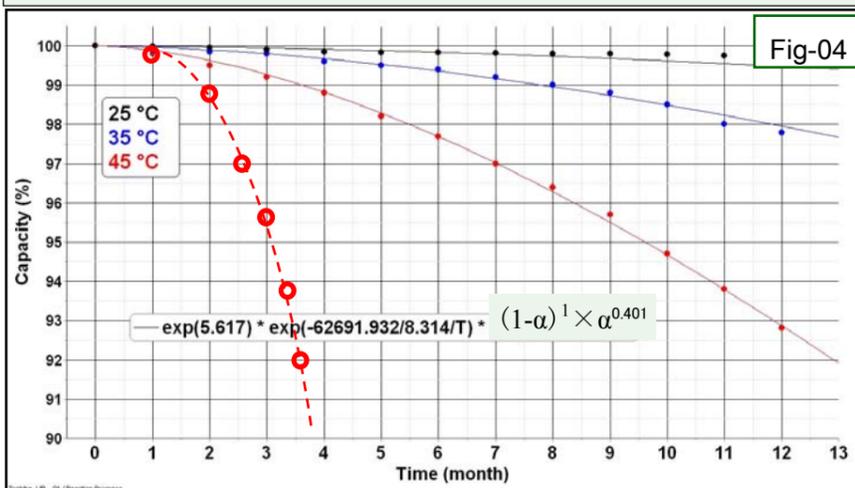


Technical Note テクニカルノート LIB-12/2 2018-10-20

Title: リチウムイオン電池\_フロート試験データによる寿命予測(AIC\_BIC法)

Fig\_04 : Floating\_testの残存容量率がルート則に従うのでしょうか?



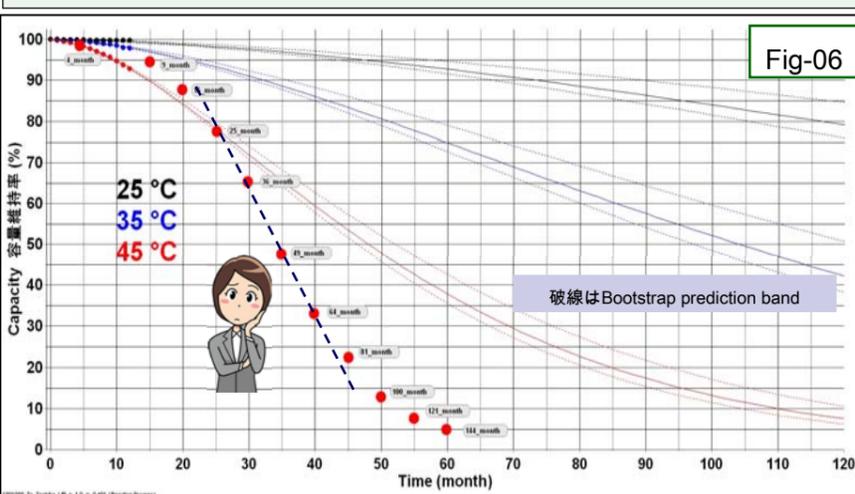
Fig\_04の ○ で結ぶ曲線は手動入力で時間軸をルート則  $\sqrt{t}$  に変換してその位置に相当する45°Cの容量維持率をプロットしたものです。一般に保持試験の容量維持率曲線はルート則に従うと言われています。しかしこの測定データのLIBセルは負極がカーボンではなく、もともとルート則にはならない測定データであるためルート則にはなっていません。一方の赤池情報量規準は自動計算でベストフィットする反応式を検索しました。

Fig-05 SBモデルのn1, m1, n2, m2 反応次数をすべて自動計算

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)(1-\alpha)^{n1}\alpha^{m1} + A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right)(1-\alpha)^{n2}\alpha^{m2}$$

赤池情報量規準でベストに選択された反応式はA1項 **赤破線部** 正解  
Model 1:  $A_1 \times \exp(-62.99\text{kJ/mol} \times 8.314/T) \times (1-\alpha)^{1.0} \times \alpha^{0.401}$   
wAIC: 70.98% wBIC: 92.28% 残差平方和 RSS: 3.503E-1  
Ea1: 61.98(kJ/mol) ln(A1\*s): 5.503(-) n1: 1 (-)\* m1: 0.401 (-)  
\*は1次式が濃厚の意味

