

# **Alterung von Lithium-Ionen-Batterien - Modellparametrierung und Optimales Experimentelles Design**

**Florian Ströbl**

Vollständiger Abdruck

der von der Fakultät für  
Elektrische Energiesysteme und Informationstechnik  
der Universität der Bundeswehr München  
zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktor-Ingenieurs  
(Dr.-Ing.)**

angenommenen Dissertation.

Gutachter/Gutachterin:

1. Prof. Dr. rer. nat. Herbert Palm
2. Prof. Dr.-Ing. Thomas Weyh
3. Prof. Dr.-Ing. Oliver Bohlen

Die Dissertation wurde am 16.01.2025 bei der Universität der Bundeswehr München eingereicht und durch die Fakultät für Elektrische Energiesysteme und Informationstechnik am 23.04.2025 angenommen. Die mündliche Prüfung fand am 22.05.2025 statt.



Die vorliegende Dissertation ist entstanden im Rahmen einer  
kooperativen Promotion zwischen der  
**Hochschule München**



und der  
**Universität der Bundeswehr München.**



Die fachliche Betreuung und die Erarbeitung der Inhalte  
erfolgte überwiegend am  
**Institut für nachhaltige Energiesysteme (ISES)**  
der Hochschule München.

---

# Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Entwicklung und Anwendung neuer Methoden des optimalen experimentellen Designs zur effektiven und effizienten Charakterisierung des Alterungsverhaltens von Lithium-Ionen-Batterien (LIBs). Motiviert durch die Notwendigkeit präziser Alterungsmodelle für die Auslegung und Betriebsoptimierung von Batteriespeichersystemen zielt die Arbeit darauf ab, mit minimalem experimentellen Aufwand maximale Informationen über die Modellparameter zu gewinnen. Die zentrale Forschungsfrage ist dabei, wie die Präzision der Parameterschätzung verbessert werden kann, während gleichzeitig der experimentelle Aufwand reduziert wird. Hierfür werden die mathematischen Grundlagen parametrischer Modelle, Parameterschätzer und Versuchsplanungsmethoden analysiert. Aufbauend darauf wird ein neuer Ansatz des parameter-individuellen optimalen experimentellen Designs (pi-OED) entwickelt, der die gezielte Optimierung von Versuchsplänen zur Verbesserung der Schätzgenauigkeit ausgewählter Parameter ermöglicht. In einem weiteren Schritt wird pi-OED in ein Framework für mehrstufige optimale Versuchsplanung (MS-OED) integriert. Durch die Kombination von raumfüllenden Sampling-Verfahren in frühen Versuchsphasen mit pi-OED in späteren Phasen können Experimente auch bei geringem Vorwissen effizient gestaltet werden. Simulationsstudien belegen das Potenzial von MS-OED, die Versuchsdauer zu reduzieren und gleichzeitig die Modellqualität zu verbessern. Die praktische Anwendbarkeit der entwickelten Methoden wird anhand einer experimentellen Alterungsstudie an kommerziellen LIB-Zellen demonstriert. In einem zweistufigen Versuchsplan werden pi-OED und konventionelle Designs verglichen. Die Ergebnisse zeigen, dass pi-OED die Unsicherheit in der Bestimmung kritischer Parameterwerte der kalendarischen Alterung signifikant reduziert. Für die komplexere zyklische Alterung werden Grenzen identifiziert, die Ansatzpunkte für zukünftige Arbeiten liefern. Insgesamt leistet die Arbeit einen wichtigen Beitrag zur Weiterentwicklung der statistischen Versuchsplanung für die Batterieforschung. Die entwickelten Methoden ermöglichen eine effizientere Charakterisierung des Alterungsverhaltens und unterstützen damit die Entwicklung langlebiger und zuverlässiger Batteriespeicher.

---

# Abstract

The present work deals with the development and application of new methods of optimal experimental design for the effective and efficient characterization of the aging behavior of lithium-ion batteries (LIBs). Motivated by the need for precise aging models for the design and operational optimization of battery storage systems, the work aims to gain maximum information about the model parameters with minimal experimental effort.

The central research question is how the precision of parameter estimation can be improved while simultaneously reducing experimental effort. For this purpose, the mathematical foundations of parametric models, parameter estimators, and experimental design methods are analyzed. Building on this, a new approach of parameter-individual optimal experimental design (pi-OED) is developed, which enables the targeted optimization of experimental plans to improve the estimation accuracy of selected parameters.

In a further step, pi-OED is integrated into a framework for multi-stage optimal experimental design (MS-OED). By combining space-filling sampling methods in early experimental phases with pi-OED in later phases, experiments can be designed efficiently even with little prior knowledge. Simulation studies demonstrate the potential of MS-OED to reduce experimental duration while simultaneously improving model quality.

The practical applicability of the developed methods is demonstrated by means of an experimental aging study on commercial LIB cells. In a two-stage experimental plan, pi-OED and conventional designs are compared. The results show that pi-OED significantly reduces the uncertainty in determining critical parameter values of calendrical aging. For the more complex cyclic aging, limitations are identified that provide starting points for future work. Overall, the work makes an important contribution to the further development of statistical experimental design for battery research. The developed methods enable a more efficient characterization of aging behavior and thus support the development of durable and reliable battery storage systems.

---

# Vorwort und Danksagung

Vor ziemlich genau vier Jahren war ich zum ersten Mal an der Hochschule München. Es war eine seltsame Zeit - die Gänge waren wie leergefegt, die Labore und Büros geschlossen - der x-te Corona-Lockdown war in vollem Gange. Trotz dieser außergewöhnlichen Umstände fühlte ich mich ab dem ersten Tag willkommen und als Teil des ISES, was den vielen herzlichen und hilfsbereiten Menschen zu verdanken ist, die mich seitdem während meiner Promotion begleitet haben.

Allen voran möchte ich meinem Erstbetreuer Herbert Palm danken, der mich in jeglicher Hinsicht gefördert und im genau richtigen Maße gefordert hat. Die Faszination für Physik und Statistik, die ich in unzähligen Diskussionen erleben durfte, war ansteckend. Die wahrscheinlich perfekte Ergänzung, und manchmal der wohl notwendige Kontrapunkt zu einem begeisterten Physiker war mein Zweitbetreuer Oliver Bohlen, der die teils sehr abstrakten Methoden immer mit einer Praxisbrille hinterfragte. Eure Betreuung und Förderung hat mich nicht nur fachlich, sondern vor allem auch menschlich sehr weitergebracht. Alle guten Dinge sind bekannterweise drei, und somit möchte ich mich an dieser Stelle bei Thomas Weyh bedanken, der meine Promotion seitens UniBW betreute, und damit erst möglich machte. Ich fühlte mich in dieser Konstellation stets gut aufgehoben, und die Vielzahl an Diskussionen haben mich sehr bereichert. Vielen Dank dafür!

Meine Arbeit war an der Schnittstelle zwischen Systems Engineering- und Energiespeicher-Labor angesiedelt. Daher möchte ich mich bei allen Mitarbeitenden beider Laboren bedanken, für die super gute und motivierende Zusammenarbeit. Besonderer Dank gilt meinen direkten Kollegen Christian Roßenmüller, Alex Reiter und Markus Spielbauer, die mich vor allem bei Batterie- und Laborfragen tatkräftig unterstützt haben.

Besonders hervorzuheben sind an der Stelle meine Projektpartner, Markus Mühlbauer, der mich vor Allem bei meinem Einstieg am ISES sehr unterstützt hat, und Florian Schaeufl, der mich durch regelmäßige Telefon-Updates stets (auch trotz Zeitverschiebung) auf dem Laufenden gehalten hat, und auch für den ein oder anderen Spaß im Büro zu haben war ;). Ihr wart stets verlässliche Partner im BaPoBs-Projekt, und darüber hinaus - Danke dafür!

---

Natürlich möchte ich mich auch bei Valentina Menne, Kieran Oswald, Luis Winkler, Jakob Vellinger, Georg Fabry, Sebastian Mortag, Hannah Pfeffer, und allen Studierenden der LSY und LES Labore bedanken, die den Laboralltag sehr bereichert haben, sei es durch exzessives Kickern, ausgedehnte Kaffeepausen, oder Ausflüge in die Berge.

Ein großer Dank gilt auch Nicolai Palm, der mir von Anfang an jederzeit mit mathematischer, statistischer Kompetenz zur Seite stand, woraus auch das erste Paper meiner wissenschaftlichen Laufbahn entstanden ist.

At this point, I also want to thank Simona Onori and Xiaofan Cui for giving me the opportunity to be part of an impressive research project at Stanford University for 6 months. Also big thank you to Peter Schmid, and anyone else who made this research stay possible by personal or financial support.

Danke auch an meine Freunde in Regensburg, die mich schon durch mein Studium begleitet haben. Danke, dass ihr durch gemeinsames Klettern, Laufen, Skifahren, Schafkopfen, usw. für den notwendigen Ausgleich gesorgt, und in stressigeren Phasen (meistens ;) ) Verständnis gezeigt habt.

Zu guter Letzt gilt mein tiefster Dank meiner Familie, auf deren bedingungslose Unterstützung ich in jeder Lebenslage zählen kann. Eure Ermutigung, mich durch noch so große Ziele nicht abschrecken zu lassen, hat mich immer wieder motiviert, neue Wege zu gehen - auch wenn sie zunächst unmöglich erschienen. Ein besonderer Dank gilt meiner Freundin Jenny, die mich besonders in den herausfordernden Phasen zum Ende der Promotion immer wieder aufgebaut und motiviert hat. Ich freue mich auf alles, was wir noch gemeinsam erleben werden!

---

# Inhaltsverzeichnis

|                                                                           |           |
|---------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. Einleitung und Motivation</b>                                       | <b>1</b>  |
| 1.1. Problemstellung und gesellschaftliche Relevanz . . . . .             | 1         |
| 1.2. Stand der Technik . . . . .                                          | 2         |
| 1.2.1. Lithium-Ionen-Batterien . . . . .                                  | 2         |
| 1.2.2. Versuchsplanung . . . . .                                          | 12        |
| 1.3. Zentrale Forschungsfragen . . . . .                                  | 16        |
| 1.4. Aufbau der Dissertation . . . . .                                    | 17        |
| <b>2. Parameter-individuelles Optimales Experimentelles Design</b>        | <b>19</b> |
| 2.1. Zusammenfassung . . . . .                                            | 19        |
| 2.2. Versuchsplanung kostenintensiver Experimente . . . . .               | 20        |
| 2.3. pi-OED Methodik . . . . .                                            | 21        |
| 2.3.1. Statistischer Hintergrund . . . . .                                | 21        |
| 2.3.2. Generischer Prozess . . . . .                                      | 28        |
| 2.4. Beispielanwendung von pi-OED . . . . .                               | 33        |
| 2.4.1. Workflow mit Ergebnis und Statistik . . . . .                      | 33        |
| 2.4.2. Benchmarking . . . . .                                             | 43        |
| 2.5. Diskussion . . . . .                                                 | 45        |
| 2.6. Fazit . . . . .                                                      | 47        |
| 2.7. Kurzfassung des Kapitels . . . . .                                   | 48        |
| <b>3. Mehrstufiges Optimales Experimentelles Design</b>                   | <b>50</b> |
| 3.1. Zusammenfassung . . . . .                                            | 50        |
| 3.2. Motivation . . . . .                                                 | 51        |
| 3.3. Mathematische Problembeschreibung . . . . .                          | 53        |
| 3.3.1. Parametrische Modelle und Beschreibung des experimentellen Aufbaus | 53        |
| 3.3.2. Schätzer . . . . .                                                 | 55        |
| 3.3.3. Experimentelles Design . . . . .                                   | 56        |

---

|                                                                                                                                       |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.3.4. Mehrstufiges optimales experimentelles Design (MS-OED) Problemformulierung . . . . .                                           | 58         |
| 3.4. Virtuelle Testumgebung . . . . .                                                                                                 | 59         |
| 3.5. Analyse von mehrstufigem experimentellen Design für Studien zur Charakterisierung von kalendarischer Alterung von LIBs . . . . . | 64         |
| 3.6. Interpretation und Fazit . . . . .                                                                                               | 71         |
| 3.7. Kurzfassung des Kapitels . . . . .                                                                                               | 74         |
| <b>4. Experimentelle Charakterisierung des Alterungsverhaltens einer LIB</b>                                                          | <b>75</b>  |
| 4.1. Zusammenfassung . . . . .                                                                                                        | 75         |
| 4.2. Publierte LIB Alterungs-Datensätze . . . . .                                                                                     | 76         |
| 4.3. Methoden zur experimentellen Charakterisierung . . . . .                                                                         | 77         |
| 4.4. Beschreibung des Datensatzes . . . . .                                                                                           | 86         |
| 4.5. Technische Validierung . . . . .                                                                                                 | 87         |
| 4.6. Kurzfassung des Kapitels . . . . .                                                                                               | 90         |
| <b>5. Messdaten-basierte Evaluation von OED</b>                                                                                       | <b>92</b>  |
| 5.1. Zusammenfassung . . . . .                                                                                                        | 92         |
| 5.2. Hintergrund . . . . .                                                                                                            | 93         |
| 5.3. Methodik . . . . .                                                                                                               | 94         |
| 5.3.1. Quantifizierung der Parameterunsicherheit . . . . .                                                                            | 94         |
| 5.3.2. Referenz-Evaluierungsprozess . . . . .                                                                                         | 96         |
| 5.4. Evaluierung der OED-Validität für LIB Alterungsstudien . . . . .                                                                 | 100        |
| 5.4.1. Kalendarische Alterungsstudie . . . . .                                                                                        | 102        |
| 5.4.2. Zyklische Alterungsstudie . . . . .                                                                                            | 106        |
| 5.5. Analyse und Diskussion . . . . .                                                                                                 | 110        |
| 5.5.1. Wirksamkeit von OED für die kalendarische Alterung . . . . .                                                                   | 110        |
| 5.5.2. Herausforderungen bei OED für die zyklische Alterung . . . . .                                                                 | 112        |
| 5.6. Kurzfassung des Kapitels . . . . .                                                                                               | 115        |
| <b>6. Zusammenfassung und Ausblick</b>                                                                                                | <b>117</b> |
| 6.1. Rekapitulation der zentralen Forschungsfragen . . . . .                                                                          | 117        |
| 6.2. Fazit und Ausblick . . . . .                                                                                                     | 119        |

---

|                                                                                                         |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Literaturverzeichnis</b>                                                                             | <b>121</b> |
| <b>Anhang</b>                                                                                           | <b>145</b> |
| <b>A. Abkürzungsverzeichnis</b>                                                                         | <b>146</b> |
| <b>B. Nomenklatur</b>                                                                                   | <b>149</b> |
| <b>C. Weiterführende Anlagen</b>                                                                        | <b>152</b> |
| C.1. Zwischenfälle bei der experimentellen Charakterisierung des LIB Alterungs-<br>verhaltens . . . . . | 153        |
| C.2. Weiterführende Hinweise zur Verwendung des Datensatzes . . . . .                                   | 156        |
| C.2.1. Aufbau der Daten . . . . .                                                                       | 156        |
| C.2.2. Nutzungsanweisungen . . . . .                                                                    | 158        |
| C.2.3. Code-Verfügbarkeit . . . . .                                                                     | 158        |
| C.3. Metriken zur Bewertung von Modellgültigkeit . . . . .                                              | 158        |
| <b>D. Verwendete Tools zur sprachlichen Optimierung</b>                                                 | <b>160</b> |

# 1. Einleitung und Motivation

## 1.1. Problemstellung und gesellschaftliche Relevanz

Die globale Energiewende ist eine der dringlichsten Aufgaben unserer Zeit. Um den fortschreitenden Klimawandel zu bekämpfen und die Ziele des Pariser Klimaabkommens [1] zu erreichen, ist ein rascher Übergang von fossilen Brennstoffen zu erneuerbaren Energien unerlässlich. Photovoltaik- und Windkraftanlagen sind dabei zentrale Säulen der zukünftigen Energieversorgung. Die Verfügbarkeit der damit bereitgestellten Energie ist jedoch naturgemäß volatil und abhängig von Umweltbedingungen. Um eine stabile und zuverlässige Energieversorgung zu gewährleisten, müssen diese fluktuierenden Energiequellen durch effiziente Energiespeichersysteme ergänzt werden [2].

Lithium-Ionen-Batterien (Lithium-Ion-Battery, LIB) haben sich als führende Technologie für die Speicherung elektrischer Energie etabliert. Sie zeichnen sich durch hohe Energiedichten, hohe Wirkungsgrade und lange Lebensdauern aus [3]. Prognosen zufolge wird der Bedarf an LIBs in den nächsten Jahren exponentiell ansteigen. Die Internationale Energieagentur schätzt, dass sich die globale Nachfrage nach Batteriespeichern von 2020 bis 2030 getrieben durch den Ausbau erneuerbarer Energien und die zunehmende Elektrifizierung des Verkehrssektors verzehnfachen könnte [4]. Dieser steigende Bedarf bringt jedoch erhebliche Herausforderungen mit sich. Um die Nachhaltigkeit von Batterien trotz der immensen Nachfrage zu gewährleisten, ist eine kontinuierliche Weiterentwicklung der Technologie unerlässlich. Insbesondere die Substitution kritischer Rohmaterialien wie Kobalt und Nickel durch weniger problematische Alternativen steht im Fokus der Forschung [5]. Dies dient nicht nur der Reduzierung von Umweltauswirkungen beim Abbau und der Verarbeitung dieser Materialien, sondern auch der Minimierung sozialer und geopolitischer Risiken, die mit ihrer Gewinnung verbunden sind [6]. Ein weiterer entscheidender Faktor für die Nachhaltigkeit von Batteriespeichersystemen (Battery Energy Storage Systems, BESS) ist deren Langlebigkeit. Durch eine verlängerte Nutzung von Energiespeichern können der Ressourcenverbrauch reduziert und die Wirtschaftlichkeit verbessert werden [7]. Optimierte Nutzungskonzepte und die präzise Auslegung von BESS ermöglichen es, die Batterien effizienter zu betreiben

und ihre Lebensdauer maximal auszuschöpfen [8]. Für die Entwicklung solcher optimierter Nutzungskonzepte sind genaue Modelle erforderlich, die das Alterungsverhalten von LIBs unter spezifischen Lastfällen zuverlässig prognostizieren können [9]. Diese Modelle sind essenziell, um die Leistungsfähigkeit und Zuverlässigkeit von Batterien über ihren gesamten Lebenszyklus zu gewährleisten und zu verbessern. Allerdings sind Alterungsmodelle nicht ohne Weiteres auf verschiedene Zellchemien und Materialzusammensetzungen übertragbar [10]. Jede neue Kombination von Elektrodenmaterialien kann unterschiedliche Ausprägungen von Alterungsmechanismen aufweisen, weshalb individuelle Lebensdauertests erforderlich sind. Diese Tests sind zeitaufwendig und können aufgrund der langsamen Alterungsprozesse mehrere Jahre oder sogar Jahrzehnte in Anspruch nehmen [11]. Angesichts des dringenden Bedarfs an nachhaltigen Energiespeichersystemen ist es jedoch aus zeitlichem und finanziellem Ressourcenmangel nicht praktikabel, für jede neue Zellchemie solche langwierigen Tests durchzuführen.

Hier setzt die vorliegende Arbeit an. Ziel ist es, neue methodische Ansätze zu entwickeln, die es ermöglichen, mit reduziertem experimentellem Aufwand Alterungsmodelle für LIBs präzise zu parametrieren. Diese Ansätze sollen in real durchgeführten Alterungstests evaluiert werden, um ihre Anwendbarkeit, Effektivität und Effizienz zu demonstrieren. Die Entwicklung dieser Methoden hat das Potenzial, die Innovationszyklen in der Batterietechnologie erheblich zu verkürzen und trägt somit zur Beschleunigung der Energiewende bei.

## **1.2. Stand der Technik**

### **1.2.1. Lithium-Ionen-Batterien**

Der grundlegende Aufbau und die Funktionsweise von LIBs bilden die Basis für das Verständnis ihrer Betriebscharakteristik und Alterungsmechanismen.

#### **Aufbau und Funktionsweise**

Eine LIB besteht im Wesentlichen aus vier Komponenten: einer positiven Elektrode (Kathode), einer negativen Elektrode (Anode), dem Elektrolyten und einem Separator [12]. Die Elektroden bestehen aus Aktivmaterialien, die in der Lage sind, Lithium-Ionen reversibel einzulagern und freizusetzen. Als Kathodenmaterialien werden häufig Lithium-Eisenphosphat (LFP) oder Lithium-Metalloxide wie Lithium-Kobalt-Oxid (LCO), Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid (NMC) oder Lithium-Nickel-Kobalt-Aluminium-Oxid (NCA) verwendet [13]. Die Anode besteht in den meisten Fällen aus Graphit oder zunehmend

Silizium-Graphit-Kompositen [14]. Der Elektrolyt, typischerweise eine Lösung von Lithiumsalzen in organischen Lösungsmitteln, ermöglicht den Transport der Lithium-Ionen zwischen den Elektroden [15]. Der Separator ist eine poröse Membran, die den direkten Kontakt zwischen Kathode und Anode verhindert, aber den Durchtritt von Lithium-Ionen zulässt [16]. Abbildung 1.1 zeigt schematisch den Aufbau einer LIB.

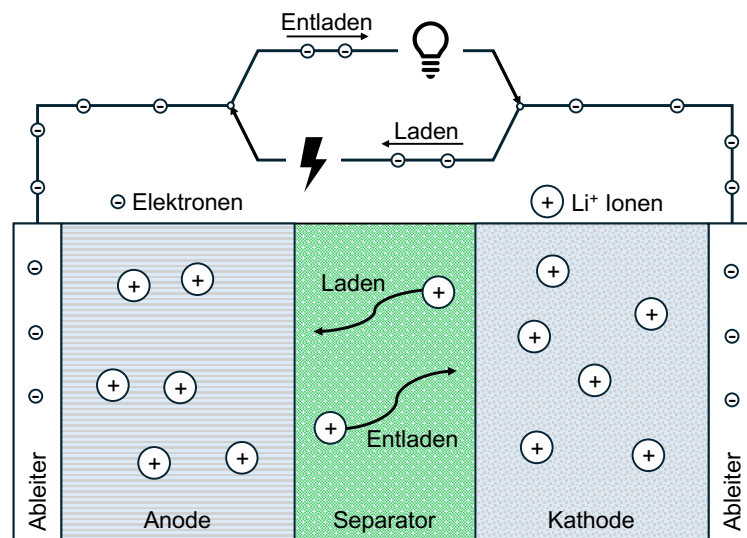


Abbildung 1.1.: Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie. [17], [18]

Während des Ladevorgangs werden Lithium-Ionen von der Kathode freigesetzt und wandern durch den Elektrolyten zur Anode, wo sie in die Graphitstruktur interkaliert werden. Gleichzeitig fließen Elektronen aufgrund des angelegten Potentials über den externen Stromkreis von der Kathode zur Anode. Beim Entladen kehrt sich dieser Prozess um: Die Lithium-Ionen verlassen die Anode und kehren zur Kathode zurück, während die Elektronen über den externen Stromkreis von Anode zu Kathode fließen und dabei elektrische Energie liefern. [17]

### Definition relevanter Betriebsgrößen

Zum Verständnis des Betriebs und der Charakterisierung von LIBs sind folgende Größen von zentraler Bedeutung:

#### Kapazität ( $Q$ ):

Die Kapazität einer Batterie ist definiert als die Ladungsmenge  $Q$ , die in der Batterie gespeichert werden kann. Sie wird üblicherweise in Amperestunden (Ah) angegeben und

entspricht dem Integral des Stroms  $I$  während eines vollständigen Entladevorgangs der Dauer  $t$  [19]:

$$C = Q(t) = \int_0^{\tau=t} |I(\tau)| d\tau \quad (1.1)$$

Die Nennkapazität  $C_{\text{nenn}}$  entspricht der Ladungsmenge  $Q_{\text{nenn}}$ , die eine Batterie unter definierten Nennbedingungen speichern kann. Die tatsächlich nutzbare Kapazität kann in Abhängigkeit von Betriebsbedingungen wie Temperatur und Entladerate variieren.

#### Ladezustand (State of Charge, SoC):

Der Ladezustand gibt den aktuellen Ladungszustand der Batterie  $Q_{\text{aktuell}}(t)$  im Verhältnis zur Nennkapazität  $Q_{\text{nenn}}$  an und wird in Prozent ausgedrückt [18]:

$$\text{SoC}(t) = \frac{Q_{\text{aktuell}}(t)}{Q_{\text{nenn}}} \cdot 100 \%. \quad (1.2)$$

Der SoC ist eine wichtige Größe für das Batteriemanagementsystem und beeinflusst sowohl die Leistungsfähigkeit als auch die Alterung der Batterie.

#### C-Rate:

Die C-Rate ist ein relatives Maß für Lade- und Entladeströme, bezogen auf die Nennkapazität der Batterie. Eine C-Rate von 1 C entspricht dem Strom, der eine Batterie in einer Stunde vollständig laden oder entladen würde [20]:

$$I_{1C} = \frac{Q_{\text{nenn}}}{3600\text{s}} = 1 \text{ C}. \quad (1.3)$$

Höhere C-Raten (z.B. 2 C, 3 C) bedeuten entsprechend höhere Ströme und kürzere Lade-/Entladezeiten.

#### Vollzyklus und Zyklientiefe (Depth of Discharge, DoD):

Ein Vollzyklus beschreibt die vollständige Entladung einer Batterie von 100% SoC auf 0% SoC und die anschließende Wiederaufladung auf 100% SoC. Die Zyklientiefe (DoD) gibt den Anteil der aus einer Batterie entnommenen Ladungsmenge bezogen auf ihre Nennkapazität an. Präziser ausgedrückt stellt der DoD die Differenz zwischen dem initialen Ladezustand zu Beginn eines Entladevorgangs und dem aktuellen Ladezustand dar.

Er wird üblicherweise in Prozent angegeben:

$$DoD(t) = SoC_{\text{initial}} - SoC_{\text{aktuell}}(t) = \frac{Q_{\text{entladen}}(t)}{Q_{\text{nenn}}} \cdot 100 \%, \quad (1.4)$$

wobei  $SoC_{\text{initial}}$  den Ladezustand zu Beginn des Entladevorgangs darstellt, und  $SoC_{\text{aktuell}}(t)$  den Ladezustand zum Zeitpunkt  $t$  bezeichnet, nachdem eine Ladungsmenge  $Q_{\text{entladen}}(t)$  aus einer Batterie mit Nennkapazität  $Q_{\text{nenn}}$  entladen wurde. In der Praxis werden Batterien oft nur teilweise entladen und wieder aufgeladen, was als Teilzyklus bezeichnet wird.

#### Vollzyklus-Äquivalent (Full Equivalent Cycle, FEC):

Das Vollzyklus-Äquivalent ist ein Maß für die kumulative Belastung einer Batterie durch Lade- und Entladevorgänge. Es berücksichtigt, dass Teilzyklen unterschiedlicher Tiefe zu einer äquivalenten Belastung wie ein Vollzyklus führen können [21]:

$$FEC(t) = \frac{\int_0^{\tau=t} |\dot{Q}(\tau)|}{2 \cdot Q_{\text{nenn}}}, \quad (1.5)$$

wobei  $\int_0^{\tau=t} |\dot{Q}(\tau)|$  dem akkumulierten betragsmäßigen Ladungsdurchsatz während einer Belastungsdauer  $t$  entspricht.

### **Degradation von LIBs**

Die Alterung von LIBs ist ein komplexer Prozess, der durch vielfältige interne Mechanismen verursacht wird. Üblicherweise wird die Batteriealterung in vier Ebenen unterteilt: Einflussfaktoren, Mechanismen, Modi und Effekte [22]. Effekte beschreiben die direkt messbaren Auswirkungen der Alterung auf Zellebene, insbesondere Kapazitätsverlust und Anstieg des Innenwiderstands. Alterungsmechanismen sind die physikalischen und chemischen Vorgänge innerhalb der Zelle, die zur Alterung führen. Die wichtigsten Mechanismen umfassen das Wachstum der Solid Electrolyte Interphase (SEI), Lithium-Plating, Degradation der Aktivmaterialien sowie mechanische Schädigungen. [22] Alterungsmodi gruppieren die Mechanismen nach ihrer Auswirkung auf das thermodynamische und kinetische Verhalten der Zelle. Typische Modi sind der Verlust von aktivem Lithium (Loss of Lithium Inventory, LLI) und der Verlust von Aktivmaterial an der Anode (Loss of Anode Active Material, LAM<sub>A</sub>) und Kathode (Loss of Cathode Active Material, LAM<sub>C</sub>). [23], [24] Abbildung 1.2 gibt eine Übersicht über die Abhängigkeiten zwischen Einflussfaktoren, Mechanismen, Modi und Effekten.

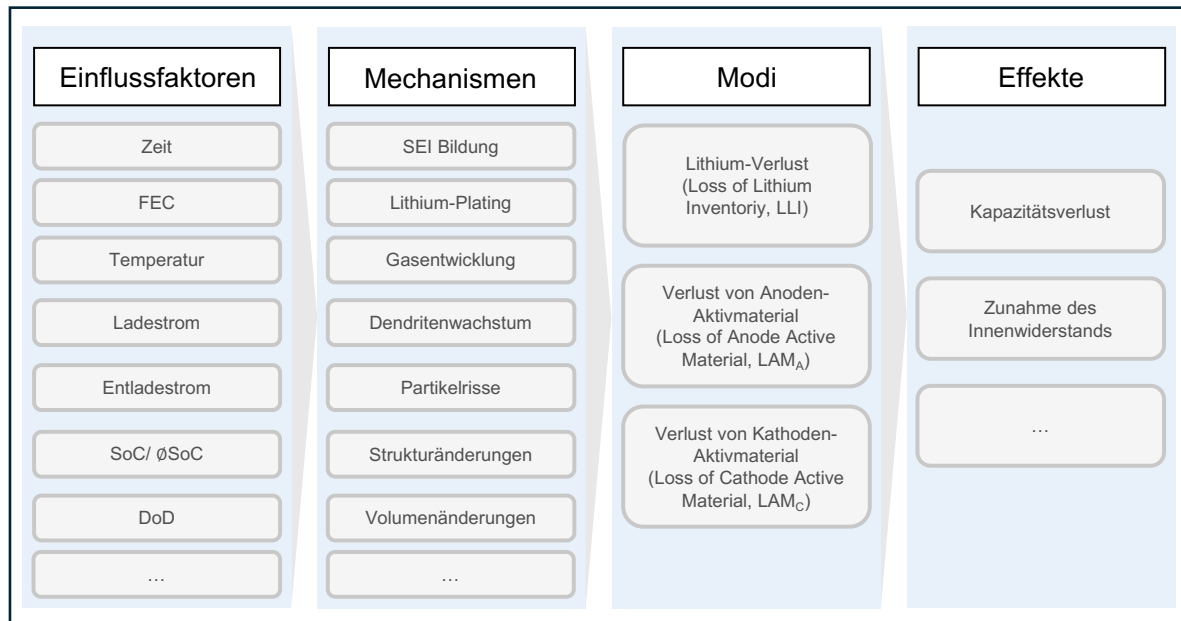


Abbildung 1.2.: Übersicht über die Auswirkung von Einflussfaktoren auf bekannte Alterungs-Mechanismen, -Modi und deren Effekte. [24]

Typischerweise wird zwischen kalendarischer und zyklischer Alterung unterschieden. [25], [26] Die kalendarische Alterung beschreibt die Degradation im unbelasteten Zustand, also ohne Stromfluss. Sie wird maßgeblich durch die Umgebungstemperatur und den SoC beeinflusst. Höhere Temperaturen beschleunigen die SEI-Bildung und andere chemische Nebenreaktionen. Ein hoher SoC verstärkt ebenfalls die SEI-Bildung und kann zu Materialveränderungen an der Kathode führen. [27]

Die zyklische Alterung tritt während des Be- und Entladens auf. Neben Temperatur und mittlerem SoC ( $\bar{\text{SoC}}$ ), spielen hier auch die Stromstärke (C-Rate) und der DoD eine wichtige Rolle [24]. Hohe C-Raten können zu mechanischen Spannungen in den Aktivmaterialien und verstärktem Lithium-Plating führen [28]. Große Entladetiefen verursachen stärkere Volumenänderungen und damit mechanische Belastungen innerhalb der Zelle [29].

Aktuelle Forschungsarbeiten zielen darauf ab, die komplexen Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Alterungsmechanismen besser zu verstehen. So konnte gezeigt werden, dass sich die SEI-Bildung und das Lithium-Plating gegenseitig verstärken können [30]. Auch die Kopplung zwischen mechanischer Degradation und chemischen Nebenreaktionen rückt zunehmend in den Fokus [31]. Die Entdeckung eines durch Elektrolyt-Wanderung ausgelösten Alterungsmechanismus durch Solchenbach et al. [32] zeigt, dass die bis dato bekannten Mechanismen für die Entwicklung neuer Batteriegenerationen nicht ausreichen.

## Modellierung der Degradation von LIBs

Ein genaues Modell für die Prognose des Batteriealterungsprozesses ermöglicht es, die verbleibende Lebensdauer und den zukünftigen Degradationsverlauf einer Batterie basierend auf bekannten Alterungsdaten vorherzusagen. Hosen et al. [33] teilen die Modellierungsansätze in drei Hauptkategorien ein: physikalisch-basierte/elektrochemische Modelle, semi-empirische Modelle und datengetriebene Black-Box-Modelle. In jüngster Zeit gewinnen zudem hybride Ansätze, die Elemente aus mehreren dieser Kategorien kombinieren, zunehmend an Bedeutung. Abbildung 1.3 gibt am Ende dieses Unterkapitels eine grafische Übersicht der vorgestellten Modellierungsansätze.

### Physikalisch-basierte / Elektrochemische Modelle:

Diese Modelle basieren auf mehreren Differential-algebraischen Gleichungssystemen, die die verschiedenen elektrochemischen Prinzipien und physikalischen Prozesse innerhalb von LIBs beschreiben [34]–[39]. Sie ermöglichen ein detailliertes Verständnis der Alterungsmechanismen, sind jedoch rechenintensiv zu lösen, und auf bekannte Prozesse beschränkt. Die Parametrierung erfordert sowohl destruktive Labormessungen, bei denen die Zellen geöffnet werden, als auch nicht-destruktive, datengetriebene Methoden, die jedoch aufgrund der hohen Parameteranzahl zu mehrdeutigen, also nicht eindeutig bestimmbaren Werten führen [40].

Ein wegweisendes Modell in dieser Kategorie ist das pseudo-zweidimensionale (P2D) Modell von Doyle, Fuller und Newman [41], das das elektrische Verhalten von LIBs abbildet und die Grundlage für viele spätere Arbeiten bildete. Safari et al. [42] erweiterten dieses Modell, um die Kapazitätsabnahme durch SEI-Wachstum zu berücksichtigen. Neuere Arbeiten wie [43]–[45] haben diese Modelle weiterentwickelt, um zusätzliche Alterungsmechanismen wie Lithium-Plating und mechanische Degradation abzubilden. Trotz mehrerer Versuche, wie beispielsweise in [46]–[48], stellt die Kopplung mehrerer Mechanismen in einem Modell aufgrund der Komplexität der Wechselwirkungen nach wie vor eine Herausforderung dar [49].

### Semi-empirische Modelle:

Semi-empirische Modelle werden häufig verwendet, um die Verläufe der Alterung von LIBs vorherzusagen. Sie kombinieren physikalische Erkenntnisse mit empirischen Beobachtungen und bieten oft einen Kompromiss zwischen Genauigkeit und Recheneffizienz. Semi-empirische Alterungsmodelle haben sich aufgrund ihrer Einfachheit und Interpretierbarkeit zu einem weit verbreiteten Ansatz für die Beschreibung des Degradationsverhaltens von LIBs entwickelt [50], [51]. Im Gegensatz zu komplexeren

physikalisch-basierten Modellen ermöglichen sie die Approximation der Kapazitätsabnahme oder der Zunahme des Innenwiderstands mittels algebraischer Gleichungen [52]. Typischerweise bestehen semi-empirische Alterungsmodelle aus zwei Hauptkomponenten: einem Trajektorienmodell zur Beschreibung des zeitlichen Verlaufs der Alterung und Stressmodellen, welche den Einfluss von Betriebsbedingungen wie Temperatur, SoC oder DoD auf die Alterungsrate abbilden [52].

Eine Literaturübersicht zeigt, dass für das Trajektorienmodell der zyklischen Alterung eine Vielzahl von Gleichungsformen verwendet werden, wobei Potenzgesetze am häufigsten zum Einsatz kommen [51], [53]–[59]. Daneben finden sich aber auch lineare [55], [60], [61], quadratische [21], [60], [62] oder Sigmoid- [63] Funktionen. Die Wahl der Gleichungsform beeinflusst die Flexibilität und Genauigkeit des Modells.

Für die Stressmodelle haben sich Arrheniusterme zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit [59], [60], [62], [64] und Tafel-Gleichungen für den Einfluss des Ladezustands [35], [60] etabliert. Allerdings variiert die Komplexität der verwendeten Stressmodelle zwischen verschiedenen Publikationen stark. Während einige Ansätze auf einfache lineare Funktionen einzelner Stressfaktoren setzen [59], kombinieren andere mehrere exponentielle Terme und berücksichtigen Interaktionen von Einflussfaktoren [54], [55], [65], [66].

Eine zentrale Herausforderung bei der Entwicklung semi-empirischer Alterungsmodelle ist die Identifikation geeigneter Gleichungsformen und relevanter Stressfaktoren. Bisher gibt es keinen einheitlichen Ansatz in der Literatur und die manuelle Suche nach passenden Gleichungen erfordert viel Erfahrung und Intuition seitens der Modellierer. Machine Learning (ML) bietet hier die Möglichkeit, den Suchraum systematisch zu erkunden und geeignete Modelle zu identifizieren. Gasper et al. [52] demonstrieren beispielsweise den Einsatz von symbolischer Regression zur Identifikation geeigneter Stressmodelle.

Trotz ihrer weiten Verbreitung stoßen semi-empirische Modelle an ihre Grenzen, wenn es darum geht, das Alterungsverhalten außerhalb der Trainingsdaten zu extrapolieren oder zugrundeliegende Alterungsmechanismen aufzuklären. Hier versprechen physikalisch motivierte Degradationsmodelle, die Größen wie den Lithium-Verlust oder den Kapazitätsverlust der Elektroden beschreiben, Vorteile [67], [68]. Dennoch bleiben semi-empirische Alterungsmodelle aufgrund ihrer einfachen Handhabung und Interpretierbarkeit ein wichtiges Werkzeug für viele Anwendungen wie die Optimierung von Batteriesystemen oder ökonomische Analysen. [9]

Datengetriebene/Black-Box Modelle:

Datengetriebene Modelle haben sich als vielversprechende Methodik zur Charakterisierung des komplexen Alterungsverhaltens von LIBs etabliert [69]–[71]. Im Gegensatz zu physikalisch motivierten Modellen nutzen diese Ansätze die Fähigkeit von ML Algorithmen, Muster und Korrelationen in großen Datensätzen zu erkennen [72]–[74], um den Alterungszustand und die verbleibende Lebensdauer direkt vorherzusagen [72]–[74]. Mit der zunehmenden Verfügbarkeit großer Datenmengen, Rechenleistung und der Verbesserung von ML Techniken haben diese Ansätze in den letzten Jahren stark an Bedeutung gewonnen. Frühe Arbeiten in diesem Bereich umfassen die Anwendung von Support Vector Machines (SVM) [75] und Relevance Vector Machines [76] zur Modellierung der Batteriealterung. Darüber hinaus wurden Methoden wie Gaussian Process Regression (GPR) erfolgreich eingesetzt [77], [78], um nichtlineare Zusammenhänge zu lernen und probabilistische Vorhersagen zu treffen. Neuere Ansätze nutzen zunehmend tiefe neuronale Netze. So verwendeten Park et al. [79] Long Short-Term Memory (LSTM) Netzwerke zur Prognose der Restlebensdauer von Batterien. Li et al. [80] entwickelten ein Convolutional Neural Network (CNN) zur Analyse von Impedanzspektren und zur Prädiktion der Restlebensdauer. Trotz vielversprechender Ergebnisse gibt es noch Herausforderungen in Bezug auf die Vorhersage der Alterung in einem frühen Stadium [81], die Übertragbarkeit auf neue Zellen oder Nutzungsprofile [82] sowie die Kombination von Labor- und Felddaten [83]. Aktuelle Forschungsarbeiten beschäftigen sich mit Ansätzen wie Transfer Learning [84] und der robusten Gestaltung von Modellen, um diese Herausforderungen zu adressieren. Interpretierbare ML Methoden [85] können dazu beitragen, die Ursachen der Batteriedegradation besser zu verstehen. Insgesamt stellen datengetriebene Alterungsmodelle einen wichtigen Baustein für die Entwicklung zuverlässiger und langlebiger BESS dar, erfordern aber noch weitere Forschung zum Erreichen der Praxistauglichkeit. [74], [86]

Hybride Modellierungsansätze:

Seit einigen Jahren gewinnen hybride Ansätze, die Elemente aus mehreren der oben genannten Kategorien kombinieren, zunehmend an Bedeutung. Diese Ansätze zielen darauf ab, die Vorteile der verschiedenen Modellierungstechniken zu nutzen und ihre jeweiligen Nachteile zu kompensieren [87]–[90]. Aykol et al. haben in [91] mehrere Architekturvarianten zur Integration von elektrochemischen Modellen mit ML Ansätzen vorgestellt. Hierbei wird zwischen sequenziellen und hybriden Ansätzen unterschieden. Bei sequenzieller Kombination verschiedener Modellarten werden Eingangsdaten für das ML Modell mithilfe physikalischer Modelle aufbereitet oder erweitert.

Durch diese Vorverarbeitung oder Datenanreicherung wird das resultierende ML Modell besser nachvollziehbar und erzielt in der Regel eine höhere Genauigkeit. Im Gegensatz dazu gehen die hybriden Methoden einen Schritt weiter und verknüpfen das physikalische Wissen direkt mit der Struktur des ML Modells, oder nutzen physikalisch-motivierte Zielgrößen als zu optimierende Zielgrößen. [91]

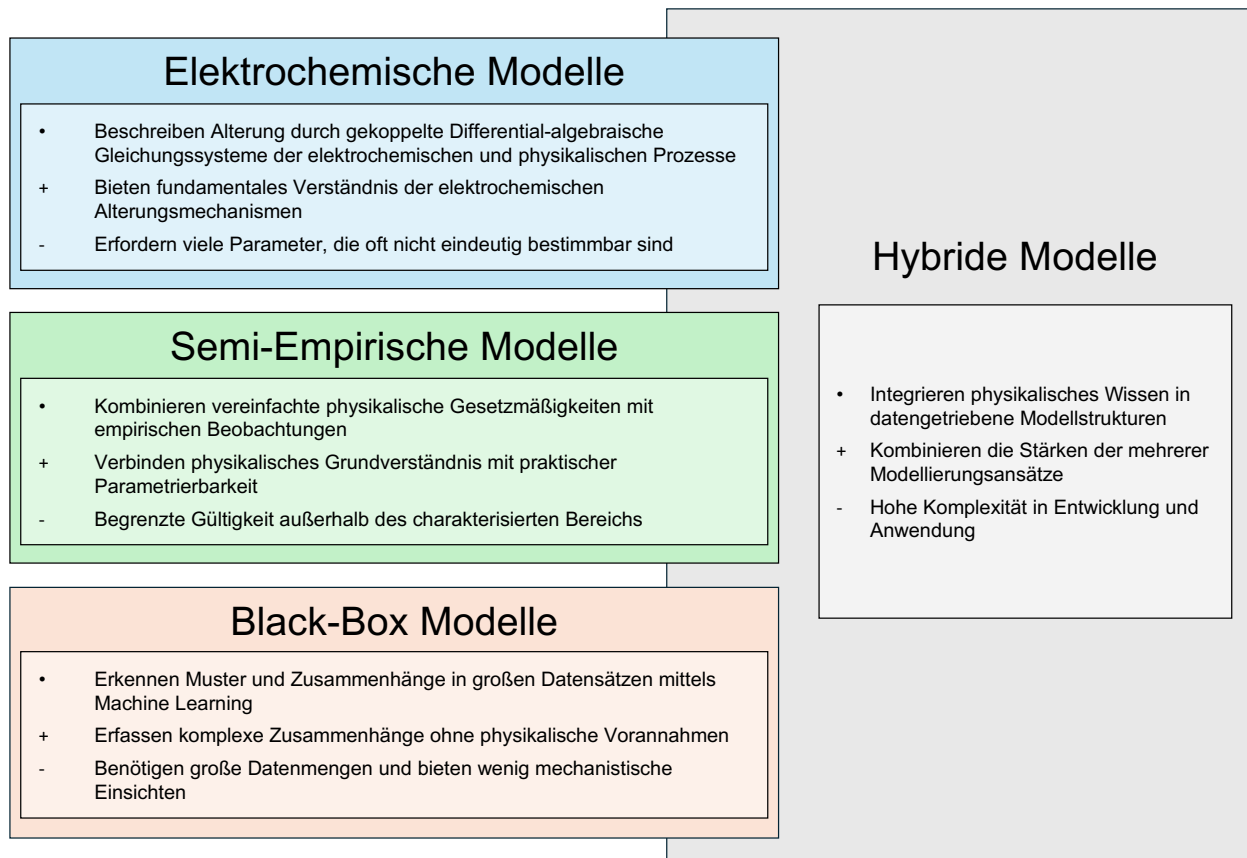


Abbildung 1.3.: Klassen von LIB Alterungsmodellen.

Die vorgestellten Modellierungsansätze unterscheiden sich in ihrer Komplexität und dem erforderlichen Vorwissen über das System. Während physikalisch-basierte Modelle ein tiefgehendes Verständnis der elektrochemischen Prozesse ermöglichen, erfordern sie eine Vielzahl von Parametern, deren eindeutige Bestimmung eine Herausforderung darstellt [40]. Datengetriebene Ansätze können zwar komplexe Zusammenhänge abbilden, benötigen dafür aber große Datenmengen und bieten wenig Einblick in die zugrundeliegenden physikalischen Mechanismen. Semi-empirische Modelle stellen einen Kompromiss dar: Sie verbinden physikalisches Grundverständnis mit einer überschaubaren Anzahl von Parametern, die sich aus experimentellen Daten bestimmen lassen.

Für die Zielsetzung dieser Arbeit - die Entwicklung, Verifikation und Validierung effizienter und effektiver Methoden zur experimentellen Charakterisierung des Alterungsverhaltens - wird ein semi-empirisches Modell gewählt. Dieses soll einerseits die wesentlichen Alterungsmechanismen abbilden, andererseits aber mit einer begrenzten Anzahl von Experimenten parametrierbar sein. Dafür wird folgendes semi-empirische Alterungsmodell definiert:

Basierend auf Muehlbauer et al. [66] wird angenommen, dass der gesamte relative Kapazitätsverlust einer LIB  $Q_{\text{loss,rel}}$  aus einer linearen Überlagerung von unabhängigem kalendarischem Alterungsverlust  $Q_{\text{loss,rel}}^{\text{cal}}$  und zyklischem Alterungsverlust  $Q_{\text{loss,rel}}^{\text{cyc}}$  resultiert:

$$Q_{\text{loss,rel}} = Q_{\text{loss,rel}}^{\text{cal}} + Q_{\text{loss,rel}}^{\text{cyc}}, \quad (1.6)$$

Diese Annahme gilt nicht für die Degradation bei realen Lastszenarien [92], [93], jedoch ermöglicht es diese vereinfachende Annahme, die Aspekte zu isolieren, und sich jeweils auf die Charakterisierung des kalendarischen und zyklischen Anteils an der Gesamtdegradation zu konzentrieren.

Das Modell der kalendarischen Alterung wird beschrieben durch:

$$Q_{\text{loss,rel}}^{\text{cal}}(T, SoC, t; \boldsymbol{\theta}_{\text{cal}}) = (1 - EOL_C) \cdot \left( e^{-\theta_0^{\text{cal}} \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right)} \right) \cdot \left( \frac{SoC}{SoC_{\text{ref}}} \right)^{\frac{1}{\theta_1^{\text{cal}}}} \cdot \left( \frac{t}{t_{\text{ref}}} \right)^{\theta_2^{\text{cal}}} \quad (1.7)$$

Das zyklische Alterungsmodell ist gegeben durch:

$$\begin{aligned} Q_{\text{loss,rel}}^{\text{cyc}}(T, SoC_{\text{max}}, C_{\text{ch}}, C_{\text{dch}}, DoD, FEC; \boldsymbol{\theta}_{\text{cyc}}) = & \quad (1.8) \\ (1 - EOL_C) \cdot \left( e^{-\theta_0^{\text{cyc}} \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right)} \right) \cdot \left( \frac{SoC_{\text{max}}}{SoC_{\text{max,ref}}} \right)^{\frac{1}{\theta_1^{\text{cyc}}}} & \\ \cdot \left( \frac{C_{\text{ch}}}{C_{\text{ch,ref}}} \right)^{\frac{1}{\theta_2^{\text{cyc}}}} \cdot \left( \frac{C_{\text{dch}}}{C_{\text{dch,ref}}} \right)^{\frac{1}{\theta_3^{\text{cyc}}}} \cdot \left( \frac{DoD}{DoD_{\text{ref}}} \right)^{\frac{1}{\theta_4^{\text{cyc}}}} \cdot \left( \frac{FEC}{FEC_{\text{ref}}} \right)^{\theta_5^{\text{cyc}}} & \cdot \end{aligned}$$

Beide Alterungsmodelle beschreiben den relativen Kapazitätsverlust  $Q_{\text{loss,rel}}$  bis zu einem definierten Lebensende (end of life, EOL), welches mit Unterschreiten einer relativen Kapazität  $EOL_C$  erreicht wird. Jeder Alterungsfaktor wird durch einen Referenzwert ( $T_{\text{ref}}$ ,  $SoC_{\text{ref}}$ ,  $SoC_{\text{max,ref}}$ ,  $C_{\text{ch,ref}}$ ,  $C_{\text{dch,ref}}$ ,  $DoD_{\text{ref}}$ ,  $t_{\text{ref}}$ ,  $FEC_{\text{ref}}$ ) skaliert und einem Parameter eines Parametervektors  $\boldsymbol{\theta}$  zugeordnet. Das kalendarische Alterungsmodell zeigt die Abhängigkeit von  $Q_{\text{loss,rel}}^{\text{cal}}$  von der Umgebungstemperatur  $T$  und dem Ladezustand ( $SoC$ ) während einer Lagerung für  $t$  Tage durch den Parametervektor  $\boldsymbol{\theta}_{\text{cal}} = (\theta_0^{\text{cal}}, \theta_1^{\text{cal}}, \theta_2^{\text{cal}})$ . Das zyklische Alterungsmodell beschreibt die Abhängigkeit von  $Q_{\text{loss,rel}}^{\text{cyc}}$  von der Umgebungstemperatur  $T$ ,

dem maximalen Ladezustand während der Zyklierung  $SoC_{\max}$ , den Lade- und Entlade-C-Raten  $C_{\text{ch}}$  und  $C_{\text{dch}}$  bei einer Zyklustiefe  $DoD$  und der Anzahl der Vollzyklen-Äquivalente  $FEC$  durch den entsprechenden Parametervektor  $\boldsymbol{\theta}_{\text{cyc}} = (\theta_0^{\text{cyc}}, \dots, \theta_5^{\text{cyc}})$ . Der relative Kapazitätsverlust, der aus dem  $i$ -ten Referenztest (reference performance test, RPT) extrahiert wird, bezieht sich immer auf die Anfangskapazität  $Q_0$ , die während des initialen RPT (Eingangstest - ET) gemessen wurde:

$$Q_{\text{rel},i} = \frac{Q_i}{Q_0} \quad (1.9)$$

*Hinweis:* Das verwendete semi-empirische Alterungsmodell nimmt konstante C-Raten während der Lade- und Entladephasen an. Die Übertragung auf dynamischere Lastprofile erfordert Anpassungen, die in [66] beschrieben werden, jedoch für diese Arbeit nicht relevant sind.

### 1.2.2. Versuchsplanung

Die Versuchsplanung spielt eine entscheidende Rolle bei der effizienten und effektiven Charakterisierung komplexer Systeme. Ziel ist es, mit möglichst wenigen Experimenten ein Maximum an Informationen über das Systemverhalten zu gewinnen. Im Folgenden werden verschiedene Ansätze der Versuchsplanung vorgestellt und diskutiert.

#### Konventionelle Methoden der Versuchsplanung:

Klassische Methoden der Versuchsplanung, wie sie bereits in den 1930er Jahren von Fisher in [94] entwickelt wurden, basieren auf der Annahme linearer oder quadratischer Abhängigkeiten zwischen den Einflussfaktoren und der Zielgröße. Zu den etablierten konventionellen Methoden gehören:

- **Vollfaktorielle Versuchspläne:** Alle möglichen Kombinationen der Faktorstufen werden untersucht. Dies ermöglicht die Schätzung aller Haupteffekte und Wechselwirkungen, erfordert aber eine hohe Anzahl an Experimenten. [95]
- **Teilfaktorielle Versuchspläne:** Es werden nur ausgewählte Kombinationen der Faktorstufen untersucht, um die Anzahl der Experimente zu reduzieren. Haupteffekte und ausgewählte Wechselwirkungen können dennoch geschätzt werden. [96]
- **Box-Behnken-Designs:** Diese Designs basieren auf unvollständigen Blockdesigns und erfordern weniger Experimente als vollfaktorielle Pläne. Sie eignen sich zur Schätzung quadratischer Modelle. [97]

- **Taguchi-Methode:** Hierbei werden orthogonale Arrays verwendet, um die Sensitivität von Einflussgrößen auf eine Zielgröße effektiv zu quantifizieren. Hierfür werden die in [98] bereits vordefinierte Versuchsplanungstabellen verwendet, die für eine gegebene Anzahl an Einflussfaktoren alle zu testenden Faktorkombinationen bereitstellen. [98], [99]
- **One-Factor-at-a-Time (OFAT):** Die Faktoren werden nacheinander variiert, während alle anderen konstant gehalten werden. Diese Methode ist einfach durchzuführen, erfasst aber keine Wechselwirkungen. [100]

Ein Nachteil der konventionellen Methoden ist, dass sie meist von linearen oder quadratischen Abhängigkeiten ausgehen und keine Wechselwirkungen zwischen den Faktoren berücksichtigen, oder eine große Anzahl an Experimenten erfordern. Für komplexe Systeme mit nichtlinearem Verhalten und Interaktionen zwischen mehreren Einflussgrößen sind diese Annahmen oft nicht erfüllt.

#### Methoden für komplexe Systeme:

Für die Untersuchung komplexer Systeme wurden spezielle Versuchsplanungsmethoden entwickelt, die keine Annahmen über die Abhängigkeiten zwischen den Einflussgrößen treffen:

- **Monte-Carlo (MC) Sampling:** Die Versuchsbedingungen werden zufällig aus dem Versuchsraum gezogen. Diese Methode ist einfach zu implementieren, erfordert aber oft eine hohe Anzahl an Experimenten. [101]
- **Latin-Hypercube (LH) Sampling:** Der Definitionsbereich jedes Einflussfaktors wird in gleichmäßige Intervalle unterteilt und dann zufällig kombiniert. Jedes Intervall wird nur einmal berücksichtigt, was zu einer besseren Abdeckung des Versuchsraums führt. [102]
- **Conditioned Latin-Hypercube (cLH) Sampling:** Aus einem bestehenden Raster von Versuchsbedingungen wird eine Teilmenge so ausgewählt, dass diese ein Latin-Hypercube bildet und dabei die multivariate Verteilung der Randbedingungen maximal stratifiziert wird. Dies ermöglicht eine effiziente Versuchsplanung unter Berücksichtigung von physikalischen oder praktischen Einschränkungen des Versuchsraums. [103]

Diese Methoden nutzen kein Vorwissen und treffen keine Annahmen über Abhängigkeiten. Allerdings nimmt ihre Effizienz bei vorhandenem Vorwissen ab, da dieses nicht genutzt wird.

