

# **Einsatz neuronaler gewöhnlicher Differentialgleichungen bei der Grey-Box-Modellierung von Lithium-Ionen-Batterien**

Zur Erlangung des akademischen Grades einer  
**DOKTORIN DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN**

von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des  
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)  
genehmigte

## **DISSERTATION**

von  
**M.Sc. Jennifer Brucker**  
aus Mühlenbach

Tag der mündlichen Prüfung: 24.07.2025

Erstgutachter: Prof. Dr. Wolfgang G. Bessler

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Thomas Meurer



# Kurzfassung

Lithium-Ionen-Batterien weisen ein dynamisches Spannungsverhalten auf, das nichtlinear vom Strom und vom Ladezustand abhängt. Die Modellierung von Lithium-Ionen-Batterien ist daher kompliziert und die Modellparametrierung ist oft zeitaufwändig. Durch den Einsatz von Grey-Box-Modellen kann die Batteriemodellierung vereinfacht werden. In dieser Arbeit werden Grey-Box-Modelle zunehmender Komplexität zur Modellierung des Spannungsverhaltens von Lithium-Ionen-Batterien eingeführt, trainiert und getestet. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf der Modellierung der Spannungsdynamik.

Bei der Grey-Box-Modellierung werden die physikalische (White-Box) und die datengeriebene (Black-Box) Modellierung kombiniert. Im Rahmen dieser Arbeit werden neuronale Netze und insbesondere neuronale gewöhnliche Differentialgleichungen (NODE) zur Grey-Box-Modellierung verwendet. Die Verwendung von NODE bei der Black-Box- und bei der Grey-Box-Modellierung wird zunächst anhand des einfachen Beispiels eines RC-Gliedes eingeführt. Es wird exemplarisch gezeigt, wie der Strom als externe Variable in NODE berücksichtigt werden kann.

Im zweiten Schritt wird ein Modellierungsansatz für die langsame Spannungsdynamik von Lithium-Ionen-Batterien entwickelt. Die physikalische Struktur des Modellierungsansatzes entspricht dem fickschen Diffusionsgesetz. Unbekannte Parameter und Abhängigkeiten werden durch neuronale Netze und lernbare Parameter ersetzt. Das resultierende Grey-Box-Diffusionsmodell wird zur Simulation verschiedener dynamischer Prozesse verwendet. Es werden Modell-zu-Modell-Vergleiche mit einem fickschen Diffusionsprozess und in erweiterter Form mit einem Warburgelement und einem RC-Glied durchgeführt. Die langsame Dynamik der drei physikalischen Modelle wird durch das (erweiterte) Grey-Box-Diffusionsmodell gut erfasst.

Im Hauptteil der Arbeit werden NODE zur Grey-Box-Modellierung von Lithium-Ionen-Batterien verwendet. Einfache Ersatzschaltbildmodelle dienen als Grundlage für die Grey-Box-Modellierung. Die Batteriemodelle werden mit experimentellen Daten einer Lithium-Eisenphosphat-Batteriezelle trainiert und getestet. Der Trainingsdatensatz besteht aus Lade- und Entladekurven, die für unterschiedliche C-Raten nach dem Konstantstrom-, Konstantspannungsverfahren aufgenommen wurden, sowie aus einem Lade- und einem Entladevorgang mit gepulstem Strom. Zum Testen der Modelle steht ein synthetisches Lastprofil zur Verfügung.

Das erste Grey-Box-Modell basiert auf einem einfachen Ersatzschaltbild, das aus einer Leerlaufspannungsquelle, einem seriellen ohmschen Widerstand und einem RC-Glied besteht. Die zeitliche Änderung des Spannungsfalls über dem RC-Glied wird als NODE implementiert. Trotz der Einfachheit des Modells werden sowohl für die Trainings- als auch für die Testdaten akzeptable Ergebnisse erzielt. Eine physikalische Interpretation der Ausgabe des neuronalen Netzes, das zur Vorhersage der zeitlichen Änderung des Spannungsfalls über dem RC-Glied eingeführt wurde, ist allerdings schwierig.

