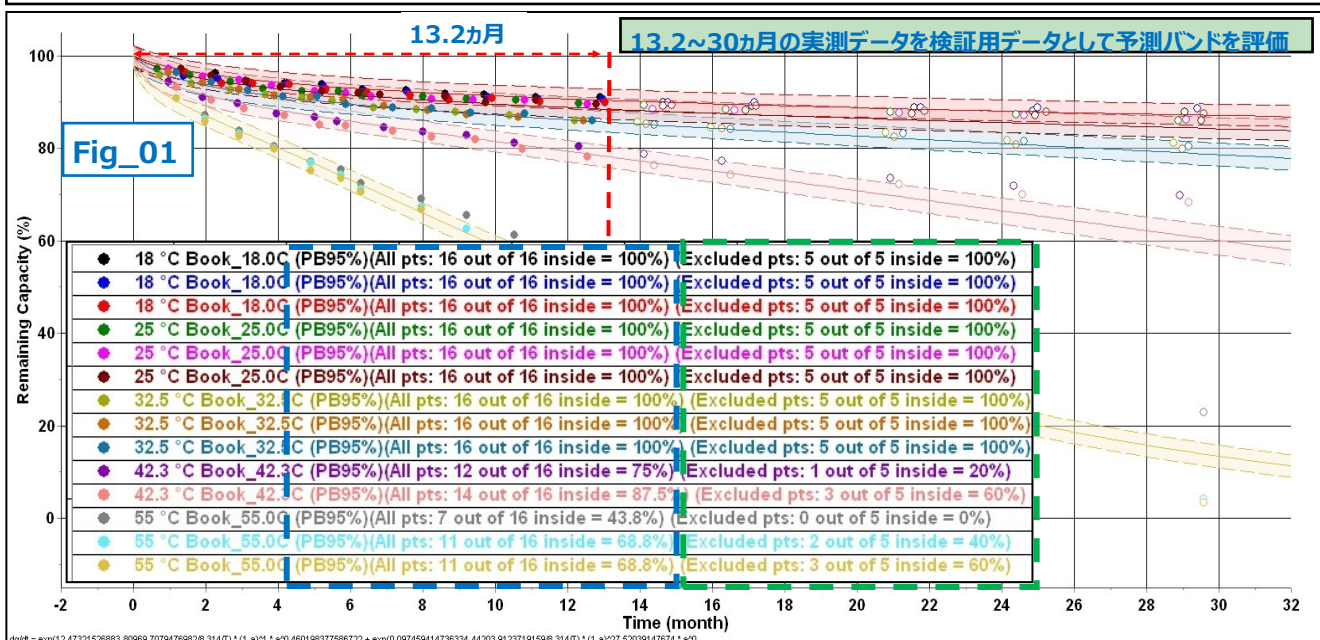


Technical Note テクニカルノート No.TKsd_No.06/1 2025-11-18

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

前ノートのTKsd_No.05ではリチウム・イオン電池の容量維持率について30か月の期間に及ぶ加速試験データから、電池容量の劣化プロセスのモデルを探し、保存期間の評価しました。それでは、30か月よりも短い期間の加速試験データでは評価できないものなのでしょうか？しかし加速試験期間を短縮すればするほど、得られるデータ量が減少し、予測精度が低下するというトレードオフが生じます。この課題に対して、加速試験の設計、統計的手法、モデル選定、最適化、業種ごとのベストプラクティスを総合的に検討し、妥当な加速試験期間と高い予測精度の両立を目指すアプローチが求められています。本テクニカル・ノートでは、TKsdソフトウェアによるAIC,BICのモデル選択基準によって得られたモデルについて、実測データの期間とデータ数を7.9, 10.0, 11.3, 13.2, 17.2, 22.0, 26.0, 29.8 か月の8段階に分け、使用した実測データと検証データがそれぞれの予測バンド95%帯域に含まれる比率を求めました。この比率から加速試験データ期間と予測精度の関係を明らかにして、妥当性のある試験期間を検討します。



テクニカル・ノートNo.TKsd_05/3のFig_04の解析例は実測データ224点(30か月)のすべてを使って得られたモデルでしたが、このFig_01は実測データを154点(13.2か月)を使って、モデルを決定しました。

