロート試験による容量維持率の保存期間評価

Table_1は実測データの温度範囲によって、探索されるモデル式の違いを反応次数のn,mや活性化エネルギー(ΔE)あるいはRatioの違いを比較したものです。列記した5つのモデル式から言えることは55.0℃の実測データ・セットがあると、1step目のm1項が有効数字になることから55.0℃の実測データに加速反応が含まれていることになります。①と③のモデルを予測バンド幅で比較した9ページを参照してください。

Table_1	温度データ・セット	温度水準	参照データ	Ratio	n1	m1	ΔE_1 kJ/mol	n2	m2	ΔE_2 kJ/mol
①	18.0,25.0,32.5,42.3,55.0℃	5	Fig_04	0.880	1	0.304	84.8	1	0	40.6
②	18.0,25.0,32.5,42.3,55.0℃	5	Fig_05	0.838	1	0.181	86.8	2.87	0	42.2
③	18.0,25.0,32.5,42.3℃	4	Fig_06	0.918	1	0	74.5	1	0	19.2
④	18.0,25.0,32.5℃	3	Fig_07	0.909	1	0	74.5	1	0	19.2
⑤	18.0,25.0℃	2	Fig_08	0.902	1	0	31.5	1	0	11.1

Fig_11はTable_1の①で得られたモデルによる、等温条件18℃～56℃（2℃ステップ）で20年間の維持容量率を予測しています。56℃では2年経過すると容量が20%、4年経過すると容量が5%以下になります。Fig_12は同じく、Table_1の③で得られたモデルによる20年間の維持容量率を予測しています。56℃では2年経過すると容量が40%、4年経過すると容量が17%になります。32℃の等温条件で維持容量率が50%になる期間は②モデルでは8.5年、③では12.8年となります。24℃の等温条件で維持容量率が80%になる期間は②モデルでは8年、③では6年となり、18℃の等温条件で維持容量率が80%になる期間は②モデルでは16年、③では11.5年となります。

