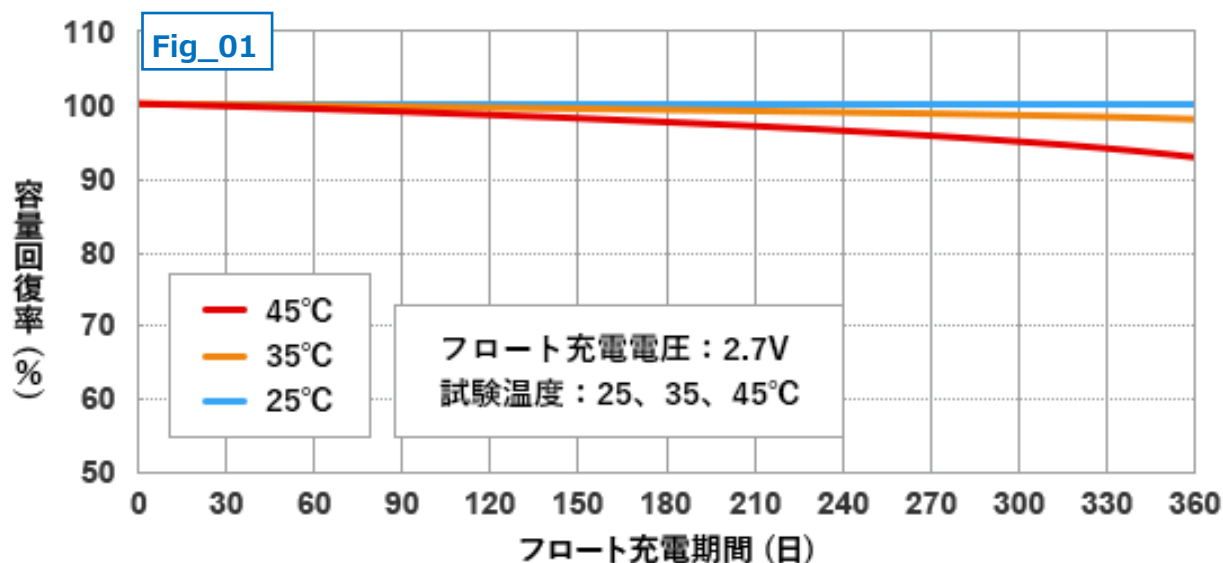


## Technical Note テクニカルノート No.TKsd\_No.04/1 2025-10-10

## 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変化

**SCiB™** 東芝のSCiB™は、安全性に優れた二次電池です。酸化物系材料(チタン酸リチウム)の採用などにより、外力などで内部短絡が生じても熱暴走を起こしにくくなっています。

また、充放電20,000回以上の長寿命、6分間での急速充電、キャパシタ並みの入出力密度、-30℃の低温での動作等、優れた諸特性があります。東芝ユニファイドテクノロジーズ株式会社のHP上の紹介文には SCiBの特長として 長寿命性能〈フロート特性〉が優れているとし、一般のリチウムイオン電池が苦手とするフロート充電\*1を行っても劣化が少なく、バックアップ電源などの一定電圧が継続状態での用途でも安心してお使いいただけます。という説明があり、Fig\_01に示すフロート充電特性の実測定データが掲載されています。



\*ある特定条件下で実測した数値です。 \*\*SOC : State of Charge : 充電状態

Table\_01

	25℃	35℃	45℃
0	100.0	100.0	100.0
1	99.98	99.90	99.80
2	99.95	99.85	99.50
3	99.90	99.80	99.20
4	99.86	99.60	98.80
5	99.84	99.50	98.20
6	99.83	99.40	97.70
7	99.82	99.20	97.00
8	99.81	99.00	96.40
9	99.80	98.80	95.70
10	99.78	98.50	94.70
11	99.75	98.00	93.80
12	99.72	97.80	92.80

Fig-01のグラフはSCiBセルのフロート充電条件による、温度水準が3条件の25,35,45℃における加速条件の試験データです。これらの情報から30~40個の数値データに変換することができれば、TKsdソフトによるAKM(先進キネティクスモデル)解析が可能になります。

Fig\_01のグラフを拡大表示して、30日間のインターバルとして電池容量率の%表示を小数点2桁まで読み取り、13点×3=39点の実測データと見立て、Table\_01を作成しました。