モデル式の探索に使用しない実測データは図中では○で表示され、モデル式の予測精度を評価する“検証データ”として使用します。

一方のカラーの●で表示されたデータは、モデル式を探索するために使用された実測データです。

Fig_01のグラフはブートストラップ計算により、Resampling Residualsモードで統計上、予測されるデータ点を加えて予測バンド95%の帯域（UpperとLowerの間）をカラーで塗りつぶして表示しています。仮に224点以外の新しい実測データが得られた場合、これらのデータは予測バンド95%の帯域に、95%の確率で収まるとというのが予測バンド95%帯域の意味になります。

Fig_01の青色破線枠と緑色破線枠の2種類が表示されています。前者の青色破線枠の%表示はモデル式探索に使用した実測データが予測バンド95%の帯域内に入った確率を示しています。14個の%表示の数値を合計すると、1,243.9%になります。

14データファイルの合計は1,400%であり、実測データは1,243.9/1,400 = 0.889となり、88.9%が予測バンド95%に入っています。

緑色破線枠の1検証用データは、14個の%表示の数値を合計すると、1,080%となり、77.1%が予測バンド95%に入っています。

13.2か月の実測データから得られたモデルの予測バンド95%に対して、検証データの入る確率77.1%は良いのか？あるいは悪いのか？はこれだけでは評価できません。

モデル探索に使用する実測データ 7.9, 10.0, 11.3, 13.2, 17.2, 22.0, 26.0, 29.8 か月の8段階に分け、実測データと検証データの予測バンド95%の関係がどのようにになっているかを、次ページに比較して示します。

* 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.06/2 2025-11-18

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_1は7.9ヵ月から29.8ヵ月の8段階の加速試験データからモデルを探索し、得られたモデルによる予測バンド95%の帯域内に、検証用データが含まれる確率の変化を表示しています。

このリチウムイオン電池の容量維持率の実測データの場合、以下のことが言えます。

01：RSS値は加速期間が短く、データ数が少ないほど、値が小さくなります。ただし加速期間が長くなれば、データ数も比例して大きくなるのですが、正比例は26ヵ月までであり、29.8ヵ月では非連続でRSS値が増大します。

02：データ数とRSSの関係はRSS/データ数で示すとデータのバラツキの特性を良く示してくれます。

7.9～29.8ヵ月でRSS/データ数の比は0.377～4.363と1桁以上、数値が増大しています。

データ数が増加するとRSS値が増大する傾向は一般的なことですが、Table_1の5・DataはTable_2のm4・Dataと比較すると4・DataのモデルはRSS/データ数の比は0.263～0.488であり、探索されたモデルの信頼性が格段に良いことを示しています。

03：29.8ヵ月では実証データが存在せず、実測データの予測バンド95%の帯域は、定義通りに95.5%となります。

すべての実測データをモデル探索に使えば、予測データの期間内の予測精度が最も高くなるのは当然です。

04：試験期間が7.9ヵ月の場合、実測データが予測バンド95%の帯域に含まれる%率が49.6%となります。

少なくとも実測データは10ヵ月以上が必要と云えますが、17.2ヵ月まで期間を長くしても70%弱（ただし13.2ヵ月は例外）です。

05：実証データが予測バンド95%の帯域に含まれる%率は、実測データの期間が10ヵ月から26ヵ月まで67%前後です。

この原因は実測データの期間が長くなると、反応率(容量維持率)もバラツキが大きくなり、実測データ数が増大した利点が帳消しになるためと推定します。

06：自触媒反応の特性を示すm1項は29.8～10.0ヵ月で得られるm1値は0.304～0.11まで数値が減少しますが、7.9ヵ月ではm1値が0となることから、7.9ヵ月の加速試験期間では自触媒反応による変化が検出されないと推定されます。