*Modellbasiertes Optimales Experimentelles Design:*

Das modellbasierte Optimale Experimentelle Design (Optimal Experimental Design, OED) nutzt vorhandenes Wissen über das System, um die Versuchsbedingungen so zu wählen, dass die Unsicherheit in den zu schätzenden Modellparametern minimiert wird. Ein häufig verwendetes Kriterium ist die Fisher-Information (FI), die ein Maß für den Informationsgehalt der Experimente bezüglich der Parameter eines Modells darstellt. Für Modelle mit mehreren Parametern ergibt sich die Fisher-Informationsmatrix (FIM).

Je nach Zielsetzung können verschiedene Optimalitätskriterien verwendet werden [104]. Abbildung 1.4 visualisiert die Auswirkung der Kriterien auf das Konfidenz-Ellipsoid eines zweidimensionalen Schätzers.

- **A-Optimalität:** Minimierung der Spur der inversen FIM, was zu einer Minimierung der durchschnittlichen Varianz der Parameterschätzer führt.
- **D-Optimalität:** Maximierung der Determinante der FIM, was äquivalent zur Minimierung des Volumens des Konfidenzellipsoids um die Parameterschätzer ist.
- **E-Optimalität:** Maximierung des kleinsten Eigenwerts der FIM

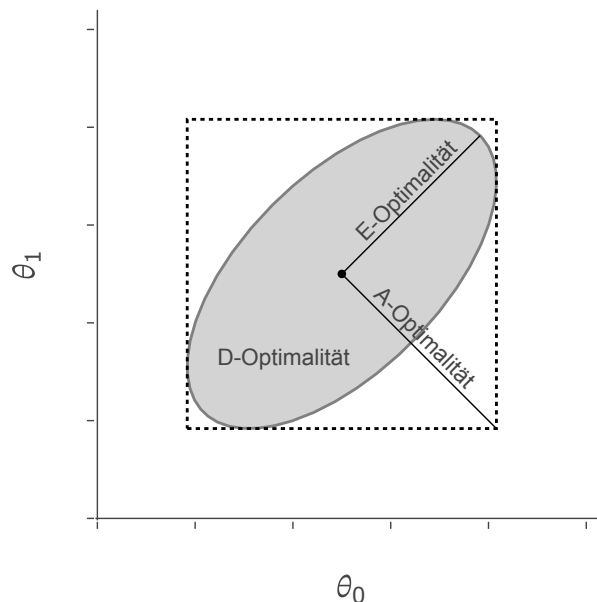


Abbildung 1.4.: Visualisierung der Auswirkungen ausgewählter gängiger OED Kriterien auf das Konfidenz-Ellipsoid eines zweidimensionalen Schätzers.

Eine Gemeinsamkeit der bisher vorgestellten Methoden ist, dass sie mehrere Experimente parallel planen. Ein alternativer Ansatz besteht in der sequenziellen oder iterativen Versuchsplanung, bei der die Experimente nacheinander durchgeführt und ausgewertet werden.

*Mehrstufiges experimentelles Design:*

Das mehrstufige experimentelle Design stellt eine Mischform aus paralleler und sequenzieller Versuchsplanung dar. Hierbei werden in jeder Iteration mehrere Experimente parallel durchgeführt und die Ergebnisse zur Aktualisierung des Modells genutzt. Dieses aktualisierte Modell dient dann als Grundlage für die Planung der nächsten Versuchsstufe. Durch die Kombination verschiedener Versuchsplanungsmethoden kann in den frühen Stufen Vorwissen für modellbasierte Ansätze wie OED generiert werden, die dann in späteren Stufen zum Einsatz kommen [105]. Ein Vorteil des mehrstufigen Ansatzes ist die effiziente Nutzung von Ressourcen, da in jeder Stufe mehrere Experimente durchgeführt werden. Gleichzeitig ermöglicht die iterative Anpassung des Modells eine zielgerichtete Verbesserung der Versuchspläne. Allerdings existiert bisher kein allgemeines mathematisches Rahmenwerk zur Optimierung mehrstufiger Designs, wodurch die Anwendung in der Praxis erschwert wird.

## 1.3. Zentrale Forschungsfragen

Im Fokus dieser Arbeit steht die zentrale Frage:

***Wie können durch die Entwicklung und Integration modellbasierter Versuchsplanungsmethoden die Präzision der Parameterschätzung und die Effizienz experimenteller Studien zur Charakterisierung des Alterungsverhaltens von Lithium-Ionen-Batterien optimiert werden?***

Im Kapitel 1.2 wurde der Stand der Technik zu LIBs und Versuchsplanung aufgearbeitet. Die darin vorgestellten Methoden und Ergebnisse genügen nicht zur Beantwortung der zentralen Forschungsfrage. Hierdurch sind die nachfolgenden Teilforschungsfragen motiviert, welche im Rahmen dieser Dissertation bearbeitet wurden.

1. *Wie lässt sich die Präzision einer Parameterschätzung, welche auf experimentellen Ergebnissen basiert, durch statistische Methoden - allgemein, sowie angewandt auf semi-empirische LIB-Alterungsmodelle - quantifizieren?*
2. *Wie können modellbasierte und nicht-modellbasierte Versuchsplanungsmethoden in einem mehrstufigen experimentellen Design so kombiniert werden, dass auch bei fehlendem Vorwissen optimale Versuchspläne generiert werden können?*
3. *Wie und mit welchem zu erwarteten Mehrwert kann durch die gezielte Optimierung der Versuchsparameter die Effizienz mehrstufiger experimenteller Studien zur Charakterisierung des Alterungsverhaltens von LIBs gesteigert werden?*
4. *Welche Werkzeuge und Prozesse sind geeignet, um die entwickelten Methoden sowohl in virtuellen Experimenten als auch in realen Alterungsstudien standardisiert und reproduzierbar umzusetzen?*
5. *Inwieweit validieren die Ergebnisse realer Alterungsexperimente die theoretischen Potentiale der entwickelten Methodik bei der Parametrierung eines semi-empirischen LIB Alterungsmodells?*

Diese Arbeit verknüpft somit die Batterietechnik als ingenieurtechnische Anwendung mit den statistischen Methoden der effizienten und effektiven Versuchsplanung.

## 1.4. Aufbau der Dissertation

Die vorliegende Arbeit beantwortet die genannten Forschungsfragen in sechs Kapiteln. Der übergeordnete Aufbau dieser Arbeit ist in Abbildung 1.5 dargestellt.

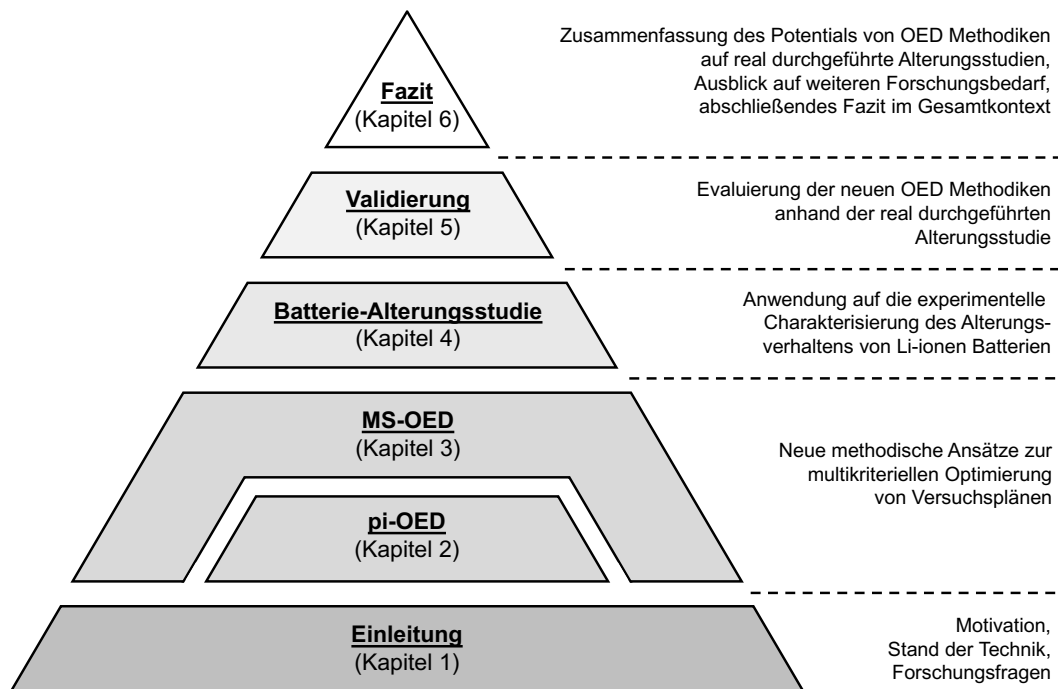


Abbildung 1.5.: Übergeordneter Aufbau der vorliegenden Dissertation.

In Kapitel 1 wird der konzeptionelle Rahmen sowie die wissenschaftliche Motivation dieser Dissertation dargelegt. Aufbauend auf einer fundierten Analyse des aktuellen Forschungsstandes werden relevante Wissenslücken und methodische Defizite in der Literatur identifiziert. Die kritische Betrachtung bisheriger Ansätze führt zur Ableitung einer übergeordneten zentralen Forschungsfrage, die durch Teilforschungsfragen spezifiziert wird, welche die inhaltliche und methodische Struktur der vorliegenden Arbeit maßgeblich bestimmen.

Kapitel 2 und Kapitel 3 bilden den methodischen Unterbau dieser Arbeit. Es werden neue Ansätze entwickelt, die zur Beantwortung der Forschungsfragen notwendig sind. In Kapitel 2 wird die Methodik zur Berechnung eines parameter-individuellen optimalen experimentellen Designs (pi-OED) vorgestellt, mit welcher Versuchspläne dahingehend optimiert werden können, dass der Informationsgehalt der geplanten Experimente bezogen auf einen individuell ausgewählten Modellparameter maximiert wird, bzw. die Varianz des entsprechenden Schätzers minimiert wird. Kapitel 3 stellt darauf aufbauend einen Rahmen bereit, der eine Ko-Optimierung von mehreren Versuchsplänen in einem mehrstufigen experimentellen Setup

ermöglicht. Damit ist die Analyse und Optimierung verschiedener mehrstufiger Experimente und deren Hyperparameter (z.B. die Dauer einer initialen Messkampagne zur Generierung von Vorwissen) möglich.

In Kapitel 4 werden diese neuen methodischen Ansätze auf real durchgeführte Experimente zur Charakterisierung des Alterungsverhaltens einer kommerziell verfügbaren LIB-Zelle angewendet, um deren Umsetzbarkeit in der Praxis zu zeigen. Das hierfür genutzte zweistufige Test-Setup und der dabei entstandene Datensatz werden in diesem Kapitel ausführlich beschrieben.

Die Ergebnisse aus den realen Messkampagnen werden in Kapitel 5 genutzt, um den Wert einer optimierten Versuchsplanung im Vergleich zu Standardmethoden der Versuchsplanung zu analysieren. Hierfür werden die Ergebnisse der kalendarischen und zyklischen Alterung als zwei getrennte Anwendungsfälle betrachtet und analysiert. In Kapitel 6 werden die Validierungsergebnisse aus Kapitel 5, und damit die neu entwickelten methodischen Ansätze für den Einsatz in realen experimentellen Studien kritisch bewertet und Stärken und Schwächen identifiziert. Ein Fazit und sich daraus ergebende weitere Forschungsmöglichkeiten runden die vorliegende Dissertation ab.

## 2. Parameter-individuelles Optimales Experimentelles Design

Dieses Kapitel entspricht inhaltlich in weiten Teilen folgender Veröffentlichung:

N. Palm<sup>†</sup>, F. Stroebl<sup>†</sup> und H. Palm, „Parameter Individual Optimal Experimental Design and Calibration of Parametric Models,“ IEEE Access, Jg. 10, S. 112 515–112 528, 2022, doi: 10.1109/ACCESS.2022.3216364.

### 2.1. Zusammenfassung

Parametrische Modelle erlauben es, das Verhalten von Systemen im Allgemeinen abzubilden und einzelne Systeminstanzen durch spezifische Parameterwerte zu charakterisieren. In verschiedenen wissenschaftlichen Disziplinen ist die Kalibrierung von Modellen durch Identifizierung von Parametern von zentraler Bedeutung. Mit steigendem zeitlichem und finanziellem Aufwand für Kalibrierungsexperimente, rückt die Frage in den Vordergrund, wie Parameterwerte durch eine minimale Anzahl von Experimenten mit der erforderlichen Qualität bestimmt werden können. In diesem Kapitel wird eine Methodik vorgestellt, die es ermöglicht, die durch einen Versuchsplan erreichbare Qualität der Parameterextraktion zu quantifizieren und zu optimieren. Außerdem werden Prozesse und Methoden beschrieben, wie der experimentelle Plan zur verbesserten Schätzung individuell wählbarer Parameter angepasst werden kann. Das resultierende Methode der pi-OED ermöglicht es Experimentatoren, ein Maximum an parameterspezifischen Informationen aus einer gegebenen Anzahl von Experimenten zu extrahieren. Es wird demonstriert, wie die Varianz oder Kovarianz individuell wählbarer Parameterschätzer durch modellbasierte Berechnung der experimentellen Designs minimiert werden kann. Durch die Verwendung der FIM in Kombination mit der Cramer-Rao-Ungleichung wird der pi-OED Ansatz auf ein globales Optimierungsproblem reduziert. Der pi-OED Workflow wird anhand von Computerexperimenten zur Kalibrierung eines Modells zur kalendarischen Alterung von LIBs demonstriert. Durch An-

---

<sup>†</sup>Diese Autoren haben gleichermaßen zu der Arbeit beigetragen.

wendung von Bootstrapping-Methoden werden Schätzungen zur Parameterverteilung zur weiteren Benchmarking-Analyse quantifiziert. Der Vergleich zwischen pi-OED basierten Ergebnissen und Versuchsdesigns, die auf Basis von gängigen Versuchsplanungsmethoden generiert wurden, validiert die erhöhte Effizienz des vorgeschlagenen Ansatzes hinsichtlich der Parameterpräzision.

## 2.2. Versuchsplanung kostenintensiver Experimente

Modelle reduzieren zu betrachtende Systeme auf ihre wesentlichen Aspekte. Parametrische Modelle erlauben es, das Verhalten von cyber-physikalischen Systemen durch Gleichungen zu beschreiben, die allgemeine Beziehungen zwischen Eingangs- (unabhängige oder Design-) und Ausgangs- (abhängige oder Ziel-) Variablen darstellen, während die enthaltenen Parameter systemspezifische oder materialspezifische individuelle Eigenschaften repräsentieren. Die Identifikation von Parameterwerten mit hoher Qualität spielt daher eine entscheidende Rolle in vielen wissenschaftlichen Disziplinen wie der Materialforschung [106], [107], der Pharmakologie [108], [109] oder der Mechatronik [110], [111].

Ein umfassender methodischer und durch Statistik gestützter Ansatz, mit dem die Menge an Informationen in Modellen aus einer begrenzten Anzahl von Experimenten maximiert werden kann, wurde vor gut 100 Jahren von Ronald Fisher etabliert [94], [112]. Die Technik der statistischen Versuchsplanung (Design of Experiments, DoE), basierend auf Fishers Prinzipien, dominiert noch heute die Gestaltung experimenteller Pläne. Eine große Anzahl von Arbeiten hat, inspiriert von Fishers grundlegenden Ansätzen, den DoE-Ansatz auf Anwendungen in Bereichen wie der Parameterextraktion von hochdimensionalen nichtlinearen Modellen ausgeweitet [113]–[115]. Oft war diese Arbeit jedoch hauptsächlich von theoretischem Interesse, da die für die Implementierung erforderlichen Rechenressourcen lange Zeit unzureichend waren [116]. Umgekehrt hat diese Art von Einschränkung auch neue Ansätze zur Optimierung experimenteller Designs verhindert, die sich auf individuelle Aspekte oder Ziele des Experimentators, wie die präzise Schätzung eines individuell wählbaren Parameters innerhalb eines parametrisierten Modells, konzentrieren.

In diesem Kapitel wird eine Methodik vorgestellt, die a) einem Experimentator Informationen über die erreichbare Parameterextraktionsqualität basierend auf einem experimentellen Plan vor Beginn der Experimente liefert und b) Richtlinien und Werkzeuge bietet, wie der experimentelle Plan zur verbesserten Schätzung individuell auswählbarer Parameter angepasst werden kann. Basierend auf diesem Ansatz kann ein Optimales Experimentelles Design (OED) berechnet werden, um den parameterspezifischen Informationsgehalt eines

parametrischen Modells aus einer gegebenen Anzahl von Experimenten zu maximieren. Diese neue Methodik wird als parameter-individuelles Optimales Experimentelles Design (pi-OED) etabliert.

Dieses Kapitel ist wie folgt strukturiert: Nach der Einführung in Abschnitt 2.2 wird in Abschnitt 2.3 die pi-OED Methodik skizziert und im Detail erklärt. 2.3.1 bietet den statistischen Hintergrund des OED im Allgemeinen, einschließlich der statistischen Grundlage für die Schätzung von Parametern mit minimaler Varianz, gefolgt von einer schrittweisen Einführung des generischen Workflows in 2.3.2. Um das Potenzial des pi-OED Workflows zu betonen, wird in Abschnitt 2.4 eine Beispielanwendung in der Batteriealterungsmodellierung gegeben, einschließlich computerbasierter experimenteller Ergebnisse, die mit Versuchsplänen nach Stand der Technik verglichen werden. Die Ergebnisse dieses Beispiels werden in Abschnitt 2.5 weiter diskutiert, bevor in Abschnitt 2.6 eine Schlussfolgerung gezogen und ein Ausblick gegeben wird.

## 2.3. pi-OED Methodik

pi-OED bietet einen Rahmen zur Schätzung von Parameterwerten innerhalb parametrischer Modelle, mit dem Ziel eines in zweierlei Hinsicht optimalen Verhaltens: Der erste Aspekt der Optimalität bezieht sich auf eine Untergrenze für Varianzen und Kovarianzen beliebiger Parameterschätzer, die für jedes gegebene experimentelle Design berechnet werden können. Parameterschätzer können als (optimal) effizient bezeichnet werden, wenn ihre Varianzen und Kovarianzen diese Untergrenze erreichen. Der zweite Aspekt der Optimalität bezieht sich darauf, ein (optimales) experimentelles Design zu berechnen, das diese Untergrenze selbst minimiert.

### 2.3.1. Statistischer Hintergrund

Gegeben sei ein parametrisches Modell  $(\Omega, \mathcal{F}, P_\theta : \theta \in \Theta)$  als Spezialform eines allgemein statistischen Modells, das aus einer Menge  $\Omega$ , einer  $\sigma$ -Algebra  $\mathcal{F}$  auf  $\Omega$ , einem Parametersatz  $\Theta$  und für jedes  $\theta \in \Theta$  einem Wahrscheinlichkeitsmaß  $P_\theta$  auf  $\Omega$  besteht. Wenn  $\Omega$  mit der Struktur eines messbaren Raums ausgestattet ist, dann ist ein Schätzer für  $\theta$  eine messbare Funktion  $T : \Omega \rightarrow \Theta$ .

Für den Rest dieses Abschnitts sei

$$(\mathbb{R}^l, \mathcal{B}^l, P_\theta : \theta \in \Theta) \quad (2.1)$$

ein parametrisches Modell mit  $\Theta \subset \mathbb{R}^p$ , sodass jedes  $P_\theta$  eine stetige Dichtefunktion  $\rho_\theta : \mathbb{R}^l \rightarrow \mathbb{R}$  hat und die Likelihood-Funktion  $\rho : \Theta \times \mathbb{R}^l \rightarrow \mathbb{R}, (\theta, \mathbf{x}) \mapsto \rho_\theta(\mathbf{x})$  strikt positiv ist und stetige partielle Ableitungen  $\frac{\partial}{\partial \theta_i} \rho$  und zweite partielle Ableitungen  $\frac{\partial^2}{\partial \theta_i \partial \theta_j} \rho$  für alle  $i, j = 1, \dots, p$  zulässt.

Gegeben sei ein Wahrscheinlichkeitsmaß  $P_\theta$  auf einem Raum  $X$  und eine reellwertige messbare Funktion  $T$  auf  $X$ , dann bezeichnet

$$E_\theta(T) = \int_X T dP_\theta \quad (2.2)$$

den Erwartungswert von  $T$ . Ähnlich hierzu wird mit

$$\text{var}_\theta(T) = E_\theta((T - E_\theta(T))^2) \quad (2.3)$$

die Varianz von  $T$  beschrieben. Allgemeiner, wenn  $T = (T_i)_{i=1, \dots, p}$  Werte in  $\mathbb{R}^p$  annimmt, liefert  $E_\theta(T) = (E_\theta(T_i))_{i=1, \dots, p}$  seinen komponentenweisen Erwartungswert und

$$\mathbf{C}_\theta(T) = (\text{cov}_\theta(T_i, T_j))_{i,j=1, \dots, p} \quad (2.4)$$

seine Kovarianzmatrix mit

$$\text{cov}_\theta(T_i, T_j) = E_\theta[(T_i - E_\theta(T_i))(T_j - E_\theta(T_j))]. \quad (2.5)$$

Für den Rest des Textes wird angenommen, dass jede Teilmenge  $U \subset \mathbb{R}^l$  mit der Struktur einer Standard-Borel- $\sigma$ -Algebra  $\mathcal{B}^l$  ausgestattet ist. Dabei handelt es sich um eine Voraussetzung, die gewährleistet, dass alle weiteren mathematischen Ableitungen und Berechnungen im Text wohldefiniert sind.

### Parameterschätzung

Ein Schätzer  $T : \mathbb{R}^l \rightarrow \Theta \subset \mathbb{R}^p$  ist erwartungstreu, wenn

$$E_{\theta}(T) = (E_{\theta}(T_i))_{i=1,\dots,l} = \theta \quad (2.6)$$

für alle  $\theta \in \Theta$  gilt. Mit anderen Worten: Der Durchschnitt der Schätzungen liefert den wahren Parameterwert.

Unter den erwartungstreuen Schätzern sind die Schätzer mit (komponentenweiser) minimaler Varianz besonders interessant, d.h.  $\text{var}_{\theta}(T_i)$  ist für alle  $i = 1, \dots, l$  unter allen erwartungstreuen Schätzern minimal.

Ein erwartungstreuer Schätzer mit minimaler Varianz (Minimum Variance Unbiased Estimator, MVUE) ist nicht immer verfügbar. Allerdings existiert der Maximum-Likelihood-Schätzer (Maximum Likelihood Estimator, MLE), der unter minimalen Voraussetzungen ähnlich gute Eigenschaften wie ein MVUE aufweist (Satz 2.3.3 und Gleichung 2.12).

**Definition 2.3.1** (Maximum-Likelihood-Schätzer). Ein Schätzer  $T : \mathbb{R}^l \rightarrow \Theta \subset \mathbb{R}^p$  ist ein MLE, wenn  $T$  die Likelihood-Funktion  $\rho$  maximiert, d.h. wenn

$$\rho(T(\mathbf{x}), \mathbf{x}) = \max_{\theta \in \Theta} (\rho(\theta, \mathbf{x})) \quad (2.7)$$

für alle  $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^l$ .

Für normalverteilte Daten sind der Maximum-Likelihood-Schätzer (MLE) und der Schätzer der kleinsten Quadrate (Least Square Error Estimator, LSE) identisch. (siehe zum Beispiel 8.9 in [117] oder [118], [119]).

### Fisher-Informationsmatrix

Die inverse Fisher-Informationsmatrix (FIM) definiert eine allgemeine Untergrenze für die Kovarianzmatrix jedes erwartungstreuen Schätzers. Der Maximum-Likelihood-Schätzer (MLE) erreicht diese Untergrenze asymptotisch.

**Definition 2.3.2** (Fisher-Informationsmatrix). Die FIM  $\mathcal{I}(\theta) \in M_p(\mathbb{R})$  ist komponentenweise definiert durch

$$\mathcal{I}(\theta)_{ij} = -E_{\theta}\left(\frac{\partial^2 \ln(\rho_{\theta})}{\partial \theta_i \partial \theta_j}\right). \quad (2.8)$$

Ihre Inverse (falls vorhanden) wird als Cramer-Rao-Schranke (Cramer-Rao Lower Bound, CRLB) bezeichnet.

Für den Rest dieses Kapitels wird angenommen, dass  $\ln(\rho_\theta)$  existiert und erste und zweite partielle Ableitungen zulässt.

### Cramer-Rao-Schranke

Im Folgenden wird angenommen, dass die FIM des parametrischen Modells für alle Parameter invertierbar ist und dass der MLE existiert. Unter der Annahme, dass die Likelihood-Funktionen die Regularitätsbedingung

$$E_\theta\left(\frac{\partial \ln \rho_\theta}{\partial \theta_i}\right) = 0 \quad (2.9)$$

für alle  $i$  und  $\theta \in \Theta$  erfüllen und dass  $T : \mathbb{R}^l \rightarrow \Theta$  ein erwartungstreuer Schätzer ist, erfüllt die Kovarianzmatrix  $\mathbf{C}_\theta(T)$  des Schätzers die Bedingung, dass  $\mathbf{C}_\theta(T) - \mathcal{I}^{-1}(\theta)$  positiv semidefinit ist für jedes  $\theta \in \Theta$ .

Ein erwartungstreuer Schätzer kann als *effizient* bezeichnet werden, wenn er die Cramer-Rao-Schranke exakt erreicht. Seine Kovarianzmatrix entspricht damit der inversen Fisher-Informationsmatrix:  $\mathbf{C}_\theta(T) = \mathcal{I}^{-1}(\theta)$ . Ein solcher Schätzer  $T = g$  existiert genau dann, wenn die Likelihood-Funktion die Bedingung

$$\frac{\partial \ln \rho_\theta}{\partial \theta}(x) = \mathcal{I}(\theta)(g(x) - \theta) \quad (2.10)$$

erfüllt, wobei  $g$  eine Funktion  $g : \mathbb{R}^l \rightarrow \mathbb{R}^p$  ist.

Die abgeleitete Untergrenze liefert somit eine Grenze für die Varianz jedes einzelnen Parameterschätzers. Unter den genannten Bedingungen ist die Varianz der Parameterschätzung der  $i$ -ten Komponente größer oder gleich dem  $i$ -ten Diagonaleintrag der Inversen der FIM, das heißt:

$$\text{var}_\theta(T_i) \geq \mathcal{I}^{-1}(\theta)_{ii} \quad (2.11)$$

für alle  $\theta \in \Theta$ .

Selbst wenn ein effizienter Schätzer theoretisch existiert, ist seine direkte Berechnung oft komplex. In solchen Fällen bietet der MLE eine praktische Lösung:

**Satz 2.3.3.** *Wenn ein effizienter Schätzer existiert, dann wird er durch den MLE bereitgestellt.*

*Beweis.* siehe [120]. □

### Asymptotische Effizienz des MLE

Der MLE und die FIM sind eng miteinander verbunden. Unter der Annahme, dass der MLE existiert und messbar ist und dass die Likelihood-Funktionen die Regularitätsbedingung in Gleichung (2.9) für alle  $\boldsymbol{\theta} \in \Theta$  erfüllt, ist der MLE  $T$  asymptotisch (multivariat) normalverteilt. Genauer gesagt nähert sich die Verteilung von  $T$  für große Stichprobenumfänge einer (multivariaten) Normalverteilung mit Mittelwert  $\boldsymbol{\theta}_{\text{true}}$  und Kovarianzmatrix  $\mathcal{I}^{-1}(\boldsymbol{\theta}_{\text{true}})$  an:

$$T \stackrel{a}{\sim} \mathcal{N}(\boldsymbol{\theta}_{\text{true}}, \mathcal{I}^{-1}(\boldsymbol{\theta}_{\text{true}})), \quad (2.12)$$

wobei  $\boldsymbol{\theta}_{\text{true}}$  den wahren Wert des zugrunde liegenden Parameters bezeichnet und  $\mathcal{I}(\boldsymbol{\theta}_{\text{true}})$  die FIM an dieser Stelle ist. Dies bedeutet insbesondere, dass der MLE asymptotisch effizient und asymptotisch erwartungstreu ist. Der zugehörige Beweis ist in Theorem 7.1 in [117] zu finden.

### Beispiel für weißes Gaußverteiltes Messrauschen

Betrachtet wird ein experimentelles Setup bestehend aus einem Versuchsraum  $D$ . Die Durchführung eines einzelnen experimentellen Designs  $\mathbf{x} \in D$  führt zu einem  $d$ -dimensionalen (Ergebnis-)Vektor  $\mathbf{y} \in \mathbb{R}^d$  von reellen Zahlen. Ein Experiment  $\xi = (\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_k) \in D^k$  beschreibt einen Vektor von  $k$  experimentellen Designs.

Wird nun ein Experiment durchgeführt, das aus  $k$  experimentellen Designs  $\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_k \in D$  besteht, resultieren diese in nicht deterministischen, sondern multivariat normalverteilten Ergebnissen mit Erwartungswert Null und Kovarianzmatrix  $\sigma^2 \mathbb{1}_d$ , was den experimentellen Fehler beschreibt. Um das Ergebnis  $\mathbf{y}$  bei einem neuen Design  $\mathbf{x}$  vorherzusagen, wird ein parametrisches Modell, d.h. eine Menge  $\Theta$  und für jedes  $\boldsymbol{\theta} \in \Theta$  eine Funktion  $f_{\boldsymbol{\theta}} : D \rightarrow \mathbb{R}^d$  gewählt, wobei angenommen wird, dass  $f_{\boldsymbol{\theta}_{\text{true}}}$  das *wahre* Modell mit  $\boldsymbol{\theta}_{\text{true}} \in \Theta$  darstellt. Unter Verwendung der Auswertungen  $\mathbf{y}_1, \dots, \mathbf{y}_k \in \mathbb{R}^d$  wird dann versucht,  $\boldsymbol{\theta}_{\text{true}}$  zu berechnen. Mathematisch wird das statistische Modell

$$(\mathbb{R}^{dk}, \mathcal{B}^{dk}, \mathcal{N}((f_{\boldsymbol{\theta}}(\mathbf{x}_i))_{i=1, \dots, k}, \sigma^2 \mathbb{1}_{dk}) : \boldsymbol{\theta} \in \Theta) \quad (2.13)$$

mit  $\mathcal{N}((f_{\boldsymbol{\theta}}(\mathbf{x}_i))_{i=1, \dots, k}, \sigma^2 \mathbb{1}_{dk})$  als multivariate Normalverteilung mit Erwartungswert  $(f_{\boldsymbol{\theta}}(\mathbf{x}_i))_{i=1, \dots, k}$  und Kovarianzmatrix  $\sigma^2 \mathbb{1}_{dk}$  betrachtet.

Das statistische Modell erfüllt zudem die Regularitätsbedingung in Gleichung (2.9). Für dieses parametrische Modell wird ein Schätzer gesucht, der den resultierenden Vektor der  $k$  experimentellen Designs einer Schätzung für den Parameter zuordnet.

Die Maximierung der Likelihood-Funktion entspricht in diesem Fall der Minimierung der mittleren quadratischen Fehlerfunktion

$$\Theta \rightarrow \mathbb{R}, \boldsymbol{\theta} \mapsto \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^d (y_{i,j} - f_{\boldsymbol{\theta}}(x_i)_j)^2, \quad (2.14)$$

wobei  $y_{i,j}$  und  $f_{\boldsymbol{\theta}}(x_i)_j$  als  $j$ -te Komponente der Auswertung  $y_i$  bzw.  $f_{\boldsymbol{\theta}}(x_i)$  definiert sind.

Die FIM wird in diesem Fall beschrieben durch

$$\mathcal{I}(\boldsymbol{\theta}, \xi)_{ij} = \frac{1}{\sigma^2} \cdot \sum_{v=1}^k \left( \frac{\partial}{\partial \theta_i} f_{\boldsymbol{\theta}}(\mathbf{x}_v) \cdot \frac{\partial}{\partial \theta_j} f_{\boldsymbol{\theta}}(\mathbf{x}_v) \right). \quad (2.15)$$

An dieser Stelle ist hervorzuheben, dass die FIM vom Experiment  $\xi = (\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_k) \in D^k$  abhängt. [117]

### Eigenschaften der Fisher-Informationsmatrix

In diesem Abschnitt werden einige Eigenschaften der FIM zusammengefasst. Sie ergänzen die oben dargestellte Theorie in Bezug auf praktische Anwendungen.

**Satz 2.3.4** (FIM positiv semidefinit). *Die FIM  $\mathcal{I}(\boldsymbol{\theta})$  ist für jedes  $\boldsymbol{\theta} \in \Theta$  positiv semidefinit. (Beweis in Problem 3.10 in [117])*

Eine zentrale Eigenschaft der FIM zeigt sich beim Erweitern bestehender Experimente: Fügen wir einem Versuch neue experimentelle Designs  $\mathbf{x}_{k+1}, \dots, \mathbf{x}_{k+e}$  hinzu, sinkt die Varianz aller Parameterschätzungen. Dies bedeutet: Die gezielte Optimierung eines Parameters durch zusätzliche Versuche verbessert oder erhält stets auch die Schätzgenauigkeit der anderen Parameter:

**Satz 2.3.5.** *Sei  $(\mathbb{R}^{k'}, \mathcal{B}^{k'}, P_{\boldsymbol{\theta}}' : \boldsymbol{\theta} \in \Theta)$  ein weiteres statistisches Modell, das die am Anfang dieses Kapitels genannten Annahmen erfüllt. Es ergibt sich das statistische Modell  $(\mathbb{R}^k \times \mathbb{R}^{k'}, \mathcal{B}^{k+k'}, P_{\boldsymbol{\theta}} \otimes P_{\boldsymbol{\theta}}' : \boldsymbol{\theta} \in \Theta)$  mit der Dichtefunktion von  $P_{\boldsymbol{\theta}} \otimes P_{\boldsymbol{\theta}}'$ , die durch das Produkt der Dichtefunktionen von  $P_{\boldsymbol{\theta}}$  und  $P_{\boldsymbol{\theta}}'$  gegeben ist. Die entsprechende FIM bei  $\boldsymbol{\theta}$  wird mit  $\tilde{\mathcal{I}}(\boldsymbol{\theta})$  bezeichnet.*

*Dann ist  $\tilde{\mathcal{I}}(\boldsymbol{\theta})$  positiv definit und*

$$\mathcal{I}^{-1}(\boldsymbol{\theta}) - \tilde{\mathcal{I}}^{-1}(\boldsymbol{\theta}) \quad (2.16)$$

*positiv semidefinit.*

Insbesondere gilt:

$$[\mathcal{I}^{-1}(\boldsymbol{\theta})]_{ii} \geq [\tilde{\mathcal{I}}^{-1}(\boldsymbol{\theta})]_{ii} \quad (2.17)$$

für alle  $i$ .

Mehrere zuvor gezeigte Zusammenhänge hängen stark von der Invertierbarkeit der FIM ab. Daher ist es sinnvoll, die Invertierbarkeit im speziellen Fall des motivierenden Beispiels zu untersuchen:

**Satz 2.3.6** (Invertierbarkeit der FIM für Modelle mit weißem gaußischem Rauschen). *Angenommen, im Beispiel 2.3.1 ist  $d = 1$  und die Funktionen  $f_{\theta}$  sind stetig differenzierbar. Dann ist die FIM bei  $\boldsymbol{\theta}$  invertierbar, wenn die stetig differenzierbare Abbildung*

$$F : \Theta \rightarrow \mathbb{R}^p, \quad \boldsymbol{\theta} \mapsto (f_{\theta}(\mathbf{x}_i))_{i=1,\dots,k}$$

*in einer offenen Umgebung um  $\boldsymbol{\theta}$  lokal invertierbar ist und ihre Umkehrfunktion ebenfalls stetig differenzierbar ist.*

Grob gesagt ist die FIM genau dann invertierbar, wenn die Bestimmung der Modellparameter aus einem Experiment ohne Messrauschen (lokal) eindeutig ist.

Abschließend wird die Existenz des MLE untersucht. Unter einigen Annahmen lässt sich die Existenz des MLE beweisen:

**Satz 2.3.7.** *Angenommen,  $\Theta \subset \mathbb{R}^p$  ist beschränkt und die Likelihood-Funktion  $\rho$  lässt eine stetige Erweiterung  $\bar{\rho}$  auf den Abschluss  $\bar{\Theta}$  von  $\Theta$  zu. Dann existiert ein Maximum von  $\bar{\rho}(-, \mathbf{x}) : \bar{\Theta} \rightarrow \mathbb{R}, \boldsymbol{\theta} \mapsto \bar{\rho}(\boldsymbol{\theta}, \mathbf{x})$  für alle  $\mathbf{x} \in D$ . Insbesondere, wenn das Maximum von  $\bar{\rho}(-, \mathbf{x})$  in  $\Theta$  liegt, dann erreicht  $\rho(-, \mathbf{x})$  sein Maximum und der MLE existiert.*

In der Praxis können die meisten der oben genannten Annahmen als erfüllt angenommen werden.

### Zusammenfassung

Messrauschen in Experimenten kann Schätzfehler der zugewiesenen Modellparameter verursachen. Eine nützliche Klasse von Schätzern enthält diejenigen Elemente, deren Erwartungswert den wahren Parameterwert liefert (d.h. erwartungstreue Schätzer). Diese Klasse erwartungstreuer Schätzer nimmt eine allgemeine Untergrenze für ihre Kovarianzmatrizen an, die CRLB. Die Kovarianzmatrix eines Schätzers ist ein geeignetes Maß dafür, wie stark seine Parameterschätzung von Rauschen in den experimentellen Ergebnissen beeinflusst wird.

Daher soll ein MVUE gefunden werden. Da der MLE effizient, wenn überhaupt ein effizienter Schätzer existiert, oder zumindest annähernd effizient ist, ist er der bevorzugter Schätzer, wenn der MVUE nicht von Hand berechnet werden kann.

Im Allgemeinen hängt die FIM von der Wahl der experimentellen Designs ab. Dementsprechend ermöglicht eine geeignete Wahl der experimentellen Designs die (asymptotische) Quantifizierung und proaktive Minimierung der Kovarianz des MLE.

### 2.3.2. Generischer Prozess

Die Parametrierung von Modellen erfordert häufig aufwändige und kostenintensive Experimente. Gleichzeitig muss eine hohe Qualität der geschätzten Parameter sichergestellt werden. Der folgende, in Abbildung 2.1 dargestellte generische Prozess zeigt, wie ein iteratives, statistisch fundiertes Vorgehen die Modellparameter effektiv und effizient identifizieren und die Modellqualität systematisch verbessern kann. Aufbauend auf den mathematischen Grundlagen aus Abschnitt 2.3.1 lässt sich dieser Prozess auf beliebige parametrische Modelle anwenden.

Im Folgenden werden die einzelnen Bestandteile des Workflows im Detail erläutert.

#### A priori Modelldefinition

Das Ziel des Blocks “A priori Modelldefinition” ist es, die Rahmenbedingungen eines Versuchsaufbaus in die mathematische Sprache, also in ein parametrisches Modell, zu übersetzen. Es wird angenommen, dass der Versuchsraum  $D \subset \mathbb{R}^n$  aus reellwertigen n-dimensionalen Vektoren besteht und ein beschränktes Kreuzprodukt von Intervallen ist, d.h. jede Koordinate ist Element eines beschränkten Intervalls. Die Durchführung eines einzelnen experimentellen Designs  $\mathbf{x} \in D$  führt zu einem d-dimensionalen (Ergebnis-) Vektor  $\mathbf{y} \in \mathbb{R}^d$  von reellen Zahlen. Darüber hinaus ist der Ausgang  $\mathbf{y}$  einer Messung zufällig verteilt. Ein Experiment  $\xi = (\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_k) \in D^k$  setzt sich aus  $k$  experimentellen Designs zusammen.

Für jedes Experiment  $\xi = (\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_k)$  wird eine Annahme über die zugrundeliegende Verteilung der zugehörigen experimentellen Ergebnisse  $(\mathbf{y}_1, \dots, \mathbf{y}_k)$  in Form eines parametrischen Modells

$$((R^d)^k, \mathcal{B}^{dk}, P_{\theta, \xi} : \theta \in \Theta). \quad (2.18)$$

getroffen.

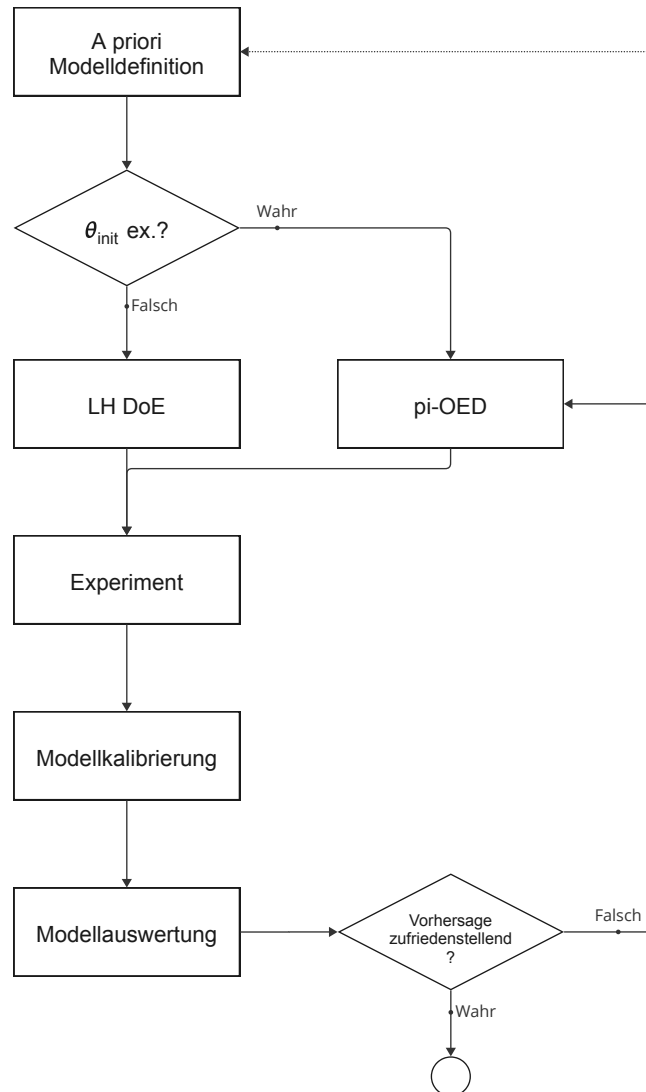


Abbildung 2.1.: Generischer pi-OED Workflow.

Dies kann entweder durch Testen der zugrundeliegenden Verteilung mit statistischen Tests wie dem Shapiro-Wilk-Test [121], durch Verwendung von Vorwissen oder einfach durch Annahme geschehen. Zusätzlich soll jedes parametrische Modell die Regularitätsbedingung in Gleichung (2.9) erfüllen. Darüber hinaus wird davon ausgegangen, dass der MLE existiert, wenn dieser verwendet wird. In der Praxis wird ein geeignetes Kriterium durch Satz 2.3.7 gegeben.

Es ist zu beachten, dass der Parameterraum  $\Theta$  nicht vom Experiment  $\xi$  abhängen soll, d.h. für jedes Experiment  $\xi$  bleibt  $\Theta$  gleich. Dementsprechend soll der Wert eines *wahren* (unabhängig von einem existierenden Experiment) Parameters  $\theta_{true} \in \Theta$  geschätzt werden.

### Existiert eine erste Parameterschätzung?

Angesichts des parametrischen Modells, das im Block der “A-priori Modelldefinition” abgeleitet wurden, kann eine erste Schätzung  $\theta_{init}$  auf der Grundlage zuvor durchgeführter Experimente oder zusätzlicher Kenntnisse über das zugrundeliegende Modell existieren. Ist eine dieser Voraussetzungen erfüllt, wird mit der pi-OED fortgefahren. Wenn nicht, folgt eine (weitere) auf LH basierende DoE.

### LH DoE

Angenommen, eine erste Schätzung für den Parameter existiert nicht. In diesem Fall definiert das LH basierte DoE [102] einen geeigneten Satz von experimentellen Designs, die es ermöglichen, effektiv und effizient eine Basis für eine erste Parameterschätzung zu erreichen. Dieser sampling-ähnliche Ansatz führt zu einem Experiment  $\xi_{LH} = (\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_k)$ , das die Variabilität des Versuchsraums durch Stratifizierung und Auswahl des experimentellen Designs nach einer vorher festgelegten Anzahl  $k$  von verfügbaren individuellen experimentellen Designs repräsentiert. Die LH DoE Berechnung ist möglich, da der Versuchsraum  $D \subset \mathbb{R}^d$  ein beschränktes Kreuzprodukt von Intervallen ist.

### Experiment

Nach der Definition des Experiments  $\xi = (\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_k)$  durch LH DoE oder pi-OED DoE wird dieses durchgeführt, um einen entsprechenden Vektor von experimentellen Ergebnissen  $(\mathbf{y}_1, \dots, \mathbf{y}_k) \in (\mathbb{R}^d)^k$  zu erhalten.

### Modellkalibrierung

Die “Modellkalibrierung” weist den zugrundeliegenden statistischen Modellen spezifische Parameterwerte  $\theta$  zu. Durch Zusammenfügen aller Experimente und Ergebnisse zuvor durchgeführter Experimente ergibt sich ein Experiment  $\xi = (\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_l)$  von  $l$  individuellen experimentellen Designs mit entsprechenden experimentellen Ergebnissen  $(\mathbf{y}_1, \dots, \mathbf{y}_l)$ .

Der MLE von  $(\mathbf{y}_1, \dots, \mathbf{y}_l)$  wird in Bezug auf das zuvor definierte parametrische Modell (Gleichung (2.18)) berechnet, d.h. es wird das Maximierungsproblem

$$\theta = \arg \max_{\theta \in \Theta} (\rho_\xi(\theta, (\mathbf{y}_1, \dots, \mathbf{y}_l))) \quad (2.19)$$

gelöst, wobei  $\rho_\xi : \Theta \times (\mathbb{R}^d)^l \rightarrow \mathbb{R}$  die zum parametrischen Modell gehörende Likelihood-Funktion bezeichnet.

Dieses Problem kann entweder durch numerische Berechnung oder, in einigen Fällen, in geschlossen analytischer Form gelöst werden, was zu einer Parameterschätzung von  $\boldsymbol{\theta}$  führt.

### Modellauswertung

Die “Modellauswertung” befasst sich mit zwei grundlegenden Fragen: (i) Sind die Modelle innerhalb eines definierten Maßes an Vorhersagequalität nützlich und (ii) sind die bestimmten Parameterwerte genau genug geschätzt?

Ausgehend von der Parameterschätzung  $\boldsymbol{\theta}$  wird versucht, die Vorhersagefähigkeit der entsprechenden Wahrscheinlichkeitsmaße zu bewerten, d.h. zu bestimmen, ob ein ausreichend nützliches statistisches Modell gewählt wurden. Bewertungskriterien und ihre entsprechenden Indikatoren sind weithin bekannt und problemspezifisch [122]–[125].

Experimentelles Rauschen in den Messergebnissen führt zu einer statistischen Verteilung in der Parameterschätzung, d.h. die mehrfache Durchführung eines einzelnen Experiments führt zu unterschiedlichen Parameterschätzungen. Dementsprechend muss die Qualität der Parameterschätzung bewertet, d.h. die Unsicherheit der Parameterschätzung quantifiziert werden.

Die Inverse der FIM bei  $\boldsymbol{\theta}$  ist eine geeignete Näherung der Kovarianzmatrix des Parameterschätzers. Die Kovarianzmatrix ist ein geeignetes Maß für die Verteilung der Parameterschätzung. Daher wird zunächst die Invertierbarkeit der FIM  $\mathcal{I}(\boldsymbol{\theta}, \xi)$  durch die Berechnung ihrer Determinante überprüft:

$$\det(\mathcal{I}) > 0. \quad (2.20)$$

Wenn die Determinante größer Null ist, wird ein anwendbares Kriterium abgeleitet, indem die relative erwartete Standardabweichung

$$\sigma_{rel,i} = \frac{\sqrt{\mathcal{I}^{-1}(\boldsymbol{\theta}, \xi)_{ii}}}{\theta_i} \quad (2.21)$$

für  $i = 1, \dots, p$  betrachtet wird. Die resultierenden Werte sind geeignete Unsicherheitsmaße für einzelne Komponenten des geschätzten Parameters  $\boldsymbol{\theta}$ .

### Entscheidung über die Modellqualität

Basierend auf den berechneten Metriken im Block der Modellauswertung ergeben sich drei Möglichkeiten:

1. Die zugrunde liegenden parametrischen Modelle werden abgelehnt. In diesem Fall müssen die parametrischen Modelle im Block der “A-priori-Modelldefinition” neu definiert werden.
2. Die zugrunde liegenden parametrischen Modelle werden akzeptiert, aber die Qualität der Parameterschätzung wird abgelehnt. In diesem Fall wird mit “pi-OED” fortgefahren, um die ausgewählte Parameterqualität zu verbessern.
3. Das Modell wird akzeptiert. In diesem Fall wird der Arbeitsablauf beendet.

Im Allgemeinen ist eine genaue Qualität der Parameterschätzung erforderlich, bevor die zugrunde liegenden parametrischen Modelle abgelehnt werden können. Eine nicht invertierbare FIM kann auf einen Mangel an experimentellen Informationen hinweisen, und dem Experimentator wird empfohlen, die Parameterschätzung zu verwerfen. Die Menge oder Qualität der Daten kann als unzureichend angesehen werden. Im Falle einer invertierbaren FIM werden in der Regel relative erwartete Standardabweichungen unterhalb einer vordefinierten Grenze (Konfidenzniveau), z.B. fünf Prozent, akzeptiert.

### pi-OED DoE

“pi-OED DoE” ermöglicht es, (i) individuell diejenigen Parameter auszuwählen, die das gewünschte Qualitätsniveau noch nicht erreicht haben, und (ii) bei einer vordefinierten Anzahl verfügbarer experimenteller Designs das Experiment zu berechnen, das den Informationsgehalt in Bezug auf die Schätzung der ausgewählten Parameter maximiert.

Gegeben sind eine anfängliche Parameterschätzung  $\theta$ , das zusammengeführte Experiment  $\xi = (\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_l)$  und entsprechende experimentelle Ergebnisse  $(\mathbf{y}_1, \dots, \mathbf{y}_l)$  zuvor durchgeführter Experimente.

Die Inverse der FIM mit Parameter  $\theta$  ist eine Näherung der Kovarianzmatrix des MLE und eine untere Grenze für jeden erwartungstreuen Parameterschätzer.

Dementsprechend sind ihre Diagonaleinträge Näherungen der Varianzen der einzelnen Komponenten des Parameters. Um die Varianz einer Parameterkomponente zu minimieren, wird das pi-OED entworfen. Es wird ein Index  $i$  gewählt, dessen entsprechende Parameterkomponente  $\theta_i$  hinsichtlich ihrer Unsicherheit (d.h. Varianz des Parameterschätzers)

minimiert werden soll. Bei einer gegebenen Anzahl zusätzlicher experimenteller Designs  $s$  ergibt sich das pi-OED Experiment  $\xi_{pi} = (\mathbf{x}_{l+1}, \dots, \mathbf{x}_{l+s})$  durch Lösen des Minimierungsproblems

$$\xi_{pi} = \arg \min_{\mathbf{x}_{l+1}, \dots, \mathbf{x}_{l+s}} \mathcal{I}^{-1}(\boldsymbol{\theta}, (\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_l, \mathbf{x}_{l+1}, \dots, \mathbf{x}_{l+s}))_{ii}. \quad (2.22)$$

Auch die anderen Einträge auf der Diagonalen (d.h. die erwartete Varianz der jeweiligen Parameterschätzung) werden ebenfalls abnehmen, wenn mehr experimentelle Designs hinzugefügt werden. Mit dem fertigen pi-OED Versuchsplan kann anschließend mit dem Schritt Experiment fortgefahren und der Workflow fortgesetzt werden.

## 2.4. Beispielanwendung von pi-OED

Im folgenden Abschnitt wird der vorgestellte pi-OED Workflow auf die Charakterisierung des Alterungsverhaltens von LIBs beispielhaft angewandt. Die Identifizierung eines geeigneten Modells und die Quantifizierung der damit verbundenen (für das Beispiel manuell festgelegten, aber für den Experimentator a priori unbekannten) Modellparameter mit ausreichender Genauigkeit ist für Aufgaben wie die Batterieentwicklung oder die Systemdesign-Optimierung von Batteriespeichersystemen entscheidend [126], [127].

Kapitel 2.4 ist wie folgt strukturiert: 2.4.1 beschreibt den grundlegenden Workflow für die Charakterisierung der Batteriealterung Schritt-für-Schritt gemäß dem in Abbildung 2.1 gezeigten generischen pi-OED Workflow, und gibt simulationsbasierte experimentelle Ergebnisse für das gewählte Beispiel an. Durch wiederholte Simulation einzelner Experimente entlang dieses Workflows können statistische Verteilungen gemäß eines Bootstrap-Ansatzes [128] berechnet werden, insbesondere in Bezug auf Mittelwerte und Varianzen. Die Ergebnisse werden mit den theoretisch erwarteten Werten gemäß Abschnitt 2.3 verglichen. In 2.4.2 erfolgt schließlich eine Gegenüberstellung des hier vorgeschlagenen pi-OED Workflows mit nach Stand der Technik gängigen DoE-Methoden.

### 2.4.1. Workflow mit Ergebnis und Statistik

Kapazitätsverlust aufgrund der Lagerung und des Betriebs von Batterien wird häufig als Indikator für die Degradation von LIBs verwendet. Das in Unterabschnitt 1.2.1 vorgestellte Alterungsmodell wählt einen üblichen Ansatz, kalendarische und zyklische Alterung als linear unabhängige Einflüsse auf den Kapazitätsverlust zu betrachten.

Für dieses Beispiel liegt der Fokus auf dem kalendarischen Teil des Modells mit  $Q_{\text{loss,rel}}^{\text{cal}}$ , definiert in Gleichung (1.7).

Die Parameterwerte  $\theta_i$  mit  $i = 0, 1, 2$  sollen auf der Grundlage von Experimenten identifiziert werden. Dem pi-OED Workflow folgend, werden computerbasierte experimentelle Ergebnisse anstelle realer Experimente simuliert. Dies ermöglicht es, Mittelwerte und Varianzen der experimentellen Ergebnisse durch Bootstrapping zu quantifizieren und diese Ergebnisse mit theoretischen Vorhersagen zu vergleichen.