## *Kurzfassung*

---

Im weiteren Verlauf der Arbeit wird deshalb der White-Box-Anteil des Modells erhöht. Die Struktur der Differentialgleichung zur Modellierung des Spannungsfalls über dem RC-Glied wird direkt vorgegeben. Es liegt eine gute Übereinstimmung zwischen der Modellausgabe und den Messwerten vor. Allerdings kann der zeitliche Verlauf der Spannung während der Pulstests nicht korrekt durch das Modell wiedergegeben werden.

Anstelle des RC-Gliedes wird beim dritten Batteriemodell das zuvor eingeführte erweiterte Grey-Box-Diffusionsmodell verwendet. Das experimentelle Spannungsverhalten der Batterie wird durch das Modell gut reproduziert. Der zeitliche Verlauf der Batteriespannung im stromlosen Zustand kann jedoch nicht korrekt wiedergegeben werden.

Beim letzten Batteriemodell wird das erweiterte Grey-Box-Diffusionsmodell in modifizierter Form zur Vorhersage der Spannungsdynamik verwendet. Die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom Batteriestrom wird als zusätzlicher Freiheitsgrad zugelassen. Insgesamt werden gute Ergebnisse erzielt. Insbesondere der Spannungsverlauf während Ruhephasen kann gut mit dem Grey-Box-Modell reproduziert werden.

Die eingeführten Batteriemodelle sind in der Lage, das Spannungsverhalten der betrachteten Batteriezelle gut wiederzugeben. Mit zunehmender Komplexität des Modells verbessern sich die Ergebnisse insbesondere bei der Modellierung der Spannungsdynamik nach Stromsprüngen und in Ruhephasen.

# Abstract

Lithium-ion batteries exhibit a dynamic voltage behaviour that depends non-linearly on current and state of charge. Therefore, modelling lithium-ion batteries is complicated, and model parameterisation is often time-consuming. The use of grey-box models can simplify battery modelling. In this work, grey-box models of increasing complexity are introduced, trained, and tested for modelling the voltage behaviour of lithium-ion batteries. Special attention is given to the modelling of voltage dynamics.

Grey-box modelling combines physical (white-box) and data-driven (black-box) modelling. In this thesis, neural networks and in particular neural ordinary differential equations (NODEs) are used for grey-box modelling. The use of NODEs in black-box and grey-box modelling is first introduced based on the simple example of an RC circuit. It is shown how the current can be considered as an external variable in NODEs.

In the second step, a modelling approach for the slow voltage dynamics of lithium-ion batteries is developed. The physical structure of the modelling approach corresponds to Fick's law of diffusion. Unknown parameters and dependencies are replaced by neural networks and learnable parameters. The resulting grey-box diffusion model is used to simulate different dynamic processes. Model-to-model comparisons are carried out with a Fickian diffusion process, and in an extended form with a Warburg element and an RC circuit. The slow dynamics of the three physical models are well captured by the (extended) grey-box diffusion model.

In the main part of the thesis, NODEs are used for grey-box modelling of lithium-ion batteries. Simple equivalent circuit models are the basis for grey-box modelling. The battery models are trained and tested on the experimental data of a lithium iron phosphate battery cell. The training data set consists of charge and discharge curves recorded for different C-rates using the constant current–constant voltage method and a charge and a discharge curve with pulsed current. A synthetic load profile is available for testing the models.

The first grey-box model is based on a simple equivalent circuit model consisting of an open-circuit voltage source, a series ohmic resistor, and an RC circuit. The temporal change of the voltage drop across the RC circuit is implemented as a NODE. Despite the simplicity of the model, acceptable results are obtained for both training and test data. However, a physical interpretation of the output of the neural network, which was introduced to predict the temporal change of the voltage drop across the RC circuit, is difficult.