07：加速試験の期間が長くなるにつれ、 ΔE_1 と ΔE_2 の活性化エネルギーは漸次、数値が増加しています。

08：Step1とStep2の2段階反応が同時に進行する状況は、加速試験期間が長くなるとその比率が0.938～0.880まで低下します。

Table_1 温度水準・5 (18.0, 25.0, 32.5, 42.3, 55.0℃) による加速試験期間と予測バンド95%の帯域の関係

試験期間	データ数	RSS	RSS/ データ数	Ratio	n1	m1	ΔE_1 kJ/mol	n2	m2	ΔE_2 kJ/mol	実測データ PB95%	検証データ PB95%
① 7.9ヵ月	99	37.3	0.377	0.938	1	0	64.2	1	0	23.1	49.6%	55.3%
② 10.0ヵ月	126	76.6	0.608	0.922	1	0.112	71.2	1	0	30.9	66.3%	66.3%
③ 11.3ヵ月	140	124.1	0.886	0.918	1	0.198	69.9	1	0	33.7	66.7%	66.7%
④ 13.2ヵ月	154	187.8	1.219	0.909	1	0.256	69.0	1	0	36.7	88.9%	77.9%
⑤ 17.2ヵ月	181	289.1	1.597	0.902	1	0.244	75.2	1	0	39.5	69.5%	69.5%
⑥ 22.0ヵ月	196	404.1	2.062	0.900	1	0.219	78.5	1	0	34.6	88.8%	64.3%
⑦ 26.0ヵ月	210	515.8	2.456	0.894	1	0.227	81.8	1	0	35.3	90.0%	64.3%
⑧ 29.8ヵ月	224	977.2	4.363	0.880	1	0.304	84.8	1	0	40.6	95.5%	N/A

これまで紹介した加速試験条件は温度水準が5個（18.0, 25.0, 32.5, 42.3, 55.0℃）である。55.0℃の温度水準の実測データは、7.9ヵ月を過ぎるとバラツキが急激に増大する。このため55.0℃の実測データを使用しなければ、予測バンド95%の帯域を狭くなる。

実測データから得られる予測バンド95%の帯域幅と検証データが予測バンドの帯域に含まれる確率はトレードオフの関係があります。そこで55.0℃の実測データを使用しないで、温度水準を4個にした場合の予測バンド95%の帯域に含まれる検証データの比率を明らかにします。ただし55.0℃の実測データを使用しない場合、自触媒反応の特性を示すm1項の値は0となり、自触媒反応の特性を無視することになります。

もし、リチウムイオン電池に推定される自触媒反応が保持時間の容量保持率にどのような影響を持つかを見るならば、予測精度よりも、加速温度条件を重視し、5・Dataの温度水準を採用すべきです。評価目的により4・Dataの温度水準にするか、あるいは5・Dataの温度水準にするかを定めることになります。また後述するTable_3の事例も解析手法の選択肢です。

Technical Note テクニカルノート No.TKsd_No.06/3 2025-11-18

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_2は18.0~42.3℃の4・温度水準データから7.9ヵ月から29.8ヵ月の8段階の加速試験データからモデルを探索し、得られたモデルによる予測バンド95%の帯域内に、検証用データが含まれる確率の変化を表示しています。

Table_2から下記のことが言えます。

Table_1の01,02,03はTable_02でも同じことが言えます。大きな違いは4・DataのモデルはRSS/データ数の比は0.263~0.488であり5・Dataのモデルに対して格段に予測精度が高いことです。