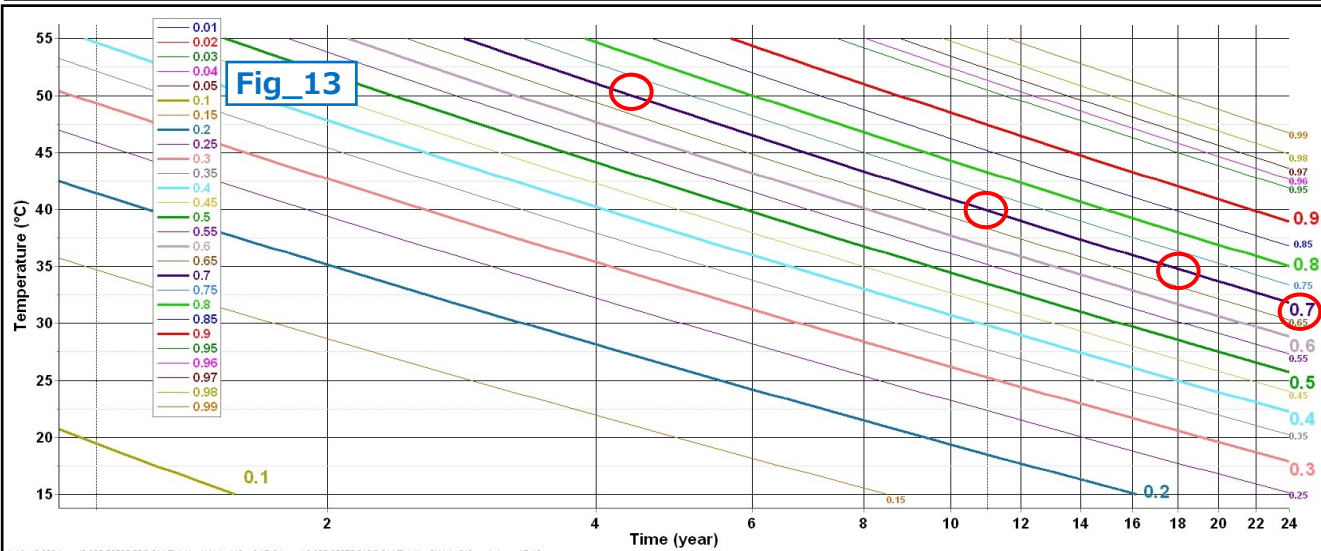


Technical Note テクニカルノート No.TKsd_No.05/8 2025-11-11

Title: リチウム・イオン電池のフロート試験による容量維持率の保存期間評価

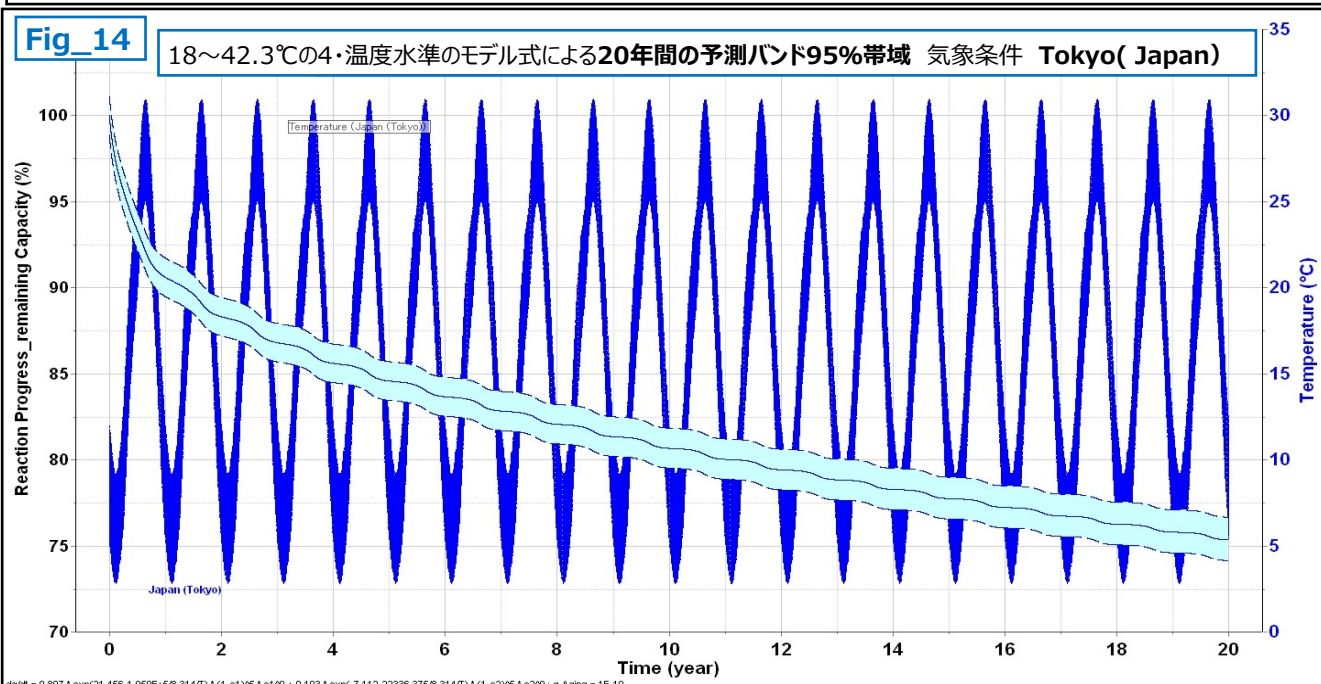
TTTダイアグラムは温度と時間の関数として材料や化学系の相変化・反応進行を可視化するため、保管条件が長時間にわたり製品の性状に与える影響を評価するのに適しています。とくに長時間スケールの変化を直接読むことができ、保管温度で「ある時間後にどの程度の変化が起きるか？」グラフ上で直接追えるため、短時間試験から長期保管への外挿が視覚的かつ直感的に行えます。

Fig_13は15~55℃の等温条件で時間は1~24年間の維持容量率の変化を示しています。リチウム・イオン電池のいわゆるカレンダー寿命を維持容量率が70%になった時点と定義したとすれば、50℃ならば4.1年、40℃ならば11.0年、35℃では18年と読み取ることができます。



加速試験の温度条件は等温条件ですが、Shelf time(保持期間)の評価を行う場合、温度条件は等温、周期的な温度変動、突発的な温度変動など制限はありません。ただし予測温度の上限・下限は加速試験の範囲を大きく超えないことが必要です。