The white-box part of the model is therefore increased in the further course of the work. The structure of the differential equation for modelling the voltage drop across the RC circuit is specified directly. The grey-box model shows good agreement with the measurement data. However, the model does not correctly reproduce the voltage curve over time during the pulse tests.

*Abstract*

---

Instead of the RC circuit, the third battery model uses the previously introduced extended grey-box diffusion model. The experimental voltage behaviour of the battery is well reproduced by the model. However, the model cannot correctly reproduce the time behaviour of the battery voltage in states with zero current.

In the last battery model, the extended grey-box diffusion model is used in a modified form to predict the voltage dynamics. The dependence of the diffusion coefficient on the battery current is allowed as an additional degree of freedom. Overall, good results are achieved. In particular, the voltage curve during rest phases is well reproduced by the grey-box model.

The battery models presented can well reproduce the voltage behaviour of the battery cell under consideration. As the complexity of the model increases, the results improve, particularly when modelling the voltage dynamics after current steps and in rest phases.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b> . . . . .	i
<b>Abstract</b> . . . . .	iii
<b>Vorwort</b> . . . . .	xix
<b>1 Einleitung</b> . . . . .	1
1.1 Motivation und Zielsetzung der Arbeit . . . . .	1
1.2 Verwendung bereits veröffentlichter Inhalte . . . . .	2
1.3 Gliederung der Arbeit . . . . .	3
<b>2 Grundlagen</b> . . . . .	5
2.1 Modellierung dynamischer Systeme . . . . .	5
2.1.1 White-Box-Modellierung . . . . .	5
2.1.2 Black-Box-Modellierung . . . . .	5
2.1.3 Grey-Box-Modellierung . . . . .	6
2.2 Neuronale Netze . . . . .	6
2.2.1 Neuronen . . . . .	6
2.2.2 Feedforward-Netze . . . . .	7
2.2.3 Rekurrente neuronale Netze . . . . .	8
2.2.4 Initialisierung und Training . . . . .	9
2.2.5 Test . . . . .	11
2.2.6 Validierung . . . . .	11
2.2.7 Tiefe neuronale Netze . . . . .	12
2.2.8 Residuale neuronale Netze . . . . .	12
2.2.9 Neuronale gewöhnliche Differentialgleichungen . . . . .	13
2.2.10 Training neuronaler gewöhnlicher Differentialgleichungen . . . . .	15
2.3 Aufbau und Funktionsweise von Lithium-Ionen-Batterien . . . . .	16
2.4 Ersatzschaltbildmodellierung . . . . .	18
2.4.1 Grundlegendes . . . . .	18
2.4.2 Bestandteile von Ersatzschaltbildern . . . . .	18
2.4.2.1 Ohmscher Widerstand, Spule und Kondensator . . . . .	18
2.4.2.2 RC-Glied . . . . .	19
2.4.2.3 Warburgelement . . . . .	19
2.4.2.4 Element mit konstanter Phase . . . . .	22
2.4.3 Einfache Ersatzschaltbildmodelle . . . . .	23
2.4.4 Elektrochemisch motivierte Ersatzschaltbildmodelle . . . . .	25