Bei Bootstrapping wird eine Anzahl von  $n_{\text{BS}}$  von Stichproben aus dem Originaldatensatz generiert, jede mit der gleichen Größe  $k$  wie die Originalstichprobe. Diese Bootstrap-Stichproben werden erstellt, indem Beobachtungen mit Zurücklegen zufällig aus dem Originaldatensatz gezogen werden, was bedeutet, dass einige Beobachtungen in einer gegebenen Bootstrap-Stichprobe mehrfach auftreten können, während andere gar nicht auftreten. [128]

Der funktionale Zusammenhang gemäß der Gleichung (1.7) repräsentiert das funktionale Modell

$$f_{\theta} = Q_{\text{loss,rel}}^{\text{cal}} \quad (2.23)$$

für die Demonstration des pi-OED Workflows. Der berücksichtigte Temperaturbereich reicht von  $T_l = 279.15$  K bis  $T_u = 333.15$  K. Der SoC geht von  $SoC_l = 0.05$  bis  $SoC_u = 1.00$ . Sofern nicht anders angegeben, sind Zeit ( $t$ ) und Temperaturen ( $T$ ) positive reelle Zahlen, gemessen in Tagen bzw. Kelvin. Die konkreten Werte und Intervalle sind motiviert durch reale Experimente, beispielsweise wie in [129]

Ein experimentelles Design wird durch die Temperatur  $T$  und den Ladezustand  $SoC$  charakterisiert. Der Versuchsraum wird daher durch das Kreuzprodukt der Intervalle

$$D = (T_l, T_u) \times (SoC_l, SoC_u)$$

definiert. Für jedes experimentelle Design werden Kapazitätsmessungen an  $t_0 = 7, t_1 = 35, t_2 = 63, t_3 = 119, t_4 = 175$  und  $t_5 = 231$  Tagen nach der Initialisierung der Batterien durchgeführt. Dementsprechend führt die Durchführung eines experimentellen Designs zu einem Vektor  $\mathbf{y} \in \mathbb{R}^6$ .

Basierend auf vorhandenen Kenntnissen wird der Parameterraum auf

$$\Theta = (0, 1, 10) \times (0, 10000) \times (0, 1)$$

geschätzt.

Mathematisch wird die Funktion

$$f_{\theta} : (T_l, T_u) \times (SoC_l, SoC_u) \times \mathbb{R}_+ \rightarrow [0, 1]$$

mit  $\theta \in \Theta$  formuliert.

Die Messfehler bei der Durchführung einzelner experimenteller Designs werden als unabhängig und identisch normalverteilt (iid) mit einem Mittelwert von null und einer Standardabweichung von  $\sigma = 0.002$  angenommen. Dementsprechend führt die Durchführung von  $k$  experimentellen Designs zu einer multivariaten Normalverteilung mit Kovarianzmatrix  $\sigma^2 \mathbb{1}_k$ . Im Beispiel wird der *wahre* (und für den Experimentator a priori unbekannte) Modellparameter

$$\theta_{true} = (4, 2300, 0, 8)$$

definiert. Die Durchführung eines experimentellen Designs  $\mathbf{x} = (T, SoC)$  liefert den Ergebnisvektor

$$(f_{\theta_{true}}(T, SoC, t_0), \dots, f_{\theta_{true}}(T, SoC, t_5)) \in \mathbb{R}^6$$

überlagert von einem zufälligen Fehler, der gemäß  $\mathcal{N}(0, \sigma^2 \mathbb{1}_6)$  verteilt ist.

Im Folgenden werden Optimierungsaufgaben durch den globalen, unikriteriellen Optimierungsalgorithmus *differential evolution* gelöst [130][131]. Die Optimierungsaufgaben werden als Minimierungsprobleme formuliert und wofür die algorithmische Implementierung im Python-Modul SciPy 1.8.1 verwendet wird, mit einer maximalen Anzahl an Iterationen *maxiter* von 1000 und einer Toleranz *tol* von  $1e - 5$ .

### A Priori Modelldefinition

Gemäß dem oben beschriebenen experimentellen Setup wird ein parametrisches Modell definiert als

$$(\mathbb{R}^{6k}, \mathcal{B}^{6k}, \mathcal{N}((f_{\theta}(T_i, SoC_i, t))_{i=1, \dots, k}, \sigma^2 \mathbb{1}_{6k}) : \theta \in \Theta).$$

Es gilt ferner die Notation

$$f_{\theta}(T_i, SoC_i, \mathbf{t}) = (f_{\theta}(T_i, SoC_i, t_j))_{j=0, \dots, 5}.$$

Dieses Modell erfüllt gemäß des Beispiel in Unterkapitel 2.3.1 die Voraussetzungen der CRLB. Dabei ist zu beachten, dass alle statistischen Modelle denselben Parameterraum  $\Theta$  besitzen. Die experimentelle Bestimmung des (globalen) Parameters  $\theta$  dient der Kalibrierung des Alterungsmodells  $f_{\theta}$ .

## LH DoE

Zunächst wird angenommen, dass keine Vorabinformationen über den Wert des Modellparameters  $\theta$  vorliegen und ein Experiment mit  $k = 5$  experimentellen Designs durchgeführt werden kann. Daher basiert das anfängliche Experiment auf dem LH Ansatz, wobei fünf Stichproben aus dem Raum  $D$  gezogen werden. Dies führt zu dem Experiment

$$\xi_{LH} = ((T_1, SoC_1), \dots, (T_5, SoC_5)).$$

Abbildung 2.2 zeigt das resultierende LH Experiment, wobei jeder blaue Punkt ein individuelles experimentelles Design darstellt.

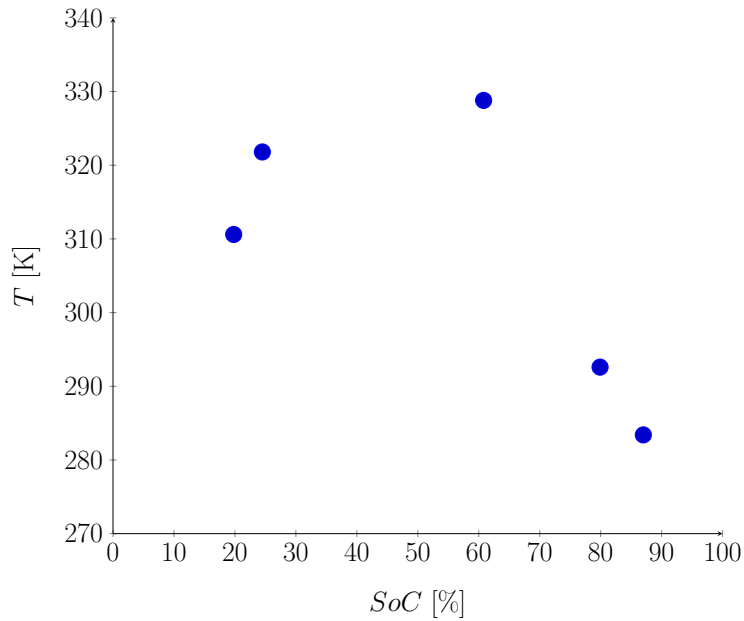


Abbildung 2.2.: Latin-Hypercube DoE.

## Experimente durchführen

Das LH DoE  $\xi_{LH}$  wird durchgeführt. Dies führt zu 30 experimentellen Datenpunkten  $y_{i,j}$ , die auf Messungen für  $i = 1, \dots, 5$  experimentelle Designs zu den Zeitpunkten  $j = 0, \dots, 5$  basieren.

## Modellkalibrierung

Das parametrische Modell, das alle Experimente zusammenfasst, wird durch

$$(\mathbb{R}^{30}, \mathcal{B}^{30}, \mathcal{N}((f_\theta(T_i, SoC_i, t))_{i=1, \dots, 5}, \sigma^2 \mathbb{1}_{30}) : \boldsymbol{\theta} \in \Theta)$$

beschrieben. Die Begrenzung des Parameterraums  $\Theta$  wird durch  $[0.01, 10] \times [0, 10000] \times [0, 1]$  definiert. Es wird angenommen, dass das Maximum der Likelihood-Funktion nicht am Rand  $\{0, 01, 1\} \times \{0, 10000\} \times \{0, 1\}$  liegt, woraus gefolgert wird, dass der MLE existiert.

Gemäß des Beispiels mit weißen Gaußverteilterm Rauschen in Unterkapitel 2.3.1 ergibt sich die Maximum-Likelihood-Schätzung für den Parameter  $\boldsymbol{\theta}$  aus den experimentellen Daten  $(y_{i,j})_{i=1, \dots, 5, j=0, \dots, 5}$  über den LSE:

$$\boldsymbol{\theta}_{init} = \arg \min_{\boldsymbol{\theta}} \sum_{i=1}^5 \sum_{j=0}^5 (y_{i,t} - f_\theta(T_i, SoC_i, t_j))^2. \quad (2.24)$$

Dieser Parameter  $\boldsymbol{\theta}_{init}$  wird berechnet, indem der Differential-Evolution-Optimierer auf die Zielfunktion  $\boldsymbol{\theta} \mapsto \sum_{i=1}^5 \sum_{j=0}^5 (y_{i,t} - f_\theta(T_i, SoC_i, t_j))^2$  angewendet wird, wobei der Suchraum auf  $\Theta$  beschränkt ist. Die resultierende anfängliche Parameterschätzung lautet:

$$\boldsymbol{\theta}_{init} = (3.90, 2351.57, 0.81).$$

Es ist zu beachten, dass diese Parameterschätzung nicht deterministisch ist. Durch Bootstrapping mit  $n_{BS} = 1000$ -fachem Resampling innerhalb des 30-dimensionalen Stichprobenraums ist es möglich, die statistische Verteilung des Parameterschätzers zu quantifizieren. Die Abbildungen 2.4(a)-(c) zeigen die normalisierten Verteilungen der geschätzten Parameterkomponenten, die nach dem anfänglichen LH DoE mittels Bootstrapping erhalten wurden. Die Ergebnisse sind symmetrisch um den *wahren* Parameterwert zentriert und auf einen Bereich von  $\pm 40\%$  um diesen Wert skaliert. Die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (probability density function, PDF) der Normalverteilungen mit Mittelwerten, die durch die wahren Parameterwerte  $\boldsymbol{\theta}_{true}$  definiert sind, und Varianzen, die durch die entsprechenden Diagonaleinträge der CRLB beschrieben werden, ist in den entsprechenden Unterabbildungen in Rot dargestellt. Es sei darauf hingewiesen, dass Bootstrapping nicht Teil des regulären Workflows ist, sondern in diesem speziellen Beispiel als zusätzliche Validierung verwendet wird.

### Modellevaluierung

Um die Vorhersagefähigkeit des initial kalibrierten Modells zu bewerten, wird der mittlere absolute Fehler (mean absolute error, MAE) als Leistungsmaß herangezogen, der mithilfe der Leave-One-Out-Cross-Validation (LOOCV)-Methode bestimmt wird [132][133]. Dieser Indikator ist insbesondere für Situationen geeignet, in denen nur eine begrenzte Datenmenge zur Verfügung steht. In diesem Beispiel beträgt der berechnete MAE 0.0024. Es ist zu beachten, dass dieser Fehler im Bereich des bekannten Messfehlers  $\sigma = 0.002$  liegt.

Die Determinante der FIM ist gegeben durch

$$\det(\mathcal{I}(\boldsymbol{\theta}_{init}, \xi_{LH})) = 180.23 > 0.$$

Insbesondere ist die FIM  $\mathcal{I}(\boldsymbol{\theta}_{init}, \xi_{LH})$  invertierbar. Gemäß Unterabschnitt 2.3.1 ist die CRLB bei der anfänglich geschätzten Parameterkonfiguration  $\boldsymbol{\theta}_{init}$  wie folgt gegeben:

$$\begin{aligned} \mathcal{I}^{-1}(\boldsymbol{\theta}_{init}, \xi_{LH}) &= \\ &= \begin{pmatrix} 5.7\text{e-}02 & -2.0\text{e+}00 & -7.7\text{e-}05 \\ -2.0\text{e+}00 & 2.2\text{e+}03 & 4.0\text{e-}01 \\ -7.7\text{e-}05 & 4.0\text{e-}01 & 1.2\text{e-}04 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Die relative erwartete Standardabweichung  $\sigma_{rel,i}$  jeder Parameterkomponente  $\theta_{init,i}$  in Bezug auf die anfängliche Parameterschätzung  $\boldsymbol{\theta}_{init}$  ist in Tabelle 2.1 dargestellt.

Tabelle 2.1.: Relative erwartete Standardabweichung von  $\boldsymbol{\theta}_{init}$ .

| $\theta_{init,i}$ | $\theta_0$ | $\theta_1$ | $\theta_2$ |
|-------------------|------------|------------|------------|
| $\sigma_{rel,i}$  | 6.1%       | 2.0%       | 1.3%       |

### Vorhersagequalität zufriedenstellend?

In diesem Beispiel sei eine relative erwartete Standardabweichung von unter fünf Prozent gefordert, um ein ausreichendes Konfidenzniveau zu gewährleisten. Gemäß Tabelle 2.1 werden dann die Schätzungen der Parameter  $\theta_1$  und  $\theta_2$  akzeptiert, während die Qualität der Schätzung von  $\theta_0$  nicht als ausreichend erachtet wird.

Es wird jedoch auch festgestellt, dass der LOOCV-Fehler im Bereich des bekannten Messfehlers liegt. Dies deutet darauf hin, dass das zugrunde liegende parametrische Modell, d.h. das

Alterungsmodell, eine geeignete Wahl darstellt. Dies ist nicht überraschend, da die zugrunde liegende Simulation der Experimente durch  $f_{\theta_{true}}$  bestimmt wird.

### pi-OED DoE

Bis zu diesem Punkt wurde das Experiment  $\xi_{LH}$  durchgeführt, und aus den experimentellen Ergebnissen  $(\mathbf{y}_1, \dots, \mathbf{y}_5)$  wurde der anfängliche Parameter  $\theta_{init}$  geschätzt. Um die Unsicherheit bei der Schätzung der ersten Parameterkomponente  $\theta_0$  zu reduzieren, erfolgt eine pi-OED Berechnung mit fünf neuen experimentellen Designs  $\mathbf{x}_6, \dots, \mathbf{x}_{10}$ . Dies erfordert die Lösung des globalen Minimierungsproblems:

$$\arg \min_{\mathbf{x}_6, \dots, \mathbf{x}_{10}} \mathcal{I}^{-1}(\theta, (\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{10}))_{1,1}.$$

Zur Lösung dieses Minimierungsproblems wird der zuvor beschriebene Differential-Evolution-Optimierer auf die Zielfunktion angewendet:

$$(z_1, \dots, z_{10}) \mapsto \mathcal{I}^{-1}(\hat{\theta}, (\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_5, (z_1, z_2), \dots, (z_9, z_{10})))_{1,1},$$

wobei der Suchraum durch

$$(T_l, T_u) \times (SoC_l, SoC_u) \times \dots \times (T_l, T_u) \times (SoC_l, SoC_u)$$

abgebildet wird.

Daraus resultieren die Werte  $\mathbf{z} = (z_1, \dots, z_{10})$ , aus denen das pi-OED  $\xi_{pi} = (\mathbf{x}_6, \dots, \mathbf{x}_{10})$  durch  $\mathbf{x}_6 = (z_1, z_2), \dots, \mathbf{x}_{10} = (z_9, z_{10})$  extrahiert wird. Durch diese Konstruktion wird

$$\arg \min_{\mathbf{x}_6, \dots, \mathbf{x}_{10}} \mathcal{I}^{-1}(\theta, (\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{10}))_{1,1}$$

gelöst.

Abbildung 2.3 zeigt den resultierenden neuen pi-OED Versuchsplan für die Designs  $\xi_{pi} = (\mathbf{x}_6, \dots, \mathbf{x}_{10})$ , wobei die Anzahl der Wiederholungen im Diagramm angegeben ist. Durch die Ergänzung des neuen pi-OED  $\xi_{pi} = (\mathbf{x}_6, \dots, \mathbf{x}_{10})$  zum bestehenden  $\xi_{LH}$  ergibt sich die neue CRLB, berechnet bei  $\theta_{init}$ , durch

$$\begin{aligned} \mathcal{I}^{-1}(\boldsymbol{\theta}_{init}, (\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{10})) = \\ = \begin{pmatrix} 4.1\text{e-}03 & -5.0\text{e-}02 & -6.2\text{e-}07 \\ -5.0\text{e-}02 & 8.1\text{e+}02 & 2.1\text{e-}01 \\ -6.2\text{e-}07 & 2.1\text{e-}01 & 6.8\text{e-}05 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Dies stellt eine Approximation der erwarteten relativen Standardabweichungen dar (vor der Durchführung der neuen experimentellen Designs).

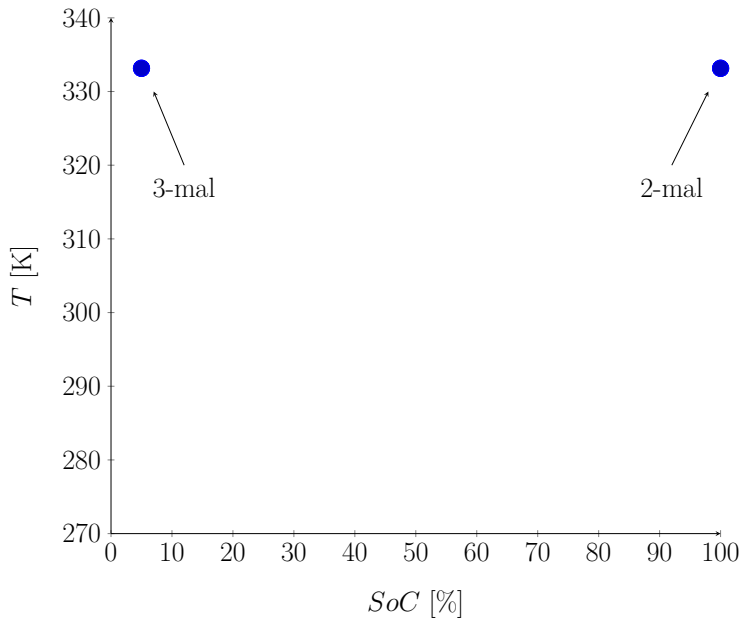


Abbildung 2.3.: pi-OED DoE.

### Zweiter Lauf des Experiments und Modellkalibrierung

Nach der Durchführung des oben berechneten pi-OED Experiments mit 5 experimentellen Designs (was zu 5 mal 6 zusätzlichen Datenpunkten führt), wird das entsprechende statistische Modell, welches die gemeinsamen Experimente von LH DoE und pi-OED  $\xi = (\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{10})$  reflektiert, durch

$$(\mathbb{R}^{60}, \mathcal{B}^{60}, \mathcal{N}((f_{\theta}(T_i, SoC_i, t))_{i=1, \dots, 10}, \sigma^2 \mathbb{1}_{60}) : \boldsymbol{\theta} \in \Theta)$$

gegeben. Analog zu Schritt 4) wird argumentiert, dass dessen MLE existiert.

Die Berechnung der Maximum-Likelihood-Schätzung führt zur optimierten Parameterschätzung:

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\theta}_{opt} &= \arg \min_{\boldsymbol{\theta}} \sum_{i=1}^{10} \sum_{j=0}^5 (y_{i,j} - f_{\boldsymbol{\theta}}(T_i, SoC_i, t))^2 \\ &= (3.93, 2344.44, 0.81).\end{aligned}$$

Der Parameter  $\boldsymbol{\theta}_{opt}$  wird dabei durch die Anwendung des zuvor beschriebenen Differential-Evolution-Optimierers auf die Zielfunktion

$$\boldsymbol{\theta} \mapsto \sum_{i=1}^{10} \sum_{j=0}^5 (y_{i,t} - f_{\boldsymbol{\theta}}(T_i, SoC_i, t_j))^2$$

berechnet, wobei der Suchraum auf  $\Theta$  gesetzt ist.

Wiederum ermöglicht Bootstrapping mit  $n_{BS} = 1000$ -fachem Resampling innerhalb des (nun 60-dimensionalen) Stichprobenraums die Quantifizierung der statistischen Verteilung des Parameterschätzers. Abbildungen 2.4(d)-(f) zeigen die normalisierten Verteilungen der durch Bootstrapping geschätzten Verteilungen der Parameterkomponenten nach pi-OED. Die Verteilungen sind symmetrisch um den *wahren* Parameterwert zentriert und auf einen Bereich von  $\pm 40\%$  um diesen Wert skaliert. Die PDF der Normalverteilungen mit Mittelwerten, die durch die wahren Parameterwerte  $\boldsymbol{\theta}_{true}$  definiert sind, und Varianzen, die durch entsprechende Diagonaleinträge der CRLB beschrieben werden, ist in den entsprechenden Unterabbildungen in Rot dargestellt.

## Zweite Modellevaluierung

Der berechnete LOOCV MAE nach pi-OED und computerbasiertem Experimentlauf beträgt 0.0022. Dieser Fehler liegt wieder im Bereich des bekannten Messfehlers  $\sigma = 0.002$ . Die Determinante der entsprechenden FIM bei  $\boldsymbol{\theta}_{opt}$  erweist sich als größer als null, was zu folgender CRLB führt:

$$\begin{aligned}\mathcal{I}^{-1}(\boldsymbol{\theta}_{opt}, (\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{10})) &= \\ &= \begin{pmatrix} 4.2e-03 & -5.5e-02 & -7.1e-07 \\ -5.5e-02 & 8.2e+02 & 2.1e-01 \\ -7.1e-07 & 2.1e-01 & 6.8e-05 \end{pmatrix}.\end{aligned}$$

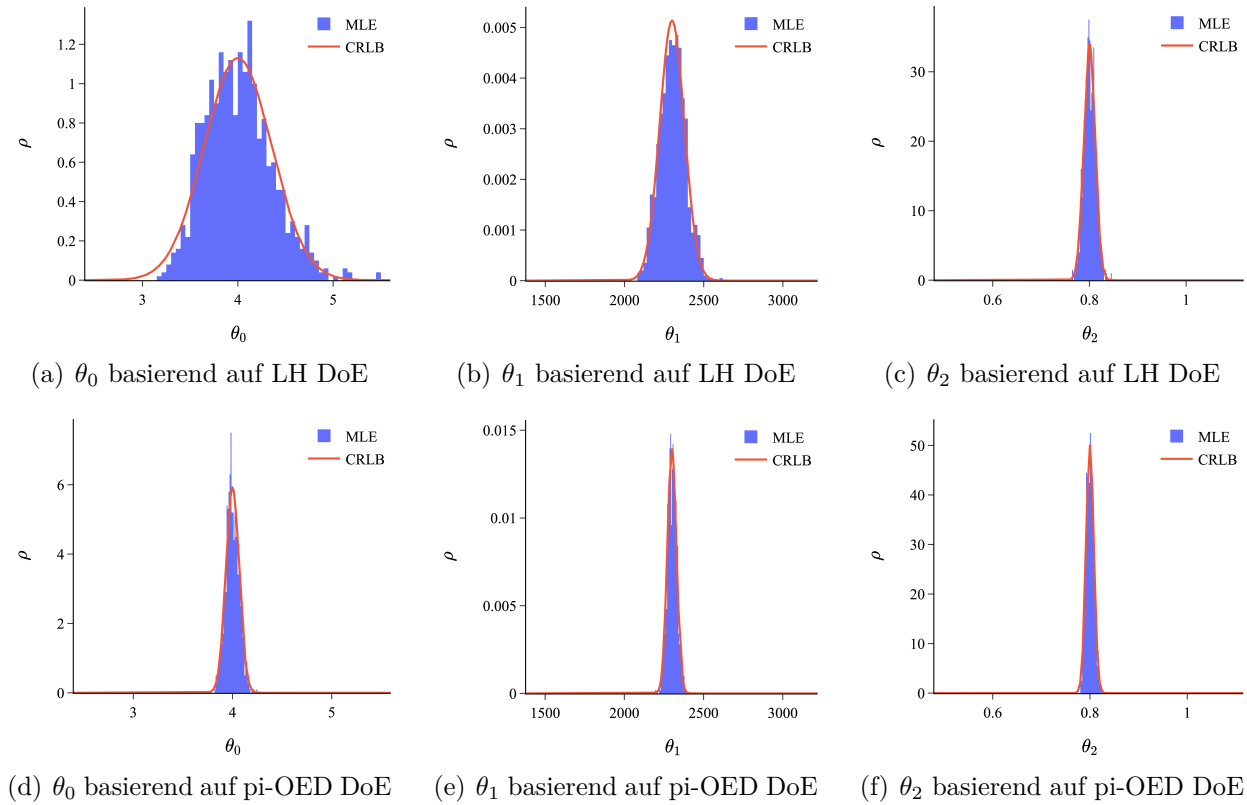


Abbildung 2.4.: Vergleich der geschätzten Verteilungen der Einzelkomponenten des Parametervektors für das gewählte Beispiel nach anfänglichem LH DoE in (a)-(c) und nach pi-OED in (d)-(f). Die blauen Balken ergeben ein Histogramm aus MLE-Schätzungen durch Bootstrapping. Die roten Linien zeigen CRLB-basierte Verteilungen.

Die relative erwartete Standardabweichung für jede Parameterkomponente  $\theta_{opt,i}$  in Bezug auf die optimierte Parameterschätzung  $\theta_{opt}$  ist in Tabelle 2.2 dargestellt.

Tabelle 2.2.: Relative erwartete Standardabweichung von  $\theta_{opt}$ .

| $\theta_{opt,i}$ | $\theta_0$ | $\theta_1$ | $\theta_2$ |
|------------------|------------|------------|------------|
| $\sigma_{rel,i}$ | 1.6%       | 1.2%       | 1.0%       |

### Vorhersagequalität zufriedenstellend?

Da alle approximativen relativen Standardabweichungen unter fünf Prozent liegen, wird die Parameterqualität akzeptiert. Da der LOOCV MAE im Bereich des Messfehlers liegt, wird die Modellqualität akzeptiert, wonach das Ende der Experimente folgt.

### 2.4.2. Benchmarking

In dieser Arbeit wird die These aufgestellt, dass die vorgeschlagene pi-OED Methodik effektiv und effizient die Varianz eines gewählten individuellen Parameters minimiert und dabei einen erwartungstreuen Schätzer unterstützt, der den wahren Modellparameter approximiert. Die Hauptinteressen liegen daher in den beiden Aspekten

1. Mittelwert der Parameterschätzungen,
2. Varianz der einzelnen Parameterschätzungen.

Zusätzlich zu den theoretischen Erwartungen in Abschnitt 2.3 wird ein Benchmarking der pi-OED Methodik durchgeführt, um die Thesen zu unterstützen. Insbesondere wird der (geschätzte) Mittelwert und die Varianz des oben beschriebenen Computerexperiments mit denen von drei weiteren Computerexperimenten verglichen, die wie folgt berechnet wurden:

1. **Random Sampling:** Es werden 10 experimentelle Designs zufällig gezogen, die gleichmäßig über  $D$  verteilt sind.
2. **Latin-Hypercube Sampling:** Es wird ein LH Experiment mit 10 experimentellen Designs berechnet.
3. **D-optimal DoE:** Im oben beschriebenen Workflow wird das pi-OED durch das D-optimale Design der Experimente ersetzt (Maximierung der Determinante der FIM), das von Atkinson und Donev [113] vorgestellt wurde. Es werden fünf experimentelle Designs auf Basis der initialen Parameterschätzung bei  $\theta_{init}$  berechnet.

Für jedes der oben definierten Computerexperimente wird ein Bootstrapping mit  $n_{BS} = 1000$ -fachem Resampling durchgeführt, um die entsprechenden Parameterschätzungen  $\theta^j$  ( $j = 1, \dots, n_{BS}$ ) zu berechnen.

Der Mittelwert des Parameterschätzers wird geschätzt durch:

$$\mu_{BS}(\hat{\theta}) = \frac{1}{n_{BS}} \sum_{j=1}^{n_{BS}} \theta^j \quad (2.25)$$

und die Standardabweichung der  $i$ -ten Komponente des Parameterschätzers  $\hat{\theta}_i^j$  durch:

$$\sigma_{BS}(\hat{\theta})_i = \sqrt{\frac{1}{n_{BS} - 1} \sum_{j=1}^{n_{BS}} (\theta_i^j - \mu(\hat{\theta})_i)^2} \quad (2.26)$$

für  $i = 0, 1, 2$ . Beide stellen erwartungstreue Schätzer dar.

Für jedes Computereperiment werden die folgenden Parameter verglichen:

1. geschätzter Mittelwert  $\mu_{\text{BS}}(\hat{\theta})$ ,
2. relative Abweichung vom wahren Parameterwert

$$\Delta\mu_{\text{BS,rel}}(\hat{\theta})_i = \frac{\mu_{\text{BS}}(\hat{\theta})_i - \theta_{\text{true},i}}{\theta_{\text{true},i}} \quad (2.27)$$

in Prozent,

3. geschätzte Standardabweichungen  $\sigma_{\text{BS}}(\hat{\theta})_i$ ,
4. approximative Standardabweichung beim wahren Parameter  $\theta_{\text{true}}$

$$\sigma_{\text{FI}}(\hat{\theta})_i = \sqrt{\mathcal{I}(\theta_{\text{true}})_{i,i}^{-1}}, \quad (2.28)$$

5. relative Abweichung der approximativen Standardabweichung beim wahren Parameter von der geschätzten Standardabweichung

$$\Delta\sigma_{\text{rel},i} = \frac{\sigma_{\text{FI}}(\hat{\theta})_i - \sigma_{\text{BS}}(\hat{\theta})_i}{\sigma_{\text{BS}}(\hat{\theta})_i} \quad (2.29)$$

in Prozent.

Tabelle 2.3.: Benchmark der verschiedenen DoE-Methoden. Fettdruck stellt den jeweils kleinsten Wert der Spalte dar.

| DoE    | i=0                               |                                             |                                      |                                      |                               | i=1                               |                                             |                                      |                                      |                               | i=2                               |                                             |                                      |                                      |                               |
|--------|-----------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|
|        | $\mu_{\text{BS}}(\hat{\theta})_i$ | $\Delta\mu_{\text{BS,rel}}(\hat{\theta})_i$ | $\sigma_{\text{BS}}(\hat{\theta})_i$ | $\sigma_{\text{FI}}(\hat{\theta})_i$ | $\Delta\sigma_{\text{rel},i}$ | $\mu_{\text{BS}}(\hat{\theta})_i$ | $\Delta\mu_{\text{BS,rel}}(\hat{\theta})_i$ | $\sigma_{\text{BS}}(\hat{\theta})_i$ | $\sigma_{\text{FI}}(\hat{\theta})_i$ | $\Delta\sigma_{\text{rel},i}$ | $\mu_{\text{BS}}(\hat{\theta})_i$ | $\Delta\mu_{\text{BS,rel}}(\hat{\theta})_i$ | $\sigma_{\text{BS}}(\hat{\theta})_i$ | $\sigma_{\text{FI}}(\hat{\theta})_i$ | $\Delta\sigma_{\text{rel},i}$ |
| Random | 4.001                             | <b>0.0</b>                                  | 0.112                                | 0.113                                | 0.6                           | 2300.132                          | <b>0.0</b>                                  | 42.629                               | 41.876                               | -1.8                          | 0.8                               | 0.0                                         | 0.009                                | 0.009                                | -3.3                          |
| LH     | 4.013                             | 0.3                                         | 0.184                                | 0.179                                | -2.8                          | 2300.646                          | 0.0                                         | 38.109                               | 37.398                               | -1.9                          | 0.8                               | 0.0                                         | <b>0.008</b>                         | <b>0.008</b>                         | -2.0                          |
| pi     | 4.002                             | 0.0                                         | <b>0.067</b>                         | <b>0.067</b>                         | -0.4                          | 2298.752                          | -0.1                                        | 28.966                               | 28.381                               | -2.0                          | 0.8                               | -0.1                                        | 0.008                                | 0.008                                | -4.0                          |
| D-opt  | 3.999                             | -0.0                                        | 0.072                                | 0.074                                | 2.7                           | 2300.222                          | 0.0                                         | <b>27.054</b>                        | <b>26.617</b>                        | -1.6                          | 0.8                               | <b>0.0</b>                                  | 0.008                                | 0.008                                | -3.0                          |

Die Benchmarking-Ergebnisse sind in Tabelle 2.3 dargestellt. Es sei daran erinnert, dass der wahre Parameter  $\theta_{\text{true}} = (4.0, 2300, 0.8)$  ist.

## 2.5. Diskussion

Basierend auf der Theorie aus Abschnitt 2.3 und dem Beispiel in Abschnitt 2.4 zeigt die pi-OED Methodik, dass sie a) dem Experimentator Informationen über die erreichbare Parameterextraktionsqualität basierend auf einem experimentellen Plan vor Beginn der Experimente liefert und b) die Berechnung eines experimentellen Plans zur verbesserten Schätzung individuell auswählbarer Parameterkomponenten ermöglicht. Da Experimente Fehlern unterliegen, ist auch die Schätzung eines Modellparametervektors  $\theta$  einer experimentellen fehlerbezogenen Verteilung unterworfen. Die Anwendung eines Bootstrapping-Ansatzes auf Computerversuche ermöglichte es, a) die Varianz der Schätzung von  $\theta$  zu quantifizieren und b) zu demonstrieren, dass ihre Komponenten asymptotisch ihren jeweiligen Diagonaleintrag der inversen FIM (d.h. CRLB) erreichen. Im Kontext des gezeigten Beispiels wurde der neu vorgeschlagene Workflow zweimal durchlaufen (siehe Abbildung 2.4). Die erste Iteration wurde mit einem experimentellen Plan gemäß LH Sampling durchgeführt, das zweite Experiment wurde gemäß pi-OED geplant, um die oben erwähnte CRLB zu minimieren. Beide Durchläufe bestätigten erfolgreich die aufgestellten Thesen:

1. Die erreichbare Qualität der Parameterschätzungen des Modells wurde korrekt vorhergesagt, bevor das zugehörige Experiment durchgeführt wurde.
2. pi-OED ermöglichte die Verbesserung der Schätzungen einzelner Parameter aus einer gegebenen Anzahl von Experimenten für einen speziell ausgewählten Parameter.

In einem Beispiel wurde ein Konfidenzniveau von 5% in Bezug auf die relative Varianz der Parameterabschätzung für die Modell- und Parameterakzeptanz definiert. Nach dem ersten (LH basierten DoE) Lauf verfehlte die Schätzqualität einer Parameterkomponente ( $\theta_0$ ) dieses Ziel, weshalb entschieden wurde, diese individuell zu verbessern. Die zweite Iteration der Experimente, basierend auf der pi-OED Methodik, übertraf schließlich das 5%-Niveau.

Die Modellvalidierung wurde mittels LOOCV mit dem MAE als Fehlermessgröße durchgeführt. Allerdings kann die Modellvalidierung irreführend sein, wenn die Parameterschätzungen des Modells nicht präzise genug sind. In diesem Fall könnte eine unzureichende Vorhersagequalität fälschlicherweise auf eine unzureichende Modell- oder Parameterschätzqualität zurückgeführt werden. Der pi-OED Workflow erfordert daher, dass ein kalibriertes Modell gleichzeitig Qualitätskriterien sowohl für den funktionalen Zusammenhang des Modells als auch für die Parameterqualität erfüllt. Nur wenn sowohl der MAE des LOOCV als auch die Schätzqualität der Parameter das festgelegte Konfidenzkriterium erfüllen, kann das Modell als innerhalb eines vorgegebenen Konfidenzniveaus kalibriert akzeptiert werden.

Basierend auf einem einzelnen Experiment kann die Varianz einer Parameterschätzung nicht direkt geschätzt werden. Andererseits ist der gewählte Bootstrapping-Ansatz zur Quantifizierung der Parameterschätzungsvarianz nur für Computersimulationen praktikabel. Wie gezeigt, hat sich jedoch die CRLB als ein gültiges Qualitätsmaß für die Parameterschätzung bei jedem experimentellen Design erwiesen. Die experimentell (bootstrapping-basiert) abgeleiteten Verteilungen spiegeln ihre theoretischen Verteilungen sowohl qualitativ (in Bezug auf die Form) als auch quantitativ (in Bezug auf Mittelwert und Varianz) wider. Insgesamt belegen die Ergebnisse die Eignung des gewählten methodischen Ansatzes.

Beim Vergleich der Ergebnisse verschiedener Methoden zur Planung von Experimenten zeigt sich, dass pi-OED in allen Benchmarking-Metriken für alle Parameter entweder gleichwertig oder überlegen im Vergleich zum Random Sampling und Latin-Hypercube Sampling abschneidet (siehe Tabelle 2.3). Im Vergleich zum D-optimalen Design führt pi-OED zu einer leicht verbesserten Standardabweichung des individuell ausgewählten Modellparameters. Dies ist nicht überraschend, da das D-optimale Design die Determinante der FIM insgesamt minimiert, was jedoch von maximalen individuellen (Ko-)Varianzbeiträgen dominiert wird. Folglich ist in diesem Beispiel die Standardabweichung der verbleibenden Parameter beim D-optimalen Design geringer, während sie geringfügig über der des individuell ausgewählten Parameters liegt.

Die experimentellen (siehe 2.4.1) und Benchmarking-Ergebnisse (siehe 2.4.2) für die pi-OED Methodik, wie in Tabelle 2.3 zusammengefasst, reflektieren:

1. Der geschätzte Mittelwert basierend auf experimentellen Daten liegt ausreichend nahe am tatsächlichen Parameterwert.
2. Varianzen, die den geschätzten Parameterwerten basierend auf experimentellen Daten zugewiesen werden, liegen ausreichend nahe an ihren Annäherungen durch CRLB-Einträge.
3. pi-OED ermöglicht es Experimentatoren, experimentelle Pläne zu berechnen, die eine Verbesserung der Schätzqualität für jeden individuell auswählbaren Parameter ermöglichen.
4. pi-OED übertrifft den aktuellen Stand der Technik bei der Gestaltung von Experimenten in Bezug auf individuell gewählte Parameter.

## 2.6. Fazit

Parametrische Modelle können mithilfe experimenteller Ergebnisse kalibriert werden. Um dies in einem Umfeld teurer Experimente zu ermöglichen, ist ein effizientes und effektives DoE unerlässlich. Die neuartige pi-OED Methodik ermöglicht es Experimentatoren, ein optimales experimentelles Design zu berechnen, das die Qualität eines parametrischen Modells und individuell auswählbarer Parameter effektiv verbessert. Sie ist universell auf alle parametrischen Modelle anwendbar. Die beispielhafte Anwendung des pi-OED Workflows auf die Parameterbestimmung eines Batteriealterungsmodells in einer simulationsbasierten Umgebung demonstriert den Workflow und quantifiziert die aufgestellten Thesen.

## 2.7. Kurzfassung des Kapitels

### Kernpunkte der pi-OED Methodik:

- Ziel: Quantifizierung der Unsicherheit und gezielte Verbesserung der Schätzgenauigkeit einzelner, ausgewählter Parameter in parametrischen Modellen.
- Grundlage: Modellbasierte Berechnung optimaler Versuchspläne mittels Fisher-Informationsmatrix (FIM) und Schätzung der Varianz und Kovarianz der Parameterschätzer mithilfe der Cramer-Rao-Schranke (CRLB).
- Vorgehen: Minimierung der Varianz oder Kovarianz einzelner Parameterschätzer durch Optimierung eines skalaren Gütekriteriums basierend auf der FIM.
- Informationsgehalt: pi-OED ermöglicht die effektive Extraktion eines Maximums an parameterspezifischen Informationen aus einer gegebenen Anzahl von Experimenten.

**Einordnung in den Gesamtkontext:**

- Weiterentwicklung bestehender OED-Ansätze: pi-OED ermöglicht eine gezieltere Optimierung der Versuchsplanung im Vergleich zu klassischen OED-Kriterien wie D-Optimalität.
- Bedeutung für die Modellkalibrierung: Durch die verbesserte Schätzgenauigkeit einzelner Parameter können parametrische Modelle präziser an experimentelle Daten angepasst werden.
- Anwendungspotenzial: Die pi-OED Methodik ist prinzipiell auf verschiedene Anwendungsgebiete übertragbar, in denen eine effektive Parameterschätzung in komplexen Modellen erforderlich ist.
- Integration in mehrstufige Versuchsplanung: pi-OED kann in Kombination mit anderen Versuchsplanungsmethoden, wie Latin-Hypercube Sampling, in mehrstufigen Designs eingesetzt werden, um neben der gezeigten Effektivität zusätzlich deren Effizienz zu analysieren (siehe Kapitel 3).
- Grundlage für die Anwendung in der Batterieforschung: Die Entwicklung der pi-OED Methodik bildet die Basis für ihre spätere Anwendung zur Charakterisierung des Alterungsverhaltens von Lithium-Ionen-Batterien (siehe Kapitel 4 und 5).

## 3. Mehrstufiges Optimales Experimentelles Design

Dieses Kapitel entspricht inhaltlich in weiten Teilen folgender Veröffentlichung:

F. Stroebel, F. Schaeufl, O. Bohlen und H. Palm, „Multi-Stage Optimal Experimental Design and Setup Strategies in Absence of System Pre-Knowledge,“ IEEE Access, Jg. 12, S. 120440-120453, 2024, doi: 10.1109/ACCESS.2024.3446234.

### 3.1. Zusammenfassung

OED zielt darauf ab, mit minimalen Experimenten (Effizienz) maximale Informationen (Effektivität) über Modellparameter zu gewinnen. Methodisch basiert OED auf dem Prinzip der Maximierung der Fisher-Information. Die Berechnung eines optimierten Testplans erfordert dabei eine qualifizierte Schätzung, d.h. a priori Informationen, über den wahren Wert der zu schätzenden Parameter. Dieses Kapitel stellt ein neuartiges Multi-Stage Optimal Experimental Design (MS-OED) Framework vor, das LH Sampling und OED für Szenarien ohne vorheriges Systemwissen integriert. Als Erweiterung zum im vorhergehenden Kapitel vorgestellten pi-OED Prozess werden durch MS-OED a) Hyperparameter der Experimentellen Studie (wie beispielsweise die Dauer und die Anzahl parallel ausgeführter experimenteller Designs), und b) sequenziell aufeinander aufbauende DoEs mehrerer Messkampagnen (nachfolgend als “Stages” bezeichnet) für die Optimierung Experimenteller Designs als zusätzliche Freiheitsgrade zugänglich gemacht. Ein virtuelles Framework für Computerexperimente (Virtual Experimental Framework, VEF) bewertet mehrere experimentelle Setups und beurteilt deren Einfluss auf die Genauigkeit der Parameterschätzung.

Beispielhaft angewendet auf die kalendarische Alterung von LIBs zeigt das MS-OED Framework, dass die Verkürzung der Dauer initialer LH Experimente effektivere nachfolgende OED-Phasen ermöglicht und eine Reduktion der Standardabweichung der Parameterschätzungen im gezeigten Beispiel um 92% im Vergleich zu einstufigen Designs of Experiments (DoE) erreicht. Dieser Ansatz reduziert auch die experimentelle Dauer, die erforderlich ist,

um ähnliche Vertrauensniveaus in der Parameterschätzung zu erreichen, auf 32% der Zeit, die von herkömmlichen einstufigen DoEs benötigt wird.

Eine Sensitivitätsanalyse bestätigt zusätzlich die Robustheit des pi-OED-Ansatzes gegenüber Unsicherheiten in den anfänglichen Parameterschätzungen für das gegebene parametrische Modell. Die Ergebnisse unterstreichen das Potenzial des Frameworks, die Effizienz und Genauigkeit von Experimenten erheblich zu verbessern, insbesondere in Anwendungen, bei denen wenig Vorwissen vorhanden ist.

## 3.2. Motivation

Parametrische Modelle spielen in den Ingenieurwissenschaften und der angewandten Mathematik eine entscheidende Rolle beim Verständnis und der Vorhersage des Verhaltens komplexer Systeme. Wenn ein generisches Modell alle relevanten Zusammenhänge für betrachtete Systemaspekte im Allgemeinen widerspiegelt, sind seine Parameterwerte charakteristisch für eine spezifische Systeminstanz, die zu dieser Modellklasse gehört [107], [120], [134], [135]. Angesichts eines gültigen Modells beeinflusst die Genauigkeit, mit der diese systemspezifischen Parameter identifiziert werden, direkt die Unsicherheit der Verhaltensvorhersagen [136], [137]. Dementsprechend ist die effektive und effiziente Bestimmung von Parameterwerten in parametrischen Modellen von größter Bedeutung.

Im Allgemeinen wird der Prozess der Bestimmung von Parameterwerten in drei Schritte unterteilt: a) Versuchsplanung (DoE), b) experimentelle Charakterisierung und c) Parameterschätzung basierend auf den DoE-Testergebnissen. DoE spielt dabei eine entscheidende Rolle sowohl für die Effektivität als auch die Effizienz, so viele Informationen wie möglich in Bezug auf die Modellparameterwerte mit so wenigen Experimenten wie möglich (oder einer verfügbaren Anzahl solcher Experimente) zu erhalten. Der analytische Schritt der Parameterschätzung nach der Ausführung des DoE-Plans liefert anschließend nicht nur ein spezifisches Parameterset, sondern beantwortet auch die Frage, wie zuverlässig (z.B. erwartungstreu) Parameterwerte sind, z.B. durch Anwendung eines MLE, und ermöglicht die Bestimmung seiner Varianz. [94], [138]–[140]

Die Genauigkeit und Zuverlässigkeit von Parameterschätzungen hängen von zwei Schlüsselfaktoren ab: der Anzahl der aus Experimenten gewonnenen Datenpunkte und dem Design (d.h. dem Versuchsplan) selbst. Das Verständnis und die Optimierung dieser Aspekte ist entscheidend für das Vertrauensniveau, mit dem ein Modell beurteilt werden kann, was wiederum die Unsicherheit der durch ein solches Modell generierten Vorhersagen beeinflusst. Eine zentrale methodische Grundlage in diesem Bereich ist das OED. Es kann auf der

Fisher-Information basieren, um eine untere Grenze für die Kovarianz eines Parameterschätzers innerhalb des Versuchsraums zu minimieren. [104], [141] Der Stand der Technik im DoE umfasst verschiedene Optimalitätskriterien und umfasst Methoden, die sequenziell, parallel oder in einer mehrstufigen Kombination angewendet werden können [105], [142], [143].

Ein häufiges Problem in der DoE-Methodik ist jedoch die Notwendigkeit einer qualifizierten anfänglichen Parameterschätzung. Nur eine anfängliche Parameterschätzung, die nahe am unbekannten *wahren* Wert liegt (typischerweise basierend auf einem gewissen Vorwissen über das untersuchte System), garantiert die Optimalität des aus dem OED abgeleiteten Setups. [144], [145] Es gibt jedoch eine bemerkenswerte Lücke in der Literatur hinsichtlich Strategien zur Planung von initialen Experimenten, insbesondere in Szenarien, in denen nur minimale oder keine Vorinformationen über Modellparameterwerte vorliegen, obwohl es bereits in einigen Veröffentlichungen [105], [142] erwähnt wurde. Ohne solche anfänglichen Experimente fehlt der Anwendung der OED-Methodik ihre Grundlage. Der Stand der Technik in der Literatur nimmt entweder eine initiale Schätzung an oder behandelt nur Methoden, die zu einer solchen initialen Schätzung führen. [141] Deren Kombination mit OED Ansätzen wird hingegen nicht behandelt. In diesem Kapitel werden ein Prozess und der zugehörige methodische Hintergrund skizziert, wie der OED Ansatz auf die Bestimmung von Parameterwerten eines parametrischen Modells im Kontext von Messkampagnen angewendet werden kann, wenn keine Vorinformationen verfügbar sind. Die Methodik basiert auf der Kombination eines LH Designs mit dem OED-Ansatz. Insbesondere wird die Frage der Dauer der initialen LH Phase in einem mehrstufigen Design untersucht. Damit schließt dieses Kapitel die oben genannte Lücke, indem es sich auf zwei Hauptbeiträge konzentriert:

1. Vorstellung eines generischen Frameworks zur Beschreibung mehrstufiger Experimente und deren Analyse hinsichtlich ihrer Effizienz und Effektivität,
2. Quantifizierung des Einflusses der Anzahl der Stichproben und der Dauer eines initialen DoE auf die Qualität der Parameterschätzung und die anschließende Bestimmung eines OED.

Als Ergebnis trägt dieses Kapitel zum Verständnis des Designs mehrstufiger Experimente im Kontext der Parameterschätzung in parametrischen Modellen bei, insbesondere in Situationen mit wenig oder keinem Vorwissen. Als Teil einer beispielhaften Anwendung zu Demonstrationszwecken wird das neu eingeführte Framework auf die Planung einer mehrstufigen Kampagne für Experimente zur Bestimmung der Parameter eines kalendarischen Alterungsmodells für LIBs angewandt. Als Ergebnis dieser beispielhaften Anwendung wird

ein optimales Abbruchkriterium für den ersten Satz von LH Experimenten quantifiziert und der Nutzen des Frameworks für Ingenieur Anwendungen demonstriert.

Dieses Kapitel ist wie folgt strukturiert: In Abschnitt 3.3 werden die mathematischen Grundlagen für das experimentelle Design im Allgemeinen sowie für das OED und seinen Staging-Ansatz vorgestellt, um ein VEF mit einem generischen Workflow in Abschnitt 3.4 zu beschreiben. In Abschnitt 3.5 wird dieser vorgeschlagene Workflow als Beispiel und zu Demonstrationszwecken auf das DoE zur Bestimmung der Parameter eines kalendarischen Alterungsmodells für LIBs angewendet. Das abschließende Kapitel Abschnitt 3.6 diskutiert die erzielten Ergebnisse und den daraus resultierenden Mehrwert des neu vorgeschlagenen mehrstufigen experimentellen Designansatzes.

### 3.3. Mathematische Problembeschreibung

Die folgenden Unterabschnitte legen die Grundlage für eine mathematische Problembeschreibung des optimalen DoE im Kontext einer mehrstufigen experimentellen Versuchsplanung zur Bestimmung von Parametern eines parametrischen Modells, insbesondere im Fall fehlender Vorinformationen. Im Unterabschnitt 3.3.1 werden zunächst parametrische Modelle und die mathematische Beschreibung von Experimenten, die zur Bestimmung der Parameter durchgeführt werden, allgemein vorgestellt. Der folgende Unterabschnitt 3.3.2 beschreibt den mathematischen Ansatz von Schätzern, die bei Anwendung auf die in den Experimenten gewonnenen Ergebnisse sowohl eine Schätzung des modellbasierten Parametervektors als auch eine Aussage über dessen Unsicherheit ermöglichen. Darauf aufbauend führt der Unterabschnitt 3.3.3 den methodischen Ansatz des *optimalen* experimentellen Designs in der generalisierten Form für mehrstufige Experimente ein, bevor dessen Optimierung im abschließenden Unterabschnitt 3.3.4 formuliert werden kann.

#### 3.3.1. Parametrische Modelle und Beschreibung des experimentellen Aufbaus

Ein parametrisches Modell ist eine Unterklasse eines statistischen Modells, welches in Unterabschnitt 2.3.1 im Detail beschrieben wird.

Die prognostische Natur eines parametrischen Modells wird durch die Abbildung

$$y = f_{\theta}(\mathbf{x}) = f(\mathbf{x}; \boldsymbol{\theta}), \quad (3.1)$$

erfasst, die eine Funktion  $f_\theta : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$  (bekannt als *funktionales Modell*) beinhaltet. Diese Funktion repräsentiert die allgemeine Beziehung zwischen dem Versuchsdesign  $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^n$ , definiert durch seine  $n$  Freiheitsgrade, und der entsprechenden Verteilung des Ergebnisses  $y \in \mathbb{R}$ , das als eindimensional angenommen wird.

**Beispiel 3.3.1** (Parametrisches Modell für normalverteilte Ergebnisse).

Zur Veranschaulichung repräsentiert nun das funktionale Modell  $f(\mathbf{x}; \boldsymbol{\theta})$  das exakte Verhalten des Systems unter dem wahren Parametervektor  $\boldsymbol{\theta} = \boldsymbol{\theta}_{\text{true}}$ . In diesem Fall folgen die experimentellen Ergebnisse  $y$  einer Normalverteilung, mit dem Mittelwert  $f(\mathbf{x}; \boldsymbol{\theta}_{\text{true}})$  und der Standardabweichung  $\sigma$ , die die Messunsicherheit berücksichtigt. Die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion für das parametrische Modell kann daher ausgedrückt werden als

$$\rho(y) \sim \mathcal{N}(f(\mathbf{x}; \boldsymbol{\theta}_{\text{true}}); \sigma^2) \in \mathbb{R}. \quad (3.2)$$

Mehrere experimentelle Designs können parallel oder sequenziell durchgeführt werden. Um diesen Sachverhalt zu erfassen, wird zunächst ein Experiment  $\xi = (\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_k)$  als eine Menge von individuellen experimentellen Designs  $\mathbf{x}_i$ , die parallel durchgeführt werden, definiert. Experimente sind Elemente des (experimentellen) Versuchsraums  $D = \Omega^k \subset \mathbb{R}^{kn}$ , der die Menge der  $k$  experimentellen Designs  $\mathbf{x}_i \in \Omega \subset \mathbb{R}^n$  umfasst, die jeweils durch ihre  $n$  Freiheitsgrade charakterisiert sind. Wenn solche Experimente  $\xi \in D$  in einer sequentiellen Reihenfolge mit einer möglichen Abhängigkeit der nachfolgenden von den vorhergehenden Experimenten durchgeführt werden sollen, handelt es sich um ein *mehrstufiges Experiment*:

**Beispiel 3.3.2** (Mehrstufiges Experiment).

Betrachten wird der Fall einer Sequenz wiederholter Experimente. Jede einzelne Phase einer solchen Sequenz, bei der die Zeit der einzige sich ändernde physikalische Parameter des zugrunde liegenden Experiments ist, wird als *Stage* bezeichnet. Innerhalb jeder Stage  $m$  (mit insgesamt  $M$  Stages) kann ein Experiment  $\xi_m$  zu verschiedenen Zeitpunkten  $t$   $k_m$ -mal wiederholt werden. Das dadurch resultierende *mehrstufige Experiment*  $\xi_{\text{MS}}$  kann dann als Vereinigung von Experimenten bezeichnet werden durch

$$\xi_{\text{MS}} = \bigcup_{m=1}^M \bigcup_{i=1}^{k_m} \xi_m(t_{m,i}) \quad (3.3)$$

was zu einem Ergebnisvektor als Element des Zielindikatorraums mit  $k_1 + k_2 + \dots + k_M$  Einträgen führt.

Für die Charakterisierung eines mehrstufigen Experiments wird der *Setup-Vektor*  $\mathbf{s} \in S$  als

ein Element des Setup-Raums  $S$  eingeführt, um alle Setup-Parameter wie die Gesamtzahl der Stages  $M$  und alle individuellen Zeitpunkte  $t_{m,i}$  für durchzuführende Messungen zu definieren.

Mit den oben eingeführten Definitionen und motiviert durch die Terminologie, wie sie in [146] präsentiert wird, zerfällt der Raum eines mehrstufigen Experiments dann in drei Teilräume: a) den Versuchsraum  $D$ , b) den Setupraum  $S$  (der die Rolle des *Use Case Space* in [146] übernimmt) und c) den Ergebnisraum möglicher Ergebnisse  $Y$ .

### 3.3.2. Schätzer

Parameterschätzer (oder hier kurz Schätzer) dienen normalerweise dem übergeordneten Ziel, die Parameter eines parametrischen Modells mit a) höchstmöglicher Genauigkeit und b) minimalem experimentellen Aufwand zu bestimmen. Aus mathematischer Sicht sind Schätzer Funktionen, die Parameterwerte basierend auf experimentellen Daten identifizieren. In Unterabschnitt 2.3.1 wird die mathematische Grundlage für die Konstruktion und Charakterisierung solcher Schätzer präsentiert.

Allgemein sind Schätzer messbare Funktionen  $T : \Omega \rightarrow \Theta$ , die auf Basis von Beobachtungen Rückschlüsse auf unbekannte Parameter  $\theta$  eines parametrischen Modells ermöglichen. Zwei Eigenschaften eines Schätzers sind für praktische Anwendungen von größter Bedeutung: Er sollte a) erwartungstreu sein (d.h. zum *wahren* Wert konvergieren,  $E_\theta(T) = \theta$ ) und b) eine minimale Varianz (d.h. minimale Varianz  $\text{var}_\theta(T) = E_\theta((T - E_\theta(T))^2)$ ) haben. Beide Eigenschaften werden von der Klasse der sogenannten Minimum Variance Unbiased Estimators (MVUE) [117] erfüllt. Der MLE erfüllt diese Eigenschaften und ist hierfür die beste Wahl (siehe Satz 2.3.3).