Fig_14はこのリチウム・イオン電池が日本の東京地域で、20年間使用されたとき、気象条件の温度変化により、容量維持率の減衰曲線がどのようになるか？を示します。夏季に容量維持率の変化速度が増加する様子が見られます。



THERMOKINETICS sparse data

Palmetrics

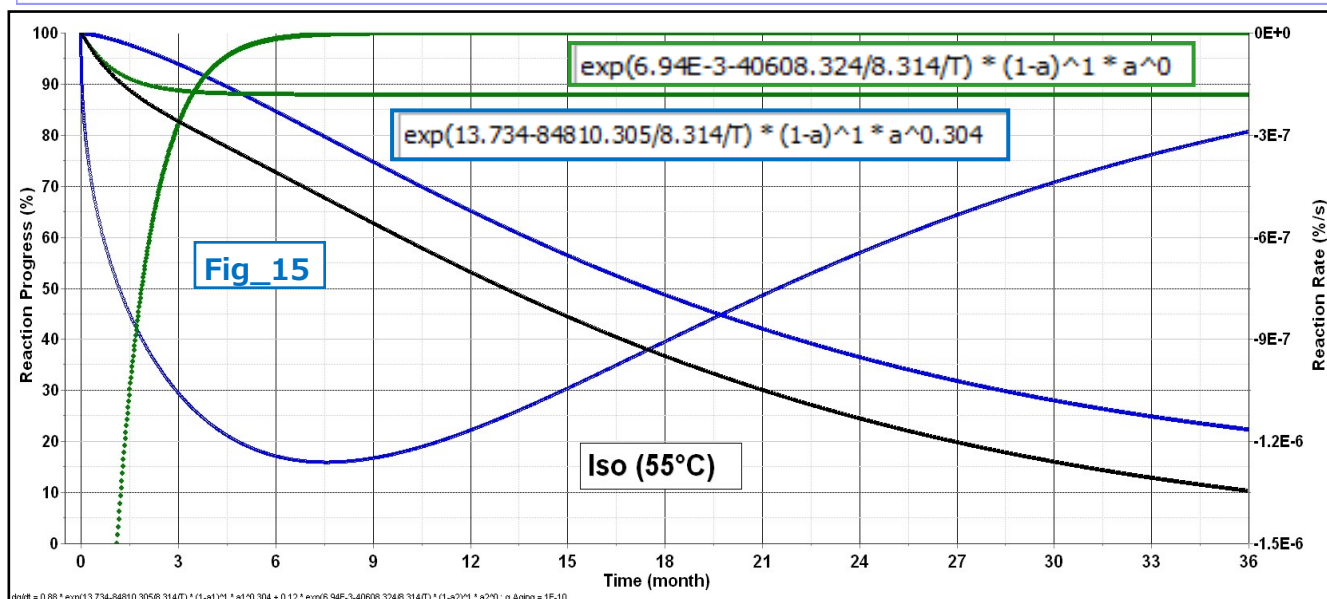
〒357-0038 埼玉県飯能市仲町127-20 リバーサイド飯能202

株式会社パルメトリクス はんのう研究室

電話 042-978-8655 FAX 042-978-8664

Technical Note テクニカルノート No.TKsd_No.05/9 2025-11-11

Title: リチウム・イオン電池のフロート試験による容量維持率の保存期間評価



Enter applied equation

Example: $1e10 * \exp(-100000/8.314/T) * (1-a)^2$

with [T] = K and a = alpha = reaction progress

 $\exp(13.734-84810.305/8.314/T) * (1-a)^1 * a^{0.304}$

別の位置にRatio 0.88 であることも表示されます。

 $\exp(6.94E-3-40608.324/8.314/T) * (1-a)^1 * a^0$

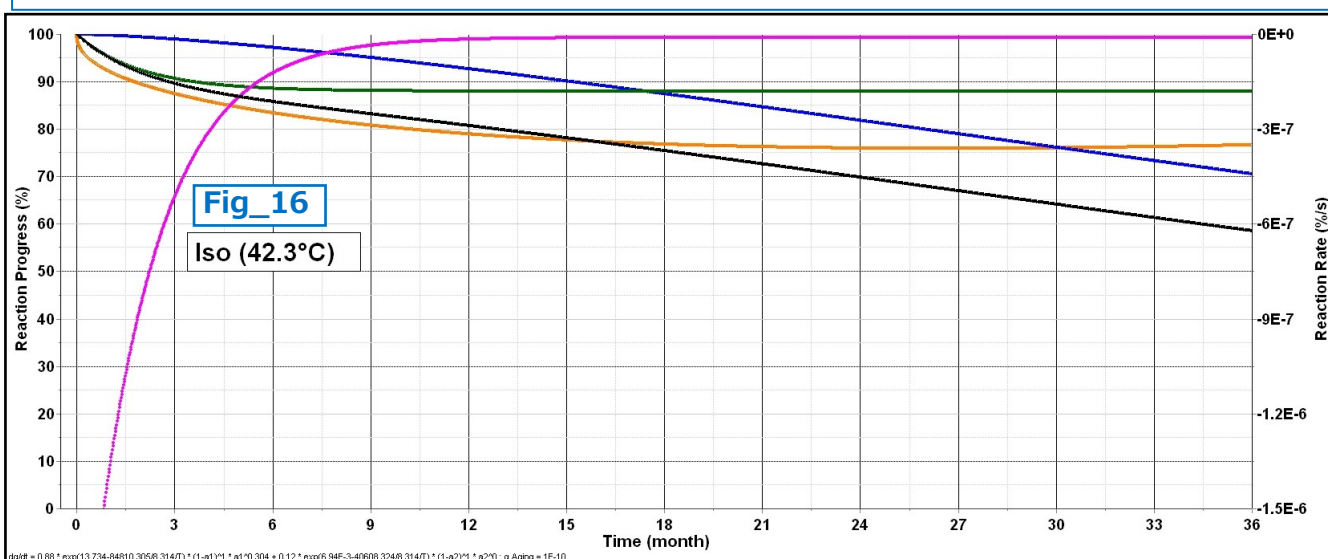
Fig_15は18~55℃の5・温度水準の実測データから得られたモデルによる等温条件55.0℃における36カ月間の反応曲線です。

モデルの反応次数の項は $(1-a)^1 \times a^{0.304}$ のようにm 1次項が $m1=0.304$ でした。