2.5	Batteriemodellierung – Aktueller Forschungsstand . . . . .	26
2.5.1	Modellierung der langsamen Zeitdynamik von Batterien . . . . .	26
2.5.2	Black-Box-Modellierung von Batterien mit neuronalen Netzen .	27
2.5.3	Grey-Box-Modellierung von Batterien mit neuronalen Netzen .	28
2.5.4	Offene Fragestellungen . . . . .	30
<b>3</b>	<b>Simulationstechnik . . . . .</b>	<b>31</b>
<b>4</b>	<b>Methodenentwicklung (1): Modellierung dynamischer Systeme mit neuronalen gewöhnlichen Differentialgleichungen . . . . .</b>	<b>35</b>
4.1	Black-Box-Modellierung mit neuronalen gewöhnlichen Differentialgleichungen . . . . .	35
4.1.1	Berücksichtigung externer Größen . . . . .	35
4.1.2	Black-Box-Modellierung eines RC-Gliedes . . . . .	36
4.2	Grey-Box-Modellierung mit neuronalen gewöhnlichen Differentialgleichungen . . . . .	40
4.2.1	Grundsätzliche Vorgehensweise . . . . .	40
4.2.2	Grey-Box-Modellierung eines RC-Gliedes . . . . .	40
4.3	Vergleich der Ergebnisse von Black-Box- und Grey-Box-Modellierung .	42
4.4	Kurzzusammenfassung . . . . .	42
<b>5</b>	<b>Methodenentwicklung (2): Grey-Box-Modellierung von Diffusionsvorgängen . . . . .</b>	<b>45</b>
5.1	Grundsätzliche Vorgehensweise . . . . .	45
5.2	Oberflächenkonzentration . . . . .	46
5.2.1	White-Box-Modellierung – Generierung der Trainingsdaten .	46
5.2.1.1	Modellbildung . . . . .	46
5.2.1.2	Diskretisierung und Entdimensionalisierung . . . . .	47
5.2.1.3	Parametrierung . . . . .	49
5.2.1.4	Simulation . . . . .	50
5.2.2	Grey-Box-Modellierung . . . . .	51
5.2.2.1	Grundsätzliche Vorgehensweise . . . . .	51
5.2.2.2	Modellbildung . . . . .	52
5.2.2.3	Skalierung und Initialisierung . . . . .	54
5.2.2.4	Training und Test . . . . .	56
5.2.3	Ergebnisse . . . . .	57
5.3	Diffusionsspannung . . . . .	61
5.3.1	White-Box-Modellierung – Generierung der Trainingsdaten .	61
5.3.1.1	Modellbildung und Simulation . . . . .	61
5.3.1.2	RC-Glied . . . . .	63
5.3.2	Grey-Box-Modellierung . . . . .	64
5.3.2.1	Modellbildung . . . . .	64
5.3.2.2	Skalierung und Initialisierung . . . . .	65
5.3.2.3	Training und Test . . . . .	66
5.3.3	Ergebnisse . . . . .	68
5.3.3.1	Warburgelement . . . . .	68

5.3.3.2	RC-Glied . . . . .	72
5.4	Kurzzusammenfassung . . . . .	76
<b>6</b>	<b>Grey-Box-Modellierung von Lithium-Ionen-Batterien mit NODE . . . . .</b>	<b>79</b>
6.1	Modellübersicht . . . . .	79
6.2	Betrachtete Batterie und verwendete Messdaten . . . . .	80
6.3	Modell A: Grey-Box-Modell mit RC-Glied . . . . .	83
6.3.1	Grundsätzliche Vorgehensweise . . . . .	83
6.3.2	Modellbildung . . . . .	84
6.3.3	Skalierung und Initialisierung . . . . .	86
6.3.4	Training und Test . . . . .	87
6.3.5	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	88
6.3.5.1	Ausgabe des trainierten neuronalen Netzes und der lernbaren Parameter . . . . .	88
6.3.5.2	Vergleich des Modells mit den Trainingsdaten . . . . .	90
6.3.5.3	Vergleich des Modells mit den Testdaten . . . . .	93
6.3.6	Kurzzusammenfassung . . . . .	94
6.4	Modell B: Grey-Box-Modell mit RC-Glied und Hysterese . . . . .	94
6.4.1	Modellbildung . . . . .	94
6.4.2	Skalierung und Initialisierung . . . . .	96
6.4.3	Training und Test . . . . .	98
6.4.4	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	98
6.4.4.1	Ausgabe der trainierten neuronalen Netze und der lernbaren Parameter . . . . .	98
6.4.4.2	Vergleich des Modells mit den Trainingsdaten . . . . .	101
6.4.4.3	Vergleich des Modells mit den Testdaten . . . . .	104
6.4.5	Kurzzusammenfassung . . . . .	105
6.5	Modell C: Grey-Box-Modell mit Diffusionselement . . . . .	105
6.5.1	Grundsätzliche Vorgehensweise . . . . .	105
6.5.2	Modellbildung . . . . .	105
6.5.3	Skalierung und Initialisierung . . . . .	108
6.5.4	Training und Test . . . . .	110
6.5.5	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	111
6.5.5.1	Ausgabe der trainierten neuronalen Netze und der lernbaren Parameter . . . . .	111
6.5.5.2	Modellverhalten . . . . .	113
6.5.5.3	Vergleich des Modells mit den Trainingsdaten . . . . .	114
6.5.5.4	Vergleich des Modells mit den Testdaten . . . . .	118
6.5.6	Kurzzusammenfassung . . . . .	119
6.6	Modell D: Grey-Box-Modell mit Diffusionselement mit Stromabhängigkeit . . . . .	120
6.6.1	Modellbildung . . . . .	120
6.6.2	Skalierung und Initialisierung . . . . .	121
6.6.3	Training und Test . . . . .	121