04：試験期間が7.9ヵ月の場合、実測データが予測バンド95%の帯域に含まれる**%率**が75.6%となります。

実測データは10ヵ月以上になると実測データが予測バンド95%の帯域に含まれる**%率**が85%のレベルになります。

05：実証データが予測バンド95%の帯域に含まれる**%率**は、実測データの期間が10ヵ月を超えると約73%前後になります。

この**%率**は5・Dataの場合と比較すれば、検証データPB95%の帯域に含まれる**%率**は5~6%向上しています。

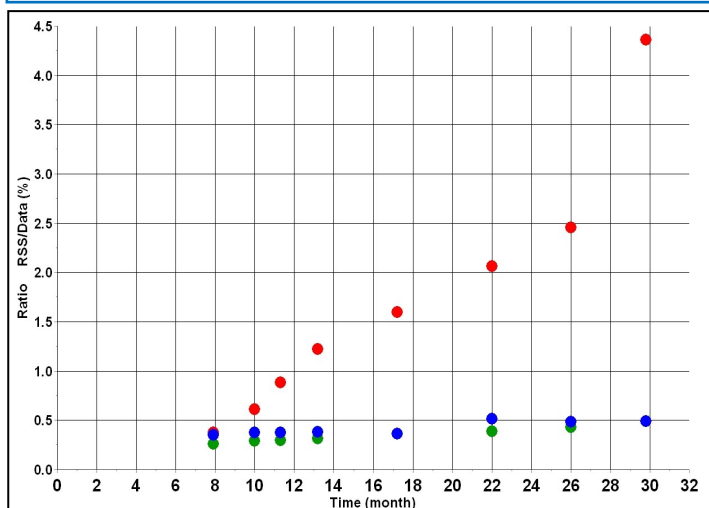
しかし**思ったよりもその%率の値が向上していない**ように思えます。

その理由は次ページの120ヵ月間の予測バンド95%のFig_02（5・Data）とFig_03（4・Data）を比較すれば納得できます。

Table_2 温度水準・4（18.0, 25.0, 32.5, 42.3℃）による加速試験期間と予測バンド95%の帯域の関係

試験期間	データ数	RSS	RSS/ データ数	Ratio	n1	m1	ΔE_1 kJ/mol	n2	M2	ΔE_2 kJ/mol	実測データ PB95%	検証データ PB95%
① 7.9ヵ月	78	20.5	0.263	0.923	1	0	88.4	1	0	25.7	75.6%	59.5%
② 10.0ヵ月	99	28.8	0.291	0.917	1	0	95.5	1	0	29.1	84.7%	72.7%
③ 11.3ヵ月	110	32.6	0.296	0.917	1	0	83.4	1	0	28.8	85.8%	69.7%
④ 13.2ヵ月	121	38.1	0.315	0.918	1	0	79.6	1	0	22.6	88.1%	72.4%
⑤ 17.2ヵ月	142	51.1	0.360	0.919	1	0	75.0	1	0	32.3	90.9%	74.2%
⑥ 22.0ヵ月	154	59.6	0.387	0.914	1	0	78.0	1	0	35.4	93.8%	86.4%
⑦ 26.0ヵ月	165	70.7	0.428	0.912	1	0	77.5	1	0	32.4	94.9%	81.8%
⑧ 29.8ヵ月	176	85.8	0.488	0.909	1	0	76.4	1	0	30.7	95.5%	N/A

Fig_02 : RSS/（モデル探索に使用した実測データの総数）の比



Table_1（温度水準5個）とTable_2（温度水準4個）の**RSS/データ数**の比率をグラフにしたのがFig_02です。

●のデータが温度・5水準、●のデータが温度・4水準です。

5温度水準/29.8ヵ月の実測データは桁違いにRSS/データ数の比率が異なること、26ヵ月以降は連続性がなく、モデル探索の実測データとして不適当と見なすべきかもしれません。

Fig_02の7.9ヵ月の実測データでは4温度水準と5温度水準はRSS/データ数の比率には大きな差がありません。したがって55.0℃の実測データを0~7.9ヵ月までの実測データに限定してモデル探索のデータとして使用すればどのようなになるでしょう。

その先にFig_02の青色●のデータが55.0℃の実測データを7.9ヵ月までに制限した場合の**RSS/データ数**の比率です。青色データと緑色データは同じレベルの比率になりました。