Fig_15に表示されたは上段の反応式は1step(88%),下段の反応式は2step(12%)で、1step + 2step = 100%となる反応式です。step1とstep2のモデル式は、Kinetics解析後に下図のように算出されて表示され、自動でモデル式が保存されます。

青色枠内のみの反応式を表示させると、青色曲線が表示され、緑色枠内のみの反応式を表示させると緑色曲線が表示されます。

青色曲線と緑色曲線を加算すると黒色曲線になります。緑色曲線は典型的な1次式の曲線です。青色曲線はn, m次項は $n1=1$ ですが、 $m1=0.304$ です。Fig_16に示すように容量維持率の速度%/s表示によれば、青色曲線は加速試験の開始から6~9カ月で最大速度になり、9カ月以降はゆっくりと減少速度が減衰する曲線です。従って青色曲線と緑色曲線を加算した黒色曲線は容量維持率の減衰速度が急激に減衰する反応と、9か月後までゆっくり減衰速度が増加する反応が合わさった反応曲線になっています。



Fig_16は18~55℃の5・温度水準の実測データから得られたモデルによる等温条件42.3℃における36カ月間の反応曲線です。等温条件42.3℃における容量維持率%と右座標軸の%/s単位からStep1の反応曲線を読み取ると、加速反応の特性を示しています。Step2の $(1-a)^1 \cdot a^0$ のモデル式を示すFig_16のピンク色曲線は、9カ月間経過すると反応がほぼ終結します。一方、Step1の $(1-a)^1 \cdot a^{0.304}$ のモデル式は、55.0℃より12.7℃低い42.3℃の等温条件では加速試験開始から9カ月間の時点減衰速度は $3E-07$ (%/s) ですが、Fig_15の55.0℃の等温条件では $1.27E-06$ (%/s) と減衰速度が4.23倍増加します。このように $m1=0.304$ は温度が低い場合には、減衰速度は低く、温度が高い場合に減衰速度が高くなる特性があります。