6.6.4	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	122
6.6.4.1	Ausgabe der trainierten neuronalen Netze und der lernbaren Parameter . . . . .	122
6.6.4.2	Modellverhalten . . . . .	124
6.6.4.3	Vergleich des Modells mit den Trainingsdaten . . . . .	126
6.6.4.4	Vergleich des Modells mit den Testdaten . . . . .	129
6.6.5	Kurzzusammenfassung . . . . .	129
6.7	Vergleich der unterschiedlichen Modellvarianten . . . . .	130
6.7.1	Allgemeines . . . . .	130
6.7.2	Rechenzeit . . . . .	130
6.7.3	Vorhersagegenauigkeit . . . . .	131
6.7.4	Ergebnisse für die Trainingsdaten . . . . .	131
6.7.5	Ergebnisse für die Testdaten . . . . .	135
6.7.6	Kurzzusammenfassung . . . . .	136
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick . . . . .</b>	<b>137</b>
7.1	Zusammenfassung . . . . .	137
7.2	Ausblick . . . . .	139
<b>Literatur . . . . .</b>		<b>141</b>
<b>A</b>	<b>Detaillierte Beschreibung der Trainingsprozesse der Grey-Box-Modelle . . . . .</b>	<b>155</b>
A.1	Modell B . . . . .	155
A.2	Modell C . . . . .	156
A.3	Modell D . . . . .	158
<b>Publikationsliste . . . . .</b>		<b>161</b>
	Arbeiten in Publikationsorganen mit wissenschaftlicher Qualitätssicherung . .	161
	Konferenzbeiträge . . . . .	161
	Sonstiges . . . . .	162