その意味では実際の実測値とは異なるものであると理解して下さい。

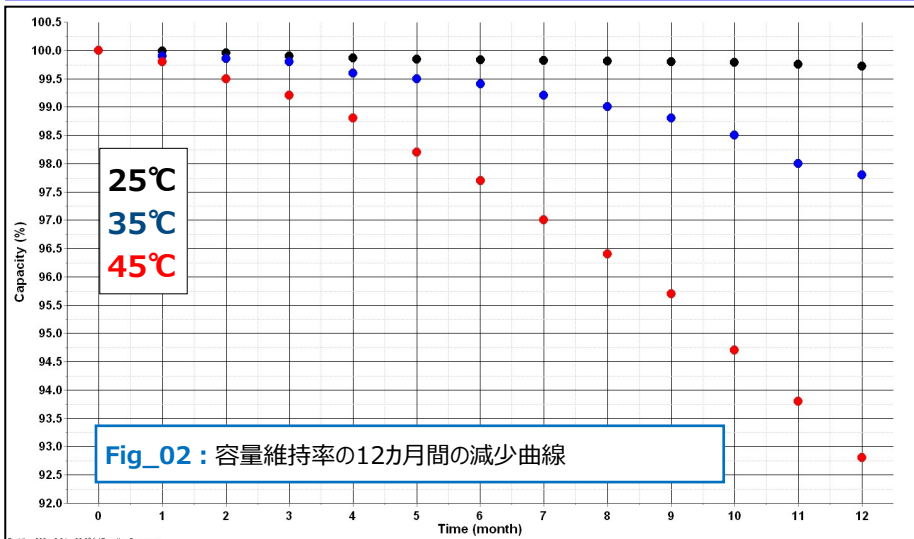
この種の実測データは研究現場では実測されているとしても、実測データが公開されることはありません。このテクニカルノートに示す手順で解析することにより、容量回復率の実測データから、電池容量が減少するプロセスの劣化反応のモデル式を探索することが可能です。

また得られたモデル式から、10年~20年という長期間における容量維持率を曲線を解析し、ブートストラップ計算による予測バンド95%の曲線から、堅牢な保持時間を推定することが可能になります。

\*1 : フロート充電(float charging)は、電池を常に満充電に近い状態で維持するために用いる充電方法です。外部負荷や自己放電で失われる電荷をごく小さな定電圧・定電流で継続的に補給し、過充電を避けつつ充電状態(SOC)を保持したとき、電池容量がどのように変化するかを確認するテストです。

## Technical Note テクニカルノート No.TKsd\_No.04/2 2025-10-10

## 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変化



Table\_01の実測データを読み込むと、Fig\_02が表示される。

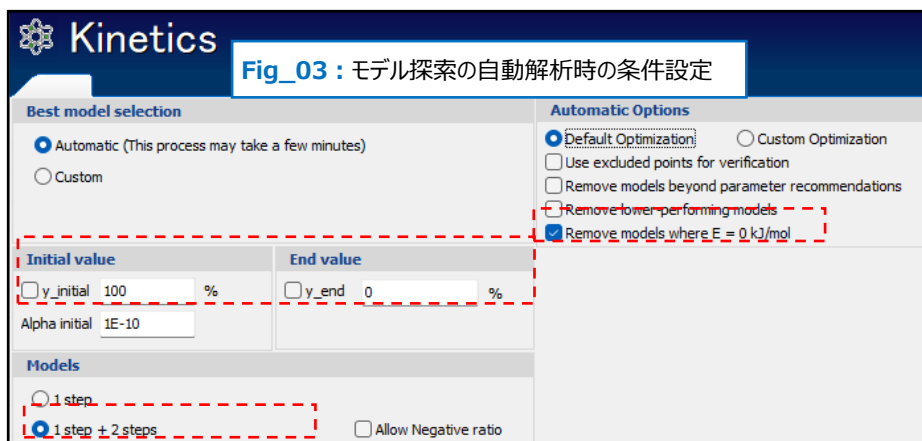
次に自動解析モードでKinetics解析をする。Fig\_03は解析条件を示す。条件として、初期値が100%とし、終点は0%とした。最初の容量を100%とし、セルが劣化すると容量維持率が0%になると定義したことになる。反応は1step + 2stepの2段階反応とし、活性化エネルギーがzeroとなるものはモデルから除外される。

モデル#9は2stepsプロセスであり、AIC/BICのウェイトスコアが最も高い有力モデル候補ですが、n1次数が11.16, n2次数が76.312と常識的ではなく、モデル候補から除外します。