Technical Note テクニカルノート No.TKsd_No.05/10 2025-11-11

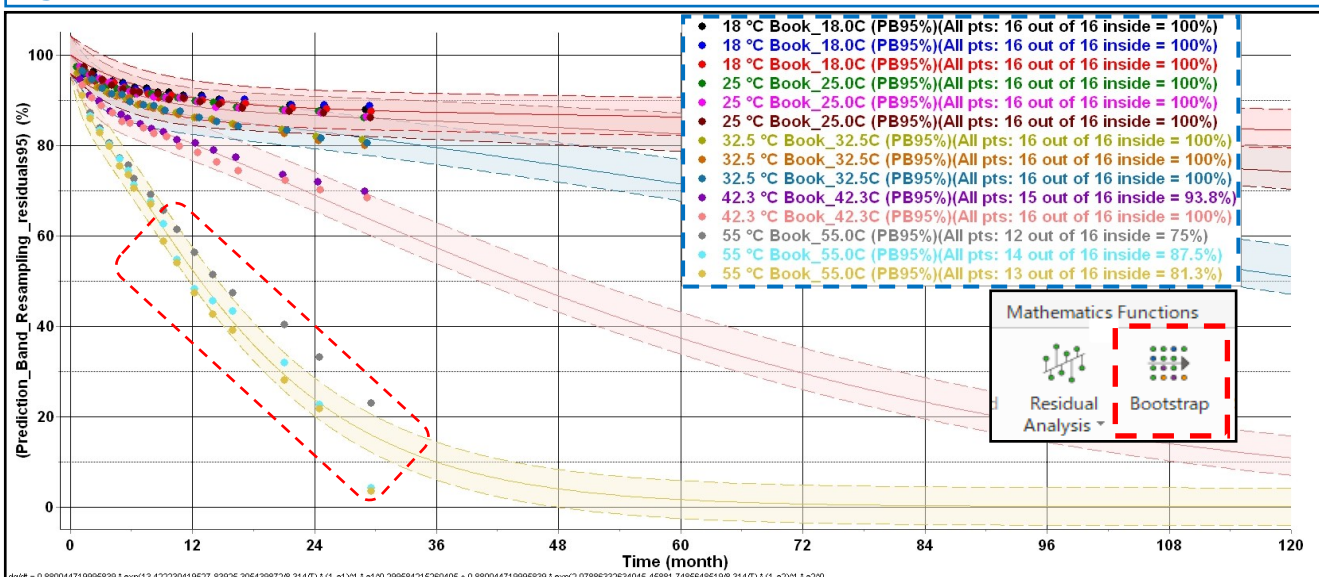
Title: リチウム・イオン電池のフロート試験による容量維持率の保存期間評価

Fig_17は18.0,25.0,32.5,42.3,55.0℃の5・温度水準の実測データから得られたモデルの予測バンド95%の帯域を示しています。青破線枠は予測バンド95%の帯域に実測データが含まれるデータ数を百分率で表示しています。実測データは14ファイルの224点です。14個のファイルの合計%値は1,400%となり、 $1,337.6/1,400=0.955$ 平均値で95.5%となります。