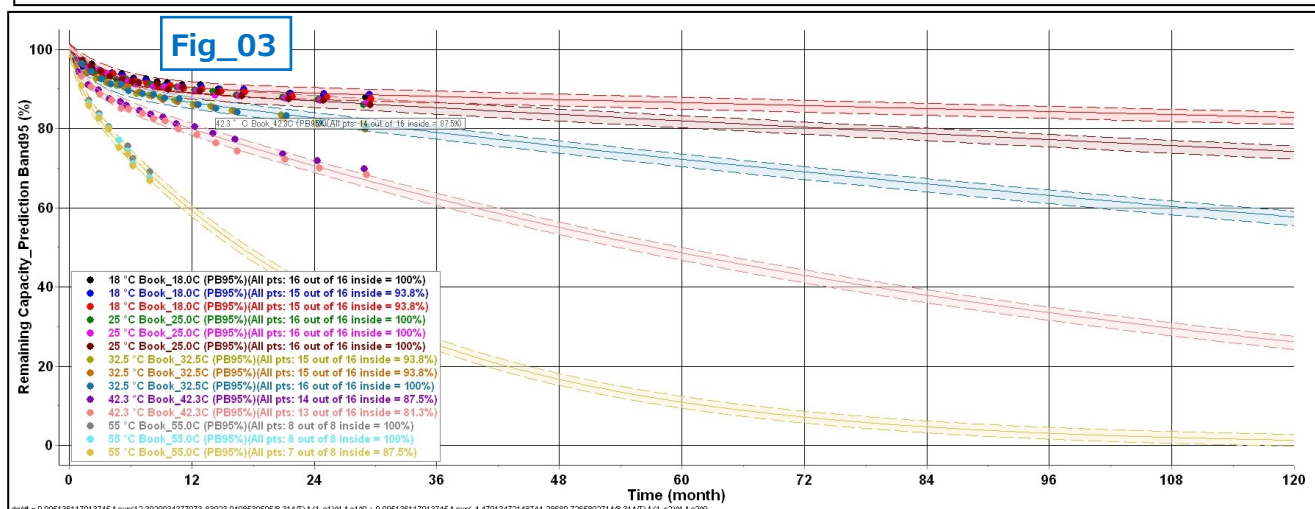
次ページに示すFig_03のグラフは、Fig_02の赤色のデータ点を除いた、0~7.9ヵ月までの55.0℃の実測データと18.0~42.3℃の実測データを使用して、モデル探索をしています。

Technical Note テクニカルノート No.TKsd_No.06/4 2025-11-18

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_03は、温度水準が5 (18.0~55.0℃) ですが、55.0℃のデータ・セットはバラツキの少ない0~7.9か月の範囲に限定しています。後述するFig_04, Fig_05の120ヵ月/10年間の容量維持率の予測バンド95%の帯域幅を比較すると、このデータ・セットはFig_4よりも帯域が狭く、予測精度が優れていることが良くわかります。

このことは55.0℃の7.9~30ヵ月間の実測データのバラツキが、他の温度水準のデータよりも格段に大きいことによる影響と判断できます。



Table_3 温度水準・5 (18.0,25.0,32.5,42.3,55.0~7.9month℃)の加速試験期間と予測バンド95%の帯域の関係

試験期間	データ数	RSS	RSS/ データ数	Ratio	n1	m1	ΔE_1 kJ/mol	n2	m2	ΔE_2 kJ/mol	実測データ PB95%	検証データ PB95%
① 7.9ヵ月	99	34.6	0.350	0.923	1	0	63.8	1	0	22.9	86.8%	59.3%
② 10.0ヵ月	123	46.6	0.378	0.927	1	0	70.9	1	0	23.4	89.5%	61.1%
③ 11.3ヵ月	134	50.6	0.377	0.917	1	0	72.7	1	0	23.4	90.9%	59.3%
④ 13.2ヵ月	145	55.7	0.384	0.922	1	0	74.3	1	0	23.7	91.8%	58.1%
⑤ 17.2ヵ月	166	69.5	0.360	0.919	1	0	76.2	1	0	24.4	93.1%	62.4%
⑥ 22.0ヵ月	178	91.8	0.515	0.762	1	0.26	77.8	1	0	30.7	93.6%	72.7%
⑦ 26.0ヵ月	189	91.9	0.486	0.910	1	0	80.3	1	0	26.0	96.8%	65.4%
⑧ 29.8ヵ月	200	109.5	0.488	0.905	1	0	82.4	1	0	27.2	96.8%	N/A