**Beispiel 3.3.3** (MLE für normalverteilte Likelihood-Funktionen). Unter der Annahme einer Gaußschen Verteilung (oder multivariaten Gaußschen Verteilung in mehrdimensionalen Zielräumen) für die Likelihood-Funktion vereinfacht sich der MLE zum LMS[117]–[119]. Dieser Schätzer kann als folgendes Optimierungsproblem formuliert werden:

$$\hat{\theta} = \arg \min_{\theta} \left( L_{\text{MSE}}(f_{\theta}(\xi), \mathbf{y}) \right) \quad \text{s.t.} \quad \theta \in \Theta, \quad (3.4)$$

wobei das Ziel darin besteht, die Verlustfunktion der mittleren quadratischen Abweichung (mean squared error, MSE) zu minimieren

$$L_{\text{MSE}}(f_{\theta}(\xi), \mathbf{y}) = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k (f_{\theta}(\mathbf{x}_i) - y_i)^2, \quad (3.5)$$

angewendet auf ein Experiment  $\xi = (\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_k)$  als Menge von individuellen experimentellen Designs  $\mathbf{x}_i$ , die parallel durchgeführt werden, und die entsprechenden  $k$  experimentellen Ergebnisse  $\mathbf{y} \in Y^k$ .

### 3.3.3. Experimentelles Design

Es gibt zahlreiche Strategien zur Planung von Experimenten zum Zweck der Parameterschätzung von Modellen. Eine Übersicht der gängigsten Methoden nach aktuellem Stand ist in Unterabschnitt 1.2.2 gegeben. Einige Ansätze erfordern dabei *a priori* Wissen oder Vorannahmen über Parametergrößen, während andere ohne Vorwissen auskommen können. Die methodische und systematische Optimierung experimenteller Designs erfordert jedoch immer klar definierte Ziele und Modellannahmen. Im vorliegenden Fall soll ein mehrstufigen Experiment geplant werden, das die Varianz eines erwartungstreuen Schätzers mit minimaler Varianz für Modellparameter minimiert. Neben den Freiheitsgraden, die im DoE zur Verfügung stehen, ergeben sich im mehrstufigen Umfeld weitere Freiheitsgrade. Aufbauend auf Unterabschnitt 1.2.2 wird eine Versuchsplanungsmethode gesucht, die ohne vorheriges Parameterwissen auskommen und auf deren Basis in weiteren Stages experimentelle Designs mit Vorwissen aufgebaut werden können.

**LH DoE** LH DoE [102], [147] ist besonders effektiv in Systemen mit begrenzten (z.B. in Bezug auf den Versuchsraum) oder nicht vorhandenen *a priori* Informationen über Parameterwerte.

**Optimal Experimental Design (OED)** Im Gegensatz zum LH Design-Ansatz, der ohne vorheriges Wissen über Parameterwerte auskommt, erfordert der OED Ansatz ein Minimum an Vorwissen [120], [142], [143]. Seine methodische Basis ist verankert in dem Ziel, die Varianz von Parameterschätzern zu minimieren und somit auch die Unsicherheit bei der Schätzung der wahren Parameterwerte effektiv zu minimieren. Folglich sollten Experimente, auf deren Ergebnisse Parameterschätzer angewendet werden, im Rahmen dieses Ansatzes so viele Informationen wie möglich über die im Modell enthaltenen Parameter liefern.

Wie in Unterabschnitt 2.3.1 hergeleitet, dient die FIM mit ihren Einträgen

$$\mathbf{I}(\boldsymbol{\theta})_{ij} = -E_{\boldsymbol{\theta}} \left( \frac{\partial^2 \ln \rho_{\boldsymbol{\theta}}}{\partial \theta_i \partial \theta_j} \right) \quad (2.8)$$

als Mittel zur Quantifizierung des Informationsgehalts eines experimentellen Designs in Bezug auf ein parametrisches Modell. Hierbei bezeichnet  $E_{\boldsymbol{\theta}}$  den Erwartungswert unter dem Parameter  $\boldsymbol{\theta}$ , und  $\rho_{\boldsymbol{\theta}}$  stellt die PDF als Teil des parametrischen Modells dar.

**Beispiel 3.3.4** (FIM für exponentielle Likelihood-Funktionen). Für exponentielle Likelihood-Funktionen (z.B. bei normalverteilten Messfehlern) vereinfacht sich die komponentenweise Berechnung der FIM (siehe Gleichung (2.15)). Durch die Normalverteilung der experimentellen Ergebnisse können die FIM-Einträge durch Summierung der Produkte der partiellen Ableitungen über die experimentellen Designs berechnet werden.

Die Inverse der FIM beim Parameterwert  $\boldsymbol{\theta} = \boldsymbol{\theta}_{\text{true}}$ , falls sie existiert (was einer positiven definiten FIM entspricht), ist als CRLB-Matrix bekannt:

$$\text{CRLB}(T) = \mathbf{I}^{-1}(\boldsymbol{\theta} = \boldsymbol{\theta}_{\text{true}}). \quad (3.6)$$

Die CRLB-Matrix gewinnt ihre Bedeutung dadurch, dass sie eine untere Grenze für jeden Eintrag der Kovarianzmatrix  $\mathbf{C}_{\boldsymbol{\theta}}(T)$  eines beliebigen Schätzers  $T$  in Bezug auf einen Parametervektor  $\boldsymbol{\theta}$  auf Basis eines beliebigen DoE bereitstellt [119]:

$$\mathbf{C}_{\boldsymbol{\theta}}(T) - \mathbf{I}^{-1}(\boldsymbol{\theta}_{\text{true}}) \geq 0 \Leftrightarrow \mathbf{C}_{\boldsymbol{\theta}}(T) \geq \text{CRLB}(\boldsymbol{\theta}_{\text{true}}) \quad (3.7)$$

Die Notation  $\geq 0$  zeigt an, dass die Matrix positiv semidefinit ist.

Diese Formulierung unterstreicht die FI und die CRLB als Schlüsselemente zur Bewertung und Quantifizierung der Unsicherheit bei der Parameterschätzung, die aus experimentellen Fehlern resultiert.

OED nutzt die Eigenschaften der FIM, um den Informationsgehalt eines DoE vor dessen Ausführung zu maximieren. Die Berechnung der FIM erfordert jedoch vorläufige Informationen über das untersuchte System, insbesondere eine anfängliche Schätzung des Parameters  $\boldsymbol{\theta}$ . Die Optimalität ist nur am Punkt  $\boldsymbol{\theta} = \boldsymbol{\theta}_{\text{true}}$  oder zumindest (modellabhängig) in seiner Nähe garantiert. Das optimale Design eines Experiments kann dann wie folgt formuliert werden

$$\xi_{\text{OED}} = \arg \min_{\xi \in \mathcal{D}} L_{\text{OED}} \left( \mathbf{I}(\xi, \boldsymbol{\theta}_{\text{true}}) \right) \quad (3.8)$$

Da der  $\arg \min$ -Operator nur für skalare Größen definiert ist, muss eine spezifische skalare Minimierungsfunktion  $L_{\text{OED}}$  definiert werden. Dies führt zu verschiedenen OED-Formen [141]. Hier hervorzuheben sind die Minimierung individueller FIM-Einträge, was dem in Kapitel 2 vorgestellten pi-OED entspricht. Darüberhinaus sind die Minimierung deren Determinante (D-optimales Design [148]) oder deren Spur (A-optimales Design [149]) verbreitete Optimierungskriterien zur Berechnung von OED Versuchsplänen.

Dieses Framework kann nun auf den mehrstufige Experimente übertragen werden.

### 3.3.4. Mehrstufiges optimales experimentelles Design (MS-OED)

#### Problemformulierung

Dieses Kapitel befasst sich mit der Frage des optimalen Designs mehrstufiger Experimente. Unter gegebenen Bedingungen (z.B. der maximale Anzahl paralleler Experimente oder einer Gesamtdauer) sollten Modellparameter sowohl erwartungstreu als auch mit minimaler Varianz geschätzt werden. Methodisch wird die untere Grenze der Varianz eines MVUE unter Variation der Experimente im Rahmen eines mehrstufigen Experiments minimiert. Ein MS-OED sucht daher nach jenen (Hyper)Parametern für das Design mehrstufiger Experimente im Raum  $D \times S$  (d.h. das kartesische Produkt aus experimentellem Versuchs- und experimentellem Setup-Raum), die die CRLB eines MVUE unter gegebenen Randbedingungen minimieren:

$$\xi_{\text{MS,opt}} = \arg \min_{\xi_{\text{MS}} \in D \times S} L_{\text{OED}} \left( \mathbf{I}(\xi_{\text{MS}}, \boldsymbol{\theta}_{\text{true}}) \right) \quad (3.9)$$

Die kompakte Formulierung des mathematischen Problems in Gleichung (3.9) erfordert einige zusätzliche Anmerkungen:

**Anmerkung 1.** Analog zur OED muss der Skalar, auf den der  $\arg \min$  in Gleichung (3.9) wirkt, als integraler Bestandteil von MS-OED definiert werden. Das resultierende  $\xi_{\text{MS,opt}}$  spiegelt dann die optimale Wahl der Stage-Parameter (z.B. Anzahl der Wiederholungen innerhalb einer Stage) sowie der innerhalb einer Stage durchzuführenden experimentellen Designs wider.

**Anmerkung 2.** Die FIM muss positiv definit sein, um invertierbar zu sein. Um diese Anforderung zu gewährleisten, müssen entweder Vorinformationen vorliegen oder entsprechende anfängliche Versuchspläne gewählt werden. Dies schließt einen OED-Ansatz für die initiale Stage aus und begünstigt in praktischen Anwendungen LH basierte Experimente, bis die positive Definitheit erreicht ist.

**Anmerkung 3.** Das optimale mehrstufige Experiment  $\xi_{\text{MS,opt}}$ , das unter Verwendung von Gleichung (3.9) berechnet wird, kann rekursive Elemente enthalten. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn die Testpläne der einzelnen Stages auf einer OED-Basis berechnet werden sollen und daher von den Ergebnissen vorheriger Stages abhängen. Darüber hinaus sollte beachtet werden, dass jedes  $\xi_{\text{MS,opt}}$  die Annahme von  $\theta_{\text{true}}$  für jede Stage, die einen OED-Ansatz verwendet, erfordert. An dieser Stelle ist es nur eine Vermutung, dass der in der jeweils zuvor abgeschlossenen Stage ermittelte geschätzte Parameterwert die am besten geeignete Wahl darstellt.

**Anmerkung 4.** Die MS-OED Bestimmung kann aufgrund der großen Anzahl von Freiheitsgraden im  $D \times S$ -Raum rechnerisch aufwendig sein, was de facto die Berechnung von  $\xi_{\text{MS,opt}}$  verhindert. In solchen Fällen kann das Framework auch verwendet werden, um mehrstufige Ansätze in einzelnen Aspekten zu vergleichen, z.B. um unterschiedliche Stufendauern zu quantifizieren und die Auswirkungen der erreichbaren Varianz eines Schätzers als Funktion der Abweichung zwischen dem wahren Parameterwert und dem zur Berechnung eines OED erforderlichen hypothetischen wahren Wert zu untersuchen.

### 3.4. Virtuelle Testumgebung

Die Berechnung und Validierung eines optimalen mehrstufigen experimentellen Designs gemäß Gleichung (3.9) sowie eine vergleichende Bewertung verschiedener mehrstufiger experimenteller Designs erfordern ein geeignetes VEF. Neben dem zentralen Workflow in Form einer Abfolge von durchzuführenden Arbeitsschritten muss ein solches Rahmenwerk auch die methodische Grundlage hinter den einzelnen Arbeitsschritten bereitstellen.

Im Folgenden wird ein VEF mit Fokus auf die vergleichende Bewertung und Validierung alternativer mehrstufiger experimenteller Designs präsentiert.

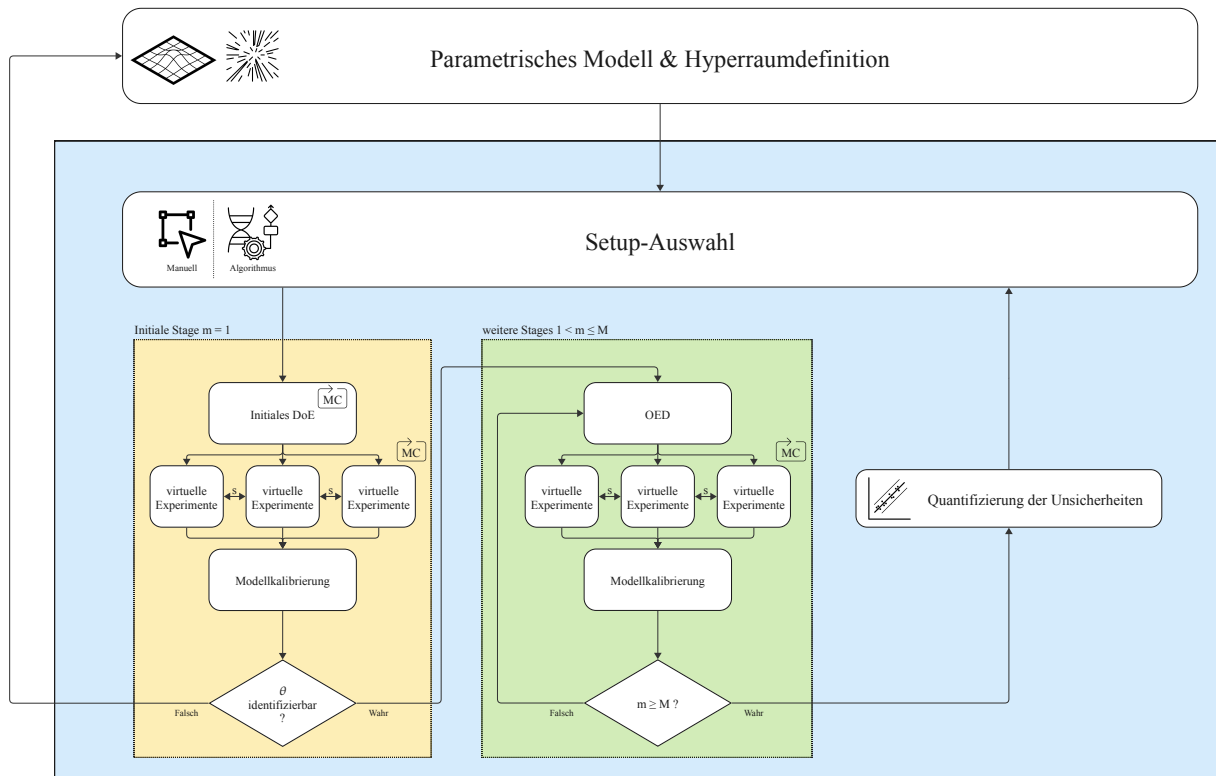


Abbildung 3.1.: Rahmenwerk zur Analyse der Potenziale mehrerer Freiheitsgrade zur Optimierung des Setups mehrstufiger Experimente

Der zugrunde liegende Workflow basiert auf mehreren Schlüsselaspekten:

- Das VEF adressiert eine anfängliche physikalische Situation, die durch ein parametrisches Modell mit mindestens einem zu bestimmenden Parameterwert beschrieben wird.
- DoEs mit fehlenden oder unzureichenden Informationen für die OED-Berechnung in Bezug auf den zu schätzenden Parametervektor  $\theta$  basieren auf LH Sampling und berücksichtigen den zufälligen Charakter des LH Samplings.
- Die Ergebnisse experimenteller Designs werden als Zufallsvariablen mit zugänglicher Wahrscheinlichkeitsdichte beschrieben.

Methodisch wird der MC Ansatz [150], [151] an zwei zentralen Punkten der Implementierung des VEF verwendet. Er ermöglicht es, die Ergebnisse experimenteller Designs durch Zufallsvariablen darzustellen und den statistischen Charakter der Berechnung von DoEs im Kontext von LH Stichproben zu reflektieren.

Das VEF basiert auf einem gegebenen parametrischen Modell, das das zu betrachtende physikalische System darstellt. Sein *wahrer* Parametervektor  $\boldsymbol{\theta}_{\text{true}}$  oder Komponenten davon sollen anhand der geplanten Experimente bestimmt werden. Dieser Parametervektor wird definiert und als Bewertungsgrundlage verwendet. Zusätzlich und als Teil des parametrischen Modells wird angenommen, dass das experimentelle Rauschen normalverteilt ist gemäß Gleichung (3.2). Der VEF-Workflow, der eine quantitative vergleichende Bewertung alternativer mehrstufiger experimenteller Designs ermöglicht, wird in Abbildung 3.1 dargestellt und im Folgenden schrittweise erklärt:

**Parametrisches Modell & Hyperraumdefinition** Zunächst müssen das zugrunde liegende parametrische Modell und der zugehörige Hyperraum  $H = D \times S \times Y$  definiert werden. Der Hyperraum spiegelt dabei den Versuchsraum  $D$  der experimentellen Designs, den Setupraum  $S$  und den Ergebnisraum  $Y$  der gleichzeitig zu optimierenden Zielindikatoren durch zu optimierende mehrstufige Experimente wider.

**Setup-Auswahl** Im Prozess der Setup-Auswahl wird der Setupraum  $S$  entweder durch manuelle Stichprobenauswahl oder durch den Einsatz eines Algorithmus erkundet, um einen geeigneten Setup-Vektor  $\boldsymbol{s} \in S$  zur Bewertung zu identifizieren. Dieser Algorithmus kann dabei Daten aus vorherigen Optimierungszyklen nutzen, um effizient und effektiv optimale Lösungen zu finden. Dieser Prozessschritt fungiert als Koordinator des VEF. Er orchestriert die Analyse verschiedener Setups im Kontext mehrstufiger experimenteller Kampagnen und stellt so eine systematische Bewertung ihres Potenzials sicher.

*Hinweis:* Ein Setup stellt die Grundlage zur Berechnung der Kosten eines Experiments  $K(\xi)$  dar. Die zugehörige Kostenfunktion ist problemspezifisch zu wählen. Beispielsweise könnten sich die Kosten eines Experiments aus der Summe der Anzahl paralleler experimenteller Designs, multipliziert mit der geplanten Gesamtdauer der Studie berechnen.

**Initiales DoE** Angenommen, ein experimenteller Setup-Vektor  $\boldsymbol{s}$  ist gegeben, wird zunächst ein initiales Experiment  $\xi_1$  entworfen, um ein Minimum an Systemkenntnis zu erlangen. Ohne vorhandene Informationen über das Systemverhalten ist eine geeignete Methode zur Gestaltung dieser ersten Experimente das Sampling des experimentellen Versuchsraums  $D$  mithilfe von LH Sampling [102], [147]. Dieser Ansatz führt zu einem Satz von  $k$  parallelen initialen experimentellen Designs, bezeichnet als  $\xi_1 = (\boldsymbol{x}_{1,1}, \dots, \boldsymbol{x}_{1,k_1})$ , sodass  $\xi_1 \in D$  liegt. Wie bereits erwähnt, ist das LH Sampling eine statistische Methode und kann daher bei jeder Iteration unterschiedliche Ergebnisse liefern. Um die potenzielle Verzerrung zu verringern,

kann MC-Sampling eingesetzt werden. Dies beinhaltet die wiederholte Durchführung des LH Sampling-Prozesses  $r_{\text{LH}}$  Mal, wodurch  $r_{\text{LH}}$  unterschiedliche anfängliche DoEs generiert werden.

**Virtuelle Experimente** Die Ergebnisse experimenteller Designs folgen einer Normalverteilung gemäß Gleichung 3.2. Daher muss für  $k$  parallele experimentelle Designs  $\xi_1 = (\mathbf{x}_{1,1}, \dots, \mathbf{x}_{1,k_1})$  die Wahrscheinlichkeitsverteilung von  $y$ , d.h.  $\rho(y)$ , entsprechend abgetastet werden. Dies ergibt einen entsprechenden Vektor  $\mathbf{y}_1 = (y_{1,1}, \dots, y_{1,k_1})$ , mit  $y_{1,i} \in \mathbb{R}$  für  $i = 1, \dots, k_1$ . Es wird angenommen, dass  $\rho(y)$  einer Gaußschen Verteilung mit Mittelwert  $f(\mathbf{x}_i; \boldsymbol{\theta}_{\text{true}})$ , definiert durch das parametrische Modell mit  $\boldsymbol{\theta}_{\text{true}}$ , und Varianz  $\sigma^2 = \sigma_{\text{VEF}}^2$  folgt, um realistische experimentelle Bedingungen mit Messrauschen zu modellieren.

Die Zufälligkeit aufgrund der Abtastung einer Zufallsvariablen mit einer statistischen Verteilung wird unter Verwendung von MC-Sampling quantifiziert. Durch die  $r_{\text{exp}}$ -malige Wiederholung des virtuellen Experiments resultieren  $r_{\text{exp}}$  Ergebnisvektoren für jedes anfängliche Experiment.

*Hinweis:* Der Setup-Vektor  $\mathbf{s}$  kann Parameter enthalten, die alle parallelen experimentellen Designs beeinflussen. Beispielsweise könnte die Dauer der initialen Kampagne ein gemeinsamer Parameter sein, der alle experimentellen Designs beeinflusst, auch wenn er im DoE nicht explizit berücksichtigt wird.

**Modellkalibrierung** Das Ziel ist nun, eine Schätzung  $\hat{\boldsymbol{\theta}}_1$  des wahren Parametervektors  $\boldsymbol{\theta}_{\text{true}}$  anhand des ursprünglichen Experiments  $\xi_1$  und der entsprechenden Ergebnisse  $\mathbf{y}_1$  zu bestimmen. In diesem Kontext entspricht die Anwendung der MLE Methode der Lösung des Minimierungsproblems:

$$\hat{\boldsymbol{\theta}}_1 = \arg \min_{\boldsymbol{\theta}} \left( L_{\text{MSE}}(f(\xi_1, \boldsymbol{\theta}), \mathbf{y}_1) \right), \quad (3.10)$$

wobei  $L_{\text{MSE}}$  die MSE-Verlustfunktion (d.h. Gleichung (3.5)) darstellt und  $f(\xi_1, \boldsymbol{\theta})$  das funktionale Modell mit seinem zu identifizierenden Parametervektor  $\boldsymbol{\theta}$  bezeichnet.

**Parameteridentifizierbarkeit** Ein Parametervektor  $\boldsymbol{\theta}$  kann als MLE identifizierbar angenommen werden, wenn seine FIM invertierbar ist. Wenn das Kriterium in Gleichung (2.20) erfüllt ist, geht die experimentelle Kampagne in ihre nächste Stage über. Andernfalls muss der Hyperraum  $H$ , insbesondere der Setupsraum  $S$ , neu bewertet werden. Die Nicht-Identifizierbarkeit von Parametern könnte auf unzureichende Daten zurückzuführen sein, wie z.B. eine begrenzte Anzahl paralleler Experimente oder Dauer der initialen Stage.

**Optimales Experimentelles Design** Angenommen, der Parametervektor ist mit einer vorläufigen Schätzung  $\hat{\theta}_1$  identifizierbar, kann ein experimentelles Design berechnet werden, das in Bezug auf seinen Informationsgehalt zur Parameterschätzung optimiert ist. Das Ziel ist es, eine bestimmte Metrik zu optimieren, die aus der FIM abgeleitet ist. Eine beliebige Option ist das D-optimale Design, das die Determinante der FIM maximiert, ohne sie invertieren zu müssen. Visuell gesprochen verbessert das D-optimale Design die Varianz aller Modellparameter auf einmal. Alternativ zielt das in Kapitel 2 vorgestellte pi-optimale Design darauf ab, die Varianz oder Kovarianz von ein bzw. zwei individuell auswählbaren Modellparametern zu verbessern. Im Allgemeinen wird das Optimierungsproblem zur Findung eines OED wie folgt formuliert:

$$\xi_2 = \arg \min_{\xi} \left( L_{\text{OED}}(\mathbf{I}(\xi, \hat{\theta}_1)) \right) \quad s.t. \quad \xi \in D \quad (3.11)$$

wobei  $L_{\text{OED}}$  eine auf der FIM basierende Metrik als Zielfunktion darstellt und  $\xi_2$  das resultierende mit OED geplante Experiment ist.

**Virtuelle Experimente** Unter Verwendung des verfeinerten Experiments  $\xi_2$  wird eine neue Reihe virtueller Experimente mit  $\mathbf{x}_i \in \xi_2$  durchgeführt. Dieser Prozessschritt erzeugt den Ergebnisvektor  $\mathbf{y}_2 = (y_{2,1}, \dots, y_{2,k_2})$ , wobei  $k_2$  die Anzahl paralleler Experimente der zweiten Stage ist. Erneut kann durch Implementierung von MC-Sampling die in den Ergebnissen inhärente PDF, die typischerweise durch experimentelles Rauschen entsteht, effektiv charakterisiert werden.

**Modellkalibrierung** Während der Modellkalibrierung werden alle bestehenden früheren Experimente und deren entsprechende Ergebnisse verwendet, um Modellparameter mithilfe von  $L_{\text{MSE}}$  erneut zu identifizieren:

$$\hat{\theta}_2 = \arg \min_{\theta} \left( L_{\text{MSE}} \left( f((\xi_1 \cup \xi_2), \theta), (\mathbf{y}_1 \cup \mathbf{y}_2) \right) \right).$$

**Prüfen der Anzahl der Stages** Wenn innerhalb des zu testenden Setups  $\mathbf{s}$  eine weitere Iteration geplant ist, wird der Workflow mit der Berechnung des *optimalen experimentellen Designs* erneut durchlaufen, bis die maximale Anzahl an Stages  $M$  erreicht ist.

**Quantifizierung der Unsicherheiten** Die Qualität eines gegebenen experimentellen Setups wird durch die Varianz des Modellparameterschätzers bewertet. Diese Varianz wird aus

der Verteilung der Parameterschätzungen abgeleitet, die über mehrere MC-Stichproben hinweg erhalten werden, und liefert ein direktes Maß für die Unsicherheit des Schätzers. Diese Metrik dient sowohl als Grundlage für die manuelle Setup-Bewertung als auch als Eingabe für iterative Optimierungsalgorithmen.

Um die Entwicklung der Unsicherheit über die Zeit hinweg zu charakterisieren, wird die Parameterschätzung wiederholt zu jedem aufeinanderfolgenden Zeitpunkt durchgeführt. Jede Schätzung umfasst die kumulativen Ergebnisse aller vorherigen Stichproben.

### 3.5. Analyse von mehrstufigem experimentellen Design für Studien zur Charakterisierung von kalendarischer Alterung von LIBs

Die experimentelle Charakterisierung der kalendarischen Alterung ist sowohl zeitaufwendig als auch kostenintensiv, wie Studien zeigen, in denen die Experimente über mehrere Jahre dauern [152]–[154]. Darüber hinaus sind diese Experimente aufgrund von Messungenauigkeiten und Prozessschwankungen in der Zellproduktion anfällig für Variabilitäten [155]–[158]. Bisher wurden Studien der kalendarischen Alterung typischerweise mithilfe einstufiger Experimente durchgeführt, bei denen ein DoE auf der Grundlage vorläufiger Annahmen ausgewählt wurde [152]–[154].

Im folgenden Beispiel werden die Vorteile eines zweistufigen experimentellen Ansatzes mithilfe des in Unterabschnitt 3.3.4 vorgestellten MS-OED Frameworks demonstriert. Ausgehend von einer initialen Stage zum Aufbau von Vorwissen auf Basis eines LH DoE und dem Übergang zu einer optimierten pi-OED-Phase untersucht dieses Beispiel die Auswirkungen der Dauer jeder Stage mithilfe des in Abschnitt 3.4 beschriebenen VEF. Alle numerischen Optimierungsprobleme werden mithilfe des globalen Differential-Evolution-Optimierers (Scipy [131]) in Python gelöst. Der angewandte Workflow folgt strikt der Prozessabfolge in Abbildung 3.1.

**Parametrisches Modell & Hyperraumdefinition** Die physikalische Situation der kalendarischen Alterung wird angenommen durch das in Gleichung (1.7) vorgestellte funktionale Modell

$$f_{\theta}(\mathbf{x}, t) = Q_{\text{loss,rel}}^{\text{cal}}(T, SoC, t; \boldsymbol{\theta}) \quad (3.12)$$

als Basis eines parametrischen Modells gemäß Beispiel 3.3.1 in Abschnitt 3.3 mit  $\mathbf{x} = (T, SoC)$ , was ein 2-dimensionales experimentelles Design darstellt.

In diesem Beispiel soll jedes Setup  $\mathbf{s} \in S$  charakterisierbar sein durch

- die Anzahl der parallelen experimentellen Designs pro Stage  $s_1 = k \in \mathbb{N}$ ,
- die gesamte maximale Dauer der Studie  $s_2 \in \mathbb{N}$  in Tagen,
- die Anzahl der aufeinanderfolgenden Stages  $s_3 = M \in \mathbb{N}$ ,
- die Dauer jeder Stage  $s_4 \in \mathbb{N}^{s_3}$ ,
- einen Check-up (CU) Zeitvektor  $s_5 \in \mathbb{N}^{\mathbb{N}}$ , der die Zeiten in Tagen definiert, nach denen ein CU durchgeführt wird

was zum Setupsraum führt

$$S = \mathbb{N} \times \mathbb{N} \times \mathbb{N} \times \mathbb{N}^{s_3} \times \mathbb{N}^{\mathbb{N}}. \quad (3.13)$$

*Hinweis:* Die Summe der Dauern jeder Stage  $\sum_{m=1}^{s_3} s_{4,m}$  darf nicht größer als die gesamte maximale Dauer der Studie  $s_2$  sein.

Ein Setup wird spezifiziert als  $\mathbf{s} = (s_1, \dots, s_5) \in S$ .

Für experimentell zugängliche Temperaturen und SoC-Werte im Bereich von  $(279.15K, 318.15K)$  und  $(5\%, 100\%)$  ist der einheitenlose Versuchsraum gegeben durch

$$D = ([279.15, 318.15] \times [0.05, 1])^{s_1} \subset (\mathbb{R} \times \mathbb{R})^{s_1}. \quad (3.14)$$

Der Ergebnisraum  $Y$  definiert alle möglichen experimentellen Ergebnisse und ist somit gegeben durch

$$Y = [0, 1] \subset \mathbb{R} \quad (3.15)$$

für die Batteriealterungsexperimente, wobei im hier gezeigten Beispiel der relative Kapazitätsverlust  $Q_{\text{loss,rel}}^{\text{cal}}$  die einzige Größe von Interesse ist.

**Setup-Auswahl** Mit dem Ziel, den Einfluss variierender Stufendauern auf die Qualität der Modellparameter zu analysieren, werden manuell vier Setups ausgewählt, die sich im Setup-Parameter  $s_4$  unterscheiden, unter der Bedingung einer festen maximalen Gesamtdauer  $s_2$ , wie in Tabelle 3.1 ersichtlich:

Tabelle 3.1.: Variablen von vier Setups zur Bewertung des Einflusses der Dauer aller Stages auf die Modellparameterqualität.

| Setup | $s_1$ | $s_2$ | $s_3$ | $s_4$      | $s_5$              | Beschreibung     |
|-------|-------|-------|-------|------------|--------------------|------------------|
| $s_a$ | 5     | 750   | 2     | (735, 0)   | $t_{\text{total}}$ | Nur LH DoE Setup |
| $s_b$ | 5     | 750   | 2     | (567, 175) | $t_{\text{total}}$ |                  |
| $s_c$ | 5     | 750   | 2     | (399, 343) | $t_{\text{total}}$ |                  |
| $s_d$ | 5     | 750   | 2     | (119, 623) | $t_{\text{total}}$ | Frühes OED Setup |

Der Zeitvektor

$$\mathbf{t}_{\text{total}} = (0, 35, 63, 119, 175, 231, 287, 343, 399, 455, 511, 567, 623, 679, 735)$$

definiert ein festes Raster von CU-Zeiten in Tagen, das durch reale experimentelle Kampagnen motiviert ist.  $\mathbf{t} = (t_{\text{total},0}, \dots, t_{\text{total},d})$  ist der CU-Zeitvektor, wobei  $d \in [0, 14] \subset \mathbb{N}$  die Anzahl der durchgeführten CUs definiert und somit die Dauer eines Experiments, also einer Stage. Abbildung 3.2 zeigt die CU-Zeiten für die manuell definierten Setups  $s_a, \dots, s_d$ . Durchgezogene Linien zeigen ein LH basiertes Experiment, gestrichelte Linien stellen auf OED basierende Experimente dar und Punkte zeigen die CU-Zeiten während der Studien an.

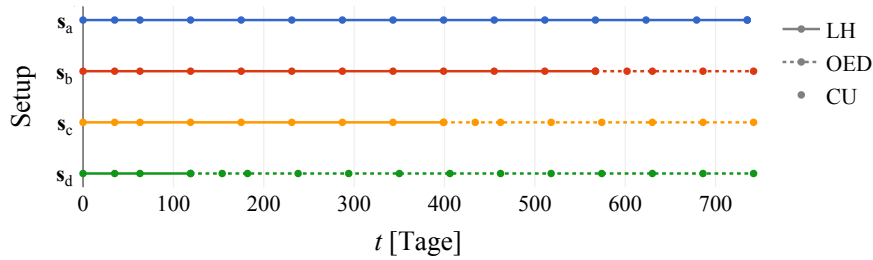


Abbildung 3.2.: CU-Zeitpunkte mit variierenden Dauern der Stages aller manuell gewählten Setups  $s_a, \dots, s_d$ , die verglichen werden sollen.

*Hinweis:* Alle folgenden Schritte werden für jedes der Setups wiederholt. Dies wird aus Gründen der besseren Lesbarkeit nicht in jedem Schritt explizit erwähnt. Die individuellen Ergebnisse werden in Abschnitt 3.5 verglichen.

**Initiales DoE** In der ersten Stage der Experimente liegen keine Informationen über die Modellparameterwerte vor. Daher ist eine nicht-modellbasierte Methode erforderlich, um das Experiment in dieser Stage zu planen. Jedes Experiment besteht aus  $s_1 = 5$  Stichproben des

experimentellen Versuchsraums  $D$ , also experimentellen Designs:

$$\xi_1 = (\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_5) = ((T_1, SoC_1), \dots, (T_5, SoC_5)) \in D \quad (3.16)$$

Jede LH Stichprobe hat den Charakter einer Zufallsvariablen [102]. Um die Sensitivität der Stichprobenauswahl gegenüber den Gesamtergebnissen zu quantifizieren, werden  $r_{\text{LH}} = 30$  DoEs generiert und für die weiteren Schritte verwendet.

$$\Xi_{1,\text{MC}} = (\xi_{1,1}, \dots, \xi_{1,30}) \in D^{30} \quad (3.17)$$

**Virtuelle Experimente** Um die virtuellen Experimente zu spezifizieren, wird der Parametervektor als  $\boldsymbol{\theta}_{\text{true}} = (5000, 0.87, 0.57)$  mit Gaußischem experimentellen Rauschen  $\sigma_{\text{VEF}} = 0.00143$  basierend auf Ergebnissen der in Kapitel 4 vorgestellten Alterungsstudie definiert.

Jedes der Experimente in  $\Xi_{1,\text{MC}}$  wird virtuell mit einem CU-Zeitvektor  $\mathbf{t}_1$ , der durch  $s_5 = t_{\text{total}}$  und die maximale Dauer der ersten Stage  $s_{4,1}$  definiert ist, durchgeführt, sodass  $\mathbf{t}_1 \leq s_{4,1}$  und in einem Vektor  $\mathbf{y}$  für jedes experimentelle Design resultiert. Während der virtuellen Experimente wird Gaußisches Rauschen berücksichtigt. Um den Einfluss dieses Rauschens zu quantifizieren, wird jedes virtuelle Experiment  $r_{\text{exp}} = 60$ -mal wiederholt.

**Modellkalibrierung** Die  $r_{\text{LH}} \cdot r_{\text{exp}} = 1800$  resultierenden synthetischen Datensätze der kalendarischen Alterung werden verwendet, um jeweils einen Satz von Modellparametern zu schätzen, was zu  $r_{\text{LH}} \cdot r_{\text{exp}} = 1800$  Parameterschätzungen  $\hat{\boldsymbol{\theta}}_1$  führt. Dies wird mithilfe der MLE erreicht, die sich in diesem Fall zu einem MSE Minimierungsproblem vereinfacht.

**Parameteridentifizierbarkeit** Basierend auf dieser ersten Schätzung der Parameterwerte wird nun die FIM und deren Determinante berechnet, um die Identifizierbarkeit gemäß (2.20) zu überprüfen. Im gegebenen Beispiel wird die Anforderung der Identifizierbarkeit nach 2 oder 3 CUs erfüllt, abhängig von der zufälligen Natur des vorhergehenden LH Experiments. Alle Setups  $\mathbf{s}_a, \dots, \mathbf{s}_d$  wurden jedoch manuell so ausgewählt, dass sie aus mindestens 4 CUs pro Stage bestehen, um die Identifizierbarkeit für eine bessere Vergleichbarkeit zwischen den Setups zu garantieren.

**Optimales experimentelles Design** Basierend auf den 1800 Parameterschätzungen wird für jede ein OED berechnet, d.h. die Verlustfunktion  $L_{\text{OED}}$

$$L_{\text{OED}} = \left( \left[ \mathbf{I}_1(\xi_1; \mathbf{t}_1, \hat{\boldsymbol{\theta}}_1) + \mathbf{I}(\xi, \mathbf{t}_{\text{total}}, \hat{\boldsymbol{\theta}}_1) \right]^{-1} \right)_{i,j} \quad (3.18)$$

wird zur Optimierung der (Ko-)Varianz des  $(i, j)$ -ten Parameterschätzers verwendet. Die Zielfunktion wird dann durch

$$\xi_2 = \arg \min_{\xi \in D} \left( L_{\text{OED}}(\xi, \hat{\boldsymbol{\theta}}_1) \right) \quad (3.19)$$

dargestellt, wobei ein OED  $\xi_2$  durch numerische Optimierung berechnet wird.  $\mathbf{I}_1$  bezeichnet die FIM des Experiments der ersten Stage  $\xi_1$  und des CU-Zeitvektors  $\mathbf{t}_1$ , die zur FIM  $\mathbf{I}$  des Experiments  $\xi$  addiert wird, um die durch die erste Stage bereits gegebene Invertierbarkeit der Matrix zu garantieren. Die resultierende Matrix wird dann invertiert und deren  $(i = 0, j = 0)$ -ter Eintrag zur Optimierung der Schätzvarianz des willkürlich ausgewählten Parameters  $\theta_0$  verwendet. Aus Konvergenzgründen während der Optimierung wurde der feste und vom Setup unabhängige Zeitvektor  $\mathbf{t}_{\text{total}}$  zur Berechnung der zu optimierenden FIM  $\mathbf{I}$  gewählt, um eine Übergewichtung der initialen Experimente zu vermeiden. Alle FIMs basieren auf der anfänglichen Schätzung  $\hat{\boldsymbol{\theta}}_1$ .

*Hinweis:* Die anfänglichen Schätzungen  $\hat{\boldsymbol{\theta}}_1$  können von dem unbekannten und wahren  $\boldsymbol{\theta}_{\text{true}}$  abweichen. Infolgedessen kann die Berechnung der FIM fehlerhaft sein, was wiederum zu suboptimalen  $\xi_2$  führen kann. Das VEF ermöglicht es jedoch, den Effekt dieses Verhaltens zu quantifizieren.

**Virtuelle Experimente** Jedes OED wird  $r_{\text{exp}} = 60$  mal ausgeführt, was zu insgesamt  $r_{\text{LH}} \cdot r_{\text{exp}}^2 = 108.000$  virtuell durchgeführten kalendarischen Alterungsexperimenten führt. Der CU-Zeitvektor der Experimente der zweiten Stages wird durch  $\mathbf{t}_2 = \mathbf{t}_{\text{total}} \leq s_{4,2}$  gegeben.

**Modellkalibrierung** Jeder Datensatz führt zu einer individuellen Schätzung

$$\hat{\boldsymbol{\theta}}_2 = \arg \min_{\boldsymbol{\theta}} \left( L_{\text{MSE}} \left( f \left( ((\xi_1, \mathbf{t}_1) \cup (\xi_2, \mathbf{t}_2)), \boldsymbol{\theta} \right), (\mathbf{y}_1 \cup \mathbf{y}_2) \right) \right), \quad (3.20)$$

wobei die Daten beider Stages verwendet werden.

**Prüfen der Anzahl der Stages** In dieser Studie wird ein zweistufiges Experiment analysiert. Daher gilt  $m \geq M$  mit  $M = 2$  nach einer optimierten Stage.

**Quantifizierung der Unsicherheiten** Jede MC-Wiederholung vor der letzten Stage bildet die Grundlage für das nachfolgende DoE. Im gezeigten Fall wird jedes der  $r_{\text{LH}} = 30$  LH Experimente virtuell  $r_{\text{exp}} = 60$  mal durchgeführt, was zu  $r_{\text{LH}} \cdot r_{\text{exp}} = 1800$  Parameterschätzungen nach der ersten Stage führt. Jede Schätzung wird verwendet, um ein OED zu berechnen, was zu  $r_{\text{LH}} \cdot r_{\text{exp}} = 1800$  OEDs führt, die virtuell  $r_{\text{exp}} = 60$  mal ausgeführt werden. Dies führt zu insgesamt  $r_{\text{LH}} \cdot (r_{\text{exp}})^2 = 108.000$  Parameterschätzungen am Ende der zweiten Stage.

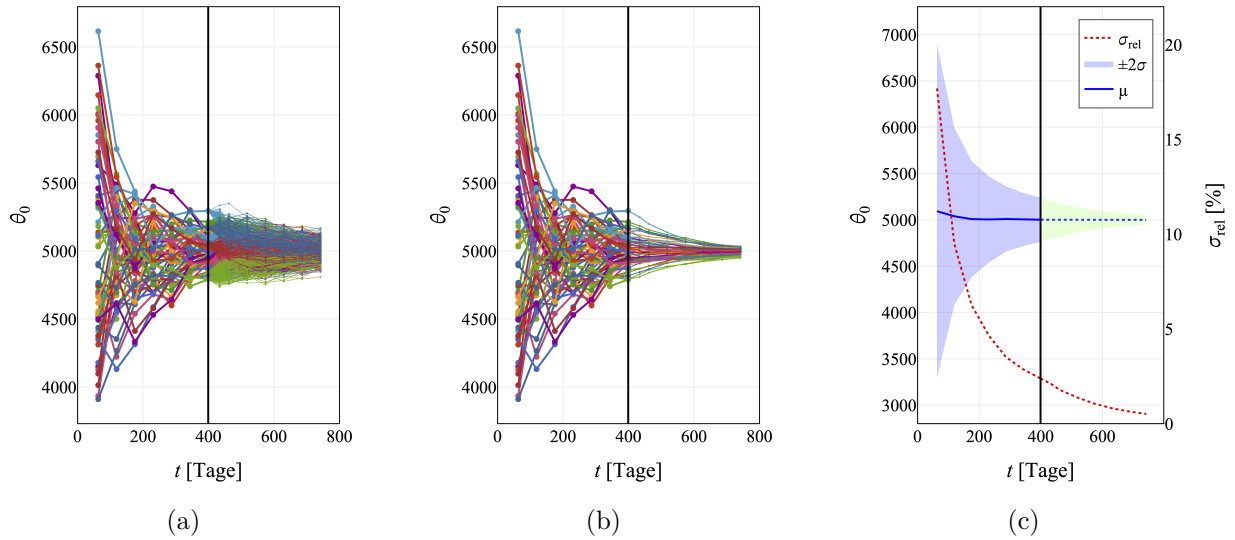


Abbildung 3.3.: Schritte der Unsicherheitsquantifizierung für Setup  $s_c$ .

Die Ergebnisse der Parameterschätzungen werden anschließend verwendet, um die Varianz in der Parameterschätzung im Hinblick auf experimentelle Fehler und Schätzerunsicherheiten zu analysieren. Genauer gesagt werden die Ergebnisse verarbeitet, wie in Abbildung 3.3 exemplarisch für ein LH Experiment  $\xi_{1,0}$  gezeigt, wobei Abbildung 3.3a die Verläufe der Schätzungen von  $\hat{\theta}_0$  über die Zeit  $t$  für jede der oben genannten MC-Wiederholungen zeigt. Die vertikale schwarze Linie bei  $t = 399$  Tagen zeigt den Wechsel zur zweiten, optimierten Stage an. Im ersten Schritt werden die MC-Wiederholungen der zweiten Stage auf ihren Mittelwert reduziert, was zu Trajektorien wie in Abbildung 3.3b führt. Die resultierenden Trajektorien aller LH Wiederholungen werden dann verwendet, um den Mittelwert  $\mu$  und die Standardabweichung  $\sigma$  über die Zeit  $t$  zu berechnen, kombiniert in Abbildung 3.3c.

Die relative Standardabweichung  $\sigma_{\text{rel}}$  wird berechnet durch

$$\sigma_{\text{rel}}(t) = \frac{\sigma(t)}{\mu(t)} \quad (3.21)$$

## Ergebnisse

Alle oben beschriebenen Prozessschritte wurden für jede Setup-Alternative  $\mathbf{s}_a, \dots, \mathbf{s}_d$  durchgeführt. In Abbildung 3.4 werden die Ergebnisse aller Setups kombiniert dargestellt, wobei die Entwicklung der Standardabweichung der Parameterschätzung  $\sigma(\theta_0)$  über die Zeit  $t$  in der linken Abbildung dargestellt ist. Die Punkte zeigen die CU-Zeiten an, zu denen Daten erhoben wurden. Die durchgezogenen Linien zeigen die Entwicklung der Standardabweichung der Parameterschätzung basierend auf LH Experimenten, während die gestrichelten Linien auf pi-OED-Experimenten basieren. Die Abbildung rechts vergleicht die Standardabweichungen am Ende jeder Stage für alle analysierten Setups.

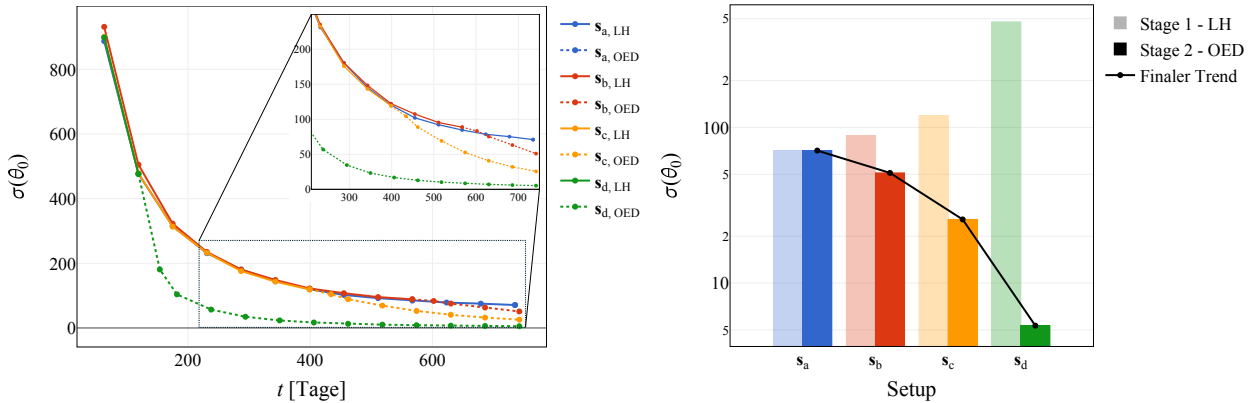


Abbildung 3.4.: Standardabweichung  $\sigma(\theta_0)$  der Parameterschätzungen von  $\theta_0$  für vier manuell ausgewählte Setups  $\mathbf{s}_a, \dots, \mathbf{s}_d$  von mehrstufigen experimentellen Kampagnen für Studien zum kalendarischen Altern von Li-Ionen-Batterien.

Das Setup  $\mathbf{s}_a$  stellt dabei ein einstufiges Szenario basierend auf LH DoE dar, während in den Setups  $\mathbf{s}_b, \mathbf{s}_c, \mathbf{s}_d$  die Dauer der ersten Stage auf 567, 399, 119 Tage reduziert wurde, was zu einer Dauer der OED-basierten zweiten Stage von 175, 343, 623 Tagen führt. Mit abnehmender Länge der ersten Stage steigt  $\sigma(\theta_0)$  am Ende dieser ersten Stage, nimmt jedoch nach der OED-Stage ab.

## 3.6. Interpretation und Fazit

In diesem Kapitel wurde ein VEF vorgestellt, das einen Vergleich alternativer mehrstufiger experimenteller Designs ermöglicht. Es befähigt Forscher, systematisch MS-OEDs zu entwerfen und zu simulieren, um zu analysieren, wie sich variierende Setups auf die Unsicherheit der Parameterschätzungen auswirken. Durch die Einbindung von MC-Sampling quantifiziert das VEF den Einfluss von zufälligen Faktoren durch sowohl DoE als auch experimentelle Fehler.

Im hier gewählten illustrativen Beispiel in Form einer Studie zur kalendarischen Alterung von LIBs erreichte das mehrstufige Setup  $\mathbf{s}_d$  eine vergleichbare Unsicherheit der Parameterschätzung in nur 32% der Zeit, im Vergleich zu einem einstufigen Setup  $\mathbf{s}_a$ , was einer dreifachen Effizienz entspricht. Darüber hinaus reduziert sich bei gleichbleibender Gesamtdauer der Experimente die Standardabweichung der Parameterschätzung  $\sigma(\theta_0)$  bei Verwendung von  $\mathbf{s}_d$  um 92%, und somit übertrifft es traditionelle einstufige Designs um den Faktor 14.

Kürzere Zeiten für die Anfangsstufe können initiale Unsicherheiten mit sich bringen, ermöglichen es jedoch, mehr Zeit für optimierte nachfolgende Experimente innerhalb eines gegebenen Zeitrahmens zuzuweisen, was letztendlich die Genauigkeit der Modellparameter verbessert. Eine minimale Dauer der initialen Stage ist begrenzt durch die Invertierbarkeit der FIM, dargestellt durch das Kriterium  $\det(\mathbf{I}) > 0$ . Dieses Kriterium ist entscheidend, um die Identifizierbarkeit der Parameter zu gewährleisten und dient als adaptives Abbruchkriterium für initiale Stages im MS-OED.

Um die Robustheit des vorgestellten Ansatzes zu demonstrieren, wurde für das gezeigte Beispiel eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt. Abbildung 3.5 zeigt den Einfluss von Abweichungen in der Schätzung von  $\theta_0$  auf einen darauf basierenden pi-OED-Versuchsplan und deren weitere Auswirkung auf die Standardabweichung der Parameterschätzung  $\sigma(\theta_0, \theta_{\text{true}})$ . In der Analyse wurde  $\theta_0$  innerhalb eines plausiblen Bereichs variiert, um zu beobachten, wie Abweichungen vom wahren Wert das optimierte experimentelle Design beeinflussen. Konkret wurde  $\theta_0 = \theta_{0,\text{UQ}} = [2500, 7500] \in \mathbb{N}$  variiert, während  $\theta_1 = 0.87$  und  $\theta_2 = 0.57$  konstant blieben, basierend auf denen die entsprechenden  $\theta_0$ -spezifischen pi-OEDs berechnet wurden. Diese Designs wurden dann verwendet, um die CRLB-basierten Standardabweichungen zu berechnen. Im obigen Beispiel zeigt die Sensitivitätsanalyse eine (modellspezifische) Abhängigkeit initialer Parameterunsicherheiten auf die pi-OED, insbesondere der minimalen Temperatur der experimentellen Designs (siehe Abbildung 3.5a), was zu suboptimalen DoEs führte. Dennoch übertreffen die (suboptimalen) pi-OED-Designs die LH Designs durchweg hinsichtlich der Standardabweichung der Parameterschätzung für das gegebene Modell der

kalendarischen Alterung von LIBs (siehe Abbildung 3.5b). Über eine solche Sensitivitätsanalyse kann somit die Vermutung aus Anmerkung 3 in Unterkapitel 3.3.4 überprüft werden, dass der durch die vorherige Stage identifizierte Parameterwert die beste Wahl zur Berechnung der OED ist. Diese Vermutung hängt von dem jeweils zu parametrierenden Modell ab, und muss somit Fallindividuell untersucht werden.

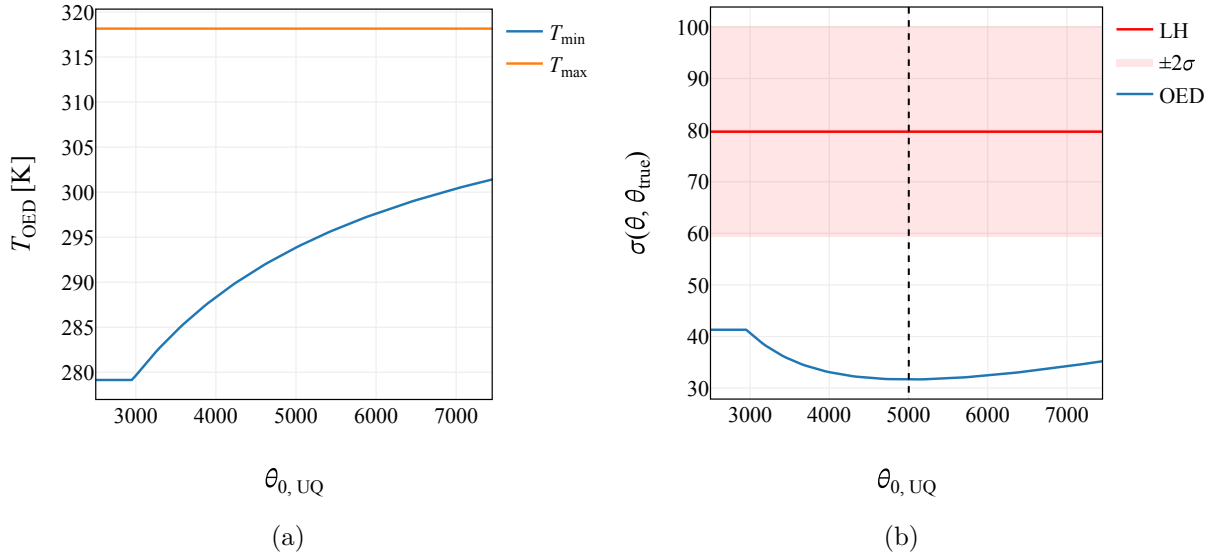


Abbildung 3.5.: Einfluss von Unsicherheiten bei Parameterschätzungen auf die Berechnung optimaler experimenteller Designs

Für praktische Anwendungen wie Batteriealterungsstudien empfiehlt das MS-OED Framework daher, die Länge der initialen Stages zu minimieren und gleichzeitig die Invertierbarkeit der FIM zu gewährleisten, um eine effiziente und effektive Gestaltung der Experimente zu ermöglichen. Eine Verallgemeinerung dieser Aussage, dass in allen Fällen die Anfangsstufe auf ein Minimum reduziert werden sollte, das durch die Beobachtbarkeit limitiert ist, ist derzeit nur eine Vermutung.

Das Beispiel zeigt deutlich das Potenzial virtueller Experimente als Teil eines mehrstufigen experimentellen Designs. Ihre Planung hängt von vorhandenen Vorkenntnissen über Parameterwerte ab. Nachfolgende Experimente hängen wiederum von den Ergebnissen der vorhergehenden Stages ab, was die Planung kompletter Experimentierkampagnen im Voraus zu einer komplexen Aufgabe macht. Hier bietet das VEF erhebliche Möglichkeiten, versteckte Potenziale und Abhängigkeiten innerhalb alternativer Experimentier setups aufzudecken und zu nutzen.