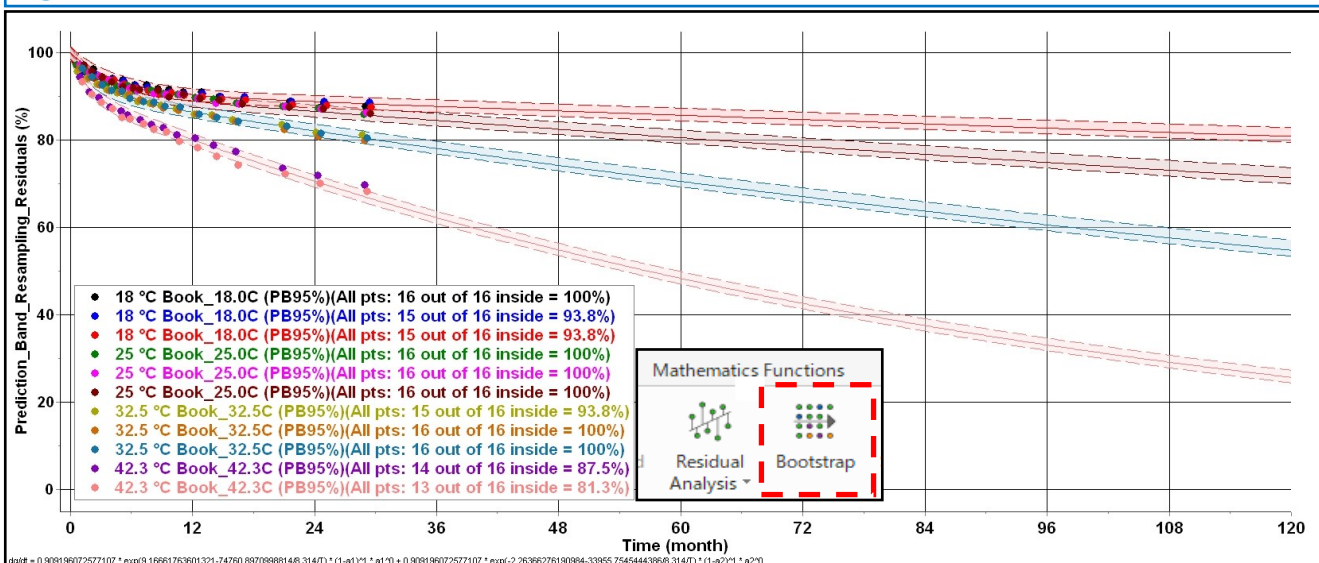
Fig_18は18.0,25.0,32.5,42.3℃の4・温度水準の実測データから得られたモデルの予測バンド95%の帯域を示しています。11個のファイルの合計%値は1,100%となり、 $1,050.2/1,100=0.955$ 平均値で95.5%となります。

Fig_17とFig_18はともに予測バンドに含まれる実測データの比率は同一ですが、予測バンド95%の帯域幅はFig_18(4・温度水準)はFig_17(5・温度水準)の約1/2になっています。予測精度の高さは予測バンド95%の帯域幅が狭ければ、予測の時間幅も狭くなります。Fig_14の予測バンド95%の帯域が広がる原因は、Fig_14内の赤破線枠内の実測データのバラツキが大きいからです。予測精度を選ばず、Fig_18の実測データ・セットを使い、55℃以上で顕著となる加速反応の影響に注目するなら、Fig_17を選択することになります。堅牢な予測を行うためには、堅牢な予測バンド95%が不可欠であり、TKsdソフトウェアは実測データの堅牢さを評価してくれます。堅牢な実測データは、あくまでTKsdユーザに委ねられます。

Fig_17 : 5・温度水準のデータ・セットから得られたBootstrap計算により得られた予測バンド95%



Fig_18 : 4・温度水準のデータ・セットから得られたBootstrap計算により得られた予測バンド95%



6ページのTable1に示す、①の5・温度水準と②の4・温度水準で、どちらのモデルが予測精度が高いかを、予測バンド95%の帯域幅で比較しています。データ数が多いほうが予測バンド95%の帯域が良くなるわけではなく、データ・セットにバラツキが小さいことが予測バンドの帯域を狭くして、堅牢な予測が可能になります。

Technical Note テクニカルノート No.TKsd_No.05/11 2025-11-11

Title: リチウム・イオン電池のフロート試験による容量維持率の保存期間評価

リチウム・イオン電池の容量維持率の30カ月に及ぶ貴重な加速試験データからAKTS_TKsdによりAKM手法でさまざまな解析を行うことができました。

- ① Aケース18.0,25.0,32.5,42.3℃の4個の実測データ・セットと、Bケース18.0,25.0,32.5,42.3,55.0℃の5個の実測データ・セットでは予測されるモデルは異なり、Bケースではモデル式に自触媒反応を示すm次項が **ゼロでない実数** を示すことが判明しました。
- ② Bケースでは、55℃以上の温度領域で加速反応が見られるが、42.3℃以下では保存期間10年では、Aケースの場合と比較して残留容量率では差が認められません。
Kineticsモデルの反応次数のm値がゼロでない実値が得られたとします。どの温度水準の実測データにも加速反応が見られる場合は良いのですが、今回の事例のようにAケースのように低い温度のデータ・セットではm次項が0になることがあります。