- 01 : Table_3とTable_1は 55.0℃の実測データが含まれているという点では同じですが、RSS/(データ数)の比が大幅に改善されています。Table_3のRSS/(データ数)はTable_2とほぼ同じレベルになりました。
- 02 : 42.3℃の120ヵ月後の容量維持率は 約25%でTable_3とTable_2もほぼ同じ予測値になります。Table_1では42.3℃の120ヵ月後の容量維持率は約10%となります。
- 03 : Table_1とTable_3の検証データの予測バンド95%の包含率を比較します。Table_1の8項目の比率は平均値66.3%に対し、Table_2は平均値73.8%、Table_3の平均値62.6%となります。予測バンドの帯域幅と包含率はトレードオフの関係があるので、Table_3の包含率の平均値が低下がTable_1よりも予測精度が低下を意味するとは言えません。
- 04 : 03の内容をモデル探索に使用した実測データの予測バンド95%の包含率で比較すると、Table_1の8項目の比率は平均値77.0%に対し、Table_2は平均値73.8%、Table_3の平均値92.4%となります。実測データの予測バンド95%の包含率で評価すれば、Table_3の選択肢として考えることができます。

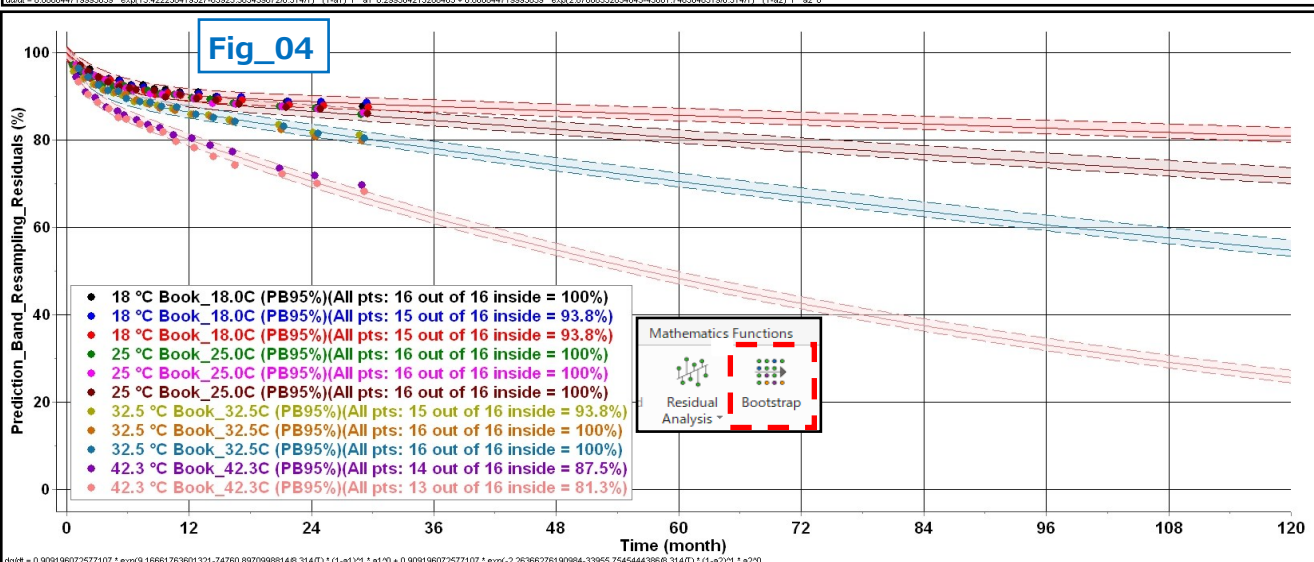
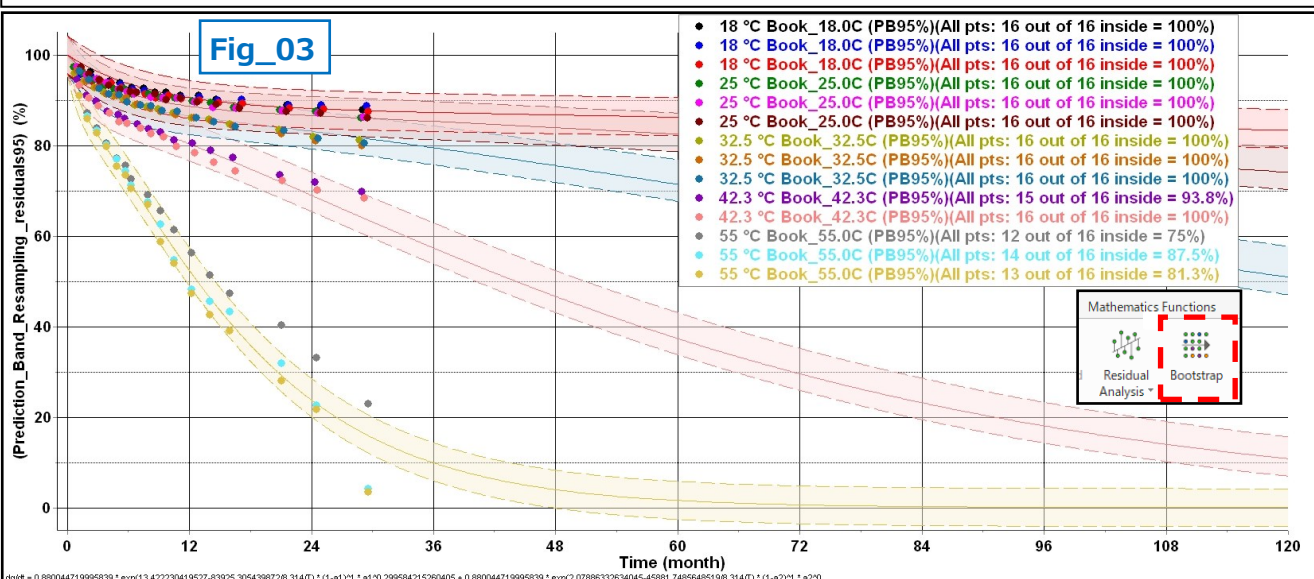
Technical Note テクニカルノート No.TKsd_No.06/5 2025-11-18