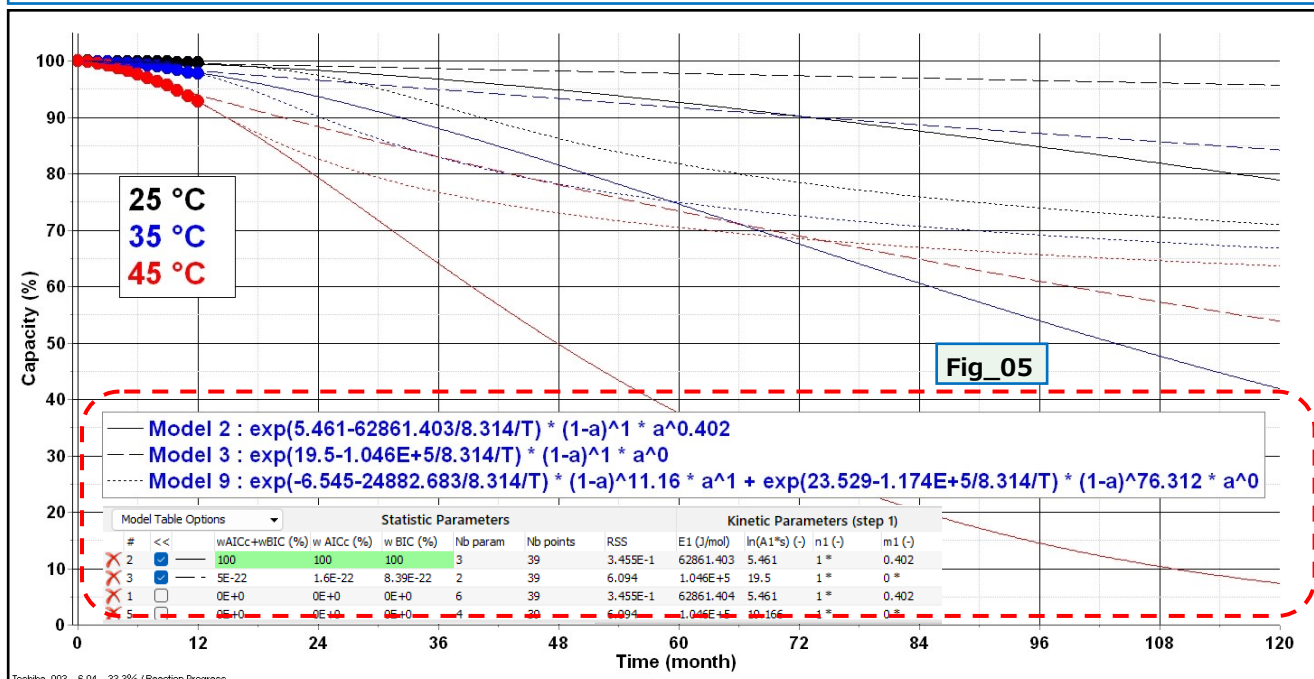
モデル候補はモデル # 2とモデル # 3となりますが、ともに1stepモデル式です。**1step+2steps** を選択したとしてもAIC-BICwのスコアが高ければ1stepのモデルもモデル候補として扱われます。Fig\_05の赤破線枠内に示すモデル # 2とモデル # 3の両者を比較したときAIC/BICwは# 2のスコアが、圧倒的に高くなっています。

そこで候補モデル式の中から# 2がモデル式と決定されます。

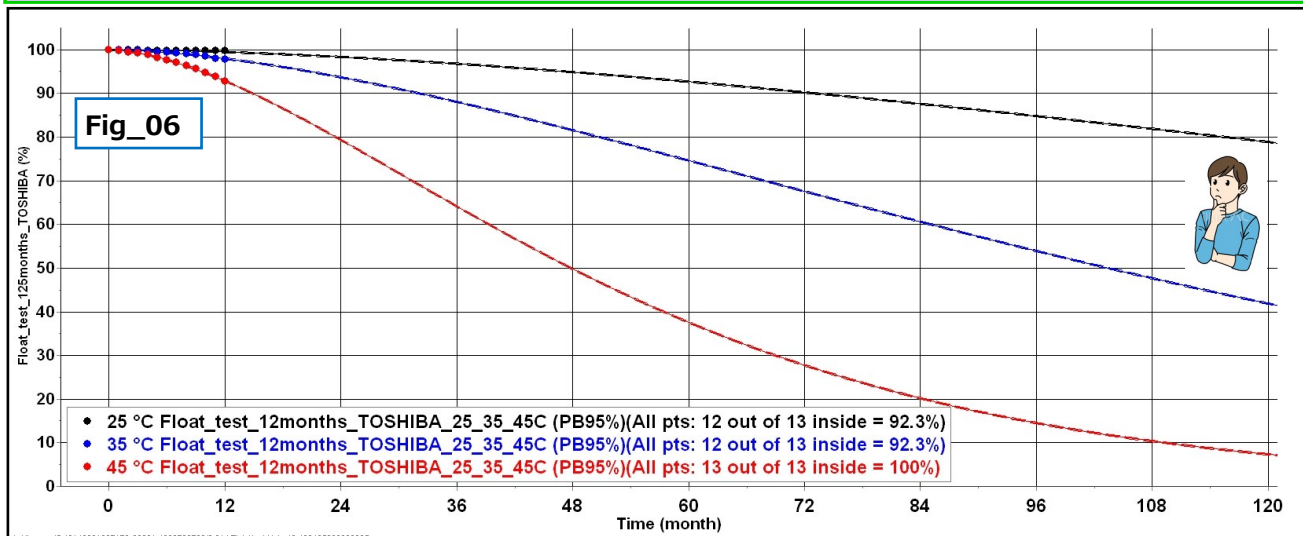
この実測データは容量維持率の変化がいかに少ないか？を示すものであり、25°C等温条件では12か月間で容量変化が0.5%未満となっています。