- ③ Aケースの4水準の実測データ・セットとBケースの5水準の実測データ・セットの解析結果を比較したとき、得られたモデル式の違いとは別に得られた予測バンド95%の帯域幅がAケースとBケースで大きく異なりました。本事例では55.0℃のデータ・セットのバラツキが大きいことからBケースの実測データ・セットでは、予測バンド95%の帯域幅がAケースの2倍程度になりました。
- ④ 18~42℃の範囲で維持容量率%の曲線を予測するには、予測バンド95%の帯域幅の小さいAケースのモデルを使用し、55℃以上の等温条件で予測では、予測バンドは無視して、自触媒反応の影響を受けるBケースのモデルを使用することになります。
- ⑤ 本ノートではBケースのように14ファイル・224個のデータ・セットのモデル探索はDefaultモードを使いました。Aケースや他のデータ・セットでは解析モードの選択をCustomモードとし、次数が $1 > n > 5$ のようにn次の範囲を1~5に制限してモデル探索しています。Defaultモードはモデル式の妥当性よりmは、予測精度の妥当性を重視するモデル探索になり、RSS値が最小になることを重視するようです。このためn,m値が必ずしも1~5の範囲ではなく、n値が10~30となることがあります。解析目的がモデル式を重要視するか、予測精度を重要視するかで使い分けることが可能です。

この事例ではデータ・セットが14ファイル・224個の実測データであるために、このようなことが言えます。
データ・セットが40点前後に限定されるなら、Defaultモードが標準的な選択になります。

Fig_19 : Kineticsモデル解析の操作画面 赤破線枠はCustomモードによる最適化計算の選択肢を示す。

最初の解析は Automatic を選択

緑色破線枠の初期値と最終値は非常に重要です。 初期値が特定できるように実測データを準備し、初期値を設定できるようにすることをお勧めします。最終値が不明な場合は、☒ を入れて不明と定義することも可能です。Modelsの選択肢は、大は小を兼ねるので通常は1step+2stepsとします。

青破線枠内には、すべての実測データを使用する場合と実測データと検証データの期間を分離して設定することができます。

赤破線枠内には n次式を0次、あるいは1次になるようにしたり、Filter optionにより、n次式が1次式から5次式の範囲に制限することが可能です。m次の次数は、通常1以下にします。

Save... Load... Reset parameters Start optimization Use Bootstrap Model Cancel Hide curves during optimization

右下の**赤破線枠**を ☒ にすると、計算中のモデル式と実測値の相関を逐次表示する機能が省略される代わりに、モデル探索、Bootstrapの計算速度が2倍に向上します。通常の使用では、常に ☒ 状態にしてください。

本ノートでは検証データと予測バンド95%帯域の関係には、殆ど話題にしていません。次号のテクニカル・ノートNo.TKsd_06で紹介する予定です。数カ月間の短期間で保存期間を評価するには実測データの期間以降の実測データ（検証データ）により予測バンド95%の帯域を評価することが重要です。

Technical Note テクニカルノート No.TKsd_No.05/12 2025-11-11

Title: リチウム・イオン電池のフロート試験による容量維持率の保存期間評価

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/318833550>

Measurements of ageing and thermal conductivity in a secondary NMC-hard carbon Li-ion battery and the impact on internal temperature profiles

Article in *Electrochimica Acta* · August 2017

ta · August 2017 DOI: 10.1016/j.electacta.2017.07.173

Frank Richter, Preben J. S. Vieb, Signe Kjelstrup, Odne Stokke Burheim,*

a : Department of Chemistry, Norwegian University of Science and Technology, No-7491 Trondheim, Norway

b : Institute for Energy Technology, Instituttveien 18, No-2007 Kjeller, Norway

c : Department of Energy and Process Engineering, Norwegian University of Science and Technology, No-7491 Trondheim, Norway

Abstract

The ageing of 75 commercial Li-ion secondary batteries with LiNiMnCoO₂/hard carbon chemistry was studied up to 4 years. The nominal capacity was 17.5 Ah. The batteries were cycled at different temperatures, current rates and between different states of charge. Shelf studies were carried out at different temperatures and at different states of charge.

The ageing temperature varied from 18–55 °C. The specific ohmic resistance was obtained as a function of state of health, ageing temperature, and ageing time. We found that the cell tolerated less cycles at higher temperatures.