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_03とFig_04のグラフはBootstrap (Resampling data) 計算により、120か月間の予測バンド95%の帯域を示しています。どちらも同じ予測バンド95%の帯域ですが、Fig_02の帯域幅は、120か月の時点で**おおよそ10%**ほどあります。Fig_03の帯域幅は同じく**おおよそ5%以下**になっています。

バラツキの少ない実測データから得られたモデルは、実測データとのRSS値が低くなり、それが予測バンドの帯域を狭くしていることになります。Fig_04では実測データのバラツキが小さくなることから、予測バンド95%の帯域幅も小さく、狭くなります。

仮にFig_03とFig_04で30か月以降に検証用データが存在するとすれば、Fig_03の場合は検証データがこの狭い帯域幅に入ることはFig_02に比べて、厳しい条件になっています。これが前ページで記載した “思ったよりもその%率の値が向上していないように思えます。” の原因は予測バンドの帯域と実測データや検証データの包含率がトレードオフの関係があるためです。



Table_3 温度水準・5 (18.0,25.0,32.5,42.3,55.0℃)の7.9か月の実測データから得られる予測バンドの包含率の関係

予測バンド帯域	実測データ	検証データ
PB99%	78.5%	75.0%
PB95%	73.2	54.5
PB90%	67.9	48.8
PB85%	63.0	43.2
PB80%	56.7	38.3
PB70%	50.0	32.0

予測バンドは95%帯域を通常使用しますが、もし帯域を99%や90%,85%,80%,70%とした時、どのような包含率の%値が得られるのか？ 7.9か月の経過時間の実測データ・セットを使用した場合、実測データと検証データについて各予測バンドの帯域に含まれるデータ数の比率を比較しています。予測バンドの帯域幅を低くすると、帯域幅が狭くなるために、帯域内に含まれる実測データの包含率が低下します。

検証データについても予測バンドの帯域幅を低くすると、帯域幅が狭くなり、帯域内に含まれる検証データの包含率も低下します。このように予測バンドと実測データや検証データの包含率の関係はトレードオフの関係があります。温度水準が5個のTable_3では検証データの包含率の落ち込みが大きく、時間の経過が大きくなると検証データのモデルに対する予測信頼度が低下していることになります。