Der MS-OED Prozess, wie in Abbildung 3.1 dargestellt, bietet die Möglichkeit, offline Potentiale zu analysieren, die eine mehrstufige Versuchsdurchführung bieten kann. Eine adaptive Durchführung ist in dieser Form nicht vorgesehen. Zur Überführung in ein adaptives Planungstool, welches die Parameter der Versuchsplanung nach und während jeder Iteration anpassen kann, empfiehlt sich die Rekapitulation des pi-OED Workflows in Abbildung 2.1. Durch die Analyse mithilfe des MS-OED Frameworks konnte für das gezeigte Beispiel ein zusätzlich zu den in Kapitel 2 genutzten Indikatoren zur Parameter- und Modellqualität der Indikator  $\det(\mathcal{I}) > 0$  als Abbruchkriterium identifiziert werden, welches vor der Planung einer auf OED basierenden Stage erfüllt werden sollte. Durch Erfüllung dieses Kriteriums wird die Invertierbarkeit der FIM garantiert.

Zusammenfassend bietet das VEF eine wertvolle Basis für die Bewertung mehrstufiger Designs, insbesondere zur multikriteriellen Optimierung von Kosten treibenden Faktoren wie Dauer und Anzahl der Experimente und Unsicherheit bei der Parameterschätzung für Batteriealterungsstudien. Der MS-OED Ansatz zeigt signifikante Effizienzgewinne und Genauigkeitsverbesserungen.

### 3.7. Kurzfassung des Kapitels

**Kernpunkte der MS-OED Methodik:**

- Ziel: Effiziente Kombination von Versuchsplanungsmethoden in mehrstufigen Designs, insbesondere in Abwesenheit von Vorkenntnissen über das System.
- Ansatz: Integration von LH Sampling für initiale Explorationsstudien und OED für nachfolgende Optimierungsstufen.
- Iterative Verbesserung: Durch die mehrstufige Anpassung der Versuchspläne auf Basis der jeweils gewonnenen Erkenntnisse kann die Schätzgenauigkeit der Modellparameter schrittweise verbessert werden.
- Virtuelles Experimentelles Framework (VEF): Entwicklung eines Frameworks zur simulationsbasierten Bewertung verschiedener Setups und deren Auswirkungen auf die Parameterschätzung.

**Einordnung in den Gesamtkontext:**

- Erweiterung der pi-OED-Methodik: MS-OED ermöglicht die Anwendung von pi-OED auch in Situationen, in denen zunächst keine oder nur begrenzte Vorkenntnisse über das System vorliegen.
- Synergien zwischen Versuchsplanungsmethoden: Durch die Kombination von LH und pi-OED können die Vorteile beider Methoden (Exploration bzw. gezielte Optimierung) in einem mehrstufigen Design genutzt werden.
- Die MS-OED wurde beispielhaft zur Integration von LH- und pi-OED Versuchsplänen gezeigt, ist jedoch nicht darauf limitiert.
- Multikriterielle Optimierung: Das vorgestellte Framework ermöglicht die Ko-Optimierung von multikriteriellen Zielgrößen wie Kosten einer Studie  $K(\xi)$  im Trade-off mit Parameterqualität  $\text{var}_\theta(T(\xi))$ .
- Grundlage für Bewertung von Versuchsplänen: Der mehrstufige Ansatz ermöglicht den späteren Vergleich mehrerer Versuchsplanungsmethoden unter realistischen Bedingungen (siehe Kapitel 4 und 5).

## 4. Experimentelle Charakterisierung des Alterungsverhaltens einer LIB

Dieses Kapitel entspricht inhaltlich in weiten Teilen folgender Veröffentlichung:

F. Stroebl, R. Petersohn, B. Schricker, F. Schaeufl, O. Bohlen und H. Palm, „A multi-stage lithium-ion battery aging dataset using various experimental design methodologies,“ Scientific Data, Sept 2024, doi: 10.1038/s41597-024-03859-z.

### 4.1. Zusammenfassung

Dieses Kapitel beschreibt die umfassende experimentelle Charakterisierung der kombinierten kalendarischen und zyklischen Alterung einer kommerziell erhältlichen Lithium-Ionen-Batteriezelle (Samsung INR21700-50E). Insgesamt wurden 279 Zellen unter 71 verschiedenen Alterungsbedingungen in zwei Stages untersucht. Stage 1 basiert auf einem nicht modellbasierten DoE, einschließlich teilfaktorieller und konditionierter Latin-Hypercube Versuchspläne, um das Degradationsverhalten zu bestimmen. Stage 2 verwendete einerseits ein modellbasiertes, pi-OED, um spezifische Abhängigkeiten zu verfeinern. Zusätzlich wurde ein zweiter, nicht modellbasierter Ansatz für einen fairen Vergleich der DoE-Methoden durchgeführt. Das primäre Ziel besteht darin, die in den Kapiteln 2 und 3 vorgestellten Methoden durch eine real durchgeführte Studie zur Alterung von LIBs zu verifizieren, und eine Datenbasis zu generieren, um diese zu validieren. Zugleich bietet dieser Datensatz umfangreiche Anwendungsmöglichkeiten, wie beispielsweise für das Training von Machine-Learning Modellen zur Vorhersage der Batterielebensdauer, die Kalibrierung physikalisch-basierter oder (semi-) empirischer Modelle, sowie zahlreiche weitere Themengebiete in der Batterieforschung. Der Datensatz hat zudem das Potenzial, noch unbekannte Abhängigkeiten und Korrelationen im Alterungsverhalten von Batterien offenzulegen, die in früheren Studien aufgrund von bestehenden Annahmen und begrenzten Versuchsplänen nicht erkennbar waren.

## 4.2. Publierte LIB Alterungs-Datensätze

Das rapide Wachstum in der Nutzung von LIBs in verschiedensten Anwendungen, von tragbarer Elektronik bis hin zu großen stationären BESS, unterstreicht die entscheidende Bedeutung des Verständnisses ihres Degradationsverhaltens. Die Charakterisierung der Batteriealterung ist entscheidend, um die Leistung, Lebensdauer und Sicherheit von Batterien zu verbessern. Dies erfordert einen spezifischen und idealerweise maßgeschneiderten Datensatz pro Zelltyp und Zielanwendung, was oft zeitaufwändige und kostspielige Messkampagnen beinhaltet. Um diesen Herausforderungen zu begegnen, waren das NASA Ames Research Center [61], [159]–[161] und CALCE [56], [162]–[166] die Ersten, die Datensätze zur Alterung von LIBs öffentlich zugänglich machten.

Diese seither veröffentlichten Datensätze lassen sich grob nach ihren spezifischen Forschungszielen kategorisieren: Untersuchung der kalendarischen oder zyklischen Alterungsmechanismen und Alterungsmodi [23], [61], [154], [159], [167]–[191], Erforschung der Auswirkungen von Zell-zu-Zell-Variationen auf die Alterung [154], [156], [173], [192], [193], Verwendung von Schätzern oder, häufiger, Training von maschinellen Lernmodellen zur Vorhersage von Batteriekapazität, -lebensdauer und -leistung [61], [160], [161], [163]–[166], [187], [194]–[218], Analyse der Auswirkungen des Schnellladens im Allgemeinen oder spezieller (Schnell-)Ladeprotokolle auf die Batteriealterung [184], [185], [198], [199], [219]–[221], und Untersuchung des Alterungsverhaltens von LIBs unter realen Betriebsbedingungen [187], [194], [195], [222]–[230]. Einen detaillierteren Überblick über die oben genannten Datensätze geben unter anderem Dos Reis et al. [231], Hassini et al. [232], Mayemba et al. [233] und Thelen et al. [218].

Trotz der Bedeutung für LIB-Alterungsstudien werden zugrunde liegenden Versuchsdesigns nur selten gezielt optimiert. Dies könnte jedoch den Informationsgehalt und die Effizienz der Experimente erheblich verbessern. Diao et al. nutzten ein vollfaktorielles Versuchsdesign [169], [234], während Attia et al. ein OED zur Optimierung von Schnellladeprotokollen nach bereits 100 Zyklen angewendet haben [221]. Wildfeuer et al. implementierten ein D-optimales Design für ihre zyklischen Testreihen, jedoch bleiben Details der Methodik unklar [154], [188]. Vorannahmen oder Expertenwissen wurden verwendet, um die Testbedingungen für die Mehrheit der oben genannten Datensätze zu gestalten. Umfassende, veröffentlichte Datensätze zur Alterungscharakterisierung von LIBs, die auf optimierten Versuchsdesigns basieren und auch einen Vergleich mehrerer DoEs in Bezug auf ihre Auswirkungen auf die Qualität der Parameterschätzung ermöglichen, sind derzeit noch nicht verfügbar.

Diese Studie zielt insbesondere darauf ab, eine Datenbasis für die Bewertung der in den Kapiteln 2 und 3 präsentierten Methodiken zu generieren.

Zu diesem Zweck wird ein mehrstufiger experimenteller Ansatz verwendet. Die erste Stage basiert auf einem nicht-modellbasierten DoE (vollfaktorielle und cLH Stichproben) zur Bestimmung des grundlegenden Degradationsverhaltens. Anschließend wird ein modellbasiertes pi-OED implementiert, um spezifische Abhängigkeiten und entsprechende Modellparameter basierend auf den anfänglichen Ergebnissen zu verfeinern. In der zweiten Stage wird das gleiche nicht-modellbasierte Stichprobendesign wie in der ersten Phase ergänzt, um einen direkten Vergleich und eine Validierung mit der OED Methodik zu ermöglichen und deren Auswirkungen auf die Qualität der Parameterschätzung zu quantifizieren.

Der Umfang der RPTs wurde im Verlauf des Experiments variiert, um deren Einfluss auf die Degradation zu minimieren. Die Einbeziehung von Testpunkten (test point, TP) mit und ohne RPTs in der kalendarischen Alterungsstudie ermöglicht zudem die Quantifizierung des Einflusses von RPTs auf die Zellalterung.

## 4.3. Methoden zur experimentellen Charakterisierung

Die vorliegende Studie umfasst die experimentelle Charakterisierung der Alterung von LIBs unter den gängigen Einflussfaktoren Umgebungstemperatur ( $T_{\text{amb}}$ ), maximaler Ladezustand ( $SoC_{\text{max}}$ ), Entladetiefe ( $DoD$ ) sowie Lade- und Entladestrom/C-Rate ( $C_{\text{ch}}$ ,  $C_{\text{dch}}$ ). [24], [235]–[237]

### Experimenteller Aufbau

Für diese Studie wurden handelsübliche Samsung INR21700-50E Batterien mit einer Nennkapazität von 4.9 Ah, einem maximalen Ladestrom von 4.9 A / 1 C und einem maximalen Entladestrom von 9.8 A / 2 C verwendet [238]. Die Studie wurde in drei Laboren durchgeführt: Siemens (SIE), Intilion (INT) und der Hochschule für angewandte Wissenschaften München (HM). Jedes Labor folgte einem standardisierten Aufbau und verwendete dasselbe Testprotokoll, um Konsistenz in den Ergebnissen zu gewährleisten.

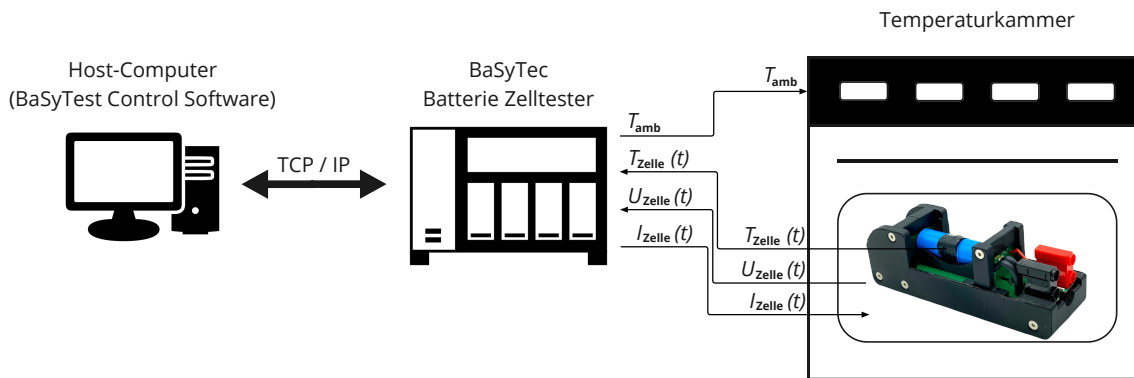


Abbildung 4.1.: Allgemeines Test-Setup dieser Studie.

Der experimentelle Aufbau, wie in Abbildung 4.1 dargestellt, umfasst mehrere Batteriezellen in einer Temperatorkammer mit kontrollierter Umgebungstemperatur ( $T_{amb}$ ). In allen Laboren sind die Zellen an die BaSyTec Zelltester angeschlossen, die im Detail im Folgenden spezifiziert sind, um die Zellspannung ( $U(t)$ ), den Zellstrom ( $I(t)$ ) und die Zelloberflächentemperatur ( $T_{zelle}(t)$ ) gemäß dem selben Testprotokoll zu messen. Die BaSyTec Tester sind selbst mit Host-Computern verbunden, auf denen die BaSyTest Control Software (V6.2.47 (Stage 1), V6.2.53 (Stage 2)) für die Verwaltung der Tester und den Datenexport läuft. Die spezifischen Konfigurationen für jedes Labor sind wie folgt (mit Produktionsjahr in Klammern):

- **Siemens (SIE):**
  - Zelltester: 1x BaSyTec GSM (2009), 1x BaSyTec XCTS (2012)
  - Temperatorkammer: 1x Binder KB53 (2003), 1x Binder KB115 (2020)
- **Intilion (INT):**
  - Zelltester: 2x BaSyTec CTS Lab (2009), 1x BaSyTec GSM (2009)
  - Temperatorkammer: 2x Binder MK240 (2011)
- **Hochschule für angewandte Wissenschaften München (HM):**
  - Zelltester: 2x BaSyTec CTS (2021)
  - Temperatorkammer: 2x ATT DY200T (2021), 1x Binder KT53 (2022), 1x Binder BD56 (2021)

In allen Aufbauten waren die einzelnen Batteriezellen während der gesamten Studie in speziell dafür entwickelten Zellhaltern fixiert. Die Zellhalter verwenden drei Kontaktpins (F713(C)) der Firma Feinmetall zum Kontaktieren der Zellen und ermöglichen Vierleiter-Spannungsmessungen für genaue Messwerte. Temperatursensoren (Epcos B57861S0502 NTC 5k) wurden direkt auf der Zelloberfläche platziert und durch Schaumstoff (ca.  $9 \times 9 \text{ mm}^2$ ) und Isolierband thermisch gegen die Umgebung abgeschirmt. Für die zyklische Alterungsreihe wurden die Zellen während der RPTs und der Zyklisierung an die Tester angeschlossen. Zellen der kalendarischen Alterungsreihe wurden nur während der RPTs angeschlossen und während der kalendarischen Alterungsphasen vom Prüfstand getrennt.

Das Alterungsprofil, das entwickelt wurde, um den Einfluss mehrerer Faktoren auf die Alterungscharakteristik der Batterie zu bewerten, ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Hervorgehoben werden die experimentellen Freiheitsgrade, einschließlich des  $SoC_{\max}$ ,  $DoD$ ,  $C_{\text{ch}}$  und  $C_{\text{dch}}$ . Das Protokoll legt eine untere Spannungsgrenze ( $U_{\text{lb}}$ ) fest, die nach der anfänglichen Entladung fixiert ist, bis die spezifizierte Entladetiefe erreicht ist. In den folgenden Zyklen dient  $U_{\text{lb}}$  als Entladegrenze, während der  $DoD$  als Abbruchkriterium während des Ladevorgangs genutzt wird, um SoC-Drift aufgrund der Integration von Messfehlern in der Strommessung zu vermeiden. Der Graph zeigt die Spannung, den Strom (C-Rate) und den Ladezustand im Zeitverlauf und demonstriert die zyklische Natur des Testprotokolls nach einer anfänglichen 3-stündigen Temperierpause bei  $T_{\text{amb}}$ . Bei kalendarischen Alterungsexperimenten wurden  $DoD$ ,  $C_{\text{ch}}$  und  $C_{\text{dch}}$  auf null fixiert, um den Einfluss von Zyklen zu eliminieren.

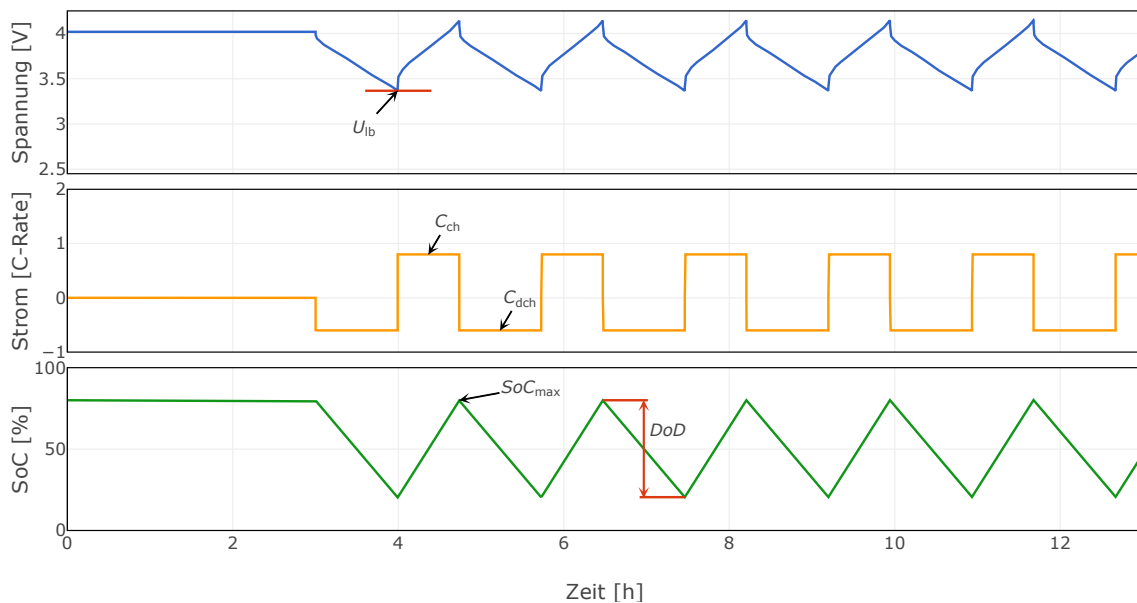


Abbildung 4.2.: In dieser Studie verwendetes Alterungsprotokoll.

Um während der Alterungsstudie Leistungsmetriken wie Kapazität und Gleichstrominnenwiderstand (DCIR) zu quantifizieren, wurden regelmäßig RPTs durchgeführt. Drei Arten von RPTs mit variierendem Umfang wurden eingesetzt, um ihren Einfluss auf die Zeldegradation zu minimieren:

1. **Eingangstest (ET) / Ausgangstest (AT):** Umfassende Tests, die zu Beginn und am Ende der Alterungsstudie durchgeführt werden, einschließlich Messungen der Kapazität, pseudo-Ruhespannungskurven (pOCV) bei C/20 und Pulstests (Hybrid Pulse Power Characterization, HPPC) bei verschiedenen SoC-Werten, alle bei drei verschiedenen Umgebungstemperaturen. Dieses Protokoll führt alle Tests durch, die in einem RPT enthalten sind, und ist in Tabelle C.1 beschrieben sowie in Abbildung 4.3 für eine Temperatur visualisiert.
2. **Extended Check-Up (exCU):** Detaillierter RPT ähnlich dem ET/AT ohne Messung der pOCV-Kurve. Es umfasst eine Kapazitätsmessung und HPPC-Tests bei mehreren SoCs bei der Referenztemperatur  $T_{\text{amb}} = 23\text{ °C}$ .
3. **Check-Up (CU):** Kürzester RPT, bei dem nur eine Kapazitätsmessung und ein HPPC-Test bei 50% SoC durchgeführt werden.

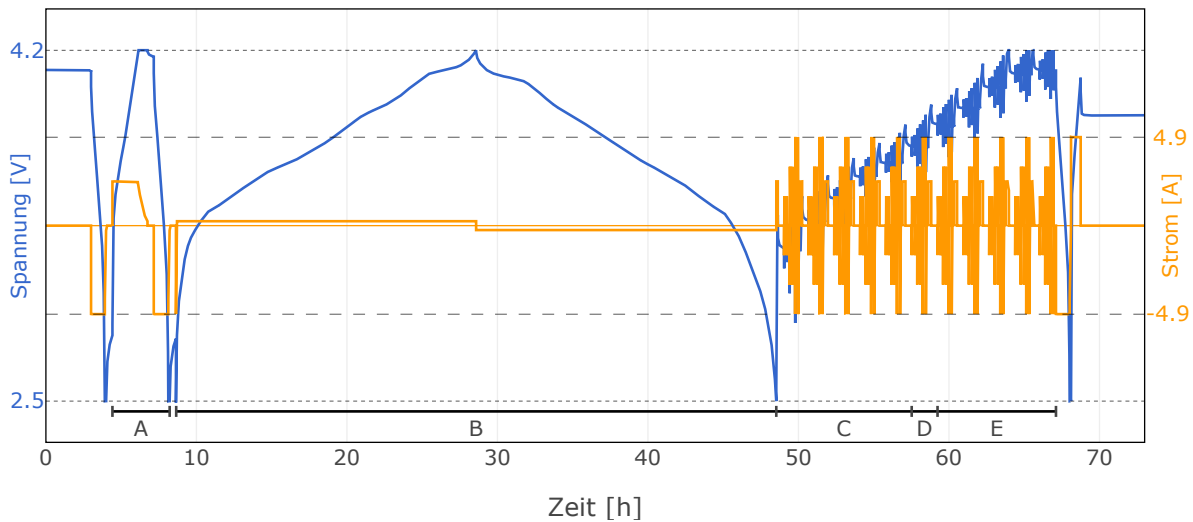


Abbildung 4.3.: In dieser Studie definiertes RPT-Protokoll.

Die Abbildung 4.3 zeigt das RPT-Protokoll, das in mehrere Abschnitte unterteilt ist, um verschiedene Leistungskennzahlen von LIBs zu bewerten, wie in Tabelle C.1 beschrieben. Abschnitt A ist für die Messung der Batteriekapazität vorgesehen. Abschnitt B liefert die

pOCV sowohl im Lade- als auch im Entladevorgang. Die Abschnitte C, D und E fassen die Pulstests bei verschiedenen Ladezuständen zusammen, wobei Abschnitt D speziell die Pulse bei 50% SoC beschreibt. Der Graph zeigt das Strom- und Spannungsprofil im Zeitverlauf über die verschiedenen Abschnitte des RPT.

Die Alterungsintervalle und die Abfolge der RPTs sind in Abbildung 4.4 dargestellt, während die spezifischen Tests, die in jedem RPT-Typ durchgeführt wurden, in Tabelle 4.1 beschrieben sind. Vor dem ET wurden drei vollständige Zyklen bei 23 °C durchgeführt, um die Zellen zu konditionieren. Abbildung 4.4a stellt die kalendarische Alterungsstudie dar, während Abbildung 4.4b die zyklische Alterungsstudie zeigt.

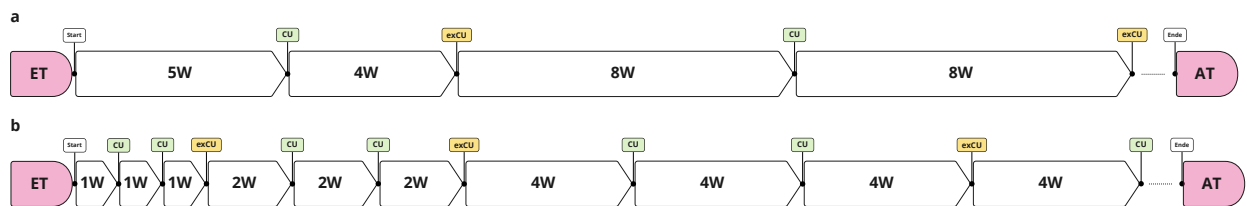


Abbildung 4.4.: Zeitlicher Ablauf der Alterungsintervalle und regelmäßigen RPTs während der a) kalendarischen und b) zyklischen Alterungsstudie.

Tabelle 4.1.: Überblick über die Charakterisierungsabschnitte und -dauern für verschiedene RPT-Protokolle.

| RPT<br>Protokoll | $T_{amb}$ [°C] | Kapazität | pOCV | HPPC           |     |                 | ca.<br>Dauer |
|------------------|----------------|-----------|------|----------------|-----|-----------------|--------------|
|                  |                |           |      | 5,10,20,30,40% | 50% | 60,70,80,90,95% |              |
| Abschnitt        |                | A         | B    | C              | D   | E               |              |
| ET               | 10,45,23       | x         | x    | x              | x   | x               | 220h         |
| CU               | 23             | x         |      |                | x   |                 | 15h          |
| exCU             | 23             | x         |      | x              | x   | x               | 30h          |
| AT               | 10,45,23       | x         | x    | x              | x   | x               | 200h         |

## Design of Experiments

Die Alterungsstudie wurde in zwei aufeinanderfolgenden Stages innerhalb eines mehrstufigen experimentellen Designs durchgeführt (vgl. Kapitel 3). Das Versuchsdesign für die erste Stage basiert auf der Annahme, dass kein Vorwissen über das Alterungsverhalten vorliegt. Das DoE

für Stage 2 basiert auf den Ergebnissen der ersten Stage. Beide Stages wurden jeweils für eine Dauer von etwa einem Jahr ausgelegt.

Die Umgebungstemperaturen wurden aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit von Klimakammern auf 10, 23, 35 und 45 °C beschränkt, wobei die über Raumtemperatur liegenden Bedingungen 23, 35 und 45 °C während des Zyklisierens verwendet wurden, um realistische und anwendungsorientierte Szenarien für stationäre BESS abzubilden [239]. Durch die Fokussierung auf diese Temperaturen bietet die Studie einen wertvollen Datensatz, der gängige Betriebsbedingungen widerspiegelt und somit seine Relevanz und Anwendbarkeit für eine breite Palette praktischer Anwendungen sicherstellt.

Die Stromraten für die Experimente wurden gemäß dem Datenblatt des Herstellers auf  $C_{\text{ch}} = [0.05 \cdots 1]$  und  $C_{\text{dch}} = [0.05 \cdots 2]$  begrenzt [238].  $SoC_{\text{max}}$  und  $DoD$  wurden eingeschränkt, um den Ladezustand während des Zyklisierens innerhalb von 20–80 % zu halten, um Konstantspannungs- (CV) Szenarien zu vermeiden. Dieser Bereich wurde basierend auf Vortests gewählt, die zeigten, dass die Begrenzung des  $SoC$  innerhalb dieser Grenzen einen konstanten Strom (CC) während des Zyklisierens ermöglicht. Durch die Gewährleistung von CC-Lade- und Entladeprofilen während der gesamten Studie sollten Variationen im Alterungsprofil, die durch abnehmende Ströme und damit verbundene signifikante Verlängerungen der (Ent-)Ladedauer während der CV-Phasen entstehen könnten, vermieden werden.

Für die kalendarische Alterung wurden die Zellen unter Open-Loop-Bedingungen mit einem  $SoC$  von 5 % bis 100 % gelagert, wobei CCCV-Ladung verwendet wurde, um  $SoC_{\text{max}}$  einzustellen.

## Stage 1

Das Ziel der ersten Stage war es, erste Kenntnisse über das Alterungsverhalten des Systems zu sammeln. Ein vollfaktoriell motiviertes Design wurde für die kalendarische Alterungsstudie verwendet, um die Alterungsbedingungen von 11 TPs zu definieren. Angesichts der hohen Anzahl von Freiheitsgraden und der daraus resultierenden umfangreichen Kombination von Testbedingungen wurde für die zyklische Alterungsreihe ein cLH Sampling gewählt, um 25 TPs effizient auf die verfügbaren Geräte zu verteilen [103].

## Stage 2

Während der zweiten Stage wurde eine neue Charge von Batteriezellen getestet. Das obere  $SoC_{\text{max}}$ -Limit wurde für Stage 2 der kalendarischen Alterungsstudie auf 80 % begrenzt, da in Stage 1 oberhalb von 80 % ein nicht-monotones Verhalten beobachtet wurde, das vom

Modell (siehe Gleichung (1.7)) nicht erfasst wird.

Stage 2 des Versuchsdesigns wurde in zwei Teilstudien unterteilt, von denen eine auf den in Stage 1 gewonnenen Erkenntnissen aufbaut. Die zweite Teilstudie verwendet die Methodik aus Stage 1, bei der keine Vorannahmen erforderlich sind. Diese werden im Folgenden näher beschrieben:

1. **Optimiertes Versuchsdesign (pi-OED):** Die erste Teilstudie in Stage 2 konzentrierte sich auf die Optimierung des Versuchsdesigns, um die Parameterschätzung für ein gegebenes semi-empirisches Alterungsmodell (siehe Gleichung (1.6)) zu verfeinern. Mithilfe der pi-OED Methodik (siehe Kapitel 2) soll die Genauigkeit der temperaturabhängigen Parameter im kalendarischen, und der stromratenabhängigen Parameter im zyklischen Alterungsmodell verbessert werden. Konkret umfasste diese Teilstudie:
  - **kal. Alterung:** Vier TPs wurden ausgewählt, um die Schätzung der temperaturabhängigen Parameter ( $\theta_0^{\text{cal}}$ ) zu verbessern.
  - **zyk. Alterung:** Zwölf TPs wurden ausgewählt, um die Schätzung der stromratenabhängigen Parameter ( $\theta_2^{\text{cyc}}$  und  $\theta_3^{\text{cyc}}$ ) zu verfeinern.

Die Auswahl dieser TPs basierte auf ihrem Potenzial, die Präzision der Parameterschätzung mithilfe der auf der FI basierenden pi-OED Methodologie zu verbessern.

2. **Explorative Studie ohne Vorannahmen:** Die zweite Teilstudie in Stage 2 wurde ähnlich wie in Stage 1 ohne jegliche Vorannahmen geplant. Dieser Ansatz diene als Referenz zur Quantifizierung des Effizienzgewinns durch optimiertes Versuchsdesign. Die Teilstudie umfasste:
  - **kal. Alterung:** Drei TPs wurden manuell ausgewählt, um das Raster der vollfaktoriellen Stichprobenmatrix zu füllen, und vier zusätzliche TPs, um den Versuchsraum weiter zu erkunden.
  - **zyk. Alterung:** Zwölf TPs wurden mithilfe einer cLH Strategie geplant, um eine umfassende Untersuchung des Versuchsraums ohne Vorannahmen zu ermöglichen.

Die Versuchsdesigns für beide Stages sind in Abbildung 4.5 für die kalendarische Alterungsstudie und Abbildung 4.6 für die zyklische Alterungsstudie dargestellt. In beiden Abbildungen repräsentieren die Symbole verschiedene Stages 1 und 2. Die Farben der Symbole zeigen die verwendete Methodik zur Erstellung oder Berechnung des jeweiligen DoE, einschließlich Vollfaktoriell (FF), cLH, pi-OED und manueller Auswahl. Abbildung 4.5 stellt den *SoC* gegenüber der Umgebungstemperatur  $T_{\text{amb}}$  (°C) dar und markiert die TPs, unter denen die

Alterungscharakterisierung durchgeführt wurde. In Abbildung 4.6 sind zusätzlich die Stage 1 im unteren linken Teil in Gelb und Stage 2 im oberen rechten Teil in Grün hervorgehoben. Physikalisch bedingte Einschränkungen des Versuchsraums sind in Rot markiert. Die einzelnen Graphen zeigen die Beziehungen zwischen den wichtigsten experimentellen Variablen:  $T_{\text{amb}}$ ,  $SoC_{\text{max}}$ ,  $DoD$ ,  $C_{\text{ch}}$  und  $C_{\text{dch}}$ . Die Diagonale der dargestellten Versuchsmatrix kombiniert alle TPs beider Stages.

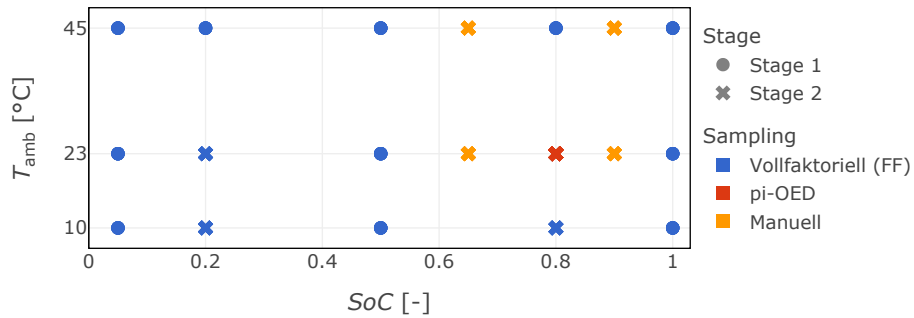


Abbildung 4.5.: Design of Experiments für die mehrstufige Charakterisierung der kalendarischen Alterung von LIBs.

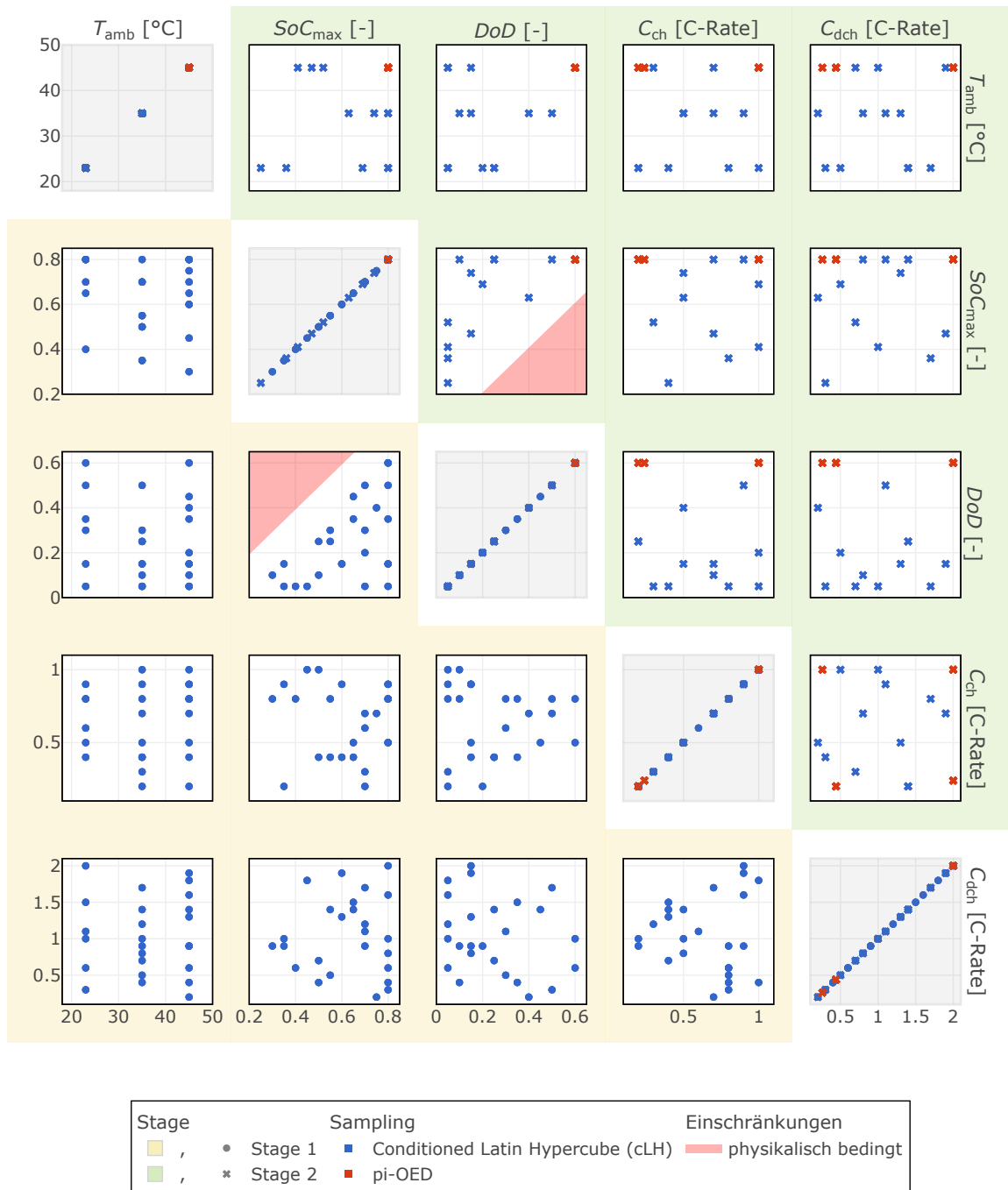


Abbildung 4.6.: Design of Experiments für die mehrstufige Charakterisierung der zyklischen Alterung von LIBs.

## 4.4. Beschreibung des Datensatzes

Vor Beginn der Alterungsreihe wurde jede Zelle mit einem standardisierten Vortest charakterisiert. Dieser umfasste die Messung ihres Gewichts und des Realteils der 1kHz-Impedanz bei Raumtemperatur (kontrolliert bei 23 °C). Die Ergebnisse wurden für jede Zelle in der Datei *experiments\_meta.csv* dokumentiert, zusammen mit Informationen über die verwendeten Messgeräte und die Alterungsbedingungen jeder getesteten Zelle, wie in Tabelle C.3 zusammengefasst.

Der Datensatz ist unterteilt in RPTs und Zyklenmessungen (ZYG). Die RPT-Dateien umfassen den ET, den exCU, den CU und den AT. ZYG-Dateien enthalten die während des Zyklisierens aufgezeichneten Daten. Es gibt keine Dateien für die Lagerungsmessungen der kalendarischen Alterung, da die Zellen während dieser Messungen nicht mit dem Prüfstand verbunden waren. Alle Dateien werden im CSV-Format (Comma-Separated Values) bereitgestellt und enthalten Zeitreihendaten der gemessenen Werte, wie in Tabelle C.4 angegeben. Alle Messdateien enthalten eine *step\_type*-Spalte, um die Extraktion spezifischer Testabschnitte zu vereinfachen. Tabelle C.5 fasst alle während der Studie verwendeten *step\_types* mit Zuordnungen zu RPT-Schritten und Berechnungsdetails während der HPPC-Tests in Tabelle C.1 und Tabelle C.2 zusammen.

Zu jeder Datei wird eine *\*\_meta.txt*-Datei bereitgestellt, die den Messaufbau für die gegebene Messung einschließlich Labor-Identifizier, interne Zellseriennummer, TP, Messbeginn, Bezeichnung des verwendeten Messgeräts, Testkanal, Bezeichnung der verwendeten Klimakammer, Temperatursollwert und Informationen über die Position der Zelle in der Klimakammer beschreibt.

Der Datensatz ist gemäß den zwei definierten Stages in *Stage\_1* und *Stage\_2* unterteilt. Jede Stage besteht aus mehreren TPs, die die entsprechenden Testbedingungen für die kalendarische (k) und die zyklische (z) Alterung repräsentieren. Jeder TP wird mit drei Zellen (01-03) nach dem beschriebenen Testprotokoll wiederholt. Für alle kalendarischen Alterungs-TPs werden weitere drei Zellen (04-06) nur mit einem initialen ET und einem abschließenden AT getestet. Anstelle regelmäßiger RPTs während der Alterung wurden die Zellen mit CCCV-Ladung auf ihre Referenz-Ruhe-spannung (OCV) aufgeladen, um ihren Lagerungs-SoC zurückzusetzen. Es wurde jedoch keine Charakterisierung durchgeführt. Die Referenz-OCV wurde am Ende des ET gemessen, nachdem der  $SoC_{max}$  gemäß dem entsprechenden TP eingestellt wurde. Die RPT-Daten und Zyklendaten (nur für zyk. Alterungstests) für jede getestete Zelle sind in einem entsprechenden Ordner gespeichert.

Alle Datendateien sind unter einer CC-BY-4.0-Lizenz verfügbar unter <https://doi.org/10.6084/m9.figshare.25975315> [240].

Weitere Hinweise zur Verwendung des Datensatzes sind unter Abschnitt C.2 zu finden.

## 4.5. Technische Validierung

### Validierung der Vergleichbarkeit zwischen allen Zellen

Obwohl die Zellen vom gleichen Hersteller stammen und vom gleichen Typ sind, können Unterschiede in der Produktionszeit zu Variationen in den Elektrodenmerkmalen führen, z.B. durch geringfügige Änderungen in der Materialzusammensetzung der Zellen. Die pOCV Kurve einer Zelle, insbesondere deren Ableitung in Bezug auf die Kapazität, bekannt als differentielle Spannungsanalyse (differential voltage analysis, DVA), bietet Einblicke in die Materialzusammensetzung der Elektroden der Zelle. [241]

Der Vergleich der DVA Kurven während des initialen RPT jeder einzelnen Zelle mit der arithmetischen Mittelwert-DVA Kurve aller Zellen liefert Informationen darüber, ob angenommen werden kann, dass die Zellen sich gleich verhalten und somit vergleichbar sind. Um die Annahme des Mittelwerts als Stellvertreter für jede einzelne DVA zu bewerten, wird das Bestimmtheitsmaß ( $R^2$ ) für jede Zelle gegenüber der Mittelwert-DVA Kurve individuell berechnet. Für alle Zellen zeigt das Bestimmtheitsmaß mit einem Wert größer  $R^2 > 0.99$ , dass die Zellen mit einem Signifikanzniveau von  $\alpha = 0.01$  zur selben statistischen Gruppe gehören und daher als aus einer einzigen Charge stammend behandelt werden können.

### Plausibilisierung der Degradationstrends von Kapazität und Innenwiderstand

Alterungsmechanismen bei LIBs führen sowohl zu einem Kapazitätsverlust als auch zu einem Anstieg des Innenwiderstands [22], was die Verläufe einer Entlade-Spannungskurve in Bezug auf die Kapazität beeinflusst. Die in Abbildung 4.7 dargestellten Entlade-Spannungskurven zeigen den Kapazitätsverlust während einer CC-Entladung (mit einem Entladestrom von 1 C) durch eine zunehmende Kompression entlang der Kapazitätsachse im Laufe der Alterung. Ein zunehmender Innenwiderstand führt zu einer höheren Überspannung während der CC-Entladung, was sich in einem Abfall der Spannung manifestiert.

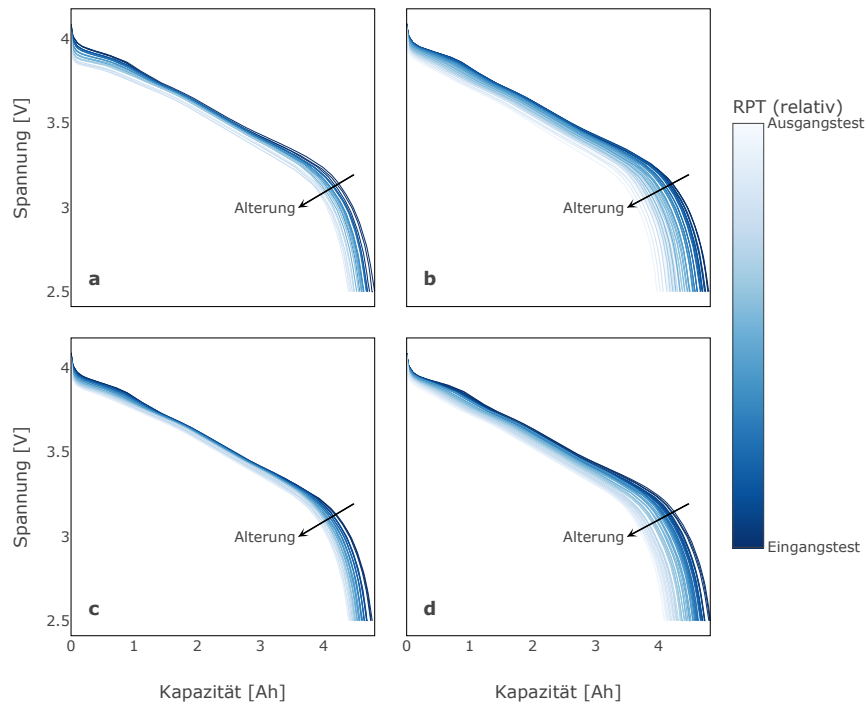


Abbildung 4.7.: Entladespannungskurven vs. 1C Entladekapazität.

Die Kurven sind entsprechend dem relativen RPT für alle Zellen bei exemplarisch ausgewählten TPs eingefärbt. Abbildung 4.7a und b zeigen die Ergebnisse für die TPs TP\_k11 und TP\_z17 aus Stage 1. Abbildung 4.7c und d stellen die Ergebnisse für die TP TP\_k11 und TP\_z16 in Stage 2 dar.

Die Kapazität wurde während regelmäßiger RPTs als Mittelwert der Lade- und Entladekapazität bestimmt. Der DCIR wurde mit einem Entladepuls bei einem Strom von 1 C bei einem Ladezustand von 50 % bestimmt. Der DCIR kann ermittelt werden, indem die durch den Strompuls verursachte Spannungsdifferenz nach 10 Sekunden gemessen und durch den angelegten Strom (1 C) geteilt wird. Abbildung 4.8 zeigt den Kapazitätsverlust und den DCIR-Anstieg aller getesteten Zellen, einschließlich potenzieller Ausreißer. a)-d) entspricht Stage 1, während e)-h) die Ergebnisse von Stage 2 zeigt. Die linken vier Graphen illustrieren den Kapazitätsverlust über die Zeit und FECs für die kalendarische und zyklische Alterung. Die rechten vier Graphen zeigen den entsprechenden Anstieg des DCIR. a, c, e und g präsentieren Daten zur kalendarischen Alterung über die Zeit in Tagen, während b, d, f und h Ergebnisse zur zyklischen Alterung vs. FECs zeigen. Die Degradationstrends folgen dem erwarteten Verhalten mit sublinearen oder superlinearen Verläufen für den Kapazitätsverlust und hauptsächlich linearen Trends für den DCIR-Anstieg.

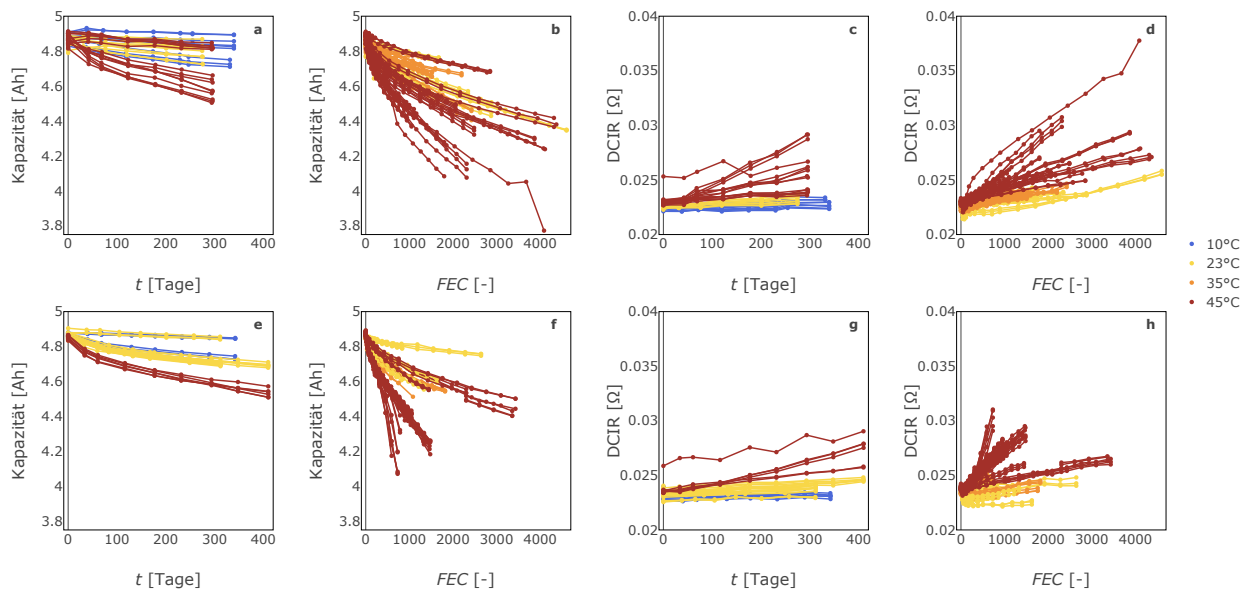


Abbildung 4.8.: Übersicht über alle Alterungstrends während der zweistufigen kalendari-schen und zyklischen Alterungsstudie.

## Bekannte Zwischenfälle während der Studie

Während der Alterungsstudie traten eine Reihe von Zwischenfällen auf. Diese potenziellen Ausreißer sollten vor der weiteren Verarbeitung behandelt werden, es sei denn, Ausreißer sind für nicht-standardmäßige Analysen explizit erwünscht, z.B. um die Robustheit von Algorithmen zu testen. Bekannte Zwischenfälle sind in Abschnitt C.1 dokumentiert.

## 4.6. Kurzfassung des Kapitels

### Kernpunkte der experimentellen Studie zur Li-ionen Batteriealterung:

- Anwendung der entwickelten pi-OED und MS-OED Methodik auf eine reale Alterungsstudie mit kommerziellen Lithium-Ionen-Batteriezellen.
- Umfangreiche Charakterisierung des Alterungsverhaltens unter verschiedenen Einflussgrößen:
  - kalendarische Alterung: Temperatur, SoC, Lagerungsdauer.
  - zyklische Alterung: Temperatur, maximaler Ladezustand, Lade-/Entladestrom, Entladetiefe, Zyklenzahl.
- Zweistufiges Versuchsdesign:
  1. Stage 1: Explorative Untersuchungen mit vollfaktoriellem und cLH Versuchsplan, um Vorkenntnisse über das Alterungsverhalten zu gewinnen.
  2. Stage 2: Gezielte Optimierung der Versuchspläne mit pi-OED zur Verbesserung der Schätzung für ausgewählter Parameter. Zusätzliche cLH Versuchspläne als Referenz zur Bewertung der pi-OED Methodik.
- Variation des Umfangs der RPTs mit dem Ziel, den Einfluss von Charakterisierungsmessungen auf das Alterungsverhalten zu reduzieren.
- Charakterisierung der Streuung des Alterungsverhaltens zwischen einzelnen Zellen durch mehrfache Wiederholung der Experimente.

**Einordnung in den Gesamtkontext:**

- Demonstration einer praktischen Anwendung der entwickelten pi-OED Methodik unter Zuhilfenahme des MS-OED Frameworks in einer realen Alterungsstudie.
- Generierung eines umfangreichen Datensatzes zum Alterungsverhalten kommerzieller Lithium-Ionen-Batteriezellen unter verschiedenen Bedingungen.
- Grundlage für die spätere Validierung der Wirksamkeit der pi-OED Methodik im Vergleich zu traditionellen Versuchsplanungsmethoden (siehe Kapitel 5).
- Beitrag zum besseren Verständnis der komplexen Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Einflussgrößen auf das Alterungsverhalten von Lithium-Ionen-Batterien.

## 5. Messdaten-basierte Evaluation von OED

### 5.1. Zusammenfassung

Dieses Kapitel befasst sich mit der Evaluierung der pi-OED Methodik anhand realer Messdaten aus Alterungsstudien von LIBs. Das Ziel ist es, die praktische Anwendbarkeit und den Nutzen des pi-OED-Ansatzes für die Charakterisierung des Alterungsverhaltens von LIBs zu überprüfen. Dazu werden umfangreiche kalendarische und zyklische Alterungsdaten von kommerziellen Lithium-Ionen-Zellen genutzt. In einem mehrstufigen Ansatz wird pi-OED mit nicht-modellbasierten Versuchsplanungsmethoden, wie vollfaktoriellem Design und LH Sampling, verglichen. Zur Bewertung der Effektivität von pi-OED wird die Schätzunsicherheit der Modellparameter mithilfe von blockweisem Bootstrapping und FI quantifiziert. Der Rahmen des MS-OED, der in Kapitel 3 vorgestellt wurde, dient an dieser Stelle rein dazu, mehrere aufeinander aufbauende Stages formal korrekt miteinander kombinieren zu können. Die Ergebnisse zeigen, dass pi-OED bei der kalendarischen Alterung die Unsicherheit des Modellparameters, der die Temperaturabhängigkeit definiert, im Vergleich zu nicht-OED-Ansätzen signifikant reduzieren kann. Bei der zyklischen Alterung hingegen kann die Effektivität von pi-OED nicht gezeigt werden, was auf Limitierungen durch das verwendete Modell zurückzuführen sind. Insgesamt liefert die Studie wertvolle Erkenntnisse über Herausforderungen und Limitierungen bei der Anwendung von OED in realen experimentellen Studien. Sie unterstreicht die Bedeutung von Modellvalidität und Parametersелеktion für die Effektivität von OED und motiviert weiterführende Forschung zur Verbesserung der Modellierung und alternativen OED-Formulierungen. Damit leistet das Kapitel einen wichtigen Beitrag zum Verständnis und zur Anwendung von OED-Techniken in der Charakterisierung des Alterungsverhaltens von LIBs.

## 5.2. Hintergrund

Traditionell basieren Batterialterungsstudien auf nicht modellbasierten DoE-Ansätzen wie teilfaktoriellen und OFAT DoEs (z.B. in [21], [50], [51]). Diese DoE-Methoden können jedoch ineffizient sein, wenn bereits Vorwissen über das System vorhanden ist [96], bzw. bilden Wechselwirkungen der Einflussgrößen untereinander nicht vollständig ab [100]. Im Gegensatz dazu nutzen modellbasierte OED Methoden bestehende Informationen, um Experimente auszuwählen, die den maximalen Informationsgewinn über die Modellparameter ermöglichen, wodurch die Genauigkeit und Präzision der Parameterschätzungen verbessert werden [94], [115].

Die Kapitel 2, 3 und 4 dieser Arbeit befassen sich mit der Entwicklung und Anwendung modellbasierter Versuchsplanungsmethoden, insbesondere der pi-OED, zur effizienteren und effektiven Charakterisierung selektierter Einflussfaktoren auf das Alterungsverhalten von LIBs. Während Kapitel 2 die theoretischen Grundlagen der pi-OED Methodik inklusive mathematischer Grundlagen zu Parameterschätzern und FI mit zugehöriger CRLB erläutert, wird in Kapitel 3 ein Framework für die Integration von pi-OED in einen mehrstufigen Versuchsplanungsansatz vorgestellt. Kapitel 4 zeigt die praktische Anwendung dieser Methoden auf eine umfangreiche experimentelle Studie zur kalendarischen und zyklischen Alterung kommerzieller LIB Zellen.

Wie in den Ergebnissen der Beispielanwendung in Kapitel 3 gezeigt, hat OED im Kontext der Charakterisierung der Batterialterung das Potenzial, den experimentellen Aufwand signifikant zu reduzieren, während die Qualität der resultierenden Modelle beibehalten oder sogar verbessert wird.

Trotz der potenziellen Vorteile war die Anwendung von OED in diesem Bereich bisher begrenzt. Einige Studien haben OED für spezifische Aspekte des Batterietests eingesetzt, wie die Optimierung von Schnellladeprotokollen [221] oder die Planung von zyklischen Alterungsexperimenten [154]. Eine umfassende Bewertung von OED Methodiken für LIB-Alterungsstudien, die sowohl kalendarische als auch zyklische Alterungsfaktoren berücksichtigen, wurde jedoch noch nicht durchgeführt.

Darüber hinaus wurde die Wirksamkeit von OED in realen Batterialterungsstudien nicht gründlich validiert. Während Simulationsstudien in Kapitel 2 und 3 das Potenzial von OED zur Verbesserung der Parameterschätzgenauigkeit gezeigt haben, ist eine experimentelle Validierung ausstehend, um die Effektivität und Effizienz unter praktischen Einschränkungen und Unsicherheiten zu beurteilen. Eine solche Validierung erfordert einen systematischen Vergleich von OED-basierten Experimenten mit traditionellen DoE-Ansätzen unter

Verwendung eines konsistenten Satzes von Zellen und Testbedingungen.