## Fig\_04 : Kinetics解析をスタートすると5~10min間の計算後に、AIC\_BICスコアのBest3のモデルが表示される。



## Technical Note テクニカルノート No.TKsd\_No.04/3 2025-10-10



Fig\_07

$$d\alpha/dt = 235.448902 \cdot \exp\left(-\frac{62861.403}{R \cdot T}\right) \cdot (1-\alpha)^{\square 1} \cdot \alpha^{\square 0.402}$$

前指数因子の235.448902 1/sは、下段のAIC + BICのwスコアでは自然対数として $\ln(235.448902) \approx 5.462$ で表示されています。

Model Table Options		Statistic Parameters					Kinetic Parameters (step 1)				Kinetic Parameters (step 2)				Other Parameters			
#	<<	wAICc+wBIC (%)	w AICc (%)	w BIC (%)	Nb param	Nb points	RSS	E1 (J/mol)	ln(A1*) (-)	n1 (-)	m1 (-)	E2 (J/mol)	ln(A2*) (-)	n2 (-)	m2 (-)	Alpha aging 1(-) Yinit (%)	Yend (%)	Ratio v1
9	<input type="checkbox"/>	53	15.56	90.43	3	39+Bootstrap	3.455E-1	62849.538	5.458	1 *	0.403	-	-	-	-	1E-10 *	100 *	0 *
5	<input type="checkbox"/>	41.02	78.12	3.92	5	39	2.625E-1	28292.676	-6.812	1 *	0.722	1.069E+5	19.267	1 *	0 *	1E-10 *	100 *	0 *
2	<input type="checkbox"/>	5.06	4.8	5.33	3	39	3.455E-1	62861.403	5.461	1 *	0.402	-	-	-	-	1E-10 *	100 *	0 *

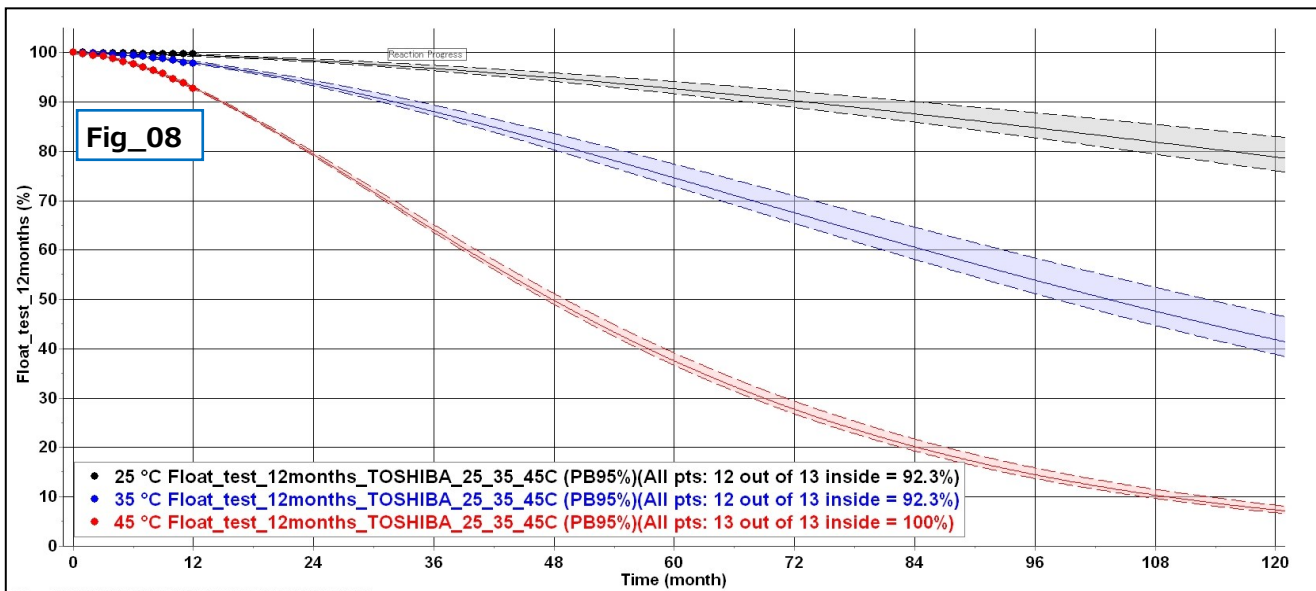
Fig\_06はKinetics解析後、モデル式#2をベストのモデルとして選択肢、Residuals Analysisによりモデル式の25,35,45℃を表示したものです。0~12か月間のモデル式の正しさを示してはいますが、実測データ以外の~120か月期間で得られたデータがどの位置にプロットされるか？は不明です。保存期間における劣化度を予測するには12か月以降で測定された検証データで評価することが必要です。