# Abkürzungsverzeichnis

<b>BB</b>	Black-Box
<b>CC</b>	Konstantstrom, englisch: constant current
<b>CCCV</b>	Konstantstrom, Konstantspannung, englisch: constant current–constant voltage
<b>CPE</b>	Element mit konstanter Phase, englisch: constant phase element
<b>CV</b>	Konstantspannung, englisch: constant voltage
<b>DGL</b>	Differentialgleichung
<b>DP</b>	duale Polarisation
<b>ESB</b>	Ersatzschaltbild
<b>FLW</b>	Finite-Length-Warburg
<b>FSW</b>	Finite-Space-Warburg
<b>FVM</b>	Finite-Volumen-Methode
<b>GB</b>	Grey-Box
<b>LFP</b>	Lithium-Eisenphosphat
<b>LSTM</b>	Long Short-Term Memory
<b>MAE</b>	mittlerer absoluter Fehler, englisch: mean absolute error
<b>MSE</b>	mittlere quadratische Abweichung, englisch: mean squared error
<b>NODE</b>	neuronale gewöhnliche Differentialgleichung, englisch: neural ordinary differential equation
<b>OCV</b>	Leerlaufspannung, englisch: open-circuit voltage
<b>ODE</b>	gewöhnliche Differentialgleichung, englisch: ordinary differential equation
<b>P2D</b>	pseudo-zweidimensional
<b>PDE</b>	partielle Differentialgleichung, englisch: partial differential equation
<b>ReLU</b>	Rectified Linear Unit
<b>ResNet</b>	residuale neuronales Netz, englisch: residual neural network
<b>RMSE</b>	Wurzel des mittleren quadratischen Fehlers, englisch: root mean squared error
<b>RNN</b>	rekurrentes neuronales Netz, englisch: recurrent neural network
<b>SEI</b>	Feststoff-Elektrolyt-Grenzphase, englisch: solid electrolyte interphase
<b>SOC</b>	Ladezustand, englisch: state of charge
<b>SOH</b>	Gesundheitszustand, englisch: state of health

## *Abkürzungsverzeichnis*

---

<b>SPM</b>	Single-Particle-Modell, englisch: single particle model
<b>UDE</b>	universelle Differentialgleichung, englisch: universal differential equation
<b>UODE</b>	universelle gewöhnliche Differentialgleichung, englisch: universal ordinary differential equation
<b>WB</b>	White-Box

# Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Beschreibung
*	-	Superskript für Größen im Gleichgewichtszustand und für skalierte Größen
$\mathcal{U}$	-	stetige Gleichverteilung
$a$	V	Proportionalitätsfaktor zwischen der Diffusionsspannung und dem natürlichem Logarithmus des Verhältnisses zwischen der Oberflächenkonzentration und der Durchschnittskonzentration
$a$	*	adjungierte Variable
$A_W$	$\Omega \text{ s}^{-1/2}$	Warburgkoeffizient
$b$	$\text{A}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Proportionalitätsfaktor zwischen dem teilweise entdimensionalisierten molaren Fluss durch die Partikeloberfläche und dem Batteriestrom
$b$	*	Schwellenwert, englisch: bias
$b_{j,k}$	*	Schwellenwerte der Schicht $j$ in Trainingsepoke $k$ oder in Aktualisierungsschritt $k$
$c$	$\text{mol m}^{-3}$	(Lithium-)Konzentration
$\bar{c}$	$\text{mol m}^{-3}$	durchschnittliche Konzentration
$C$	-	entdimensionalisierte Konzentration
$C$	F	(Doppelschicht-)Kapazität
$\bar{C}$	-	durchschnittliche entdimensionalisierte Konzentration
$c_0$	$\text{mol m}^{-3}$	Anfangskonzentration
$C_0$	-	entdimensionalisierte Anfangskonzentration
$C_{\text{bat}}$	A h	Batteriekapazität
$\bar{c}_i$	$\text{mol m}^{-3}$	durchschnittliche Konzentration in Kontrollvolumen $i$
$\bar{C}_i$	-	durchschnittliche entdimensionalisierte Konzentration in Kontrollvolumen $i$
$\bar{c}_{i,0}$	$\text{mol m}^{-3}$	durchschnittliche Anfangskonzentration in Kontrollvolumen $i$
$\bar{C}_{i,0}$	-	durchschnittliche entdimensionalisierte Anfangskonzentration in Kontrollvolumen $i$
$c_{\text{Li}}$	$\text{mol m}^{-3}$	aktuelle Konzentration des eingelagerten Lithiums