Dieses Kapitel zielt darauf ab, die Wirksamkeit von OED-Techniken im Kontext der Charakterisierung der LIB-Alterung zu untersuchen. Das Hauptziel ist es, den Einfluss von OED auf die Qualität der Parameterschätzung im Vergleich zu traditionellen nicht modellbasierten DoE-Ansätzen zu quantifizieren und zu validieren. Um dies zu erreichen, wird das MS-OED Framework aus Kapitel 3 eingesetzt, das initiale explorative Stages basierend auf FF- und cLH-Stichproben mit nachfolgenden Stages kombiniert, die zum Einen pi-OED, zum Anderen erneut die nicht-modellbasierten Ansätze aus Stage 1 nutzen. Die in Kapitel 4 vorgestellten Ergebnisse stellen hierfür eine geeignete Datenbasis dar.

## 5.3. Methodik

Durch den Vergleich der Ergebnisse der pi-OED Stage (Stage 2) mit einer nicht modellbasierten Stage kann der Vorteil von OED auf die Qualität der Parameterschätzung quantifiziert werden. Die wichtigsten Konzepte zu statistischen/parametrischen Modellen, Schätzung von Parametern, DoE-Ansätze und mehrstufigen Experimenten wurden bereits aufbauend auf Kapitel 2 in Kapitel 3 vertieft. Die folgenden Unterabschnitte geben zusätzlich dazu einen kurzen Überblick über die Theorien, welche in dieser Studie verwendet werden. Darauf aufbauend wird ein generischer Referenzprozess vorgestellt, auf dessen Basis die Ergebnisse erzeugt werden, die für den Vergleich zwischen pi-OED und herkömmlichen DoE Methoden notwendig sind.

### 5.3.1. Quantifizierung der Parameterunsicherheit

Gegeben sei ein parametrisches Modell  $(\Omega, \mathcal{F}, P_\theta : \theta \in \Theta)$  mit zugehörigem funktionalem Modell  $f_\theta : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ , welches dessen prognostischen Charakter durch die Abbildung

$$y = f_\theta(\mathbf{x}) = f(\mathbf{x}; \theta), \quad (3.1)$$

erhält. Durch einen Parametervektor  $\theta = \theta_{\text{true}}$  beschreibt diese Funktion das wahre Verhalten eines Systems, sofern alle relevanten Einflüsse korrekt abgebildet sind. Mithilfe von (naturgemäß verrauschten) Ergebnissen aus Experimenten soll dieser (typischerweise unbekannte) Parametervektor  $\theta$  möglichst genau geschätzt werden.

Schätzer wie der MLE liefern den erwarteten Mittelwert der Parameterschätzer. Aufgrund des experimentellen Rauschens in den aufgezeichneten Daten unterliegen die Schätzer jedoch

auch einer Unsicherheit. In diesem Kapitel werden zwei Methoden zur Quantifizierung dieser Parameterunsicherheit angewendet - einerseits basierend auf dem Modell über die FI, andererseits datenzentriert durch blockweises Bootstrapping.

Die FI liefert ein Maß für die Menge an Information, die eine beobachtbare Zufallsvariable über einen unbekannten Parametervektor  $\boldsymbol{\theta}$  trägt, von dem die Wahrscheinlichkeit der Beobachtung abhängt. Sie ist ein Werkzeug zur Quantifizierung der Unsicherheit von Parameterschätzern, insbesondere im Kontext des MLE.

Für ein parametrisches Modell ist die FI im Allgemeinen durch Gleichung (2.8) definiert, was sich bei normalverteiltem experimentellem Rauschen  $\mathcal{N}(0; \sigma^2)$  vereinfacht zu

$$\mathcal{I}(\boldsymbol{\theta})_{ij} = \frac{1}{\sigma^2} \cdot \sum_{l=1}^k \left( \frac{\partial}{\partial \theta_i} f_{\boldsymbol{\theta}}(x_l) \cdot \frac{\partial}{\partial \theta_j} f_{\boldsymbol{\theta}}(x_l) \right). \quad (2.15)$$

Die FI quantifiziert die Empfindlichkeit der Likelihood-Funktion gegenüber Änderungen im Parameter  $\boldsymbol{\theta}$ . Bildlich gesprochen gilt: Wenn die Likelihood-Funktion um den wahren Parameterwert herum stark ausgeprägt ist, ist die FI groß, was darauf hinweist, dass kleine Änderungen in den Daten viel Information über  $\boldsymbol{\theta}$  liefern. Umgekehrt entspricht eine flache Likelihood-Funktion einer niedrigen FI, was auf eine hohe Unsicherheit bei der Schätzung von  $\boldsymbol{\theta}$  hindeutet.

Eine aus der FI abgeleitete Beziehung ist die CRLB, die eine theoretische Untergrenze für die asymptotische Varianz eines beliebigen erwartungstreuen Schätzers  $\hat{\boldsymbol{\theta}}$  des Parameters  $\boldsymbol{\theta}$  liefert. Die CRLB ist gegeben durch Gleichung (3.7):

$$\mathbf{C}_{\boldsymbol{\theta}}(T) - \mathcal{I}(\boldsymbol{\theta})^{-1} \geq 0 \Leftrightarrow \mathbf{C}_{\boldsymbol{\theta}}(T) \geq \text{CRLB}(\boldsymbol{\theta}_{\text{true}}), \quad (3.7)$$

wobei  $\mathbf{C}_{\boldsymbol{\theta}}(T)$  die Kovarianzmatrix des Schätzers  $T$  und  $\mathcal{I}(\boldsymbol{\theta})^{-1}$  die Inverse der FIM ist.

Die CRLB ist eine asymptotische untere Schranke der Varianz eines erwartungstreuen Schätzers. Sie ist über die Inverse der FI zugänglich und bietet einen Maßstab zur Bewertung der Effizienz eines Schätzers.

In der Praxis kann die FI verwendet werden, um die Unsicherheit eines Schätzers zu schätzen, indem sie eine asymptotische Näherung der Varianz liefert. Für den MLE wird die Varianz des Schätzers  $\hat{\boldsymbol{\theta}}$  asymptotisch durch die Inverse der FIM gegeben:

$$\boldsymbol{\sigma}_{FI}(\hat{\boldsymbol{\theta}}) \approx \sqrt{\mathcal{I}(\boldsymbol{\theta})^{-1}}. \quad (5.1)$$

Wie bereits in Abschnitt 2.4.1 erläutert, ist Bootstrapping eine statistische Methode, die verwendet wird, um die Verteilung einer Statistik zu schätzen, indem mit Zurücklegen aus den beobachteten Daten mehrfach gesampelt wird. Diese Technik ermöglicht die Quantifizierung der Unsicherheit in Parameterschätzungen. Beim blockweisen Bootstrapping werden darauf aufbauend statt einzelner Beobachtungen zusammenhängende Datenblöcke gezogen, um die Abhängigkeitsstruktur innerhalb der Daten zu berücksichtigen. Dies ist besonders nützlich bei zeitabhängigen Daten oder Zeitreihen, bei denen benachbarte Beobachtungen korreliert sind [242].

Für jede Bootstrap-Stichprobe wird die interessierende Statistik, wie z.B. die Parameterschätzung, neu berechnet, was zu einer Verteilung von  $n_{BS}$  Bootstrap-Schätzungen  $\theta^1, \theta^2, \dots, \theta^{n_{BS}}$  führt. Diese empirische Verteilung der Statistik wird dann verwendet, um ihre Variabilität zu beurteilen. [243], [244]

Konkret kann die Bootstrap-Schätzung der Standardabweichung der  $i$ -ten Komponente von  $\hat{\theta}$  mithilfe von Gleichung (2.26) berechnet werden:

$$\sigma_{BS}(\hat{\theta})_i = \sqrt{\frac{1}{n_{BS} - 1} \sum_{j=1}^{n_{BS}} (\theta_i^j - \mu(\hat{\theta})_i)^2} \quad (2.26)$$

### 5.3.2. Referenz-Evaluierungsprozess

Angenommen, die Parameter eines gegebenen parametrischen Modells sollen anhand experimenteller Ergebnisse identifiziert werden. Um die Effizienz von OED bei der Planung von Versuchen zu bewerten, sind sowohl initiale Kenntnisse über die Modellparameter als auch ein Referenz-DoE notwendig, um einen fairen Vergleich zu gewährleisten. Daher führt der Referenz-Bewertungsprozess in Abbildung 5.1 drei Fälle ein, von denen jeder die Parameterschätzung eines gegebenen parametrischen Modells auf Basis verschiedener Datensätze demonstriert:

- **Fall 1:** Initiale Stage (S1) basierend auf nicht-modellbasiertem DoE
- **Fall 2:** S1 + zweite Stage (S2a) basierend auf nicht-modellbasiertem DoE
- **Fall 3:** S1 + zweite Stage (S2b) basierend auf modellbasiertem OED

Die aus diesem Prozess resultierenden Unsicherheiten der Parameterschätzer werden schließlich verwendet, um die OED-Methodik im Vergleich zu nicht-modellbasierten Ansätzen anhand von realen experimentellen Ergebnissen zu bewerten.

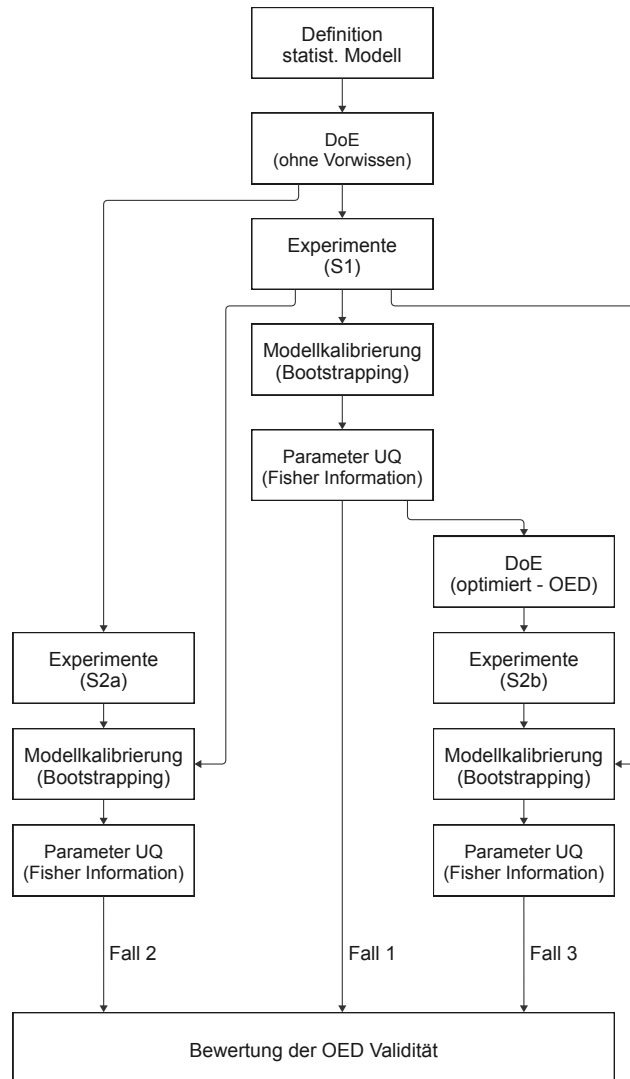


Abbildung 5.1.: Referenzprozess zur Bewertung der OED Validität.

### Definition statistisches Modell

Zunächst wird ein parametrisches Modell gemäß der parametrischen Modellfunktion  $f(\mathbf{x}, \boldsymbol{\theta})$  definiert. Die Parameter  $\boldsymbol{\theta}$  dieses Modells sollen identifiziert werden.

### DoE ohne Vorwissen

Es wird angenommen, dass keine Vorabinformationen über die Modellparameterwerte vorliegen und diese daher mit einem nicht-modellbasierten experimentellen Design identifiziert werden müssen.

Die spezifische Methodik zur Konstruktion eines Experiments  $\xi_{S1} = (\mathbf{x}_1^{S1}, \dots, \mathbf{x}_k^{S1})$  hängt von der zu untersuchenden Problemstellung ab. Neben dem DoE für Stage 1,  $\xi_{S1}$ , wird auch das Referenz-DoE  $\xi_{S2a}$  ohne Vorannahmen über die Parameterwerte erstellt, entsprechend der für die initiale Stage verwendeten Methodik.

### Experimente (Stage S1)

Die Experimente werden entsprechend  $\xi_{S1}$  durchgeführt, was zu experimentellen Ergebnissen  $\mathbf{y}_{S1} = (y_1^{S1}, \dots, y_k^{S1})$  führt, wobei jedes  $y_i^{S1}$  einem experimentellen Design  $\mathbf{x}_i^{S1}$  ( $i = 1, \dots, k$ ) zugeordnet ist.

### Modellkalibrierung mit Bootstrapping (Fall 1)

Die Ergebnisse aus den Experimenten werden nun verwendet, um zunächst initiale Modellparameterwerte  $\boldsymbol{\theta}_{S1}$  mittels MLE zu identifizieren. Die Standardabweichung des resultierenden Parameterschätzers wird mittels blockweisem Bootstrapping geschätzt. Dabei werden im Datensatz  $n_{BS}$  Blöcke mit Zurücklegen zufällig gezogen, was zu  $n_{BS}$  Parameterwerten  $\boldsymbol{\theta}_1^*, \boldsymbol{\theta}_2^*, \dots, \boldsymbol{\theta}_{n_{BS}}^*$  führt, woraus die Standardabweichungen des Schätzers  $\sigma_{BS}(\hat{\boldsymbol{\theta}}_{S1})$  ergeben.

### Quantifizierung der Parameterunsicherheit (Parameter UQ) durch Fisher Information

Auf Basis der experimentellen Daten und der daraus resultierenden Parameterwerte kann die Varianz des  $i$ -ten Parameterschätzers mithilfe von

$$\sigma_{FI}(\hat{\boldsymbol{\theta}}_{S1})_i = \sqrt{\mathcal{I}^{-1}(\boldsymbol{\theta}_{S1}, \xi_{S1})_{i,i}} \quad (5.2)$$

geschätzt werden, was zur Berechnung der relativen Standardabweichung  $\sigma_{rel}$  verwendet wird:

$$\sigma_{FI,rel}(\hat{\boldsymbol{\theta}}_{S1})_i = \frac{\sigma_{FI}(\hat{\boldsymbol{\theta}}_{S1})_i}{\theta_{S1,i}}. \quad (5.3)$$

Diese Metrik wird verwendet, um den Parameter mit der höchsten Unsicherheit zu bestimmen.

### Experimente (Stage S2a)

Die Experimente werden entsprechend des DoEs  $\xi_{S2a}$  durchgeführt, welches mithilfe einer nicht-modellbasierten DoE-Methodik konstruiert wurde. Jedes der experimentellen Designs  $\mathbf{x}_i^{S2a}$  führt zu einem experimentellen Ergebnis  $y_i^{S2a}$  ( $i = 1, \dots, k$ ).

### Modellkalibrierung mit Bootstrapping (Fall 2)

Die Kombination der experimentellen Ergebnisse von S1 und S2a ermöglicht es, eine Schätzung der Parameterwerte  $\boldsymbol{\theta}_{S2a}$  mithilfe des MLE, sowie der Standardabweichung des Schätzers  $\boldsymbol{\sigma}_{BS}(\hat{\boldsymbol{\theta}}_{S2a})$  mittels Bootstrapping unter Verwendung nicht-modellbasierter DoE-Methodiken ohne Vorkenntnisse in beiden Stages zu schätzen.

### Parameter UQ durch Fisher Information

An dieser Stelle wird die Kombination der Experimente aus S1 und S2a genutzt, um basierend auf der FI die Unsicherheit der Parameterschätzung nicht-modellbasierter DoE-Methodiken zu bestimmen:

$$\sigma_{FI,rel}(\hat{\boldsymbol{\theta}}_{S2a})_i = \frac{\sqrt{\boldsymbol{\mathcal{I}}^{-1}(\boldsymbol{\theta}_{S2a}, (\xi_{S1} \cup \xi_{S2a}))_{i,i}}}{\theta_{S2a,i}}. \quad (5.4)$$

### DoE (optimiert - OED)

In diesem Schritt wird der Parameter bestimmt, auf dessen Basis das OED berechnet wird. Die Metrik zum Vergleich der Parameterunsicherheit ist die FIM-basierte relative Standardabweichung  $\boldsymbol{\sigma}_{FI,rel}(\hat{\boldsymbol{\theta}}_{S1})$  der vorhergehenden Stage. Daher werden Parameter, die eine bestimmtes  $\boldsymbol{\sigma}_{FI,rel}$  nach der ersten Stage überschreiten, ausgewählt, um ihre Schätzgenauigkeit individuell mit einem pi-OED  $\xi_{S2b}$  zu optimieren. Typischerweise wird der Grenzwert auf 5% gesetzt. Die Berechnung des pi-OED für den  $i$ -ten Parameter erfolgt anschließend gemäß dem Minimierungsproblem in Gleichung (2.22):

$$\xi_{S2b} = \arg \min_{\xi} \boldsymbol{\mathcal{I}}^{-1}(\boldsymbol{\theta}_{S1}, (\xi_{S1} \cup \xi))_{i,i} \quad (5.5)$$

### Experimente (Stage S2b)

Das pi-OED Experiment  $\xi_{S2b}$  wird ausgeführt, um die experimentellen Ergebnisse  $\mathbf{y}_{S2b}$  zu liefern.

### Modellkalibrierung mit Bootstrapping (Fall 3)

Die Kombination der experimentellen Ergebnisse von S1 und S2b ermöglicht es, Parameterwerte  $\theta_{S2b}$  durch MLE, und die Standardabweichung des Schätzers  $\sigma_{BS}(\hat{\theta}_{S2b})$  mittels Bootstrapping zu schätzen. Dieses Ergebnis stellt die Bewertungsbasis des pi-OED dar.

### Parameter UQ durch Fisher Information

Auch für Fall 3 wird an dieser Stelle die Kombination der Experimente aus S1 und diesmal S2b genutzt, um basierend auf der FI die modellbasierte Unsicherheit der Parameter zu bestimmen:

$$\sigma_{FI,rel}(\hat{\theta}_{S2b})_i = \frac{\sqrt{\mathcal{I}^{-1}(\theta_{S2b}, (\xi_{S1} \cup \xi_{S2b}))_{i,i}}}{\theta_{S2b,i}}. \quad (5.6)$$

### Bewertung der OED-Validität

Die OED-Methodik kann als validiert angenommen werden, wenn

$$\sigma_{BS}(\hat{\theta}_{S2b})_i < \sigma_{BS}(\hat{\theta}_{S2a})_i, \quad (5.7)$$

wobei  $i$  der Index des betrachteten Parameters ist.

Mit anderen Worten: Wenn die Standardabweichung des Schätzers des  $i$ -ten Parameters kleiner ist, wenn Experimente verwendet werden, die mit OED geplant wurden, verglichen mit nicht-modellbasierten DoE-Methoden, kann angenommen werden, dass OED einen positiven Einfluss auf die Parametrierung eines parametrischen Modells hat.

## 5.4. Evaluierung der OED-Validität für LIB

### Alterungsstudien

Es wird angenommen, dass die Alterung von LIBs aus einem kalendarischen Alterungsanteil  $Q_{rel}^{cal}$  besteht, der linear von der zyklischen Alterung  $Q_{rel}^{cyc}$  überlagert wird:

$$Q_{rel} = Q_{rel}^{cal} + Q_{rel}^{cyc} \quad (1.6)$$

Diese Annahme gilt nicht für die Degradation bei realen Lastzyklen [93], jedoch ermöglicht diese vereinfachende Annahme, diese Aspekte zu isolieren, indem zwei separate Alterungsstudien durchgeführt werden, die sich jeweils auf die Charakterisierung des kalendarischen

und zyklischen Anteils an der Gesamtdegradation konzentrieren. Die Validität von pi-OED für Alterungsstudien an LIBs wurde für die kalendarische und zyklische Alterung getrennt evaluiert. Dabei wurden zwei Beispiele unterschiedlicher Komplexität analysiert, um Stärken und Schwächen des OED-Ansatzes zu identifizieren.

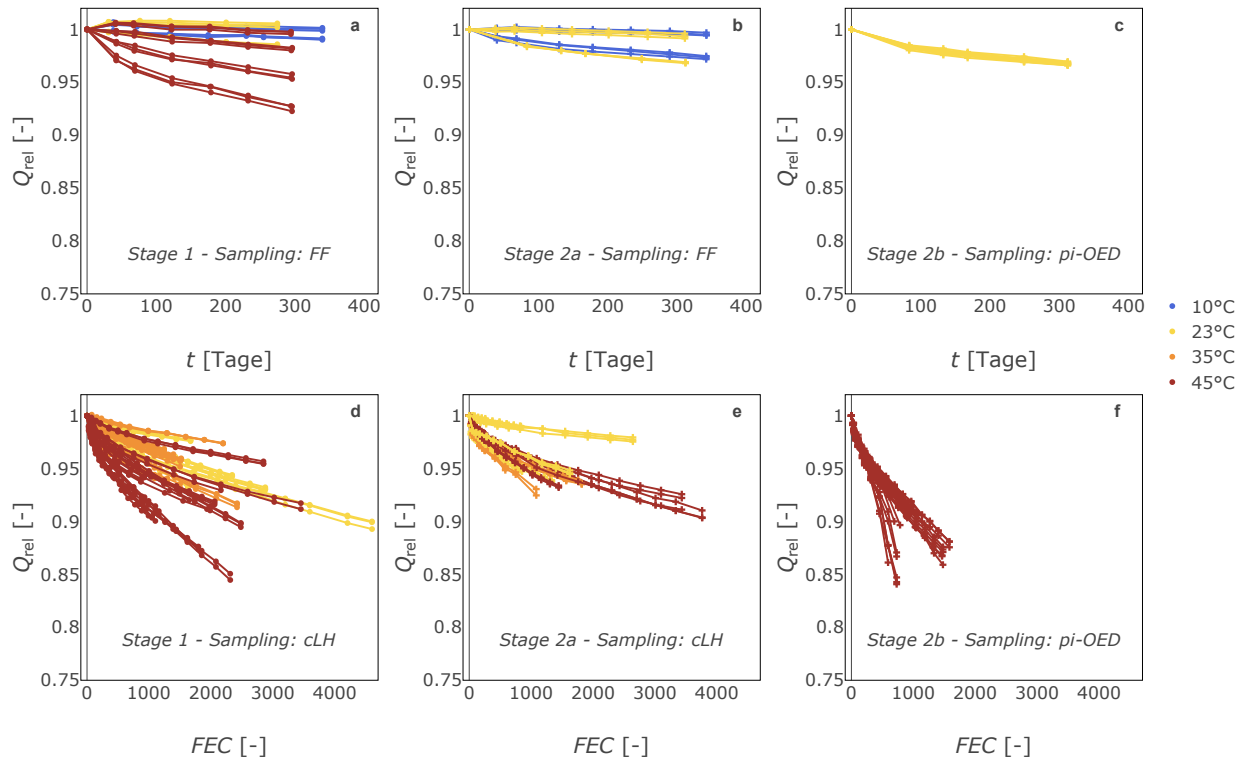


Abbildung 5.2.: Datensatz, der zur Evaluierung der OED Methodik genutzt wurde. Detaillierte Informationen zum Versuchsablauf wurden in 4 beschrieben.

### 5.4.1. Kalendarische Alterungsstudie

Die kalendarische Alterung beschreibt die Degradationscharakteristiken, die während der Lagerung von Batteriezellen ausgelöst werden. Im zugrunde gelegten Modell werden der Einfluss von  $T_{amb}$ ,  $SoC$  und der Lagerungsdauer  $t$  verwendet, um das kalendarische Alterungsverhalten zu abbilden:

#### Semi-empirisches Modell der kalendarischen Alterung

Gegeben sei das semi-empirische Modell der kalendarischen Alterung als funktionales Modell, das bereits in Gleichung (1.7) vorgestellt wurde:

$$f(\mathbf{x}; \boldsymbol{\theta}) = Q_{\text{rel}}^{\text{cal}}(T, SoC, t; \boldsymbol{\theta}_{\text{cal}}) = \quad (1.7)$$

$$(1 - EOL_C) \cdot \left( e^{-\theta_0^{\text{cal}} \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right)} \right) \cdot \left( \frac{SoC}{SoC_{\text{ref}}} \right)^{\frac{1}{\theta_1^{\text{cal}}}} \cdot \left( \frac{t}{t_{\text{ref}}} \right)^{\theta_2^{\text{cal}}},$$

Es soll der Modellparametervektor  $\boldsymbol{\theta}_{\text{cal}} = (\theta_0^{\text{cal}}, \theta_1^{\text{cal}}, \theta_2^{\text{cal}})$  identifiziert werden.

#### Vollfaktorielles Versuchsdesign

Wie bereits in Kapitel 4 im Rahmen der Beschreibung des Datensatzes gezeigt, sind die Bereiche von  $T$  zwischen 10 °C und 45 °C, und  $SoC$  auf einen Bereich von 5% bis 100% begrenzt.  $t$  ist ein fester Vektor von Zeitpunkten, an denen ein RPT durchgeführt wird, um die Zellkapazität zu ermitteln. Mit  $T$  und  $SoC$  gibt es nur zwei Freiheitsgrade, die für das Versuchsdesign relevant sind, was die Verwendung des FF DoE motiviert. Die Temperaturlevel wurden aufgrund von Beschränkungen der Messeinrichtungen auf 3 festgelegt. Die SoC-Faktorlevel wurden manuell auf fünf Ebenen fixiert. Mit 33 verfügbaren Testkanälen wurde das vollfaktorielle Gitter in der ersten Stufe S1 nur teilweise mit 11 Testpunkten ausgeführt.

Die zweite Iteration der Experimente ist in zwei Substages mit gleicher Anzahl von Proben aufgeteilt. Die erste Unterstufe S2a verwendet die gleiche Stichprobenmethodik wie Stufe S1. Daher wurde das FF-Gitter in allen Dimensionen vervollständigt, was zum in Abbildung 4.5 gezeigten DoE führt. Die Konstruktion des pi-OED in S2b basiert auf den Ergebnissen der ersten Stufe S1. Dies wird im Verlauf erklärt.

### Experimentelle Ergebnisse (Stage S1)

Die Ergebnisse des Kapazitätsverlusts der kalendarischen Alterungsexperimente der Stage 1 sind in Abbildung 5.2a dargestellt. Die Trends folgen dem erwarteten sublinearen Verhalten für den Kapazitätsverlust. Der experimentelle Ablauf der Charakterisierungsmessungen wurde in Kapitel 4 ausführlich beschrieben. Datenpunkte, die vom erwarteten Verlauf abweichen, werden mit den bekannten Zwischenfälle (vgl. C.1) abgeglichen. Sollten die Ausreißer durch Auffälligkeiten im Messablauf zu erklären sein, werden diese für die Parametrierung des Modells im folgenden Schritt nicht weiter berücksichtigt. Während der kalendarischen Alterungsstudie wurden keine Ausreißer identifiziert.

### Modellkalibrierung mit Bootstrapping (Fall 1)

Die Daten der Stage 1 werden verwendet, um den anfänglichen Modellparametervektor  $\theta_{S1}$  durch MLE zu identifizieren. Blockweises Bootstrapping mit  $n_{BS} = 10000$  Stichproben wird angewendet, um die Parameterverteilungen zu schätzen, was zu den Standardabweichungen des Schätzers  $\sigma_{BS}(\hat{\theta}_{S1})$  führt. Die initialen Parameterschätzungen und Standardabweichungen werden in Tabelle 5.1 gezeigt.

### Modellbasierte Quantifizierung der Parameterunsicherheit

Unter Verwendung des Versuchsplans der Stage 1  $\xi_{S1}$  und der mithilfe des MLE geschätzten Parameterwerte  $\theta_{S1}$  wird die FIM  $\mathcal{I}(\theta_{S1}, \xi_{S1})$  berechnet. Die Diagonalelemente liefern Schätzungen für die Varianzen des Parameterschätzers:

$$\sigma_{FI}(\hat{\theta}_{S1})_i = \sqrt{\mathcal{I}^{-1}(\theta_{S1}, \xi_{S1})_{i,i}} \quad (5.8)$$

Abbildung 5.3 zeigt die resultierenden relativen Standardabweichungen  $\sigma_{FI,rel}(\hat{\theta}_{S1})$  für alle drei Parameter des kalendarischen Alterungsmodells. Der temperaturbezogene Parameter  $\theta_0^{cal}$  weist die größte Unsicherheit auf und wird daher ausgewählt, um in Stage S2b mittels pi-OED verbessert zu werden.

### Experimentelle Ergebnisse (Stage S2a)

Die Verläufe des Kapazitätsverlusts des nicht-OED-Referenzfalls S2a sind in Abbildung 5.2b dargestellt. Auch hier entsprechen die Verläufe dem erwarteten sublinearen Verlauf.

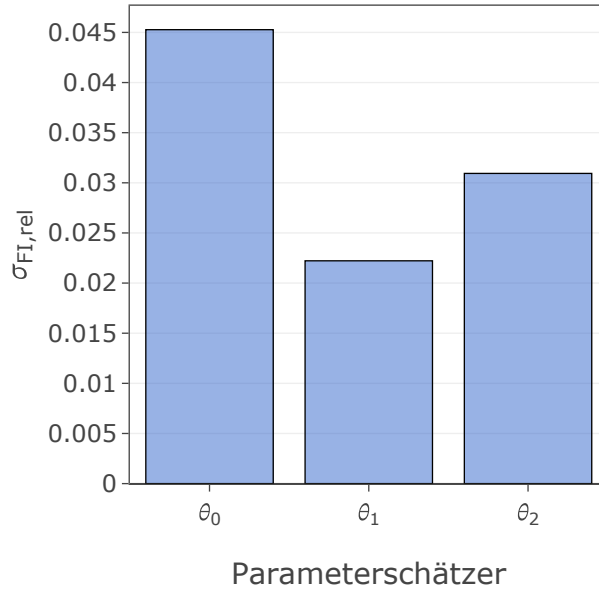


Abbildung 5.3.: Relative Standardabweichung  $\sigma_{FI,rel}(\hat{\theta}_{S1})$  der Parameterschätzer aus Stage 1.

### Modellkalibrierung mit Bootstrapping (Fall 2)

Die kombinierten Daten aus Stage 1 und Stage S2a liefert die Parameterwerte und Standardabweichungen für den nicht-OED-Referenzfall durch MLE bzw. Bootstrapping. Diese sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

### Modellbasiertes Optimales Experimentelles Design

Um das pi-OED für Stage S2b zu berechnen, werden die anfänglichen Parameterschätzungen  $\theta_{S1}$  aus Stage 1 verwendet. Das Optimierungsproblem

$$\xi_{S2b} = \arg \min_{\xi} \left( \mathcal{I}^{-1}(\theta_{S1}; (\xi_{S1} \cup \xi))_{0,0} \right) \quad (5.9)$$

wird gelöst, um das experimentelle Design  $\xi_{S2b}$  zu finden, das die Varianz des Schätzers des temperaturbezogenen Parameters  $\theta_0^{cal}$  minimiert. Das resultierende pi-OED mit vier optimierten Testpunkten ist in Abbildung 4.5 dargestellt.

### Experimentelle Ergebnisse (Stage S2b)

Die Degradationsverläufe der Zellen, die gemäß dem pi-OED in Stage S2b gealtert wurden, sind in Abbildung 5.2c dargestellt. Der pi-OED Versuchsplan wiederholt einen TP mehrfach. Dadurch ist keine große Variation der Kapazitätsverläufe erkennbar.

### Modellkalibrierung mit Bootstrapping (Fall 3)

Die Parameterwerte und Unsicherheiten, die durch MLE und Bootstrapping der kombinierten Daten aus den Stages 1 und 2b (pi-OED) berechnet wurden, sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

Tabelle 5.1.: Durch MLE geschätzte Parameterwerte des kalendarischen Alterungsmodells mit Standardabweichung durch Bootstrapping.

| Fall                          | 1     | 2        | 3        |
|-------------------------------|-------|----------|----------|
| Daten                         | S1    | S1 + S2a | S1 + S2b |
| $\theta_0$                    | 4837  | 3679     | 3924     |
| $\sigma_{BS}(\hat{\theta})_0$ | 107.5 | 106.5    | 60.78    |
| $\theta_1$                    | 0.86  | 0.83     | 0.84     |
| $\sigma_{BS}(\hat{\theta})_1$ | 0.021 | 0.022    | 0.021    |
| $\theta_2$                    | 0.57  | 0.60     | 0.57     |
| $\sigma_{BS}(\hat{\theta})_2$ | 0.020 | 0.021    | 0.016    |

### Bewertung der OED-Validität

Abbildung 5.4 vergleicht die auf Bootstrapping basierenden Standardabweichungen  $\sigma_{BS,0}$  des temperaturbezogenen Parameters  $\theta_0^{\text{cal}}$  für die drei untersuchten Fälle. Das pi-OED in Fall 3 erreicht eine um 43 geringere Standardabweichung im Vergleich zur nicht-OED-Referenz in Fall 2.

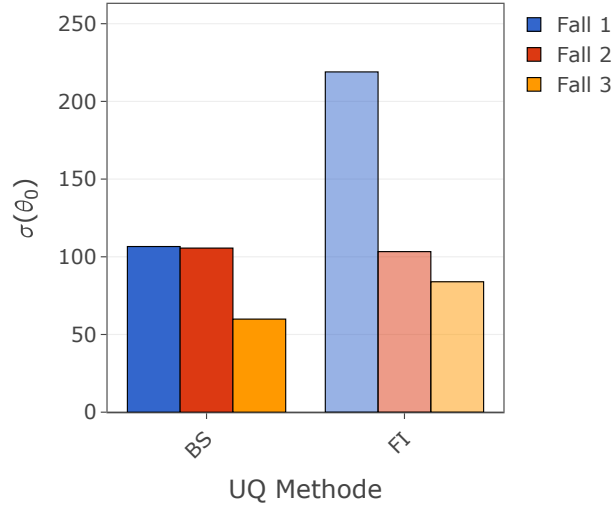


Abbildung 5.4.: Standardabweichung des Parameterschätzers von  $\theta_0^{\text{cal}}$ , abgeleitet aus Bootstrapping (BS) und Fisher-Information (FI) für die drei untersuchten Fälle.

### 5.4.2. Zyklische Alterungsstudie

Die zyklische Alterung beschreibt die Degradationscharakteristiken, die durch wiederholte Lade- und Entladezyklen von Batteriezellen ausgelöst werden. Der Einfluss von  $T_{\text{amb}}$ ,  $SoC_{\text{max}}$ ,  $C_{\text{ch}}$  und  $C_{\text{dch}}$  sowie des  $DoD$  werden im betrachteten Modell verwendet, um das zyklische Alterungsverhalten zu modellieren.

#### Semi-empirisches Modell der zyklischen Alterung

Das semi-empirische Modell der zyklischen Alterung, ebenfalls bereits in Kapitel 1 eingeführt, ist gegeben durch:

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{loss,rel}}^{\text{cyc}}(T, SoC_{\text{max}}, C_{\text{ch}}, C_{\text{dch}}, DoD, FEC; \boldsymbol{\theta}_{\text{cyc}}) = & \quad (1.8) \\
 (1 - EOL_C) \cdot \left( e^{-\theta_0^{\text{cyc}} \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right)} \right) \cdot \left( \frac{SoC_{\text{max}}}{SoC_{\text{max,ref}}} \right)^{\frac{1}{\theta_1^{\text{cyc}}}} \cdot \\
 \left( \frac{C_{\text{ch}}}{C_{\text{ch,ref}}} \right)^{\theta_2^{\text{cyc}}} \cdot \left( \frac{C_{\text{dch}}}{C_{\text{dch,ref}}} \right)^{\theta_3^{\text{cyc}}} \cdot \left( \frac{DoD}{DoD_{\text{ref}}} \right)^{\theta_4^{\text{cyc}}} \cdot \left( \frac{FEC}{FEC_{\text{ref}}} \right)^{\theta_5^{\text{cyc}}},
 \end{aligned}$$

wobei der Modellparametervektor  $\boldsymbol{\theta}_{\text{cyc}} = (\theta_0^{\text{cyc}}, \dots, \theta_5^{\text{cyc}})$  identifiziert werden soll.

### cLH Sampling

Der Versuchsraum wird mittels cLH Sampling [103] abgetastet. Mit 75 verfügbaren Testkanälen wurde cLH verwendet, um 25 Testpunkte in der ersten Stage S1 auszuwählen. Kapazitätsmessungen wurden während der Alterungsstudie in einem festen Zeitraster durchgeführt. Die zweite Iteration der Experimente wird in zwei Substages mit gleicher Anzahl von Stichproben aufgeteilt. Die erste Substage S2a verwendet die gleiche Sampling-Methodik wie Stage S1, während die Konstruktion des pi-OED in S2b auf den Ergebnissen der initialen Stage S1 beruht. Dies wird im Laufe des Prozesses erläutert.

### Experimentelle Ergebnisse (Stage S1)

Der Kapazitätsverlust, der sich aus den Experimenten zur zyklischen Alterung in Stage 1 ergibt, ist in Abbildung 5.2d dargestellt. Datenpunkte, die vom erwarteten Verlauf abweichen, werden mit den bekannten Zwischenfälle (vgl. C.1) abgeglichen. Sollten die Ausreißer durch Auffälligkeiten im Messablauf zu erklären sein, werden diese für die Parametrierung des Modells im folgenden Schritt nicht weiter berücksichtigt. Während der kalendarischen Alterungsstudie wurden keine Ausreißer identifiziert.

### Modellkalibrierung mit Bootstrapping (Fall 1)

Die Daten aus Stage 1 werden verwendet, um die anfänglichen Modellparameterwerte  $\theta_{S1}$  durch MLE zu identifizieren. Blockweises Bootstrapping mit  $n_{BS} = 10000$  Stichproben wird angewendet, um die Parameterunsicherheit zu schätzen, was zu den Standardabweichungen der Schätzer  $\sigma_{BS}(\hat{\theta}_{S1})$  führt, die in Tabelle 5.2 gemeinsam mit den Parameterwerten gezeigt werden.

### Modellbasierte Quantifizierung der Parameterunsicherheiten

Unter Verwendung des Versuchsplans der Stage 1  $\xi_{S1}$  und der mithilfe des MLE geschätzten Parameterwerte  $\theta_{S1}$  wird die FIM  $\mathcal{I}(\theta_{S1}, \xi_{S1})$  berechnet. Abbildung 5.5 zeigt die resultierenden relativen Standardabweichungen  $\sigma_{FI,rel}(\hat{\theta}_{S1})$  für alle Parameter des zyklischen Alterungsmodells. Die Stromraten-bezogenen Parameter  $\theta_2^{cyc}$  und  $\theta_3^{cyc}$  weisen die größte Unsicherheit auf und werden daher ausgewählt, um in Stage S2b mittels pi-OED verbessert zu werden.

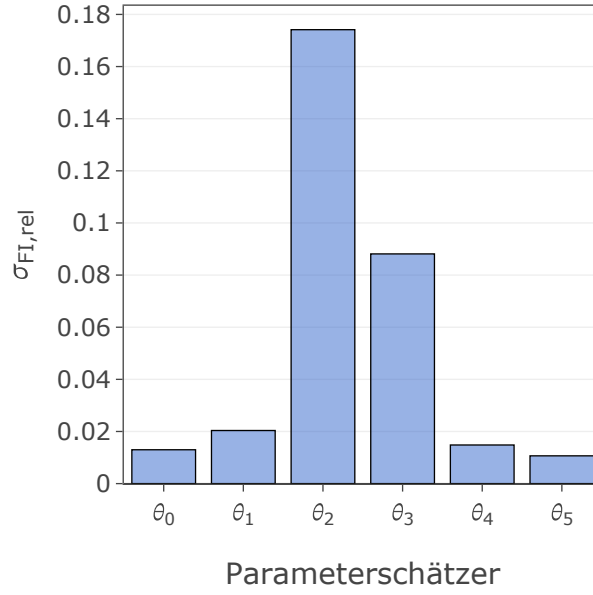


Abbildung 5.5.: Relative Standardabweichung  $\sigma_{FI,rel}(\hat{\theta}_{S1})$  der Parameterschätzer aus Stage 1.

### Experimentelle Ergebnisse (Stage S2a)

Die Verläufe der Kapazitätsabnahme des nicht-OED-Referenzfalls S2a sind in Abbildung 5.2e dargestellt. Datenpunkte, die vom erwarteten Verlauf abweichen, werden mit den bekannten Zwischenfälle (vgl. C.1) abgeglichen. Sollten die Ausreißer durch Auffälligkeiten im Messablauf zu erklären sein, werden diese für die Parametrierung des Modells im folgenden Schritt nicht weiter berücksichtigt.

### Modellkalibrierung mit Bootstrapping (Fall 2)

Das blockweise Bootstrapping der kombinierten Daten aus Stage 1 und Stage 2a liefert Standardabweichungen zu den durch MLE geschätzten Parameterwerten für den nicht-OED-Referenzfall, wie in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

### Modellbasiertes Optimales Experimentelles Design

Um das pi-OED für Stage S2b zu berechnen, werden die auf MLE basierten initialen Parameterschätzungen  $\theta_{S1}$  aus Stage 1 verwendet. Das Optimierungsproblem

$$\xi_{S2b} = \arg \min_{\xi} \left( \mathcal{I}(\hat{\theta}_{S1}; (\xi_{S1} \cup \xi))_{2,2}^{-1} + \mathcal{I}(\hat{\theta}_{S1}; (\xi_{S1} \cup \xi))_{3,3}^{-1} \right) \quad (5.10)$$

wird gelöst, um das experimentelle Design  $\xi_{S2b}$  zu finden, das die Summe der Varianzen der Stromraten-bezogenen Parameterschätzer  $\theta_2^{cyc}$  und  $\theta_3^{cyc}$  minimiert. Das resultierende pi-OED mit zwölf optimierten Testpunkten ist in Abbildung 4.6 dargestellt.

### Experimentelle Ergebnisse (Stage S2b)

Die Degradationsverläufe der Zellen, die gemäß dem pi-OED in Stage S2b gealtert wurden, sind in Abbildung 5.2f dargestellt. Neben erwarteten sublinearen Verläufen wurden auch einige TPs mit beschleunigter Alterung durchgeführt. Datenpunkte, die vom erwarteten Verlauf abweichen, werden mit den bekannten Zwischenfälle (vgl. C.1) abgeglichen. Sollten die Ausreißer durch Auffälligkeiten im Messablauf zu erklären sein, werden diese für die Parametrierung des Modells im folgenden Schritt nicht weiter berücksichtigt. Andernfalls, wie in diesem Fall, werden die Datenpunkte im Datensatz behalten.

### Modellkalibrierung mit Bootstrapping (Fall 3)

Die Parameterwerte und Standardabweichungen, die sich durch MLE und Bootstrapping der kombinierten Daten aus den Stages 1 und 2b (pi-OED) ergeben, sind in Tabelle 5.2 aufgeführt.

Tabelle 5.2.: Durch MLE geschätzte Parameter des zyklischen Alterungsmodells mit Standardabweichung durch Bootstrapping.

| Fall                          | 1      | 2        | 3        |
|-------------------------------|--------|----------|----------|
| Daten                         | S1     | S1 + S2a | S1 + S2b |
| $\theta_0$                    | 1275   | 1485     | 1019     |
| $\sigma_{BS}(\hat{\theta})_0$ | 53.63  | 55.68    | 71.01    |
| $\theta_1$                    | 0.95   | 1.23     | 0.86     |
| $\sigma_{BS}(\hat{\theta})_1$ | 0.039  | 0.054    | 0.050    |
| $\theta_2$                    | 18.40  | 9.31     | 9.47     |
| $\sigma_{BS}(\hat{\theta})_2$ | 57.80  | 2.36     | 10.62    |
| $\theta_3$                    | -11.99 | -18.80   | -146.41  |
| $\sigma_{BS}(\hat{\theta})_3$ | 2.06   | 13.52    | 294.20   |
| $\theta_4$                    | 2.01   | 2.42     | 1.42     |
| $\sigma_{BS}(\hat{\theta})_4$ | 0.086  | 0.109    | 0.082    |
| $\theta_5$                    | 0.61   | 0.54     | 0.51     |
| $\sigma_{BS}(\hat{\theta})_5$ | 0.012  | 0.013    | 0.008    |

## Bewertung der OED-Validität

Abbildung 5.6 vergleicht die auf Bootstrapping basierenden Standardabweichungen der Schätzer  $\sigma_{BS}$  der Stromraten-bezogenen Parameter  $\theta_2^{cyc}$  und  $\theta_3^{cyc}$  für die drei untersuchten Fälle. Das pi-OED in Fall 3 führt zu einer erhöhten Unsicherheit für  $\theta_2^{cyc}$  und  $\theta_3^{cyc}$  im Vergleich zur nicht-OED-Referenz in Fall 2.

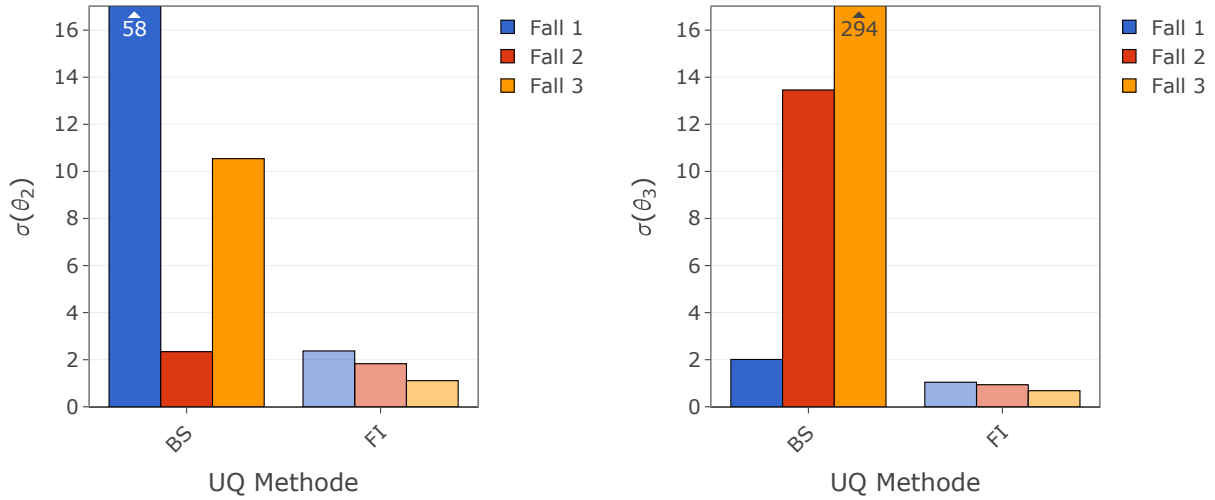


Abbildung 5.6.: Standardabweichung der Parameterschätzer von  $\theta_2$  und  $\theta_3$ , abgeleitet aus Bootstrapping (BS) und Fisher-Information (FI) für die drei untersuchten Fälle.

## 5.5. Analyse und Diskussion

### 5.5.1. Wirksamkeit von OED für die kalendarische Alterung

Die Ergebnisse der kalendarischen Alterungsstudie belegen die Effektivität der pi-OED-Methodik zur Reduzierung der Parameterunsicherheit. Nach Stage S1 (Fall 1) wurde der temperaturbezogene Parameter  $\theta_0$  basierend auf der relativen Standardabweichung der FIM als zu optimierender Parameter identifiziert. Die anschließende Stage S2 unterteilte sich in die Teilstages S2b und S2c, entsprechend den Vergleichsfällen 2 (S1 + S2a nicht-OED) und 3 (S1 + S2b pi-OED). Der Vergleich der durch Bootstrapping ermittelten Standardabweichungen des Parameters  $\theta_0$  zeigt eine Reduktion um 43 % für Fall 3 gegenüber Fall 2, was die erfolgreiche Optimierung des experimentellen Designs bestätigt.

Eine zunächst kontraintuitive Beobachtung ist, dass die durch Bootstrapping ermittelten

Parameterverteilungen zwischen Fall 1 und den darauf aufbauenden Fällen 2 bzw. 3 um mehr als  $4\sigma$  voneinander abweichen. Dies ist deshalb überraschend, weil die Datensätze der Fälle 2 und 3 sämtliche Messungen aus Fall 1 beinhalten und lediglich durch zusätzliche Experimente ergänzt wurden. Intuitiv würde man erwarten, dass die Verteilungen von Parameterschätzern überlappen, wenn alle Experimente identisch und unabhängig voneinander durchgeführt werden und das zugrundeliegende Modell alle relevanten physikalischen Abhängigkeiten korrekt abbildet.

Zur systematischen Untersuchung dieses Phänomens wird ein virtuelles Experiment auf Basis des parametrischen Modells  $Q_{\text{rel}}^{\text{cal}}(T, SoC, t; \boldsymbol{\theta}_{\text{cal,true}})$  mit bekanntem Parameter  $\boldsymbol{\theta}_{\text{cal,true}} = (5000, 0.87, 0.67)$  durchgeführt. Das Experiment folgt einem iterativen Ansatz: Zunächst werden mittels LH Sampling verschiedene DoEs generiert. Für jeden dieser Pläne werden virtuelle Experimente durchgeführt, deren Ergebnisse mit Gaußischem Rauschen ( $\sigma = 0.002$ ) überlagert werden, um reale Messbedingungen zu simulieren. Diese Ergebnisse dienen der Parameterschätzung des identischen Modells, wobei die resultierenden Parameterverteilungen durch Bootstrapping analysiert werden.

Das Ziel ist es, zwei Versuchspläne zu identifizieren, deren Parameterschätzerverteilungen um mehr als  $4\sigma$  voneinander abweichen. Nach 333 Iterationen wurden zwei solche Verteilungen gefunden, die in Abbildung 5.7 als Iteration 141 und 333 dargestellt sind. Die Ergebnisse zeigen zwei bemerkenswerte Aspekte: Erstens können die Verteilungen selbst unter idealen Bedingungen – bei Verwendung des identischen Modells für Simulation und Parametrierung – einen Abstand von  $4\sigma$  aufweisen. Zweitens trifft keine der resultierenden Verteilungen den wahren Parameter  $\boldsymbol{\theta}_{\text{cal,true}}$  exakt.

Die unterschiedlichen Varianzschätzungen zwischen Bootstrapping und FIM in Stage 1 liefern einen wichtigen Hinweis: Sie deuten darauf hin, dass die Parameterschätzer noch nicht vollständig konvergiert sind, was die Notwendigkeit zusätzlicher Experimente unterstreicht, da sich die Varianzschätzung durch CRLB und FIM asymptotisch an die wahre Varianz annähert. Dies ist insbesondere relevant, da die FIM-basierte Varianzschätzung vom geschätzten Parameterwert abhängt und nur mit dem wahren Parameter  $\boldsymbol{\theta}_{\text{true}}$  korrekte Werte liefert. Die Berechnung des OED-Versuchsplans wird von dieser Nicht-Konvergenz allerdings in diesem Beispiel kaum beeinflusst, da die Sensitivität gegenüber Parameterschätzfehlern gering ist (siehe Abbildung 3.5). Die Aussagen zur Varianzreduktion durch pi-OED, die auf durch Bootstrapping gewonnenen Unsicherheiten basieren, behalten ihre Gültigkeit, auch wenn die absoluten Parameterwerte möglicherweise noch nicht vollständig konvergiert sind.

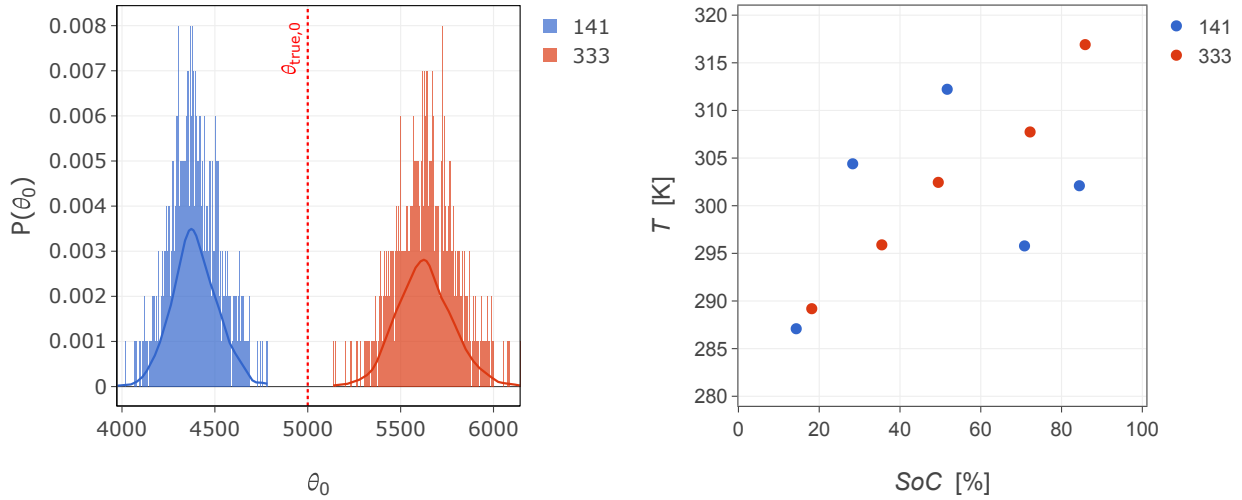


Abbildung 5.7.: Plausibilisierung der signifikant unterschiedlichen Parameter bei gleichbleibendem statistischem Modell.

### 5.5.2. Herausforderungen bei OED für die zyklische Alterung

Im Gegensatz dazu zeigt die Studie zur zyklischen Alterung einige potenzielle Einschränkungen und Herausforderungen bei der Anwendung von pi-OED.

Basierend auf dem Vergleich der relativen Standardabweichungen der Parameterschätzer, die mithilfe der FIM und den in Stage S1 identifizierten Parameterwerten (Fall 1) berechnet wurden, wurden die Stromraten-bezogenen Parameter  $\theta_2$  und  $\theta_3$  als Zielgrößen für pi-OED in Stage S2b ausgewählt.

Die Reduzierung der Standardabweichung des Schätzers für  $\theta_2$  ist in Fall 3 (S1 + S2b pi-OED) im Vergleich zum nicht-OED-Fall 2 (S1 + S2b nicht-OED) wesentlich weniger ausgeprägt. Absolut betrachtet ist die Standardabweichung des optimierten Falles 3 sogar um ca. das 5-fache größer als in Fall 2.

Für den Schätzer von  $\theta_3$  verschlechtern sich sogar die Standardabweichungen in beiden Fällen 2 und 3 im Vergleich zu Fall 1. Dies widerspricht der Erwartung, dass durch die Optimierung der Versuchspläne die Standardabweichung im Vergleich zu herkömmlichen DoE Methoden reduziert werden kann. Außerdem sollte laut Satz 2.3.5 das Hinzufügen von neuen Experimenten immer zu einer Reduzierung der Varianz der Schätzer führen, was sich auch in den durch die FIM berechneten Ergebnissen widerspiegelt.

Dies deutet darauf hin, dass der pi-OED-Ansatz nicht effektiv die Unsicherheit der ausgewählten Parameter des zyklischen Alterungsmodells reduzieren konnte.

Mögliche Erklärungen könnten einerseits darauf zurückzuführen sein, dass das zyklische Al-

terungsmodell das reale Systemverhalten im Vergleich zum kalendarischen Alterungsmodell weniger genau abbildet, und andererseits die zur Optimierung ausgewählten Parameter eine zu geringe Sensitivität auf das Ergebnis haben.