この場合、TKsdではBootstrap計算により、例えば予測バンド95%のバンド帯を計算することができます。

Fig\_08はBootstrapの“Resampling data”モードで計算した予測バンド95% (PB95%) を表示したものです。経過時間の増加に伴い、PB95%の容量維持率の幅が増加します。例えば120か月で測定データが得られたとき、得られたデータの95%のは76~83%の幅に入ると予測しています。そのようになる理由は、使用したTable\_01の仮実測データの精度が高いことに起因していると推定します。また45℃等温条件では容量維持率の変化が大きくなるので、35,25℃の等温条件に比較して、仮実測データの精度が上がり、PB95%の帯域幅が狭くなり、精度の高い予測ができることを示しています。

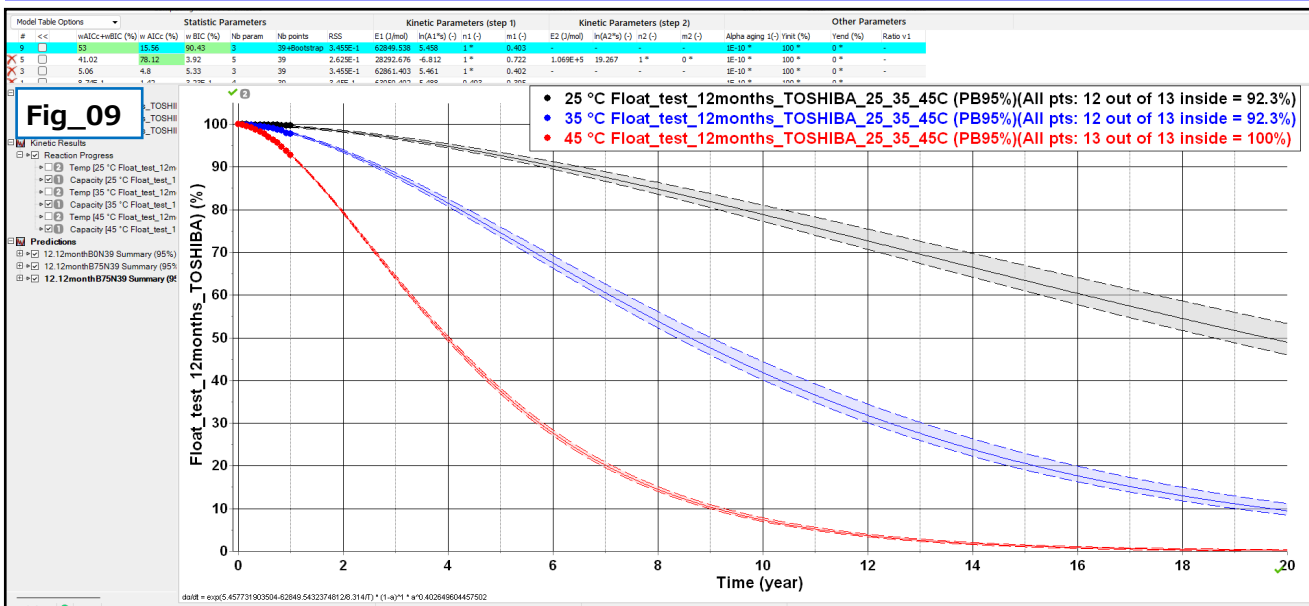
この予測バンド9%の曲線では45℃における120か月後の容量維持率が8%程度になっています。これが正しいかどうかは24, 36か月後の検証データで予測値が担保されますが、残念ながら検証データの不明です。モデル式をkinetics解析するとき、初期値の100%は既知なので問題ありませんが、最終値は0%と定義したことに由来します。