The loss of capacity also increased for storage at higher temperatures, in a predictable manner. We observed that the state of charge at the moment of storage was very important for the loss of discharge capacity.

Thermal conductivities of pristine and aged electrodes were measured in the presence and absence of electrolyte solvent and under different compaction pressures. The thermal conductivity was found to range from 0.14–0.41 WK⁻¹m⁻¹ for dry electrode active material and from 0.52–0.73 WK⁻¹m⁻¹ for electrolyte solvent-soaked electrode active material.

The thermal conductivity of the electrode materials did not change significantly with ageing, but a strong correlation was seen between remaining battery capacity and increasing ohmic resistance.

To assess the impact of these changes, the measured results were used in a one-dimensional model to compute the battery internal temperature.

Temperature profiles were computed as a function of discharging rate (2C - 10C) and ageing time (0 - 4 years).

The model showed that the internal temperature can raise by a factor about 2.5 during ageing from the pristine state of health at 100 % to 58 % capacity.

Keywords: battery ageing, thermal conductivity, temperature profile, thermal modelling, Li-ion battery

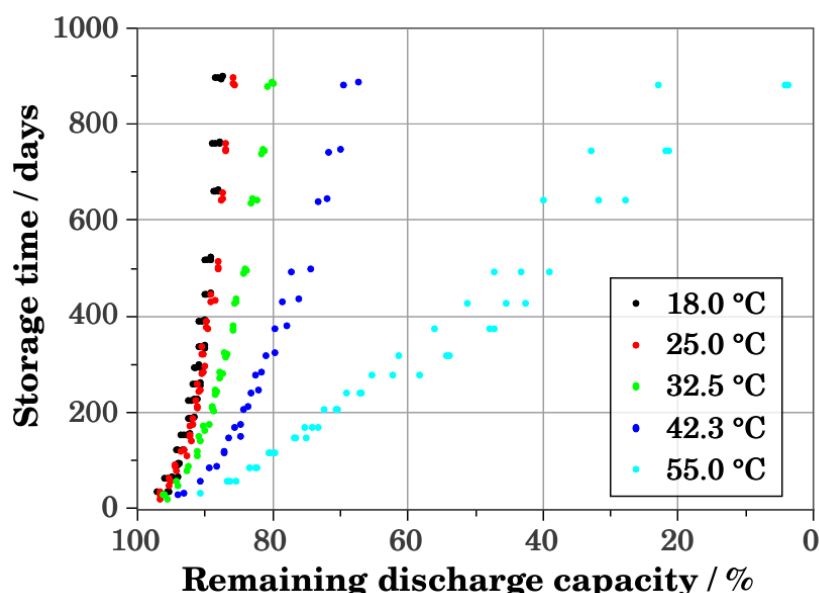


Figure 6: Storage time as a function remaining discharge capacity.

All cells were stored at 80% SOC.

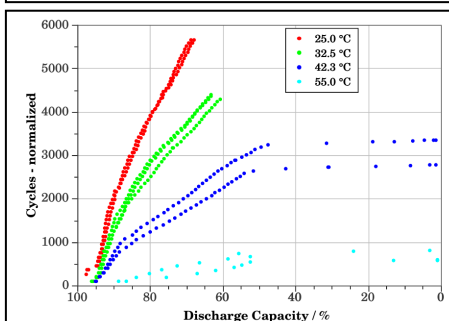
The calendar life was tested at 18.0, 25.0, 32.5, 42.3, and 55.0 °C.

この文献では、カレンダー寿命を評価するために、左図のような実測値を30か月かけて測定しています。

この文献の研究目的はカレンダー寿命以外に幅広いテーマを取り扱っています。

本ノートでは、カレンダー寿命の評価に使用したデータについて、AKTS社TKsdソフトウェアを使用して、反応モデル式を探索するために使用しました。なおこの文献にはサイクル寿命に関する実測データも掲載されています。

機会があれば、サイクル寿命についても解析してみたいと思います。



THERMOKINETICS sparse data

Palmetrics

〒357-0038 埼玉県飯能市仲町127-20 リバーサイド飯能202

株式会社パルメトリクス はんのう研究室

電話 042-978-8655 FAX 042-978-8664