Nicht im Modell abgebildete Effekte können die Fähigkeit von OED zur Verbesserung der Schätzungen einschränken. So werden beispielsweise die superlinearen Alterungsverläufe, wie in Abbildung 5.2f zu erkennen, durch das Modell in dieser Form nicht abgebildet. Modellbewertungs-Metriken wie der  $R_{adj}^2$ , RMSE und MAE, deren Berechnungsvorschrift in Anhang C.3 definiert werden, ermöglichen eine Abschätzung zur Gültigkeit des Modells. Ein  $R_{adj}^2 > 0.95$  in Kombination mit einem MAE in der Größenordnung des Messfehlers in den Experimenten würden für ein gültiges Modell sprechen. [120] Beides ist für das gezeigte Beispiel des zyklischen Alterungsmodells, wie in Tabelle 5.3 zu sehen, nicht der Fall (Standardabweichung der realen Experimente:  $\sigma_{\text{exp}} = 0.00274$ ).

Abgesehen von der Modellgültigkeit könnte die Sensitivität der Parameter  $\theta_2$  und  $\theta_3$  auf den Modellausgang zu gering sein, um durch Versuchsplanung beeinflusst zu werden. Diese zweite Hypothese kann mithilfe einer Leave-one-covariate-out (LOCO) Feature-Importance Methode überprüft werden, welche durch gezieltes Weglassen von ein oder mehreren Einflussfaktoren deren Einfluss auf das Modell untersucht. [245] Somit wird in diesem Beispiel das betrachtete Modell mit einer reduzierten Modellfunktion, welches die Einflüsse durch die Lade- und Entladestromraten  $C_{ch,dch}$  nicht berücksichtigt, verglichen:

$$Q_{\text{loss,rel}}^{\text{cyc},*}(T, SoC_{\text{max}}, \cancel{C_{\text{ch}}}, \cancel{C_{\text{dch}}}, DoD, FEC; \boldsymbol{\theta}_{\text{cyc}}) = \quad (5.11)$$

$$(1 - EOLC) \cdot \left( e^{-\theta_0^{\text{cyc}} \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right)} \right) \cdot \left( \frac{SoC_{\text{max}}}{SoC_{\text{max,ref}}} \right)^{\frac{1}{\theta_1^{\text{cyc}}}}$$

$$\left( \frac{\cancel{C_{\text{ch}}}}{\cancel{C_{\text{ch,ref}}}} \right)^{\theta_2^{\text{cyc}}} \cdot \left( \frac{\cancel{C_{\text{dch}}}}{\cancel{C_{\text{dch,ref}}}} \right)^{\theta_3^{\text{cyc}}} \cdot \left( \frac{DoD}{DoD_{\text{ref}}} \right)^{\theta_4^{\text{cyc}}} \cdot \left( \frac{FEC}{FEC_{\text{ref}}} \right)^{\theta_5^{\text{cyc}}}$$

Wird dieses Modell analog zu Unterabschnitt 5.4.2 für die betrachteten Fälle 1-3 parametrisiert, ergeben sich die in Tabelle 5.3 dargestellten Modellbewertungs-Metriken  $R_{adj}^2$ , RMSE und MAE.

Um die beiden Modelle miteinander zu vergleichen, werden die Verteilungen der Residuen zwischen Modell und Messdaten analysiert. Es wird die Nullhypothese  $H_0$  getestet, dass die Verteilungen der Residuen beider Modelle aus einer Grundgesamtheit stammen. Vereinfacht gesagt: Es wird getestet, ob durch Hinzufügen der Features  $C_{\text{ch}}$  und  $C_{\text{dch}}$  sich der durch das Modell erklärte Anteil der Residuen ändert. Unterscheiden sich die Verteilungen der Resi-

duen, dann ist das der Fall, und  $H_0$  kann verworfen werden. Sind die Verteilungen jedoch nicht signifikant unterschiedlich, so kann  $H_0$  nicht verworfen werden. Diese Hypothese wird mithilfe des Mann-Whitney U (MWU) Hypothesentests getestet. Dabei handelt es sich um einen nichtparametrischen Hypothesentest, der keine Anforderungen an die zugrundeliegende Verteilungsfunktion stellt. [246] Eine Normalverteilung der Residuen ist folglich nicht gefordert. Für den Hypothesentest wird ein Signifikanzniveau von  $\alpha = 0.05$  festgelegt. Da eine Nullhypothese nur verworfen, aber nie bestätigt werden kann, wird zusätzlich die Korrelation der Verteilungen der Residuen beider Modelle durch den ebenfalls nichtparametrischen Spearman-Rang-Korrelationskoeffizient  $\rho_s$  quantifiziert. Diese Kennzahl macht keine Annahmen zur Verteilung der betrachteten Variablen und nimmt keine lineare Abhängigkeit an. Für  $\rho_s = 0$  sind die betrachteten Stichproben unkorreliert, bei  $\rho_s = 1$  hingegen sind die betrachteten Stichproben identisch. [247]

Tabelle 5.3.: Effekt der Einflussfaktoren  $C_{ch}$  und  $C_{dch}$  auf die Modellqualität.

|        | $Q_{loss,rel}^{cyc}(\dots, C_{ch}, C_{dch}, \dots)$ |        |        | $Q_{loss,rel}^{cyc,*}(\dots, \cancel{C_{ch}}, \cancel{C_{dch}}, \dots)$ |        |        | Residuenvergleich |          |        |
|--------|-----------------------------------------------------|--------|--------|-------------------------------------------------------------------------|--------|--------|-------------------|----------|--------|
|        | $R_{adj}^2$                                         | RMSE   | MAE    | $R_{adj}^2$                                                             | RMSE   | MAE    | $\rho_s$          | MWU-Stat | p-MWU  |
| Fall 1 | 0.9265                                              | 0.0042 | 0.0030 | 0.9193                                                                  | 0.0044 | 0.0032 | 0.9969            | 423478   | 0.6669 |
| Fall 2 | 0.8743                                              | 0.0051 | 0.0037 | 0.8672                                                                  | 0.0052 | 0.0037 | 0.9975            | 959487   | 0.7781 |
| Fall 3 | 0.8295                                              | 0.0077 | 0.0047 | 0.8213                                                                  | 0.0078 | 0.0046 | 0.9968            | 917557   | 0.6273 |

Das reduzierte Modell liefert für die Fälle 1 und 2 schlechtere, und für den Fall 3 bessere Ergebnisse, wobei die Unterschiede in allen betrachteten Fällen gering sind.

Mit einem  $p - MWU > 0.05$  in allen drei Fällen kann  $H_0$  mit einem Signifikanzniveau von  $\alpha = 0.05$  nicht verworfen werden. Folglich sind die Abweichungen der Modelle mit einem Signifikanzniveau von  $\alpha = 0.05$  nicht signifikant.

$\rho_s > 0.995$  in allen drei Fällen bestätigt quasi identische Verteilung der Residuen aus beiden Modellen. Die Features  $C_{ch}$  und  $C_{dch}$  tragen somit nicht dazu bei, Residuen zu erklären.

Somit ist der Einfluss der Stromraten auf die Alterung nicht signifikant und müsste nicht im Modell abgebildet werden. Die Wirkung der pi-OED auf Parameter, die mit nicht-sensitiven Einflussfaktoren verknüpft sind, ist logischerweise gering.

Diese Erkenntnis motiviert die Empfehlung, in zukünftigen experimentellen Studien, die nach dem pi-OED Vorgehen durchgeführt werden, nach der initialen Stage eine Bewertung des Modells und der Einflussfaktoren durchzuführen, und die pi-OED nur auf sensitive Faktoren anzuwenden.

## 5.6. Kurzfassung des Kapitels

### **Kernpunkte der Evaluierung des OED Ansatzes für Alterungsstudien von LIBs:**

- Ziel: Überprüfung der praktischen Anwendbarkeit und des Nutzens der pi-OED-Methodik für die Charakterisierung des Alterungsverhaltens von LIBs.
- Grundlage: Reale kalendarische und zyklische Alterungsstudien an kommerziellen LIB Zellen.
- Vorgehen: Vergleich von pi-OED mit nicht-modellbasierten Versuchsplanungsmethoden (vollfaktorielles Design, cLH Sampling) in einem mehrstufigen Ansatz.
- Informationsgehalt: Quantifizierung der Schätzunsicherheit mittels Bootstrapping und Fisher-Information zur Bewertung der Effektivität von pi-OED.
- Ergebnisse:
  - a) kal. Alterung: pi-OED reduziert die Standardabweichung des temperaturbezogenen Modellparameters im Vergleich zu nicht-OED-Ansätzen um 43 %.
  - b) zyk. Alterung: Einschränkungen der Effektivität von pi-OED aufgrund von Limitierungen durch das Modell.
- Erkenntnisse: Identifikation von Herausforderungen und Limitierungen bei der Anwendung von OED in realen experimentellen Studien sowie der Bedeutung von Modellgenauigkeit und Parameterselektion für die Effektivität von OED.

**Einordnung in den Gesamtkontext:**

- Überprüfung der praktischen Anwendbarkeit und des Nutzens der in Kapitel 2 entwickelten pi-OED-Methodik.
- Nutzung der in Kapitel 3 vorgestellten mehrstufigen Versuchsplanung zur Definition mehrerer Vergleichsfälle.
- Demonstration des Potenzials von OED aufbauend auf den in Kapitel 4 gezeigten realen Messergebnissen.
- Motivation für weiterführende Forschung zur Verbesserung der Modellierung und alternativen OED-Formulierungen.
- Beitrag zum Verständnis und zur Anwendung von OED-Techniken in der Charakterisierung des Alterungsverhaltens von LIBs.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

### 6.1. Rekapitulation der zentralen Forschungsfragen

Die vorliegende Dissertation befasst sich mit der Entwicklung und Integration modellbasierter Versuchsplanungsmethoden zur Optimierung der Präzision der Parameterschätzung und der Effizienz experimenteller Studien im Kontext der Charakterisierung des Alterungsverhaltens von LIBs. Die zentralen Antworten auf die in Abschnitt 1.3 formulierten Forschungsfragen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Die erste Forschungsfrage nach der Quantifizierung der Präzision von Parameterschätzungen wurde in Kapitel 2 durch die Einbettung in einen statistischen Rahmen beantwortet. Konkret wird die Präzision einer Parameterschätzung durch die Varianz eines im statistischen Kontext definierten Schätzers quantifiziert. Zugänglich wird diese Varianz durch die FIM in Kombination mit der CRLB, welche eine untere Schranke der Varianz eines Parameterschätzers darstellt. Diese mathematische Basis erlaubt nicht nur die Bewertung der Schätzgenauigkeit, sondern bildet auch das Fundament für die Entwicklung der pi-OED Methodik. Durch die Minimierung ausgewählter Einträge der invertierten FIM können Versuchspläne gezielt zur Verbesserung einzelner Parameterschätzer optimiert werden. Die Validierung mittels Computerexperimenten und Bootstrapping bestätigte die theoretischen Vorhersagen zur Verbesserung der Schätzgenauigkeit.

Die zweite Forschungsfrage adressiert die Herausforderung fehlenden Vorwissens bei der Versuchsplanung. Das in Kapitel 3 entwickelte MS-OED Framework ermöglicht die systematische Kombination von nicht-modellbasierten Methoden wie LH Sampling in frühen Versuchsphasen mit optimierten Designs in späteren Phasen. Ein neu entwickeltes virtuelles Framework für Computerexperimente erlaubt die Bewertung verschiedener mehrstufiger Setups. Die Ergebnisse des Beispiels zeigen, dass durch die Verkürzung initialer Explorationsphasen mehr Zeit für optimierte Versuchspläne zur Verfügung steht, was die Gesamteffizienz deutlich steigern kann.

Aufbauend darauf beantwortet Kapitel 3 auch die dritte Forschungsfrage zur Optimierung der Effizienz mehrstufiger Studien. Die beispielhafte Anwendung auf die kalendarische LIB-

Alterung demonstriert das Potenzial: Bei gleicher Versuchsdauer konnte die Schätzunsicherheit durch optimierte mehrstufige Designs um bis zu 92% reduziert werden. Alternativ ließ sich die gleiche Schätzgenauigkeit in nur einem Drittel der Zeit erreichen.

Die vierte Forschungsfrage zur praktischen Implementierung wird in Kapitel 4 durch eine umfangreiche experimentelle Studie beantwortet. Mit 279 Batteriezellen unter 71 verschiedenen Alterungsbedingungen wurde in einer der größten veröffentlichten Alterungsstudien die praktische Anwendbarkeit der entwickelten Methoden demonstriert. Das beschriebene zweistufige Test-Setup und die standardisierten Prozesse zur Versuchsdurchführung und Datenauswertung bilden eine reproduzierbare Toolkette für zukünftige Studien.

Die abschließende Validierung gemäß der fünften Forschungsfrage erfolgt in Kapitel 5 durch den systematischen Vergleich von pi-OED mit konventionellen Versuchsplänen. Hierfür wurde der in Kapitel 4 generierte Datensatz genutzt, wobei das MS-OED Framework die formale Basis zur Kombination mehrerer aufeinander aufbauender Stages bereitstellt. Für das kalendarische Alterungsmodell konnte die Standardabweichung des temperaturabhängigen Parameters um 43% reduziert werden, was die grundsätzliche Wirksamkeit der Methodik belegt. Bei der zyklischen Alterung konnte gezeigt werden, dass das verwendete Modell nicht alle beobachteten Alterungseffekte abbildet, und die betrachteten Stromratenparameter keinen signifikanten Beitrag zur Erklärung der Residuen leisten. Diese beiden Aspekte verhindern eine effektive Optimierung durch pi-OED. Basierend auf diesen Erkenntnissen werden eine vorgeschaltete Analyse der Modellqualität, kombiniert mit Modellidentifikation, und Parametersensitivität im pi-OED Prozess empfohlen.

## 6.2. Fazit und Ausblick

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass die Entwicklung und erstmalige Anwendung der pi-OED und MS-OED Methodiken einen wichtigen Beitrag zur Weiterentwicklung der modellbasierten Optimierung von Experimenten leisten. Gleichzeitig eröffnen sie neue Perspektiven für die effizientere Charakterisierung und Optimierung von Energiespeichertechnologien, die für die Realisierung einer nachhaltigen Energieversorgung von zentraler Bedeutung sind.

Dennoch gibt es noch eine Reihe von offenen Fragestellungen, die Ansatzpunkte für zukünftige Forschungsaktivitäten liefern.

Eine zentrale Herausforderung ist die Abhängigkeit der Ergebnisse von der Güte des zugrunde liegenden Modells. Zukünftige Arbeiten sollten sich daher verstärkt mit der Entwicklung verbesserter Alterungsmodelle befassen, die in der Lage sind, die komplexen Wechselwirkungen zwischen den relevanten Einflussfaktoren präzise abzubilden. Durch die Integration von Methoden zur Bewertung der Relevanz der betrachteten Einflussfaktoren sowie die Kombination von datengetriebenen Ansätzen mit physikalisch motivierten Modellen können vielversprechende Wege zur Verbesserung der Modellqualität darstellen.

Auch die Integration der modellbasierten, mehrstufigen Versuchsplanung in den Gesamtprozess der Batterieentwicklung birgt noch erhebliches Forschungspotenzial. Bislang wurden die Methoden primär zur Optimierung von Offline-Charakterisierungsstudien eingesetzt. Eine Erweiterung auf adaptive Anwendungen, bei denen die Versuchsplanung in Laborstudien auf Basis des Zustands der Batterie angepasst wird, könnte zusätzliche Effizienzsteigerungen ermöglichen. Hierzu müssen geeignete Algorithmen zur Parameteridentifikation und -adaption entwickelt und in bestehende Batterietestsysteme integriert werden. Adaptive Abbruchkriterien, auf deren Basis der Wechsel zwischen Stages entschieden werden kann, können mithilfe des MS-OED Frameworks identifiziert werden.

Zudem kann die bis dato meist unikriterielle Betrachtung der Versuchsplanung durch das MS-OED Framework auf mehrdimensionale Zielgrößen erweitert werden. So könnte beispielsweise aufbauend auf den beispielhaften Ergebnissen in Kapitel 3 der Kompromiss aus experimenteller Gesamtdauer und Parameterunsicherheit quantifiziert werden.

Ein weiteres Feld für zukünftige Forschungsarbeiten ist die Erweiterung der vorgestellten Methoden auf andere Zielgrößen und Anwendungsgebiete. Neben der Optimierung von Parameterschätzungen könnte die modellbasierte Versuchsplanung auch zur gezielten Verbesserung von Systemmodellen eingesetzt werden, wofür alternative Informationsmaße zur FI entwickelt und implementiert werden müssten.

Zudem erscheint eine Übertragung der Methodik auf andere Bereiche der Energietechnik, wie

die Charakterisierung von Brennstoffzellen oder Elektrolysesystemen, sehr vielversprechend. Perspektivisch könnte die in dieser Arbeit entwickelte Methodik auch dazu beitragen, die Erforschung und Entwicklung gänzlich neuer Energiespeicherkonzepte zu beschleunigen. Ob Redox-Flow-Batterien oder Speicher, die auf chemische Energieträger wie Wasserstoff aufbauen - all diese Technologien erfordern eine effiziente Charakterisierung und Optimierung komplexer Materialsysteme und Prozesse.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass diese Dissertation an der Schnittstelle zwischen statistischer Methodenentwicklung und angewandter Energietechnik angesiedelt ist. Sie demonstriert, wie durch die Kombination dieser Disziplinen komplexe Herausforderungen angegangen und technologische Transformationsprozesse unterstützt werden können. Die Erkenntnisse der Arbeit beschränken sich dabei nicht auf das konkrete Anwendungsfeld der Batterieforschung, sondern bieten vielversprechende Perspektiven für eine Vielzahl weiterer Bereiche, in denen parametrische Modelle durch aufwändige Experimente charakterisiert werden. Sie zeigen neue Wege auf, wie durch eine engere Verzahnung von Statistik, Modellierung und Domänenwissen Innovationsprozesse beschleunigt und die Entwicklung effizienter und nachhaltiger Technologien vorangetrieben werden kann.

## Literaturverzeichnis

- [1] United Nations, *Paris Agreement*, [https://unfccc.int/sites/default/files/english\\_paris\\_agreement.pdf](https://unfccc.int/sites/default/files/english_paris_agreement.pdf), 2015.
- [2] REN21, *Renewables Global Status Report*, <https://www.ren21.net/reports/global-status-report/>, 2021.
- [3] J. B. Goodenough und K.-S. Park, „The Li-ion rechargeable battery: a perspective,“ *Journal of the American Chemical Society*, Jg. 135, Nr. 4, S. 1167–1176, 2013. DOI: 10.1021/ja3091438.
- [4] International Energy Agency, *Global EV Outlook 2021*, <https://www.iea.org/reports/global-ev-outlook-2021>, 2021.
- [5] European Commission, *Critical Raw Materials for Strategic Technologies and Sectors in the EU*, <https://ec.europa.eu/docsroom/documents/42849>, 2020.
- [6] S. H. Ali und et al., „Mineral supply for sustainable development requires resource governance,“ *Nature*, Jg. 543, Nr. 7645, S. 367–372, 2017. DOI: 10.1038/nature21359.
- [7] E. Fan und et al., „Sustainable recycling technology for Li-ion batteries and beyond: challenges and future prospects,“ *Chemical Reviews*, Jg. 120, Nr. 14, S. 7020–7063, 2020. DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00535.
- [8] Z. Liang und S. Grijalva, „Considering Battery Degradation in Energy Storage System Design for Multi-Services Scenarios,“ in *2020 IEEE Power & Energy Society General Meeting (PESGM)*, Montreal, QC, Canada: IEEE, Aug. 2020, S. 1–5. DOI: 10.1109/PESGM41954.2020.9281753.
- [9] N. Collath, P. Gasper, A. Jossen u. a., „The Economic Impact of Battery Degradation Modelling Uncertainty,“ Denver, CO, USA: IEEE, Juli 2022, S. 01–05. DOI: 10.1109/PESGM48719.2022.9916844.
- [10] P. Keil und A. Jossen, „Charging protocols for lithium-ion batteries and their impact on cycle life—An experimental study with different 18650 high-power cells,“ *Journal of Energy Storage*, Jg. 6, S. 125–141, 2016. DOI: 10.1016/j.est.2016.02.005.

- 
- [11] V. Lam, X. Cui, F. Stroebl u. a., „A Decade of Insights: Delving into Calendar Aging Trends and Implications,“ *Submitted*,
- [12] C. Julien, A. Mauger, A. Vijn u. a., *Lithium Batteries: Science and Technology*. Springer, 2016, ISBN: 978-3-319-19107-2. DOI: 10.1007/978-3-319-19108-9.
- [13] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee u. a., „Li-ion battery materials: present and future,“ *Materials Today*, Jg. 18, Nr. 5, S. 252–264, 2015. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.10.040.
- [14] X. Fan, D. Deng, Y. Li u. a., „Recent Progress in SiC Nanostructures as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries,“ *Current Materials Science*, Jg. 16, Nr. 1, S. 18–29, 2023. DOI: 10.2174/2666145415666220822120615.
- [15] K. Xu, „Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries,“ *Chemical Reviews*, Jg. 104, Nr. 10, S. 4303–4418, 2004. DOI: 10.1021/cr030203g.
- [16] B. Tong und X. Li, „Towards separator safety of lithium-ion batteries: a review,“ *Mater. Chem. Front.*, Jg. 8, S. 309–340, 2 2024. DOI: 10.1039/D3QM00951C.
- [17] M. S. Whittingham, „Lithium Batteries and Cathode Materials,“ *Chemical Reviews*, Jg. 104, Nr. 10, S. 4271–4302, 2004. DOI: 10.1021/cr020731c.
- [18] G. L. Plett, *Battery Management Systems, Volume I: Battery Modeling*. Artech House, 2015, ISBN: 9781630810238.
- [19] A. Barré, B. Deguilhem, S. Grolleau u. a., „A review on lithium-ion battery ageing mechanisms and estimations for automotive applications,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 241, S. 680–689, 2013. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.05.040.
- [20] S. S. Zhang, K. Xu und T. R. Jow, „Study of the charging process of a LiCoO<sub>2</sub>-based Li-ion battery,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 160, Nr. 2, S. 1349–1354, 2018. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.02.087.
- [21] J. Schmalstieg, S. Käbitz, M. Ecker u. a., „A holistic aging model for Li(NiMnCo)O<sub>2</sub> based 18650 lithium-ion batteries,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 257, S. 325–334, 2014. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.02.012.
- [22] J. S. Edge, S. O’Kane, R. Prosser u. a., „Lithium ion battery degradation: what you need to know,“ *Physical Chemistry Chemical Physics*, Jg. 23, Nr. 14, S. 8200–8221, 2021. DOI: 10.1039/D1CP00359C.
- [23] C. R. Birkl, M. R. Roberts, E. McTurk u. a., „Degradation diagnostics for lithium ion cells,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 341, S. 373–386, 2017. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.12.011.

- 
- [24] T. Gewald, A. Candussio, L. Wildfeuer u. a., „Accelerated Aging Characterization of Lithium-ion Cells: Using Sensitivity Analysis to Identify the Stress Factors Relevant to Cyclic Aging,“ *Batteries*, Jg. 6, Nr. 1, S. 6, 2020. DOI: 10.3390/batteries6010006.
- [25] J. P. Rivera-Barrera, N. Muñoz-Galeano und H. O. Sarmiento-Maldonado, „SoC Estimation for Lithium-ion Batteries: Review and Future Challenges,“ *Electronics*, Jg. 6, 2017. DOI: 10.3390/electronics6040102.
- [26] X. Han, L. Lu, Y. Zheng u. a., „A review on the key issues of the lithium ion battery degradation among the whole life cycle,“ *eTransportation*, Jg. 1, S. 100 005, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.etrans.2019.100005>.
- [27] P. Keil, S. F. Schuster, J. Wilhelm u. a., „Calendar Aging of Lithium-Ion Batteries,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 163, Nr. 9, A1872–A1880, 2016. DOI: 10.1149/2.0411609jes.
- [28] C.-K. ChiuHuang und H.-Y. S. Huang, „Critical Lithiation for C-rate Dependent Mechanical Stresses in LiFePO<sub>4</sub>,“ *Journal of Solid State Electrochemistry*, Jg. 19, Nr. 8, S. 2245–2253, 2015. DOI: 10.1007/s10008-015-2836-5.
- [29] K.-J. Park, J.-Y. Hwang, H.-H. Ryu u. a., „Degradation Mechanism of Ni-Enriched NCA Cathode for Lithium Batteries: Are Microcracks Really Critical?“, *ACS Energy Letters*, Jg. 4, Nr. 6, S. 1394–1400, 2019. DOI: 10.1021/acsenenergylett.9b00733.
- [30] X.-G. Yang, Y. Leng, G. Zhang u. a., „Modeling of lithium plating induced aging of lithium-ion batteries: Transition from linear to nonlinear aging,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 447, S. 227 832, 2020. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.05.110.
- [31] K. Zhu, T. Wang, Y. Wu u. a., „Comprehensive Aging Model Coupling Chemical and Mechanical Degradation Mechanisms for NCM/C6-Si Lithium-Ion Batteries,“ *Energy Storage Materials*, Jg. 71, S. 103 620, 2024, ISSN: 24058297. DOI: 10.1016/j.ensm.2024.103620.
- [32] S. Solchenbach, C. Tacconis, A. Gomez Martin u. a., „Electrolyte motion induced salt inhomogeneity – a novel aging mechanism in large-format lithium-ion cells,“ *Energy Environ. Sci.*, Jg. 17, S. 7294–7317, 19 2024. DOI: 10.1039/D4EE03211J.
- [33] M. S. Hosen, J. Jaguemont, J. Van Mierlo u. a., „Battery Lifetime Prediction and Performance Assessment of Different Modeling Approaches,“ *iScience*, Jg. 24, Nr. 2, S. 102 060, 2021, ISSN: 25890042. DOI: 10.1016/j.isci.2021.102060.

- [34] K. Liu, T. R. Ashwin, X. Hu u. a., „An evaluation study of different modelling techniques for calendar ageing prediction of lithium-ion batteries,“ *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Jg. 131, S. 110 017, Okt. 2020. DOI: 10.1016/J.RSER.2020.110017.
- [35] B. Rumberg, B. Epping, I. Stradtman u. a., „Holistic calendar aging model parametrization concept for lifetime prediction of graphite/NMC lithium-ion cells,“ *Journal of Energy Storage*, Jg. 30, S. 101 510, 2020. DOI: 10.1016/j.est.2020.101510.
- [36] N. Kamyab, J. W. Weidner und R. E. White, „Mixed Mode Growth Model for the Solid Electrolyte Interface (SEI),“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 166, Nr. 2, A334–A341, 2019. DOI: 10.1149/2.1101902jes.
- [37] S. Khaleghi Rahimian, M. M. Forouzan, S. Han u. a., „A generalized physics-based calendar life model for Li-ion cells,“ *Electrochimica Acta*, Jg. 348, S. 136 343, 2020. DOI: 10.1016/j.electacta.2020.136343.
- [38] M. Montaru, S. Fiette, J. L. Koné u. a., „Calendar ageing model of Li-ion battery combining physics-based and empirical approaches,“ *Journal of Energy Storage*, Jg. 51, S. 104 544, Juli 2022. DOI: 10.1016/J.EST.2022.104544.
- [39] H. A. A. Ali, L. H. Raijmakers, K. Chayambuka u. a., „A comparison between physics-based Li-ion battery models,“ *Electrochimica Acta*, Jg. 493, S. 144 360, 2024. DOI: 10.1016/j.electacta.2024.144360.
- [40] W. Li, I. Demir, D. Cao u. a., „Data-driven systematic parameter identification of an electrochemical model for lithium-ion batteries with artificial intelligence,“ *Energy Storage Materials*, Jg. 44, S. 557–570, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.10.023>.
- [41] M. Doyle, T. F. Fuller und J. Newman, „Modeling of galvanostatic charge and discharge of the lithium/polymer/insertion cell,“ *Journal of the Electrochemical society*, Jg. 140, Nr. 6, S. 1526, 1993. DOI: 10.1149/1.2221597.
- [42] M. Safari, M. Morcrette, A. Teyssot u. a., „Multimodal Physics-Based Aging Model for Life Prediction of Li-Ion Batteries,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 156, A145, 3 2009, ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/1.3043429.
- [43] S. E. J. O’Kane, I. D. Campbell, M. W. J. Marzook u. a., „Physical Origin of the Differential Voltage Minimum Associated with Lithium Plating in Li-Ion Batteries,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 167, Nr. 9, S. 090 540, Mai 2020. DOI: 10.1149/1945-7111/ab90ac.

- 
- [44] W. Ai, L. Kraft, J. Sturm u. a., „Electrochemical Thermal-Mechanical Modelling of Stress Inhomogeneity in Lithium-Ion Pouch Cells,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 167, Nr. 1, S. 013 512, Okt. 2019. DOI: 10.1149/2.0122001JES.
- [45] F. Pistorio, D. Clerici, F. Mocera u. a., „Coupled electrochemical–mechanical model for fracture analysis in active materials of lithium ion batteries,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 580, S. 233 378, 2023. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2023.233378.
- [46] X. Lin, J. Park, L. Liu u. a., „A Comprehensive Capacity Fade Model and Analysis for Li-Ion Batteries,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 160, Nr. 10, A1701, Aug. 2013. DOI: 10.1149/2.040310jes.
- [47] J. M. Reniers, G. Mulder und D. A. Howey, „Review and Performance Comparison of Mechanical-Chemical Degradation Models for Lithium-Ion Batteries,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 166, Nr. 14, A3189–A3200, Sep. 2019. DOI: 10.1149/2.0281914jes.
- [48] Z. Chen, D. L. Danilov, Q. Zhang u. a., „Modeling NCA/C6-Si battery ageing,“ *Electrochimica Acta*, Jg. 430, S. 141 077, 2022. DOI: 10.1016/j.electacta.2022.141077.
- [49] S. E. J. O’Kane, W. Ai, G. Madabattula u. a., „Lithium-ion battery degradation: how to model it,“ *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Jg. 24, S. 7909–7922, 13 2022. DOI: 10.1039/D2CP00417H.
- [50] M. Naumann, M. Schimpe, P. Keil u. a., „Analysis and modeling of calendar aging of a commercial LiFePO<sub>4</sub>/graphite cell,“ *Journal of Energy Storage*, Jg. 17, S. 153–169, 2018. DOI: 10.1016/j.est.2018.01.019.
- [51] M. Naumann, F. B. Spingler und A. Jossen, „Analysis and modeling of cycle aging of a commercial LiFePO<sub>4</sub>/graphite cell,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 451, S. 227 666, 2020. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.227666.
- [52] P. Gasper, K. Gering, E. Dufek u. a., „Challenging Practices of Algebraic Battery Life Models through Statistical Validation and Model Identification via Machine-Learning,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 168, Nr. 2, S. 020 502, 2021. DOI: 10.1149/1945-7111/abdde1.
- [53] K. Uddin, T. Jackson, W. D. Widanage u. a., „On the possibility of extending the lifetime of lithium-ion batteries through optimal V2G facilitated by an integrated vehicle and smart-grid system,“ *Energy*, Jg. 133, S. 710–722, 2017. DOI: 10.1016/j.energy.2017.04.116.

- 
- [54] R. Mathieu, I. Baghdadi, O. Briat u. a., „D-optimal design of experiments applied to lithium battery for ageing model calibration“, *Energy*, Jg. 141, S. 2108–2119, 2017. DOI: 10.1016/j.energy.2017.11.130.
- [55] A. Cordoba-Arenas, S. Onori, Y. Guezennec u. a., „Capacity and power fade cycle-life model for plug-in hybrid electric vehicle lithium-ion battery cells containing blended spinel and layered-oxide positive electrodes“, *Journal of Power Sources*, Jg. 278, S. 473–483, 2015. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.12.047.
- [56] S. Saxena, C. Hendricks und M. Pecht, „Cycle life testing and modeling of graphite/LiCoO<sub>2</sub> cells under different state of charge ranges“, *Journal of Power Sources*, Jg. 327, S. 394–400, 2016. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.07.057.
- [57] G. Suri und S. Onori, „A control-oriented cycle-life model for hybrid electric vehicle lithium-ion batteries“, *Energy*, Jg. 96, S. 644–653, 2016. DOI: 10.1016/j.energy.2015.11.075.
- [58] F. Todeschini, S. Onori und G. Rizzoni, „An experimentally validated capacity degradation model for Li-ion batteries in PHEVs applications“, *IFAC Proceedings Volumes*, Jg. 45, Nr. 20, S. 456–461, 2012. DOI: 10.3182/20120829-3-MX-2028.00173.
- [59] E. Sarasketa-Zabala, I. Gandiaga, E. Martinez-Laserna u. a., „Calendar ageing analysis of a lithium-ion battery cell with graphite/LiFePO<sub>4</sub> electrodes“, *Journal of Power Sources*, Jg. 275, S. 573–587, 2015. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.08.051.
- [60] M. Schimpe, M. E. von Kuepach, M. Naumann u. a., „Comprehensive Modeling of Temperature-Dependent Degradation Mechanisms in Lithium Iron Phosphate Batteries“, *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 165, A181–A193, 2 Jan. 2018, ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.1181714JES.
- [61] B. Bole, C. S. Kulkarni und M. Daigle, „Adaptation of an Electrochemistry-based Li-Ion Battery Model to Account for Deterioration Observed Under Randomized Use“, *Annual Conference of the PHM Society*, Jg. 6, Nr. 1, 2014. DOI: 10.36001/phmconf.2014.v6i1.2490.
- [62] M. Ecker, J. B. Gerschler, J. Vogel u. a., „Development of a lifetime prediction model for lithium-ion batteries based on extended accelerated aging test data“, *Journal of Power Sources*, Jg. 215, S. 248–257, Okt. 2012, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.05.012.

- 
- [63] K. L. Gering, „Novel Method for Evaluation and Prediction of Capacity Loss Metrics in Li-Ion Electrochemical Cells,“ *Electrochimica Acta*, Jg. 228, S. 636–651, 2017. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.01.052.
- [64] E. Redondo-Iglesias, P. Venet und S. Pelissier, „Eyring acceleration model for predicting calendar ageing of lithium-ion batteries,“ *Journal of Energy Storage*, Jg. 13, S. 176–183, 2017. DOI: 10.1016/j.est.2017.06.009.
- [65] J. Wang, J. Purewal, P. Liu u. a., „Degradation of lithium ion batteries employing graphite negatives and nickel–cobalt–manganese oxide+ spinel manganese oxide positives: Part 1, aging mechanisms and life estimation,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 269, S. 937–948, 2014. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.07.030.
- [66] M. Muehlbauer, F. Rang, H. Palm u. a., „Pareto-optimal power flow control in heterogeneous battery energy storage systems,“ *Journal of Energy Storage*, Jg. 48, Apr. 2022, ISSN: 2352152X. DOI: 10.1016/j.est.2021.103803.
- [67] A. Karger, J. Schmitt, C. Kirst u. a., „Mechanistic calendar aging model for lithium-ion batteries,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 578, S. 233 208, 2023. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2023.233208.
- [68] A. Karger, J. Schmitt, C. Kirst u. a., „Mechanistic cycle aging model for the open-circuit voltage curve of lithium-ion batteries,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 593, S. 233 947, 2024. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2023.233947.
- [69] C. Lv, X. Zhou, L. Zhong u. a., „Machine learning: an advanced platform for materials development and state prediction in lithium-ion batteries,“ *Advanced Materials*, Jg. 34, Nr. 25, S. 2 101 474, 2022. DOI: 10.1002/adma.202101474.
- [70] M. Aykol, P. Herring und A. Anapolsky, „Machine learning for continuous innovation in battery technologies,“ *Nature Reviews Materials*, Jg. 5, Nr. 10, S. 725–727, 2020. DOI: 10.1038/s41578-020-0216-y.
- [71] M.-F. Ng, Y. Sun und Z. W. Seh, „Machine learning inspired battery materials innovation,“ *Energy Advances*, 2023. DOI: 10.1039/D3YA00040K.
- [72] I. A. Moses, R. P. Joshi, B. Ozdemir u. a., „Machine learning screening of metal-ion battery electrode materials,“ *ACS Applied Materials & Interfaces*, Jg. 13, Nr. 45, S. 53 355–53 362, 2021. DOI: 10.1021/acsami.1c04627.
- [73] Y. Qiu, X. Zhang, Y. Tian u. a., „Machine learning promotes the development of all-solid-state batteries,“ *Chinese Journal of Structural Chemistry*, S. 100 118, 2023. DOI: 10.1016/j.cjsc.2023.100118.

- 
- [74] M. Bercibar, „Machine-learning techniques used to accurately predict battery life,“ *Nature*, Jg. 568, S. 325–326, Apr. 2019. DOI: 10.1038/d41586-019-01138-1.
- [75] A. Nuhic, T. Terzimehic, T. Soczka-Guth u. a., „Health diagnosis and remaining useful life prognostics of lithium-ion batteries using data-driven methods,“ *Journal of power sources*, Jg. 239, S. 680–688, 2013. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.11.146.
- [76] W. Guo und M. He, „An Optimal Relevance Vector Machine with a Modified Degradation Model for Remaining Useful Lifetime Prediction of Lithium-Ion Batteries,“ *Applied Soft Computing*, Jg. 124, S. 108 967, 2022. DOI: 10.1016/j.asoc.2022.108967.
- [77] K. Liu, Y. Li, X. Hu u. a., „Gaussian Process Regression with Automatic Relevance Determination Kernel for Calendar Aging Prediction of Lithium-Ion Batteries,“ *IEEE Transactions on Industrial Informatics*, Jg. 16, Nr. 6, S. 3767–3777, Juni 2020. DOI: 10.1109/TII.2019.2941747.
- [78] S. Pohlmann, A. Mashayekh, F. Stroebl u. a., „State-of-Health Prediction of Lithium-Ion Batteries Based on a Low Dimensional Gaussian Process Regression,“ *Journal of Energy Storage*, Jg. 88, S. 111 649, Mai 2024. DOI: 10.1016/j.est.2024.111649.
- [79] K. Park, Y. Choi, W. J. Choi u. a., „LSTM-Based Battery Remaining Useful Life Prediction With Multi-Channel Charging Profiles,“ *IEEE Access*, Jg. 8, S. 20 786–20 798, 2020. DOI: 10.1109/ACCESS.2020.2968939.
- [80] J. Li, S. Zhao, M. S. Miah u. a., „Remaining useful life prediction of lithium-ion batteries via an EIS based deep learning approach,“ *Energy Reports*, Jg. 10, S. 3629–3638, 2023. DOI: 10.1016/j.egy.2023.10.030.
- [81] K. A. Severson, P. M. Attia, N. Jin u. a., „Data-driven prediction of battery cycle life before capacity degradation,“ *Nature Energy*, Jg. 4, Nr. 5, S. 383–391, 2019. DOI: 10.1038/s41560-019-0356-8.
- [82] Y. Che, Y. Zheng, X. Sui u. a., „Boosting battery state of health estimation based on self-supervised learning,“ *Journal of Energy Chemistry*, Jg. 84, S. 335–346, 2023. DOI: 10.1016/j.jechem.2023.05.034.
- [83] G. Pozzato, A. Allam und S. Onori, „Analysis and key findings from real-world electric vehicle field data,“ *Joule*, Jg. 7, Nr. 8, S. 2035–2053, 2023. DOI: 10.1016/j.joule.2023.07.018.
- [84] Y. Che, X. Hu, X. Lin u. a., „Health prognostics for lithium-ion batteries: mechanisms, methods, and prospects,“ *Energy & Environmental Science*, Jg. 16, Nr. 2, S. 338–371, 2023. DOI: 10.1039/D2EE03019E.

- [85] A. Thelen, V. Lam, P. A. Asinger u. a., „Integrating physics-based modeling and machine learning for degradation diagnostics of lithium-ion batteries,“ *Energy Storage Materials*, Jg. 50, S. 668–695, 2022. DOI: 10.1016/j.ensm.2022.05.047.
- [86] J. Ma, P. Shang, X. Zou u. a., „A hybrid transfer learning scheme for remaining useful life prediction and cycle life test optimization of different formulation Li-ion power batteries,“ *Applied Energy*, Jg. 282, S. 116167, 2021. DOI: 10.1016/j.apenergy.2020.116167.
- [87] Z. Nozarijoubary und H. K. Fathy, „Machine learning for battery systems applications: Progress, challenges, and opportunities,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 601, S. 234272, 2024. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2024.234272.
- [88] W. Li, J. Zhang, F. Ringbeck u. a., „Physics-informed neural networks for electrode-level state estimation in lithium-ion batteries,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 506, S. 230034, 2021. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.230034.
- [89] L. Xu, Z. Deng, Y. Xie u. a., „A Novel Hybrid Physics-Based and Data-Driven Approach for Degradation Trajectory Prediction in Li-Ion Batteries,“ *IEEE Transactions on Transportation Electrification*, Jg. 9, Nr. 2, S. 2628–2644, 2023. DOI: 10.1109/TTE.2022.3212024.
- [90] F. Wang, Z. Wu, Z. Zhao u. a., „Physical knowledge guided state of health estimation of lithium-ion battery with limited segment data,“ *Reliability Engineering & System Safety*, Jg. 251, S. 110325, 2024. DOI: 10.1016/j.ress.2024.110325.
- [91] M. Aykol, C. B. Gopal, A. Anapolsky u. a., „Perspective—Combining Physics and Machine Learning to Predict Battery Lifetime,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 168, Nr. 3, S. 030525, März 2021. DOI: 10.1149/1945-7111/abec55.
- [92] K. L. Gering, S. V. Sazhin, D. K. Jamison u. a., „Investigation of path dependence in commercial lithium-ion cells chosen for plug-in hybrid vehicle duty cycle protocols,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 196, Nr. 7, S. 3395–3403, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.05.058>.
- [93] M. Rogge und A. Jossen, „Path-Dependent Ageing of Lithium-ion Batteries and Implications on the Ageing Assessment of Accelerated Ageing Tests,“ *Batteries & Supercaps*, Jg. 7, Nr. 1, e202300575, 2024. DOI: 10.1002/batt.202300575.
- [94] R. A. Fisher, *The Design of Experiments*. (The Design of Experiments.). Oxford, England: Oliver & Boyd, 1935, S. xi, 251.

- 
- [95] D. C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, Tenth edition. Hoboken, NJ: Wiley, 2020, ISBN: 978-1-119-49247-4 978-1-119-49244-3.
- [96] G. E. P. Box, J. S. Hunter und W. G. Hunter, *Statistics for Experimenters: Design, Innovation, and Discovery* (Wiley Series in Probability and Statistics), 2nd ed. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience, 2005, ISBN: 978-0-471-71813-0.
- [97] S. Ferreira, R. Bruns, H. Ferreira u. a., „Box-Behnken Design: An Alternative for the Optimization of Analytical Methods,“ *Analytica Chimica Acta*, Jg. 597, Nr. 2, S. 179–186, Aug. 2007, ISSN: 00032670. DOI: 10.1016/j.aca.2007.07.011.
- [98] R. N. Kacker, E. Lagergren und J. J. Filliben, „Taguchi’s Orthogonal Arrays Are Classical Designs of Experiments,“ *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, Jg. 96, S. 577–591, 1991. DOI: 10.6028/jres.096.034.
- [99] G. Taguchi, *Introduction to quality engineering: designing quality into products and processes*. Tokyo: The Organization, 1986, ISBN: 978-92-833-1084-6 978-92-833-1083-9.
- [100] V. Czitrom, „One-Factor-at-a-Time versus Designed Experiments,“ *The American Statistician*, Jg. 53, Nr. 2, S. 126–131, Mai 1999, ISSN: 0003-1305, 1537-2731. DOI: 10.1080/00031305.1999.10474445.
- [101] D. P. Kroese, T. Taimre und Z. I. Botev, *Handbook of Monte Carlo Methods* (Wiley Series in Probability and Statistics 706). Hoboken: Wiley, 2011, ISBN: 978-0-470-17793-8.
- [102] M. D. McKay, R. J. Beckman und W. J. Conover, „A Comparison of Three Methods for Selecting Values of Input Variables in the Analysis of Output from a Computer Code,“ *Technometrics*, Jg. 21, Nr. 2, S. 239, Mai 1979. DOI: 10.2307/1268522.
- [103] B. Minasny und A. B. McBratney, „A Conditioned Latin Hypercube Method for Sampling in the Presence of Ancillary Information,“ *Computers & Geosciences*, Jg. 32, Nr. 9, S. 1378–1388, 2006. DOI: 10.1016/j.cageo.2005.12.009.
- [104] G. Franceschini und S. Macchietto, „Model-based design of experiments for parameter precision: State of the art,“ *Chemical Engineering Science*, 2008. DOI: 10.1016/j.ces.2007.11.034.
- [105] A. R. Gottu Mukkula, M. Mateáš, M. Fikar u. a., „Robust Multi-Stage Model-Based Design of Optimal Experiments for Nonlinear Estimation,“ *Computers & Chemical Engineering*, Jg. 155, S. 107499, Dez. 2021. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2021.107499.

- 
- [106] H. Lauschmann und V. Beneš, „Spatial Statistics in the Material Research,“ in *Industrial Statistics*, Heidelberg: Physica-Verlag HD, 1997, S. 285–293, ISBN: 978-3-642-59268-3.
- [107] M. J. Anderson, L. Liao und H. C. Basoalto, „An Assessment of Statistical Models of Competitive Growth during Transient Ostwald Ripening in Turbine Disc Nickel-Based Superalloys,“ *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, Jg. 30, Nr. 7, S. 075 005, 2022. DOI: 10.1088/1361-651X/ac8c5d.
- [108] J. Pinheiro, B. Bornkamp, E. Glimm u. a., „Model-Based Dose Finding under Model Uncertainty Using General Parametric Models,“ *Statist. Med.*, Jg. 33, Nr. 10, S. 1646–1661, Mai 2014, ISSN: 02776715. DOI: 10.1002/sim.6052.
- [109] J. Heitzmann, Y. Thoma, R. Bricca u. a., „Implementation and Comparison of Two Pharmacometric Tools for Model-Based Therapeutic Drug Monitoring and Precision Dosing of Daptomycin,“ *Pharmaceutics*, Jg. 14, Nr. 1, S. 114, 2022, ISSN: 1999-4923. DOI: 10.3390/pharmaceutics14010114.
- [110] S. Afonin, „Structural-Parametric Model Electroelastic Actuator Nano- and Micro-displacement of Mechatronics Systems for Nanotechnology and Ecology Research,“ *MOJ Ecology & Environmental Sciences*, Jg. 3, Sep. 2018. DOI: 10.15406/mojes.2018.03.00104.
- [111] C. Tamm und S. Perfetto, „Design and Optimization of Mechatronic Systems Using a Holistic and Parametric Simulation Approach,“ *IFAC-PapersOnLine*, Jg. 52, Nr. 15, S. 271–276, 2019, ISSN: 24058963. DOI: 10.1016/j.ifacol.2019.11.686.
- [112] R. Aylmer Fisher, „The Arrangement of Field Experiments,“ *Journal of the Ministry of Agriculture*, 1926. DOI: 10.23637/rothamsted.8v61q.
- [113] A. C. Atkinson und A. N. Donev, *Optimum Experimental Designs* (Oxford Statistical Science Series 8). Oxford [England] : New York: Clarendon Press ; Oxford University Press, 1992, ISBN: 978-0-19-852254-6.
- [114] G. Franceschini und S. Macchietto, „Model-Based Design of Experiments for Parameter Precision: State of the Art,“ *Chemical Engineering Science*, Jg. 63, Nr. 19, S. 4846–4872, Okt. 2008, ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/j.ces.2007.11.034.
- [115] V. Fedorov, „Optimal Experimental Design: Optimal Experimental Design,“ *WIREs Comp Stat*, Jg. 2, Nr. 5, S. 581–589, 1972, ISSN: 19395108. DOI: 10.1002/wics.100.

- [116] P. Reisenhel und D. Lesieutre, „A Numerical Experiment on Allocating Resources Between Design of Experiment Samples and Surrogate-Based Optimization Infills,“ in *52nd AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics and Materials Conference*, Denver, Colorado: American Institute of Aeronautics and Astronautics, Apr. 2011, ISBN: 978-1-60086-951-8. DOI: 10.2514/6.2011-2150.
- [117] S. M. Kay, *Fundamentals of statistical signal processing* (Prentice Hall signal processing series). Englewood Cliffs, N.J: Prentice-Hall PTR, 1993, ISBN: 978-0-13-345711-7 978-0-13-504135-2 978-0-13-280803-3.
- [118] A. Charnes, E. L. Frome und P. L. Yu, „The Equivalence of Generalized Least Squares and Maximum Likelihood Estimates in the Exponential Family,“ *Journal of the American Statistical Association*, Jg. 71, Nr. 353, S. 169–171, März 1976. DOI: 10.1080/01621459.1976.10481508.
- [119] H.-O. Georgii, *Stochastik: Einführung in die Wahrscheinlichkeitstheorie und Statistik* (De Gruyter Studium), 5. Aufl. Berlin: De Gruyter, 2015, ISBN: 978-3-11-035970-1 978-3-11-035969-5.
- [120] N. Palm, F. Stroebl und H. Palm, „Parameter Individual Optimal Experimental Design and Calibration of Parametric Models,“ *IEEE Access*, Jg. 10, S. 112 515–112 528, 2022. DOI: 10.1109/ACCESS.2022.3216364.
- [121] S. S. Shapiro und M. B. Wilk, „An Analysis of Variance Test for Normality (Complete Samples),“ *Biometrika*, Jg. 52, Nr. 3-4, S. 591–611, Dez. 1965, ISSN: 0006-3444, 1464-3510. DOI: 10.1093/biomet/52.3-4.591.
- [122] T. Fushiki, „Estimation of Prediction Error by Using K-fold Cross-Validation,“ *Stat Comput*, Jg. 21, Nr. 2, S. 137–146, Apr. 2011, ISSN: 0960-3174, 1573-1375. DOI: 10.1007/s11222-009-9153-8.
- [123] J. Rodriguez, A. Perez und J. Lozano, „Sensitivity Analysis of K-Fold Cross Validation in Prediction Error Estimation,“ *IEEE Trans. Pattern Anal. Mach. Intell.*, Jg. 32, Nr. 3, S. 569–575, März 2010, ISSN: 0162-8828. DOI: 10.1109/TPAMI.2009.187.
- [124] J. Li, „Assessing the Accuracy of Predictive Models for Numerical Data: Not  $r$  nor  $R^2$ , Why Not? Then What?“ *PLoS ONE*, Jg. 12, Nr. 8, Q. Zhang, Hrsg., e0183250, Aug. 2017, ISSN: 1932-6203. DOI: 10.1371/journal.pone.0183250.
- [125] C. Tofallis, „A Better Measure of Relative Prediction Accuracy for Model Selection and Model Estimation,“ *Journal of the Operational Research Society*, Jg. 66, Nr. 8, S. 1352–1362, Aug. 2015, ISSN: 0160-5682, 1476-9360. DOI: 10.1057/jors.2014.103.

- 
- [126] S. Park, D. Kato, Z. Gima u. a., „Optimal Experimental Design for Parameterization of an Electrochemical Lithium-Ion Battery Model,“ *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 165, Nr. 7, A1309–A1323, 2018, ISSN: 0013-4651, 1945-7111. DOI: 10.1149/2.0421807jes.
- [127] D. N. T. How, M. A. Hannan, M. S. Hossain Lipu u. a., „State of Charge Estimation for Lithium-Ion Batteries Using Model-Based and Data-Driven Methods: A Review,“ *IEEE Access*, Jg. 7, S. 136 116–136 136, 2019, ISSN: 2169-3536. DOI: 10.1109/ACCESS.2019.2942213.
- [128] B. Efron und R. Tibshirani, „The Bootstrap Method for Assessing Statistical Accuracy,“ *Behaviormetrika*, Jg. 12, Nr. 17, S. 1–35, Jan. 1985, ISSN: 1349-6964. DOI: 10.2333/bhmk.12.17\_1.
- [129] F. Stroebl, R. Petersohn, B. Schricker u. a., „A Multi-Stage Lithium-Ion Battery Aging Dataset Using Various Experimental Design Methodologies,“ *Scientific Data*, Jg. 11, Nr. 1, S. 1020, Sep. 2024. DOI: 10.1038/s41597-024-03859-z.
- [130] R. Storn und K. Price, „Differential Evolution – A Simple and Efficient Heuristic for Global Optimization over Continuous Spaces,“ *Journal of Global Optimization*, Jg. 11, Nr. 4, S. 341–359, Dez. 1997. DOI: 10.1023/A:1008202821328.
- [131] P. Virtanen, R. Gommers, T. E. Oliphant u. a., „SciPy 1.0: fundamental algorithms for scientific computing in Python,“ *Nature Methods*, Jg. 17, Nr. 3, S. 261–272, März 2020. DOI: 10.1038/s41592-019-0686-2.
- [132] G. I. Webb, C. Sammut, C. Perlich u. a., „Leave-One-Out Cross-Validation,“ in *Encyclopedia of Machine Learning*, C. Sammut und G. I. Webb, Hrsg., Boston, MA: Springer US, 2011, S. 600–601, ISBN: 978-0-387-30768-8 978-0-387-30164-8. DOI: 10.1007/978-0-387-30164-8\_469.
- [133] F. Pedregosa, G. Varoquaux, A. Gramfort u. a., „Scikit-Learn: Machine Learning in Python,“ *the Journal of machine Learning research*, Jg. 12, S. 2825–2830, 2011, ISSN: 1532-4435.
- [134] J. Pinheiro, B. Bornkamp, E. Glimm u. a., „Model-based dose finding under model uncertainty using general parametric models,“ *Statistics in Medicine*, 2013. DOI: 10.1002/sim.6052.
- [135] P. Gasper, N. Collath, H. C. Hesse u. a., „Machine-Learning Assisted Identification of Accurate Battery Lifetime Models with Uncertainty,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 169, Nr. 8, S. 080 518, Aug. 2022. DOI: 10.1149/1945-7111/AC86A8.

- [136] N. Collath, B. Tepe, S. Englberger u. a., „Aging aware operation of lithium-ion battery energy storage systems: A review,“ *Journal of Energy Storage*, Jg. 55, 2022. DOI: 10.1016/j.est.2022.105634.
- [137] A. Reiter, „Electrical cell-to-cell variations within large-scale battery systems — A novel characterization and modeling approach,“ *Journal of Energy Storage*, 2023. DOI: 10.1016/j.est.2022.106152.
- [138] G. E. P. Box und N. R. Draper, *Empirical model-building and response surfaces* (Wiley series in probability and mathematical statistics). New York: Wiley, 1987, ISBN: 978-0-471-81033-9.
- [139] A. Garcia-Diaz und D. T. Phillips, *Principles of experimental design and analysis*. London: Chapman & Hall, 1995, ISBN: 978-0-412-60570-3.
- [140] M. J. Anderson und P. J. Whitcomb, „Design of experiments,“ *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, S. 10–38, 2024, Publisher: Wiley Online Library. DOI: 10.1002/0471238961.0405190908010814.a01.pub4.
- [141] A. C. Atkinson, A. N. Donev und R. D. Tobias, *Optimum experimental designs, with SAS* (Oxford statistical science series 34). Oxford: Oxford University Press, 2007, OCLC: ocm84995434, ISBN: 978-0-19-929659-0 978-0-19-929660-6.
- [142] F. Galvanin, S. Macchietto und F. Bezzo, „Model-Based Design of Parallel Experiments,“ *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Jg. 46, Nr. 3, S. 871–882, Jan. 2007. DOI: 10.1021/ie0611406.
- [143] A. R. Gottu Mukkula und R. Paulen, „Model-based design of optimal experiments for nonlinear systems in the context of guaranteed parameter estimation,“ *Computers & Chemical Engineering*, Jg. 99, S. 198–213, Apr. 2017. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2017.01.029.
- [144] S. Asprey und S. Macchietto, „Designing robust optimal dynamic experiments,“ *Journal of Process Control*, Jg. 12, Nr. 4, S. 545–556, 2002. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0959-1524\(01\)00020-8](https://doi.org/10.1016/S0959-1524(01)00020-8).
- [145] J. Stegmaier, D. Skanda und D. Lebiedz, „Robust Optimal Design of Experiments for Model Discrimination Using an Interactive Software Tool,“ *PLOS ONE*, Jg. 8, Nr. 2, 2013. DOI: 10.1371/journal.pone.0055723.