最終値が0%以外の値で確定できれば、モデル式も精度が上がり、経年後の容量残存率も増加する可能性があります。

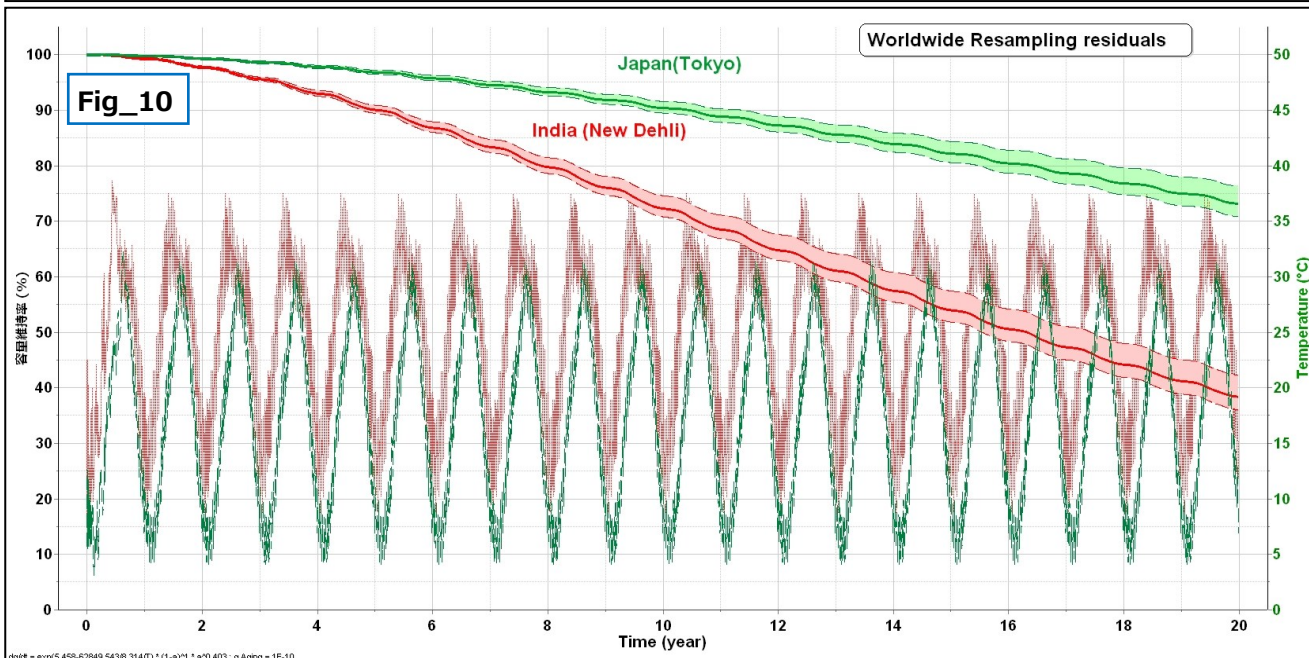


## Technical Note テクニカルノート No.TKsd\_No.04/4 2025-10-10

## 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変化



Fig\_08は、Bootstrapの(Resampling Residuals) により得られた予測バンド95%の曲線です。時間スケールが20年になっています。Fig\_07では35°C/10年の容量維持が38~47%ですが、Fig\_08では40%~45%になっています。Table\_01のデータは実測データとモデル式のデータ点の残差が平均的に上下に分布していることから、このような実測データの場合はResampling Residualsに計算結果の方がバンド幅が狭くなり、予測精度が向上することになります。

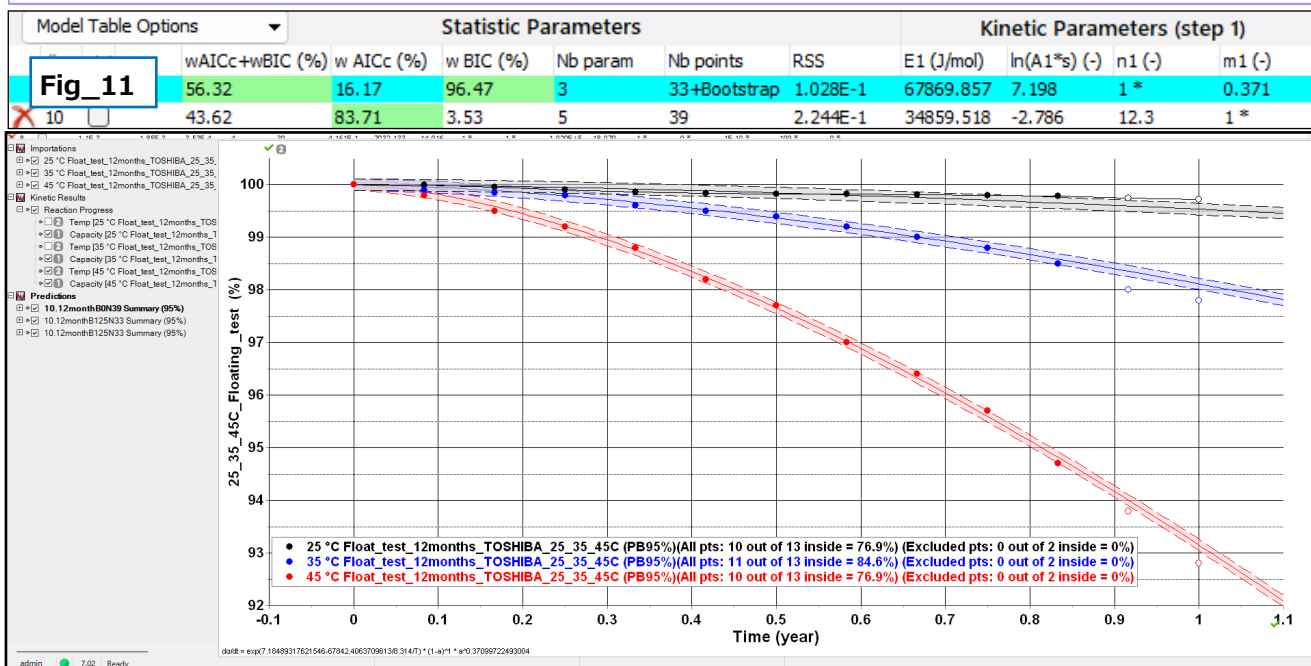


Fig\_09はこの電池が東京(日本)とニュー・デリー(インド)の気象温度条件で20年間フロート試験が行われた時、容量維持率がどのように減少するかを予測したものです。反応モデル式に活性化エネルギーの項があるので、劣化反応が環境温度により容量維持率が変動することを示しています。これを見ると、EV車などリチウム・イオン電池は温度を上昇させないで使用するべきであることが理解できます。