Fig\_06 : 10年間\_25,35,45°Cにおける容量維持率\_予測帯付き減少曲線



● のデータ点は時間軸を $\sqrt{t}$ に換算しています。50\_monthの位置は $\sqrt{100}$ です。推定曲線の容量維持率曲線が100%から5%までの間にルート則になる領域があるかを調べました。80%~30%の間がルート則に沿っているようにも見えます。ただし反応前半と後半はルート則にはなっていません。この反応式の基本式が1次式  $(1-\alpha)^{1.0}$  であり、これに $\alpha^{0.401}$ の自触媒的な反応が加算されています。

$(1-\alpha)^{0.5}$   $(1-\alpha)^1$   $(1-\alpha)^2$ などパソコンの計算プロセスでは片っ端から A1,E1,n1,m1や A2,E2,n2,m2に対してさまざまな数値を当て込み猛スピードの計算により効率的に反応式を特定します。赤池情報規準では反応モデルとしてA1項のみの反応式を検索しました。

Fig\_06は実測データから推定される反応式の25,35,45°Cにおける120ヶ月先までの寿命予測曲線です。予測推定値には誤差があります。本ソフトウェアはBootstrap法による95%\_予測帯を算出して表示することが可能です。

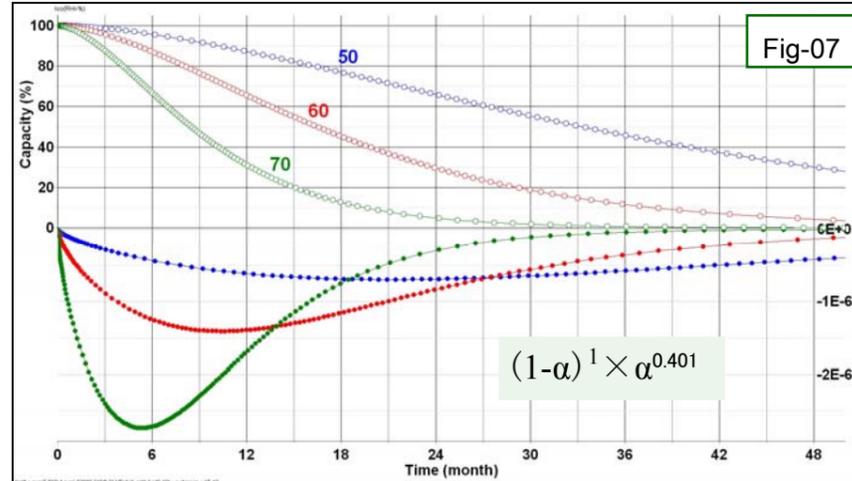
この計算は残差 (RSS)を再サンプリングし最低でも1000回以上のループ計算を行うので1時間程度の計算となります。

今までのLIBの寿命予測では予測帯95%を求めることができませんでした。その理由として使用する測定データが経験則で前提とした反応モデルと一致しているかどうかの検証がないまま予測することになるからです。

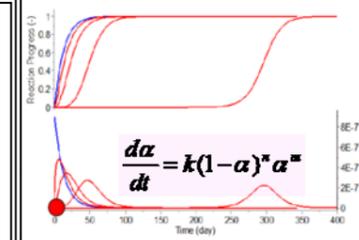
Technical Note テクニカルノート LIB-12/3 2018-10-20

Title: リチウムイオン電池\_フロート試験データによる寿命予測(AIC\_BIC法)

Fig\_07 : 50,60,70°Cで容量試験をするとどうなるか?