- 
- [146] H. Palm und J. Holzmann, „Hyper Space Exploration A Multicriterial Quantitative Trade-Off Analysis for System Design in Complex Environment,“ in *2018 IEEE International Systems Engineering Symposium (ISSE)*, Rome: IEEE, Okt. 2018, S. 1–6. DOI: 10.1109/SysEng.2018.8544435.
- [147] R. L. Iman, J. C. Helton und J. E. Campbell, „An Approach to Sensitivity Analysis of Computer Models: Part I—Introduction, Input Variable Selection and Preliminary Variable Assessment,“ *Journal of Quality Technology*, Jg. 13, Nr. 3, S. 174–183, Juli 1981. DOI: 10.1080/00224065.1981.11978748.
- [148] P. De Aguiar, B. Bourguignon, M. Khots u. a., „D-optimal designs,“ *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, Jg. 30, Nr. 2, S. 199–210, Dez. 1995. DOI: 10.1016/0169-7439(94)00076-X.
- [149] C. S. Wong und J. C. Masaro, „A-optimal design matrices,“ *Discrete Mathematics*, Jg. 50, S. 295–318, 1984. DOI: 10.1016/0012-365X(84)90056-6.
- [150] N. Metropolis und S. Ulam, „The Monte Carlo Method,“ *Journal of the American Statistical Association*, Jg. 44, Nr. 247, S. 335–341, Sep. 1949. DOI: 10.1080/01621459.1949.10483310.
- [151] A. Shapiro, „Monte Carlo Sampling Methods,“ in *Handbooks in Operations Research and Management Science*, Bd. 10, Elsevier, 2003, S. 353–425, ISBN: 978-0-444-50854-6. DOI: 10.1016/S0927-0507(03)10006-0.
- [152] A. Krupp, R. Beckmann, T. Diekmann u. a., „Calendar aging model for lithium-ion batteries considering the influence of cell characterization,“ *Journal of Energy Storage*, Jg. 45, S. 103506, Jan. 2022. DOI: 10.1016/J.EST.2021.103506.
- [153] H. Ali, H. Beltran, N. J. Lindsey u. a., „Assessment of the calendar aging of lithium-ion batteries for a long-term—Space missions,“ *Frontiers in Energy Research*, Jg. 11, Feb. 2023, ISSN: 2296598X. DOI: 10.3389/fenrg.2023.1108269.
- [154] L. Wildfeuer, A. Karger, D. Aygöl u. a., *Experimental degradation study of a commercial lithium-ion battery*, mediaTUM <https://doi.org/10.14459/2023MP1713382>, 2023.
- [155] M. Dubarry, N. Vuillaume und B. Y. Liaw, „Origins and accommodation of cell variations in Li-ion battery pack modeling,“ *International Journal of Energy Research*, Jg. 34, Nr. 2, S. 216–231, Feb. 2010. DOI: 10.1002/er.1668.

- 
- [156] T. Baumhöfer, M. Brühl, S. Rothgang u. a., „Production caused variation in capacity aging trend and correlation to initial cell performance,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 247, S. 332–338, Feb. 2014. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.08.108.
- [157] K. Rumpf, M. Naumann und A. Jossen, „Experimental investigation of parametric cell-to-cell variation and correlation based on 1100 commercial lithium-ion cells,“ *Journal of Energy Storage*, Jg. 14, S. 224–243, Dez. 2017. DOI: 10.1016/j.est.2017.09.010.
- [158] M. Baumann, L. Wildfeuer, S. Rohr u. a., „Parameter variations within Li-Ion battery packs – Theoretical investigations and experimental quantification,“ *Journal of Energy Storage*, Jg. 18, S. 295–307, Aug. 2018. DOI: 10.1016/j.est.2018.04.031.
- [159] B. Saha und K. Goebel, *Battery data set, NASA Prognostics Data Repository* <https://c3.ndc.nasa.gov/dashlink/resources/133/>, 2007.
- [160] K. Goebel, B. Saha, A. Saxena u. a., „Prognostics in Battery Health Management,“ *IEEE Instrum. Meas. Mag.*, Jg. 11, Nr. 4, S. 33–40, 2008. DOI: 10.1109/MIM.2008.4579269.
- [161] B. Bole, *Randomized Battery Usage, NASA Prognostics Data Repository* <https://phm-datasets.s3.amazonaws.com/NASA/11.+Randomized+Battery+Usage+Data+Set.zip>, 2007.
- [162] *CALCE battery research group homepage* <https://calce.umd.edu/battery-data>, 2011.
- [163] W. He, N. Williard, M. Osterman u. a., „Prognostics of lithium-ion batteries based on Dempster–Shafer theory and the Bayesian Monte Carlo method,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 196, Nr. 23, S. 10 314–10 321, 2011. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.08.040.
- [164] Y. Xing, E. W. Ma, K.-L. Tsui u. a., „An ensemble model for predicting the remaining useful performance of lithium-ion batteries,“ *Microelectronics Reliability*, Jg. 53, Nr. 6, S. 811–820, 2013. DOI: 10.1016/j.microrel.2012.12.003.
- [165] F. Zheng, Y. Xing, J. Jiang u. a., „Influence of different open circuit voltage tests on state of charge online estimation for lithium-ion batteries,“ *Applied Energy*, Jg. 183, S. 513–525, 2016. DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.09.010.

- [166] N. Williard, W. He, M. Osterman u. a., „Comparative Analysis of Features for Determining State of Health in Lithium-Ion Batteries,“ *International Journal of Prognostics and Health Management*, Jg. 4, Nr. 1, 2020. DOI: 10.36001/ijphm.2013.v4i1.1437.
- [167] P. Keil und A. Jossen, „Calendar Aging of NCA Lithium-Ion Batteries Investigated by Differential Voltage Analysis and Coulomb Tracking,“ *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 164, Nr. 1, A6066–A6074, 2017. DOI: 10.1149/2.0091701jes.
- [168] C. R. Birkel, *Oxford Battery Degradation Dataset 1*, *Oxford University Research Archive* <https://doi.org/10.5287/bodleian:K02kdmYGg>, 2017.
- [169] W. Diao, S. Saxena und M. Pecht, „Accelerated cycle life testing and capacity degradation modeling of LiCoO<sub>2</sub>-graphite cells,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 435, S. 226 830, 2019. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.226830.
- [170] G. Steinbuß, B. Rzepka, S. Bischof u. a., *Frequent Observations from a Battery System with Subunits*, *Karlsruher Institut für Technologie (KIT)* <https://doi.org/10.5445/IR/1000094469>, 2019.
- [171] G. Steinbuss, B. Rzepka, S. Bischof u. a., „FOBSS: Monitoring Data from a Modular Battery System,“ in *Proceedings of the Tenth ACM International Conference on Future Energy Systems*, Ser. e-Energy '19, Association for Computing Machinery, 2019, 456–459. DOI: 10.1145/3307772.3331020.
- [172] D. Juarez-Robles, J. A. Jeevarajan und P. P. Mukherjee, „Degradation-Safety Analytics in Lithium-Ion Cells: Part I. Aging under Charge/Discharge Cycling,“ *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 167, Nr. 16, S. 160 510, 2020. DOI: 10.1149/1945-7111/abc8c0.
- [173] Y. Preger, H. M. Barkholtz, A. Fresquez u. a., „Degradation of Commercial Lithium-Ion Cells as a Function of Chemistry and Cycling Conditions,“ *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 167, Nr. 12, S. 120 532, 2020. DOI: 10.1149/1945-7111/abae37.
- [174] T. Raj, *Path Dependent Battery Degradation Dataset Part 1*, *Oxford University Research Archive* <https://doi.org/10.5287/bodleian:v0ervBv6p>, 2020.
- [175] T. Raj, *Path Dependent Battery Degradation Dataset Part 2*, *Oxford University Research Archive* <https://doi.org/10.5287/bodleian:2zvynkyRg>, 2021.
- [176] T. Raj, *Path Dependent Battery Degradation Dataset Part 3*, *Oxford University Research Archive* <https://doi.org/10.5287/bodleian:j1a2eD7ow>, 2021.

- 
- [177] T. Raj, A. A. Wang, C. W. Monroe u. a., „Investigation of Path-Dependent Degradation in Lithium-Ion Batteries“, *Batteries and Supercaps*, Jg. 3, Nr. 12, S. 1377–1385, 2020. DOI: 10.1002/batt.202000160.
- [178] P. Mohtat, J. B. Siegel und A. G. Stefanopoulou, *UofM Pouch Cell Voltage and Expansion Cyclic Aging Dataset*, *Deep Blue Data* <https://doi.org/10.7302/7TW1-KC35>, 2021.
- [179] P. Mohtat, S. Lee, J. B. Siegel u. a., „Reversible and Irreversible Expansion of Lithium-Ion Batteries Under a Wide Range of Stress Factors“, *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 168, Nr. 10, S. 100 520, 2021. DOI: 10.1149/1945-7111/ac2d3e.
- [180] A. Weng, *Battery test data - fast formation study*, *Deep Blue Data* <https://doi.org/10.7302/PA3F-4W30>, 2021.
- [181] A. Weng, P. Mohtat, P. M. Attia u. a., „Predicting the impact of formation protocols on battery lifetime immediately after manufacturing“, *Joule*, Jg. 5, Nr. 11, S. 2971–2992, 2021. DOI: 10.1016/j.joule.2021.09.015.
- [182] E. Catenaro und S. Onori, „Experimental data of lithium-ion batteries under galvanostatic discharge tests at different rates and temperatures of operation“, *Data in Brief*, Jg. 35, S. 106 894, 2021. DOI: 10.1016/j.dib.2021.106894.
- [183] E. Catenaro, D. M. Rizzo und S. Onori, „Experimental analysis and analytical modeling of Enhanced-Ragone plot“, *Applied Energy*, Jg. 291, S. 116 473, 2021. DOI: 10.1016/j.apenergy.2021.116473.
- [184] D. Weber, M. Gentejohann, E. Goldammer u. a., *SiCWell Dataset*, *IEEE DataPort* <https://doi.org/10.21227/MNMW-8C42>, 2021.
- [185] E. Goldammer, M. Gentejohann, M. Schlüter u. a., „The Impact of an Overlaid Ripple Current on Battery Aging: The Development of the SiCWell Dataset“, *Batteries*, Jg. 8, Nr. 2, S. 11, 2022. DOI: 10.3390/batteries8020011.
- [186] *EVERLASTING: Electric Vehicle Enhanced Range, Lifetime And Safety Through INGenious battery management. 4TU.Centre for Research Data* <https://doi.org/10.4121/C.5065445.V11>, 2021.
- [187] J. Lu, R. Xiong, J. Tian u. a., *Battery Degradation Dataset (Fixed Current Profiles and Arbitrary Uses Profiles)*, *Mendeley* <https://doi.org/10.17632/KW34HHW7XG.3>, 2022.

- 
- [188] L. Wildfeuer, A. Karger, D. Aygöl u. a., „Experimental degradation study of a commercial lithium-ion battery,” *Journal of Power Sources*, Jg. 560, Nr. August 2022, S. 232 498, 2023. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.232498.
- [189] F. Frie, H. Dittler, S. Klick u. a., „An Analysis of Calendaric Aging over 5 Years of Ni-Rich 18650-Cells with Si/C Anodes,” *ChemElectroChem*, Jg. 11, Nr. 9, e202400020, 2024. DOI: 10.1002/celec.202400020.
- [190] N. Kirkaldy, M. A. Samieian, G. Offer u. a., *Data from: "Lithium-ion battery degradation: comprehensive cycle ageing data and analysis for commercial 21700 cells"*, Zenodo <https://doi.org/10.5281/ZENODO.10637533>, 2024.
- [191] N. Kirkaldy, M. A. Samieian, G. J. Offer u. a., „Lithium-ion battery degradation: Comprehensive cycle ageing data and analysis for commercial 21700 cells,” *Journal of Power Sources*, Jg. 603, S. 234 185, 2024. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2024.234185.
- [192] A. Devie, G. Baure und M. Dubarry, „Intrinsic Variability in the Degradation of a Batch of Commercial 18650 Lithium-Ion Cells,” *Energies*, Jg. 11, Nr. 5, S. 1031, 2018. DOI: 10.3390/en11051031.
- [193] T. Li, Z. Zhou, A. Thelen u. a., „Predicting Battery Lifetime Under Varying Usage Conditions from Early Aging Data,” *Cell Reports Physical Science*, Jg. 5, Nr. 4, S. 101 891, 2024. DOI: 10.1016/j.xcrp.2024.101891.
- [194] Y. Wang, C. Liu, R. Pan u. a., „Experimental data of lithium-ion battery and ultra-capacitor under DST and UDDS profiles at room temperature,” *Data in Brief*, Jg. 12, S. 161–163, 2017. DOI: 10.1016/j.dib.2017.01.019.
- [195] Y. Wang, C. Liu, R. Pan u. a., „Modeling and state-of-charge prediction of lithium-ion battery and ultracapacitor hybrids with a co-estimator,” *Energy*, Jg. 121, S. 739–750, 2017. DOI: 10.1016/j.energy.2017.01.044.
- [196] P. Kollmeyer, *Panasonic 18650PF Li-ion Battery Data*, Mendeley <https://doi.org/10.17632/WYKHT8Y7TG.1>, 2018.
- [197] P. Kollmeyer, C. Vidal, M. Naguib u. a., *LG 18650HG2 Li-ion Battery Data and Example Deep Neural Network xEV SOC Estimator Script*, Mendeley <https://doi.org/10.17632/CP3473X7XV.3>, 2020.
- [198] K. A. Severson, P. M. Attia, N. Jin u. a., *Data-driven prediction of battery cycle life before capacity degradation*, Toyota Research Institute <https://data.mtr.io/1/projects/5c48dd2bc625d700019f3204>, 2019.

- 
- [199] K. A. Severson, P. M. Attia, N. Jin u. a., „Data-driven prediction of battery cycle life before capacity degradation,“ *Nature Energy*, Jg. 4, Nr. 5, S. 383–391, 2019. DOI: 10.1038/s41560-019-0356-8.
- [200] Y. Zhang, Q. Tang, Y. Zhang u. a., *Identifying degradation patterns of lithium ion batteries from impedance spectroscopy using machine learning*, Zenodo <https://doi.org/10.5281/ZENODO.3633835>, 2020.
- [201] Y. Zhang, Q. Tang, Y. Zhang u. a., „Identifying degradation patterns of lithium ion batteries from impedance spectroscopy using machine learning,“ *Nature Communications*, Jg. 11, Nr. 1, S. 1706, 2020. DOI: 10.1038/s41467-020-15235-7.
- [202] S. Zhang, X. Guo, X. Dou u. a., *A data-driven coulomb counting method for state of charge calibration and estimation of lithium-ion battery*, Mendeley <https://doi.org/10.17632/C5DXWN6W92.1>, 2020.
- [203] S. Zhang, X. Guo, X. Dou u. a., „A data-driven coulomb counting method for state of charge calibration and estimation of lithium-ion battery,“ *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, Jg. 40, S. 100 752, 2020. DOI: 10.1016/j.seta.2020.100752.
- [204] S. Zhang, X. Guo, X. Dou u. a., „A rapid online calculation method for state of health of lithium-ion battery based on coulomb counting method and differential voltage analysis,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 479, S. 228 740, 2020. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228740.
- [205] D. U. Sauer, *Time-series cyclic aging data on 48 commercial NMC/graphite Sanyo/Panasonic UR18650E cylindrical cells*, RWTH Publications <https://doi.org/10.18154/RWTH-2021-04545>, 2021.
- [206] W. Li, N. Sengupta, P. Dechent u. a., „One-shot battery degradation trajectory prediction with deep learning,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 506, S. 230 024, 2021. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.230024.
- [207] J. Lu, R. Xiong, J. Tian u. a., „Battery degradation prediction against uncertain future conditions with recurrent neural network enabled deep learning,“ *Energy Storage Materials*, Jg. 50, S. 139–151, 2022. DOI: 10.1016/j.ensm.2022.05.007.
- [208] D. Burzyński und L. Kasprzyk, *NMC cell 2600 mAh cyclic aging data*, Mendeley <https://doi.org/10.17632/K6V83S2XDM.1>, 2021.
- [209] D. Burzyński und L. Kasprzyk, „A novel method for the modeling of the state of health of lithium-ion cells using machine learning for practical applications,“ *Knowledge-Based Systems*, Jg. 219, S. 106 900, 2021. DOI: 10.1016/j.knosys.2021.106900.

- 
- [210] J. Zhu, Yixiu Wang, Y. Huang u. a., *Data-driven capacity estimation of commercial lithium-ion batteries from voltage relaxation*, *Zenodo* <https://doi.org/10.5281/ZENODO.6379165>, 2022.
- [211] J. Zhu, Y. Wang, Y. Huang u. a., „Data-driven capacity estimation of commercial lithium-ion batteries from voltage relaxation“, *Nat Commun*, Jg. 13, Nr. 1, S. 2261, 2022. DOI: 10.1038/s41467-022-29837-w.
- [212] N. H. Paulson, J. Kubal, L. Ward u. a., „Feature engineering for machine learning enabled early prediction of battery lifetime“, *Journal of Power Sources*, Jg. 527, S. 231 127, 2022. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.231127.
- [213] B. van Vlijmen, P. A. Asinger, V. Lam u. a., „Interpretable Data-Driven Modeling Reveals Complexity of Battery Aging“, *Chemrxiv.org*, 2023. DOI: 10.26434/chemrxiv-2023-zd12n-v2.
- [214] M. Rashid, J. Marco, M. Niri u. a., *DIB\_Data*, *Mendeley* <https://doi.org/10.17632/MN9FB7XDX6.3>, 2023.
- [215] M. Rashid, M. Niri, J. Sansom u. a., „Dataset for rapid state of health estimation of lithium batteries using EIS and machine learning: Training and validation“, *Data in Brief*, Jg. 48, S. 109 157, 2023. DOI: 10.1016/j.dib.2023.109157.
- [216] M. Faraji-Niri, M. Rashid, J. Sansom u. a., „Accelerated state of health estimation of second life lithium-ion batteries via electrochemical impedance spectroscopy tests and machine learning techniques“, *Journal of Energy Storage*, Jg. 58, S. 106 295, 2023. DOI: 10.1016/j.est.2022.106295.
- [217] A. Thelen, T. Li, J. Liu u. a., *ISU-ILCC Battery Aging Dataset*, *Iowa State University DataShare*, 2023. DOI: 10.25380/IASTATE.22582234.V2.
- [218] A. Thelen, X. Huan, N. Paulson u. a., „Probabilistic machine learning for battery health diagnostics and prognostics—review and perspectives“, *npj Material Sustainability*, Jg. 2, Nr. 1, S. 14, 2024. DOI: 10.1038/s44296-024-00011-1.
- [219] D. Gun, H. Perez und S. Moura, *Fast Charging Tests*, *Dryad* <https://doi.org/10.6078/D1MS3X>, 2015.
- [220] A. Bessman, O. Wallmark, G. Lindbergh u. a., *Data for: Aging effects of AC harmonics on lithium-ion cells*, *Mendeley* <https://doi.org/10.17632/4Y73KVKHRD.1>, 2019.

- 
- [221] P. M. Attia, A. Grover, N. Jin u. a., „Closed-loop optimization of fast-charging protocols for batteries with machine learning,“ *Nature*, Jg. 578, Nr. 7795, S. 397–402, 2020. DOI: 10.1038/s41586-020-1994-5.
- [222] E. F. Hogge, B. M. Bole, S. L. Vazquez u. a., „Verification of Prognostic Algorithms to Predict Remaining Flying Time for Electric Unmanned Vehicles,“ *International Journal of Prognostics and Health Management*, Jg. 9, Nr. 1, 2020. DOI: 10.36001/ijphm.2018.v9i1.2700.
- [223] J. M. Reniers, G. Mulder und D. A. Howey, *Oxford energy trading battery degradation dataset*, *Oxford University Data Archive* <https://doi.org/10.5287/bodleian:gJPdDzvP4>, 2020.
- [224] J. M. Reniers, G. Mulder und D. A. Howey, „Unlocking extra value from grid batteries using advanced models,“ *Journal of Power Sources*, Jg. 487, S. 229 355, 2021. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.229355.
- [225] G. Pozzato, A. Allam und S. Onori, *Lithium-ion battery aging dataset based on electric vehicle real-driving profiles*, *Open Science Framework* <https://osf.io/qsabn/>, 2022.
- [226] G. Pozzato, A. Allam und S. Onori, „Lithium-ion battery aging dataset based on electric vehicle real-driving profiles,“ *Data in Brief*, Jg. 41, S. 107 995, 2022. DOI: 10.1016/j.dib.2022.107995.
- [227] A. Bills, V. Viswanathan, S. Sripad u. a., *eVTOL Battery Dataset*, *Carnegie Mellon University* <https://doi.org/10.1184/R1/14226830.V3>, 2023.
- [228] A. Bills, S. Sripad, L. Fredericks u. a., „A battery dataset for electric vertical takeoff and landing aircraft,“ *Nature Scientific Data*, Jg. 10, Nr. 1, S. 344, 2023. DOI: 10.1038/s41597-023-02180-5.
- [229] K. Moy, D. Ganapathi, A. Geslin u. a., *Synthetic Duty Cycles from Real-World Autonomous Electric Vehicle Driving: Accompanying Data*, *Stanford Digital Repository* <https://doi.org/10.25740/ky011nj6376>, 2023.
- [230] K. Moy, D. Ganapathi, A. Geslin u. a., „Synthetic duty cycles from real-world autonomous electric vehicle driving,“ *Cell Reports Physical Science*, Jg. 4, Nr. 8, S. 101 536, 2023. DOI: 10.1016/j.xcrp.2023.101536.
- [231] G. Dos Reis, C. Strange, M. Yadav u. a., „Lithium-ion battery data and where to find it,“ *Energy and AI*, Jg. 5, S. 100 081, 2021. DOI: 10.1016/j.egyai.2021.100081.

- [232] M. Hassini, E. Redondo-Iglesias und P. Venet, „Lithium–Ion Battery Data: From Production to Prediction,“ *Batteries*, Jg. 9, Nr. 7, S. 385, 2023. DOI: 10.3390/batteries9070385.
- [233] Q. Mayemba, R. Mingant, A. Li u. a., „Aging datasets of commercial lithium-ion batteries: A review,“ *Journal of Energy Storage*, Jg. 83, S. 110560, 2024. DOI: 10.1016/j.est.2024.110560.
- [234] W. Diao, *Data for: Accelerated Cycle Life Testing and Capacity Degradation Modeling of LiCoO<sub>2</sub>-graphite Cells*, *Mendeley Data*, 2019. DOI: 10.17632/C35ZBMN7J8.1.
- [235] M. Lucu, E. Martinez-Laserna, I. Gandiaga u. a., „Data-Driven Nonparametric Li-ion Battery Ageing Model Aiming at Learning from Real Operation Data - Part B: Cycling Operation,“ *Journal of Energy Storage*, Jg. 30, S. 101410, Aug. 2020. DOI: 10.1016/j.est.2020.101410.
- [236] J. Olmos, I. Gandiaga, A. Saez-de-Ibarra u. a., „Modelling the Cycling Degradation of Li-ion Batteries: Chemistry Influenced Stress Factors,“ *Journal of Energy Storage*, Jg. 40, S. 102765, 2021. DOI: 10.1016/j.est.2021.102765.
- [237] E. Sarasketa-Zabala, E. Martinez-Laserna, M. Berecibar u. a., „Realistic Lifetime Prediction Approach for Li-ion Batteries,“ *Applied Energy*, Jg. 162, S. 839–852, 2016. DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.10.115.
- [238] Samsung SDI, *INR21700-50E Cell Specification v1.0*, [https://e2e.ti.com/cfs-file/\\_\\_key/communityserver-discussions-components-files/196/INR21700\\_2D00\\_50E-Cell-Specification\\_5F00\\_V1.0\\_5F00\\_180711.pdf](https://e2e.ti.com/cfs-file/__key/communityserver-discussions-components-files/196/INR21700_2D00_50E-Cell-Specification_5F00_V1.0_5F00_180711.pdf), 2018.
- [239] „IEEE/ASHRAE Guide for the Ventilation and Thermal Management of Batteries for Stationary Applications,“ *IEEE Std 1635-2022/ASHRAE Guideline 21-2022 (Revision of IEEE Std 1635-2018/ASHRAE Guideline 21-2018)*, S. 1–140, 2022. DOI: 10.1109/IEEESTD.2022.9966500.
- [240] F. Stroebl, R. Petersohn, B. Schricker u. a., *Multi-Stage Lithium Ion Battery Aging Study*, *figshare* <https://doi.org/10.6084/m9.figshare.25975315>, 2024.
- [241] M. Schindler, J. Sturm, S. Ludwig u. a., „Evolution of Initial Cell-to-Cell Variations during a Three-Year Production Cycle,“ *eTransportation*, Jg. 8, S. 100102, 2021. DOI: 10.1016/j.etrans.2020.100102.
- [242] P. Bühlmann, „The blockwise bootstrap for general empirical processes of stationary sequences,“ *Stochastic Processes and their Applications*, Jg. 58, Nr. 2, S. 247–265, 1995. DOI: 10.1016/0304-4149(95)00019-4.

- 
- [243] B. Efron, „Estimating the error rate of a prediction rule: improvement on cross-validation,“ *Journal of the American statistical association*, Jg. 78, Nr. 382, S. 316–331, 1983. DOI: 10.1080/01621459.1983.10477973.
- [244] B. Efron und R. Tibshirani, „Improvements on cross-validation: the 632+ bootstrap method,“ *Journal of the American Statistical Association*, Jg. 92, Nr. 438, S. 548–560, 1997. DOI: 10.1080/01621459.1997.10474007.
- [245] F. K. Ewald, L. Bothmann, M. N. Wright u. a., „A Guide to Feature Importance Methods for Scientific Inference,“ in *Explainable Artificial Intelligence*, Springer Nature Switzerland, 2024, S. 440–464, ISBN: 978-3-031-63797-1.
- [246] H. B. Mann und D. R. Whitney, „On a Test of Whether one of Two Random Variables is Stochastically Larger than the Other,“ *The Annals of Mathematical Statistics*, Jg. 18, Nr. 1, S. 50–60, 1947. DOI: 10.1214/aoms/1177730491.
- [247] C. Spearman, „The Proof and Measurement of Association between Two Things,“ *The American Journal of Psychology*, Jg. 15, Nr. 1, S. 72–101, 1904. DOI: 10.2307/1412159.

# Anhang

## A. Abkürzungsverzeichnis

| Abkürzung | Beschreibung                                                                |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------|
| Ah        | Amperestunde                                                                |
| AT        | Ausgangstest                                                                |
| BESS      | Battery Energy Storage Systems (Batteriespeichersystem)                     |
| BS        | Bootstrapping                                                               |
| CC        | Constant Current (Konstantstrom)                                            |
| cLH       | Conditioned Latin-Hypercube                                                 |
| CNN       | Convolutional Neural Network                                                |
| CRLB      | Cramer-Rao Lower Bound (Untere Cramer-Rao-Schranke)                         |
| CSV       | Comma-Separated Values                                                      |
| CU        | Check-Up                                                                    |
| CV        | Constant Voltage (Konstantspannung)                                         |
| DoD       | Depth of Discharge (Zyklentiefe)                                            |
| DoE       | Design of Experiment (statistische Versuchsplanung)                         |
| DVA       | Differential Voltage Analysis (Differenzielle Spannungsanalyse)             |
| EOL       | End of Life (definiertes Lebensende)                                        |
| ET        | Eingangstest                                                                |
| exCU      | Extended Check-Up                                                           |
| FEC       | Full Equivalent Cycle (Vollzyklus-Äquivalent)                               |
| FF        | Full Factorial (Vollfaktoriell)                                             |
| FI        | Fisher-Information                                                          |
| FIM       | Fisher-Informationsmatrix                                                   |
| GPR       | Gaussian Process Regression                                                 |
| HM        | Hochschule für angewandte Wissenschaften München                            |
| HPPC      | Hybrid Pulse Power Characterization (Pulstest)                              |
| iid       | Independent and Identically Distributed (unabhängig und identisch verteilt) |
| INT       | Intillion                                                                   |
| KAL, k    | Kalendarisch                                                                |
| LAM       | Loss of Active Material (Verlust von Aktivmaterial)                         |
| LCO       | Lithium-Kobalt-Oxid                                                         |

---

|        |                                                                                       |
|--------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| LFP    | Eisenphosphat                                                                         |
| LH     | Latin-Hypercube                                                                       |
| LIB    | Lithium-Ionen-Batterie                                                                |
| LLI    | Loss of Lithium Inventory (Verlust von aktivem Lithium)                               |
| LMS    | Least Mean Squares (Methode der kleinsten Quadrate)                                   |
| LOOCV  | Leave-One-Out-Cross-Validation                                                        |
| LSE    | Least Squares Error Estimator (Schätzer der kleinsten Quadrate)                       |
| LSTM   | Long Short-Term Memory                                                                |
| MAE    | Mean Absolute Error (mittlerer absolute Fehler)                                       |
| MC     | Monte-Carlo                                                                           |
| ML     | Machine Learning                                                                      |
| MLE    | Maximum-Likelihood-Estimator (Maximum-Likelihood-Schätzer)                            |
| MSE    | Mean Squared Error (Mittlere quadratische Abweichung)                                 |
| MS-OED | Multi-Stage OED (Mehrstufiges optimales Versuchsdesign)                               |
| MVUE   | Minimum Variance Unbiased Estimator (erwartungstreuer Schätzer mit minimaler Varianz) |
| MWU    | Mann-Whitney U (Hypothesentest)                                                       |
| NMC    | Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid                                                             |
| NCA    | Nickel-Kobalt-Aluminium-Oxid                                                          |
| OCV    | Ruhespannung                                                                          |
| OED    | Optimal Experimental Design (Optimales Versuchsdesign)                                |
| OFAT   | One-Factor-at-a-Time                                                                  |
| P2D    | Pseudo-zweidimensional                                                                |
| PDF    | Probability Density Function (Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion)                      |
| pi-OED | Parameter-individuelles OED                                                           |
| pOCV   | Pseudo-OCV-Kurve (Pseudo-Ruhespannungskurve)                                          |
| RPT    | Reference Performance Test (Referenztest)                                             |
| SEI    | Solid Electrolyte Interphase                                                          |
| SIE    | Siemens                                                                               |
| SoC    | State of Charge (Ladezustand)                                                         |
| SRCorr | Spearman Rang Korrelation                                                             |
| SVM    | Support Vector Machine                                                                |
| TP     | Testpunkt                                                                             |
| UQ     | Quantifizierung von Unsicherheit                                                      |

|        |                                                                                  |
|--------|----------------------------------------------------------------------------------|
| VEF    | Virtual Experimental Framework (Virtuelles Framework für<br>Computerexperimente) |
| ZYK, z | Zyklisch                                                                         |

## B. Nomenklatur

---

### Notationskonventionen

---

In dieser Arbeit werden folgende Notationskonventionen verwendet:

Skalare Größen werden in normaler Schrift dargestellt (z.B.  $x$ ,  $\theta$ ).

Vektoren werden in Fettschrift dargestellt (z.B.  $\mathbf{x}$ ,  $\boldsymbol{\theta}$ ).

Matrizen werden in Fettschrift dargestellt (z.B.  $\boldsymbol{\mathcal{I}}$ ).

*Hinweis zur Notation von Kapazität:* In dieser Arbeit werden die Symbole  $C$  und  $Q$  weitgehend synonym für die elektrische Kapazität verwendet. Diese Notation wurde bewusst gewählt, um Verwechslungen mit der C-Rate als Maß für den Lade- bzw. Entladestrom zu vermeiden. In Fällen, wo eine explizite Unterscheidung zwischen elektrischer Ladungsmenge ( $Q$ ) und Kapazität ( $C$ ) notwendig ist, wird dies im Text kenntlich gemacht.

---

### Statistische und mathematische Grundlagen

---

|                                    |                                                  |
|------------------------------------|--------------------------------------------------|
| $\Omega$                           | Grundmenge des Wahrscheinlichkeitsraums          |
| $\mathcal{F}$                      | $\sigma$ -Algebra auf $\Omega$                   |
| $\Theta$                           | Parameterraum                                    |
| $P_\theta$                         | Wahrscheinlichkeitsmaß für Parameter $\theta$    |
| $\mathcal{N}(\cdot)$               | Normalverteilung                                 |
| $\rho_\theta$                      | Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion                |
| $f_\theta$                         | Funktionales Modell                              |
| $T$                                | Parameterschätzer                                |
| $E_\theta(T)$                      | Erwartungswert des Schätzers                     |
| $\text{var}_\theta(T)$             | Varianz des Schätzers                            |
| $\text{cov}_\theta(T_i, T_j)$      | Kovarianz zwischen den Schätzern $T_i$ und $T_j$ |
| $\mathbf{C}_\theta(T)$             | Kovarianzmatrix des Schätzers                    |
| $\boldsymbol{\mathcal{I}}(\theta)$ | Fisher-Informationsmatrix                        |
| $\det(\boldsymbol{\mathcal{I}})$   | Determinante der Fisher-Informationsmatrix       |
| $\text{CRLB}(T)$                   | Cramer-Rao Schranke                              |
| $\mu$                              | Mittelwert                                       |
| $\sigma$                           | Standardabweichung                               |
| $\sigma_{\text{rel}}$              | Relative Standardabweichung                      |
| $R^2$                              | Bestimmtheitsmaß                                 |

|                                  |                                                  |
|----------------------------------|--------------------------------------------------|
| $R_{\text{adj}}^2$               | Adjustiertes Bestimmtheitsmaß                    |
| $RMSE$                           | Root Mean Squared Error                          |
| $MAE$                            | Mean Absolute Error                              |
| $L_{\text{MSE}}$                 | Mean Squared Error Verlustfunktion               |
| $L_{\text{OED}}$                 | OED Verlustfunktion                              |
| $p$                              | Dimension des Parameterraums                     |
| $l$                              | Dimension des Ereignisraums                      |
| $H_0$                            | Nullhypothese                                    |
| $p$ -MWU                         | p-Wert des Mann-Whitney U Hypothesentests        |
| MWU-Stats                        | Teststatistik des Mann-Whitney U Hypothesentests |
| $\rho_s$                         | Spearman-Rang-Korrelationskoeffizient            |
| <b>Experimentelles Design</b>    |                                                  |
| $\xi$                            | Experiment/Versuchsplan                          |
| $\xi_{\text{MS}}$                | Mehrstufiges Experiment                          |
| $\xi_{\text{OED}}$               | Optimiertes Experiment                           |
| $\Xi_{\text{MC}}$                | Menge der Monte-Carlo-Wiederholungen von $\xi$   |
| $\xi_{\text{LH}}$                | Latin Hypercube Experiment                       |
| $\mathbf{x}$                     | Experimentelles Design                           |
| $y$                              | Messergebnis                                     |
| $\mathbf{s}$                     | Setup-Vektor                                     |
| $D$                              | Versuchsraum                                     |
| $S$                              | Setup-Raum                                       |
| $Y$                              | Ergebnisraum                                     |
| $H$                              | Hyperraum $D \times S \times Y$                  |
| $k$                              | Anzahl paralleler Experimente                    |
| $M$                              | Gesamtanzahl der Stages                          |
| $m$                              | Stage-Index                                      |
| $n_{\text{BS}}$                  | Anzahl Bootstrap-Wiederholungen                  |
| $r_{\text{LH}}$                  | Anzahl Latin Hypercube Wiederholungen            |
| $r_{\text{exp}}$                 | Anzahl experimenteller Wiederholungen            |
| $\sigma_{\text{VEF}}$            | Standardabweichung im virtuellen Framework       |
| <b>Batterietechnische Größen</b> |                                                  |
| $T$                              | Temperatur                                       |
| $I$                              | Strom                                            |

---

|                       |                                             |
|-----------------------|---------------------------------------------|
| $U$                   | Spannung                                    |
| $C$                   | Kapazität                                   |
| $Q$                   | Elektrische Ladungsmenge                    |
| $SoC$                 | Ladezustand                                 |
| $DoD$                 | Entladetiefe                                |
| $FEC$                 | Vollzyklenäquivalent                        |
| $EOL_C$               | End-of-Life Kriterium bezogen auf Kapazität |
| $Q_{\text{loss,rel}}$ | Relativer Kapazitätsverlust                 |
| $C_{\text{ch}}$       | Lade-C-Rate                                 |
| $C_{\text{dch}}$      | Entlade-C-Rate                              |

---

### Indizes

---

|          |                       |
|----------|-----------------------|
| true     | Wahrer Wert           |
| init     | Initial               |
| opt      | Optimal               |
| cal      | Kalendarisch          |
| cyc      | Zyklisch              |
| exp      | Experiment            |
| max      | Maximum               |
| min      | Minimum               |
| lb       | Untergrenze           |
| rel      | Relativ               |
| ref      | Referenz              |
| nenn     | Nennwert              |
| aktuell  | Aktueller Wert        |
| entladen | Auf Entladung bezogen |

---

## C. Weiterführende Anlagen

Tabelle C.1.: Das RPT-Protokoll, wie in Abbildung 4.3 gezeigt, umfasst sowohl Konstantstrom (CC) als auch Konstantstrom-Konstantspannung (CCCV) Lade- oder Entladeschritte (mit Strom  $I$  und Spannung  $U$ ). Die während der Schritte 4 und 6 übertragene Ladung, bezeichnet als  $Q_4$  bzw.  $Q_6$ , wird verwendet, um den anfänglichen Ladezustand ( $SOC_{\max}$ ) für die anschließende Alterungs-/Zyklusphase (Schritt 12) zu bestimmen. Für detaillierte Informationen zum HPPC\* Protokoll siehe Tabelle C.2.

| Schritt          | Parameter                         | Beendigung                                                       | Abschnitt |
|------------------|-----------------------------------|------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1 Pause          | -                                 | $t > 180 \text{ min}$                                            | -         |
| 2 Entladen CCCV  | $I = 1C, U = U_{\min}$            | $ I  < C/20$                                                     | -         |
| 3 Pause          | -                                 | $t > 25 \text{ min}$                                             | -         |
| 4 Laden CCCV     | $I = C/2, U = U_{\max}$           | $ I  < C/20$                                                     | A         |
| 5 Pause          | -                                 | $t > 25 \text{ min}$                                             | A         |
| 6 Entladen CCCV  | $I = 1C, U = U_{\min}$            | $ I  < C/20$                                                     | A         |
| 7 Pause          | -                                 | $t > 25 \text{ min}$                                             | A         |
| 8 Laden CC       | $I = C/20$                        | $U \geq U_{\max}$                                                | B         |
| 9 Entladen CC    | $I = C/20$                        | $U \leq U_{\min}$                                                | B         |
| 10 HPPC*         | $SOC =$<br>5%, 10%, ..., 90%, 95% | -                                                                | C,D,E     |
| 10 HPPC*         | $SOC = 50\%$                      | -                                                                | D         |
| 11 Entladen CCCV | $I = 1C, U = U_{\min}$            | $ I  < C/20$                                                     | -         |
| 12 Laden CCCV    | $I = C/2, U = U_{\max}$           | $Q \geq SOC_{\max} \cdot \left( \frac{ Q_4  +  Q_6 }{2} \right)$ | -         |
| 13 Pause         | -                                 | $t > 120 \text{ min}$                                            | -         |

Tabelle C.2.: HPPC Protokoll mit *step\_type* Berechnung.  $\Delta Q_{\text{SOC}}$  stellt den Ladezuwachs zur Einstellung eines bestimmten Ladezustands (SOC) dar.  $i_{\text{pulse}}$  bezeichnet den Pulsindex und  $I_{i_{\text{pulse}}} = i_{\text{pulse}} \cdot C/3$  ist der während jedes Pulses angewendete Strom. Die während der Schritte 10.3.1 ( $Q_{10.3.1}$ ) und 10.3.5 ( $Q_{10.3.5}$ ) übertragene Ladung wird verwendet, um den Ladezustand nach dem Puls zurückzusetzen.

| Schritt                                   | Parameter                  | Beendigung                     | step_type                                              |
|-------------------------------------------|----------------------------|--------------------------------|--------------------------------------------------------|
| 10.1 Laden CC                             | $I = C/2$                  | $Q \geq \Delta Q_{\text{SOC}}$ | -                                                      |
| 10.2 Pause                                | -                          | $t > 25 \text{ min}$           | -                                                      |
| 10.3 für $i_{\text{pulse}}$ in [1, 2, 3]: |                            |                                |                                                        |
| 10.3.1 Entladen CC                        | $I = I_{i_{\text{pulse}}}$ | $t > 30 \text{ s}$             | $100 \cdot \text{SOC} + 10 \cdot i_{\text{pulse}} + 2$ |
| 10.3.2 Pause                              | -                          | $t > 30 \text{ s}$             | $100 \cdot \text{SOC} + 10 \cdot i_{\text{pulse}} + 4$ |
| 10.3.3 Laden CC                           | $I = I_{i_{\text{pulse}}}$ | $Q \geq Q_{10.3.1}$            | -                                                      |
| 10.3.4 Pause                              | -                          | $t > 30 \text{ s}$             | -                                                      |
| 10.3.5 Laden CC                           | $I = I_{i_{\text{pulse}}}$ | $t > 30 \text{ s}$             | $100 \cdot \text{SOC} + 10 \cdot i_{\text{pulse}} + 1$ |
| 10.3.6 Pause                              | -                          | $t > 30 \text{ s}$             | $100 \cdot \text{SOC} + 10 \cdot i_{\text{pulse}} + 3$ |
| 10.3.7 Entladen CC                        | $I = I_{i_{\text{pulse}}}$ | $Q \geq Q_{10.3.5}$            | -                                                      |
| 10.3.8 Pause                              | -                          | $t > 9.5 \text{ min}$          | -                                                      |

## C.1. Zwischenfälle bei der experimentellen Charakterisierung des LIB Alterungsverhaltens

### Stufe 1

- **TP\_k[08,09,10,11]\_[01,04]\_01\_ET\_T23:** Entladung während des Kapazitätszyklus ohne Konstantspannung (CV)-Phase.  
→ Wiederholte Kapazitätsmessung nach der OCV-Phase und Ersetzung des fehlgeschlagenen Kapazitätszyklus. (Lade-OCV kann fehlerhaft sein).
- **TP\_k11\_02\_03\_exCU:** Testerfehler. → Zelle manuell von 80% auf 100%  $\text{SOC}_{\text{max}}$  geladen.
- **TP\_z25\_01\_01\_ET\_T45:** Zelle falsch im Zellhalter platziert, undefinierte Last.
- **TP\_z24\_01\_02\_ZYK:** Zelle falsch im Zellhalter platziert, undefinierte Last während des Zyklierens.

- **TP\_z19\_01\_04\_ZYK:** Testerfehler. Zyklusdaten fehlen. Zyklieren selbst wurde korrekt durchgeführt.
- **TP\_z25\_01\_04\_ZYK:** Zelle falsch im Zellhalter platziert, undefinierte Last während des Zyklierens.
- **TP\_z[04-15]\_\*\_04\_ZYK:** Stromausfall im Labor. → Zyklieren wurde nach  $SOC_{\max}$ -Reset fortgesetzt.
- **TP\_z01\_03\_11\_CU:** Testerfehler. → Dateien zu Beginn der Konstantspannungsphase während der Kapazitätsmessung verkettet.
- **TP\_z17\_03\_13\_exCU:** Testerfehler. Falsches  $SOC_{\max}$ .
- **TP\_z[16-25]\_\*\_16\_ZYK:** Stromausfall im Labor. → Zyklieren wurde nach  $SOC_{\max}$ -Reset fortgesetzt.
- **TP\_z20\_03\_16\_ZYK:** Testerfehler.  $SOC_{\max}$ -Reset (siehe oben) fehlgeschlagen. Zyklieren wurde mit falschem  $SOC_{\max}$  fortgesetzt.
- **TP\_z17\_03\_17\_CU:** Testerfehler. Falsches  $SOC_{\max}$ . →  $U_{lb}$  während des Zyklierens in *TP\_z17\_03\_18\_ZYK* gemäß den Zwillingszellen korrigiert.
- **TP\_z17\_02\_19\_exCU:** Testerfehler. → Zelle manuell auf  $SOC_{\max}$  geladen.
- **TP\_z21\_01\_22\_ZYK:** Testerfehler. Zyklusdaten teilweise fehlen. Zyklieren selbst wurde korrekt durchgeführt.
- **TP\_z24\_01\_22\_ZYK:** Testerfehler. Zyklusdaten teilweise fehlen. Zyklieren selbst wurde korrekt durchgeführt.
- **TP\_z25\_02\_22\_ZYK:** Testerfehler. Zyklusdaten teilweise fehlen. Zyklieren selbst wurde korrekt durchgeführt.

## Stufe 2

- **TP\_z[13-17,19,20,22,23,24]\_\*\_14\_ZYK:** Ausfall der Klimakammer. Keine Messungen aufgezeichnet. Kein Zyklieren wurde durchgeführt, da die Tests für 15 Tage pausiert wurden.

- **TP\_z07\_03\_16\_ZYK:** Verbindungsfehler im Zellhalter. Undefinierte Last während des Zyklierens.
- **TP\_z[12,18,21]\_\*\_22\_ZYK:** Laborausfall für 4 Tage, während das Zyklieren pausiert wurde. → Zyklieren wurde nach dem Ausfall mit einer 3-stündigen Temperierungspause fortgesetzt.
- **TP\_z[13-17,19,20,22,23,24]\_\*\_22\_ZYK:** Ausfall der Klimakammer für 20 Tage, während das Zyklieren pausiert wurde. → Zyklieren wurde nach dem Ausfall mit einer 3-stündigen Temperierungspause fortgesetzt.
- **TP\_z[01,03]\_\*\_24\_ZYK:** Testerfehler. Zyklusdaten fehlen. Zyklieren selbst wurde für 33 Tage korrekt durchgeführt.
- **TP\_z[04-11]\_\*\_24\_ZYK:** Testerfehler. 2 Tage Zyklusdaten fehlen. Zyklieren selbst wurde korrekt durchgeführt.
- **TP\_z12\_\*\_31\_AT\_T45:** Testerfehler. Test während der Entladung des Kapazitätszyklus abgebrochen. Nach 55 Minuten fortgesetzt.

Zusätzlich können bei allen Zyklus- und kalendarischen Alterungstests die Indikatoren, die aus dem finalen RPT (AT) bei 23 °C extrahiert wurden, von der erwarteten Degradation abweichen. Dies liegt daran, dass die zuvor durchgeführten RPTs bei 10 °C und 45 °C zusätzlichen Stress auf die Zellen ausübten.

## C.2. Weiterführende Hinweise zur Verwendung des Datensatzes

### C.2.1. Aufbau der Daten

Tabelle C.3.: Kopfzeilenbeschreibung der *experiments\_meta.csv* Übersichtsdatei.

| Wert             | Einheit  | Beschreibung                                                                        |
|------------------|----------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| serial_internal  | -        | Intern verwendete Zell-ID                                                           |
| serial           | -        | Eindeutige Zell-ID pro Stufe                                                        |
| lab              | -        | Labor, in dem die Zelle getestet wurde                                              |
| type             | -        | Kalendarische (k) oder zyklische (z)<br>Alterungscharakterisierung                  |
| tp               | -        | Eindeutige Testpunkt-ID pro Stufe                                                   |
| cell             | -        | Eindeutige Zell-ID pro Testpunkt                                                    |
| amb_temp_tp      | °C       | Umgebungstemperatur, gesteuert durch die<br>Klimakammer während der Alterungsphasen |
| soc_max_tp       | -        | Ladezustand-Setpunkt nach RPTs                                                      |
| dod_tp           | -        | Entladetiefe für das Zyklusprotokoll                                                |
| c_ch_tp          | C-Rate   | Lade-C-Rate für das Zyklusprotokoll                                                 |
| c_dch_tp         | C-Rate   | Entlade-C-Rate für das Zyklusprotokoll                                              |
| sampling         | -        | Methode des DoE-Sampling, z.B. FF, cLH, pi-OED<br>oder manuell                      |
| stage            | -        | Eindeutige Stufen-ID                                                                |
| m_0              | Gramm    | Gewicht der Zelle nach Lieferung                                                    |
| scale            | -        | Messgerät zur Gewichtsmessung der Zelle                                             |
| R_1khz_0         | $\Omega$ | 1kHz-Widerstand der Zelle nach Lieferung bei<br>Raumtemperatur (ca. 23°C)           |
| resistance_meter | -        | Messgerät zur Messung des 1kHz-Widerstands der Zelle                                |
| U_0              | V        | Spannung der Zelle nach Lieferung                                                   |
| volt_meter       | -        | Messgerät zur Spannungsmessung der Zelle                                            |

Tabelle C.4.: Kopfzeilenbeschreibung der RPT- und Zyklusmessdateien.

| Wert        | Einheit      | Beschreibung                                                         |
|-------------|--------------|----------------------------------------------------------------------|
| run_time    | HH:mm:ss.SSS | Zeit seit Beginn der Messung                                         |
| c_vol       | V            | Zellspannung, gemessen mit 4-Draht-Messung                           |
| c_cur       | A            | Zellstrom, negativ während der Entladung                             |
| c_surf_temp | °C           | Zelloberflächentemperatur, gemessen an der Zylindermantelfläche      |
| amb_temp    | °C           | Umgebungstemperatur, repräsentiert die Temperatur in der Klimakammer |
| step_type   | -            | Testabschnittscode wie in Tabelle C.5 beschrieben                    |

Tabelle C.5.: Dekodierung der *step\_type* Variablen in den Datensätzen.

| Wert          | Abschnitt | Beschreibung                                                                       |
|---------------|-----------|------------------------------------------------------------------------------------|
| 21            | A         | Kapazitätsmessung, CCCV-Laden (CC bei C/2, mit CV bei 4.2V und C/20-Abschaltung)   |
| 22            | A         | Kapazitätsmessung, CCCV-Entladen (CC bei 1C, mit CV bei 2.5V und C/20-Abschaltung) |
| 31            | B         | Messung der offenen Stromspannungskurve, CC-Laden (C/20)                           |
| 32            | B         | Messung der offenen Stromspannungskurve, CC-Entladen (C/20)                        |
| 511,...,9534  | C,D,E     | HPPC-Pulse, siehe Tabelle C.2 für detaillierte Berechnung                          |
| 5011,...,5034 | D         | HPPC-Pulse bei 50% SOC, siehe Tabelle C.2 für detaillierte Berechnung              |
| 41            | -         | Zyklisierung, Ladephase                                                            |
| 42            | -         | Zyklisierung, Entladephase                                                         |

### C.2.2. Nutzungsanweisungen

Während der Studie wurden 279 einzelne Batteriezellen unter 93 verschiedenen Bedingungen jeweils etwa ein Jahr lang gealtert, was zu einer kumulierten Alterungszeit von fast 250 Jahren führte. Der Datensatz benötigt in komprimierter Form, wie er im figshare-Repository bereitgestellt wird, fast 10 Gigabyte (GB) und expandiert auf etwa 100 GB in unkomprimierter Form.

Einzelne technisch fehlerhafte Dateien und potenziell aufeinanderfolgende Dateien sollten aus dem Datensatz entfernt werden, bevor er verarbeitet wird, es sei denn, das Verhalten von Ausreißern soll analysiert werden (siehe Technische Validierung für bekannte Probleme während der Studie).

Beispielhafte Python-Verarbeitungsfunktionen zusammen mit einem Jupyter Notebook zur Erklärung ihrer Verwendung werden bereitgestellt (siehe Code-Verfügbarkeit unten).

### C.2.3. Code-Verfügbarkeit

Es wurde kein benutzerdefinierter Code zur Erstellung des Datensatzes verwendet. Python (3.11) und plotly (5.22) wurden verwendet, um die Daten zusammenzuführen, zu verarbeiten und zu visualisieren. Benutzerdefinierte Skripte und ein Jupyter Notebook, das die grundlegende Verwendung des Datensatzes beschreibt, sind unter <https://github.com/fst2112/Multi-Stage-Lithium-Ion-Battery-Aging-Dataset-Analysis> verfügbar. Bitte wenden Sie sich für weitere Code-Anfragen an die korrespondierenden Autoren.

## C.3. Metriken zur Bewertung von Modellgültigkeit

Die Gültigkeit eines parametrisierten Modells kann anhand mehrerer Metriken bewertet werden:

- **RMSE (Root Mean Squared Error):** Der RMSE ist ein Maß für die mittlere Abweichung zwischen den beobachteten und den vom Modell vorhergesagten Werten. Er berechnet sich als die Quadratwurzel des mittleren quadratischen Fehlers und ist in derselben Einheit wie die abhängige Variable angegeben. Ein kleinerer RMSE deutet auf eine bessere Anpassung des Modells an die Daten hin. Der RMSE berechnet sich nach der Formel:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{k} \sum_{i=1}^k (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad (\text{C.1})$$

wobei  $k$  die Anzahl der Beobachtungen,  $y_i$  die beobachteten Werte und  $\hat{y}_i$  die vom Modell vorhergesagten Werte sind.

**MAE (Mean Absolute Error):** Der MAE ist ein weiteres Maß für die mittlere Abweichung zwischen den beobachteten und den vom Modell vorhergesagten Werten:

$$MAE = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k |y_i - \hat{y}_i| \quad (C.2)$$

Im Gegensatz zum RMSE wird beim MAE der absolute Fehler anstelle des quadratischen Fehlers verwendet. Der MAE ist robuster gegenüber Ausreißern als der RMSE und gibt eine intuitive Interpretation der durchschnittlichen Fehlergröße.

- **$R^2$  (Bestimmtheitsmaß):** Das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  zeigt an, wie gut die vorhergesagten Werte mit den tatsächlichen Datentrends übereinstimmen. Es wird durch

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^k (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^k (y_i - \bar{y})^2} \quad (C.3)$$

berechnet, wobei  $\bar{y} = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k y_i$  das Mittelwertsmodell der beobachteten Messergebnisse ist.

- **$R_{adj}^2$  (Angepasstes Bestimmtheitsmaß):** Das angepasste Bestimmtheitsmaß  $R_{adj}^2$  ist eine modifizierte Version des Bestimmtheitsmaßes  $R^2$ , das die Anzahl der Parametern im Modell berücksichtigt. Es bestraft das Hinzufügen irrelevanter Prädiktoren und bevorzugt reduzierte Modelle. Ein höheres  $R_{adj}^2$  deutet auf eine bessere Anpassung des Modells an die Daten hin, wobei ein Wert gleich 1 eine perfekte Anpassung anzeigt.

## D. Verwendete Tools zur sprachlichen Optimierung

Um die Lesbarkeit und die Qualität der Sprache zu verbessern, wurden alle Teile dieser Dissertation neben klassischen Werkzeugen auch mit Hilfe folgender KI-basierten Sprachmodellen überarbeitet:

- OpenAI ChatGPT GPT-4, GPT-4o, GPT-o1
- Anthropic Claude 3 Opus, Claude 3.5 Sonnet
- Google Gemini 1.5

Diese Werkzeuge dienten ausschließlich der stilistischen Verbesserung und redaktionellen Überarbeitung. Alle wissenschaftlichen Inhalte, Analysen und Schlussfolgerungen wurden eigenständig erarbeitet.