このフロート試験データは12か月以降の容量維持率を検証するデータがありません。また25°Cの実測値の容量維持率は1%以内という少ない変化率となっています。それではモデル式を推定する**実測データ**を10か月、**検証データ**を11か月と12か月の6データとした場合に、どのようになるかを次の5、6ページに紹介します。

## Technical Note テクニカルノート No.TKsd\_No.04/6 2025-10-15

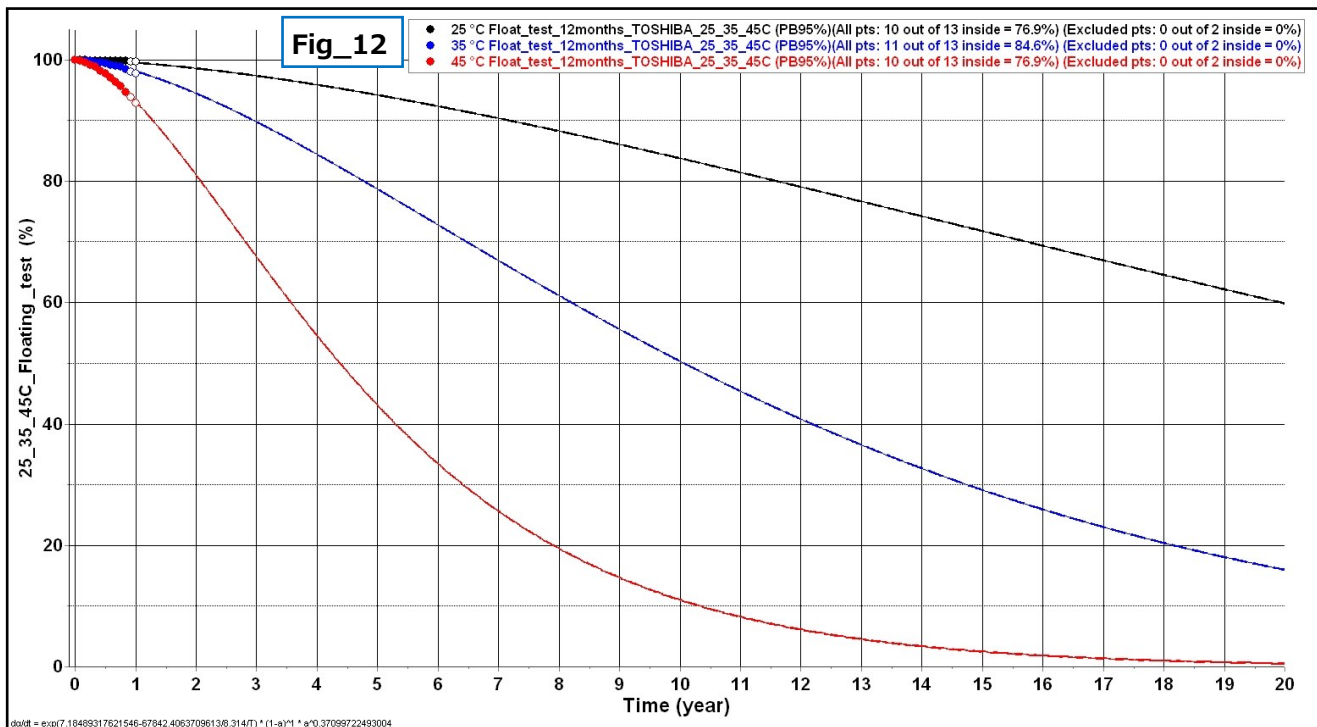
## Title: リチウム・イオン電池のフロート試験による容量維持率の変化



Fig\_010は、実測データを0~10か月間総データ33点からモデル式を探索しています。

モデル # 11は1STEPのモデルで、 $n1=1.0$ ,  $m1=0.371$ となっています。実測データを0~12か月の39点とした場合の $n=1.0$ ,  $m=0.402$ と比較して、 $m1$ 次数が5%ほど低い値です。また11,12か月の6点の検証データはモデル式から多少外れており、25℃は高い値、35, 45℃は低い値になっています。