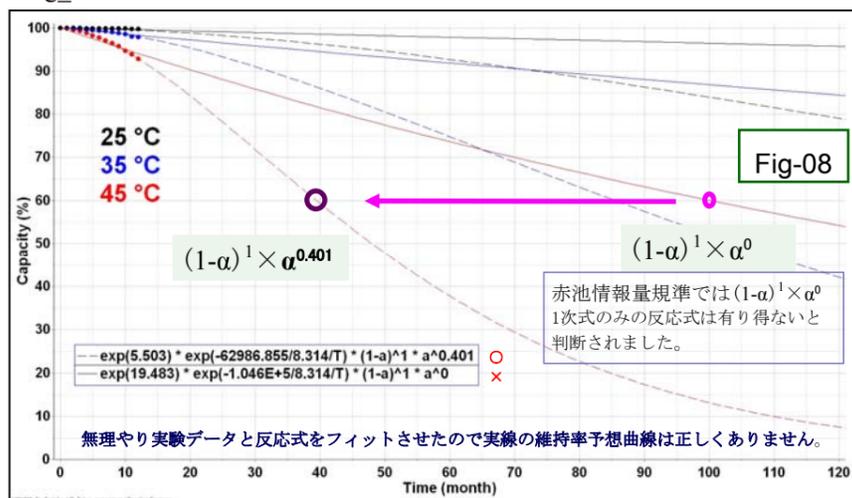


自触媒反応モデル

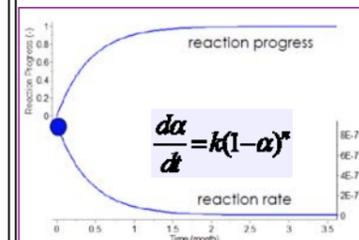


このLIBの加速反応を50,60,70°Cで実施した場合Fig\_07のような容量維持率の曲線になると予測されます。下段の70°Cの減少率曲線は5ヵ月後に最大になり、60°Cでは10ヵ月後になります。反応が最大になるまでの時間を誘導時間と呼び、自触媒反応の特長です。 $\alpha^{0.401}$ の指数が自触媒反応を意味します。

Fig\_08 :  $(1-\alpha)^1 \times \alpha^{0.401}$  の  $(1-\alpha)^1 \times \alpha^0$  だけの反応の維持率曲線はどうなるか?

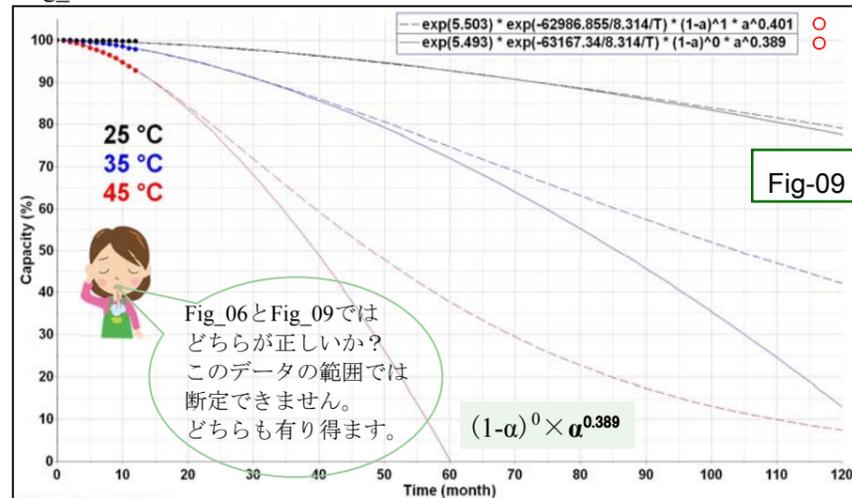


n次反応モデル



Fig\_08は  $\alpha^{0.401}$ 項を除いて1次式だと仮定して、測定データと最もフィットする容量維持率曲線を無理やりに予測させます。 $\alpha^{0.401}$ の項がある反応では60%容量維持率になる時間の40ヶ月に対し、1次反応のみの反応では100ヶ月になっています。 $\alpha^{0.401}$ の項があることによって $(1-\alpha)^1$ の1次反応が加速されていることとなります。

Fig\_09 :  $(1-\alpha)^0 \times \alpha^{0.389}$  の0次反応+αでは容量維持率曲線はどうなるか?



Fig\_09は同様に $(1-\alpha)^0$ のように0次反応と仮定して $\alpha^m$   $m=0.389$ を求めてから容量維持率曲線を推定したものです。Fig\_06とFig\_09のどちらが正しいかは加速試験温度を55°Cにしてより低い容量維持率までの曲線を求めるか、またはより長期間の検証データで決定します。

Fig\_06とFig\_09ではどちらが正しいか? このデータの範囲では断定できません。どちらも有り得ます。