# 10のモデル式は $n=12.3$ となち、 $n$ 次は一般的には5以下となるとする常識とはかけ離れた次数であり、モデル式としては除外しました。



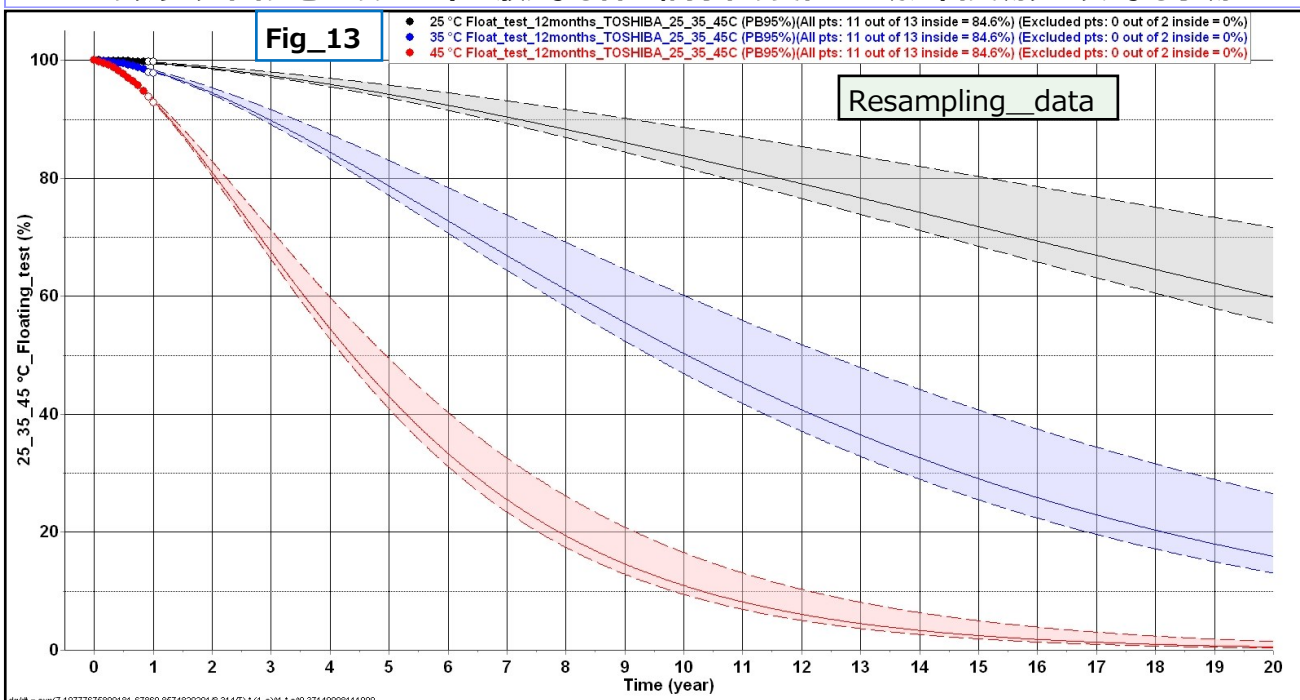
Fig\_11は10か月33点と11, 12か月目のデータを検証データとして扱ってモデル式を探索し、予測期間を20年間としてモデル式による容量維持率の曲線を表示しました。11, 12か月目の検証データはモデル式による95%ライン区域以外になっています。

10か月33点データから予測されたモデル式は12か月間39点から得られるモデル式とは多少、異なっていることがわかります。

Bootstrap計算により、モデル式を探索する実測データ以外の測定データ（容量維持率）がどのようになるかを予測します。

## Technical Note テクニカルノート No.TKsd\_No.04/5 2025-10-15

## 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変化 10か月間実測データによる予測



Fig\_13はBootstrap (Resampling data 125ループ) により得られた予測バンド95%です。この実測データはデータのバラツキに対称性があり、Bootstrap計算はResampling-residuals-125ループを使った方が予測バンド95%の幅が多少狭くなり、予測精度が向上することになります。

No.09のBootstrapによる予測バンド95%を比較したとき、Bootstrapで得るバンドは「与えた実測による学習データとモデルの下での再標本化に基づく不確かさ」を表すため、学習データだけだとモデル過学習やデータ依存性の影響を取り込んでしまうことになります。モデル選択を実測の学習データ内で行うと楽観的バイアスが入る。その結果：名目上は予測バンド95%でも実際の外部データに対するカバレッジは低下することになります。

一方、独立した検証データがあれば「学習で得たバンドが外部データで実際に95%のカバレッジを保つか（外挿／一般化）」を確認できるため、実用的予測性能の評価が可能になります。予測するには検証データがあって初めてその精度が評価できることになります。

Fig\_14は検証データに基づくと言っても、この予測データが予測バンド95%の区域外になっていることからこうした状況を加えて、モデルを修正するか、バンド幅の再構成あるいは予測値を評価する必要があります。