Symbol	Einheit	Beschreibung
$c_{\text{Li}}^*$	$\text{mol m}^{-3}$	Konzentration des eingelagerten Lithiums im Gleichgewichtszustand
$c_{\text{max}}$	$\text{mol m}^{-3}$	durchschnittliche Konzentration bei vollständig lithiertem Partikel bzw. bei vollständig geladener Batterie
$c_{\text{min}}$	$\text{mol m}^{-3}$	durchschnittliche Konzentration bei vollständig delithiertem Partikel bzw. bei vollständig entladener Batterie
$C_N$	$\text{A h}$	nominelle Batteriekapazität
$c_s$	$\text{mol m}^{-3}$	Oberflächenkonzentration
$C_S$	-	entdimensionalisierte Oberflächenkonzentration
$C_{S,\text{GB}}$	-	mit dem Grey-Box-Modell approximierte entdimensionalisierte Oberflächenkonzentration
$C_{S,\text{WB}}$	-	tatsächliche, mit dem White-Box-Modell simulierte entdimensionalisierte Oberflächenkonzentration
$c_v$	$\text{mol m}^{-3}$	aktuelle Konzentration der Leerstellen
$c_v^*$	$\text{mol m}^{-3}$	Konzentration der Leerstellen im Gleichgewichtszustand
$C_\alpha$	$\text{F s}^{\alpha-1}$	Parameter des kapazitiven Elementes mit konstanter Phase
$D$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Diffusionskoeffizient
$D^*$	$\text{s}^{-1}$	teilweise entdimensionalisierte Diffusionskoeffizient
$e^-$	*	ein Elektron
$f$	Hz	Frequenz
$f$	-	Funktion oder neuronales Netz
$F$	$\text{C mol}^{-1}$	Faraday-Konstante
$f^*$	-	skaliertes neuronales Netz
$f_2$	-	neuronales Netz
$f_2^*$	-	skaliertes neuronales Netz
$F_2^*$	$\text{s}^{-1}$	Ausgabe des skalierten neuronalen Netzes $f_2^*$
$g$	-	neuronales Netz
$g^*$	-	skaliertes neuronales Netz
$g_D$	-	quadratische Funktion zur Berücksichtigung der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten
$h$	-	neuronales Netz
$h^*$	-	skaliertes neuronales Netz
$h_0$	*	versteckte Zustände eines neuronalen Netzes im Sequenzschritt null oder im Zeitschritt null
$h_j$	*	versteckte Zustände eines neuronalen Netzes im Sequenzschritt $j$ oder im Zeitschritt $j$
$i$	-	Index über die Kontrollvolumen

<b>Symbol</b>	<b>Einheit</b>	<b>Beschreibung</b>
$i$	-	Index über die Eingänge eines Neurons
$I$	A	Strom
$I_{\text{bat}}$	A	Batteriestrom
$I_{\text{test}}$	A	Stromverlauf des Testdatensatzes
$I_{\text{train1}}$	A	Stromverlauf des Trainingsdatensatzes 1
$I_{\text{train2}}$	A	Stromverlauf des Trainingsdatensatzes 2
$I_{\text{val}}$	A	Stromverlauf des Validierungsdatensatzes
$j$	-	komplexe Einheit
$j$	-	Index über die Schichten eines neuronalen Netzes
$j$	-	Index über die Abtastzeitpunkte
$j$	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	molarer Fluss
$j_i$	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	molarer Fluss durch die Grenzfläche an Position $r_i$
$j_{\text{influx}}$	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	molarer Fluss durch die Partikeloberfläche
$k$	-	Index über die Anzahl der Trainingsepochen oder der Aktualisierungsschritte
$K$	-	Anzahl der RC-Glieder
$l$	m	Länge des endlichen Diffusionsgebietes
$L$	*	Verlustfunktion bzw. Trainingsfehler
$L$	$H$	Induktivität
$L$	-	Anzahl der Eingänge eines Neurons
$\text{Li}^+$	-	ein Lithiumion im Elektrolyt
$\text{Li}^{\text{I}}$	-	ein eingelagertes Lithiumatom
$L_\alpha$	$\text{H s}^{\alpha-1}$	Parameter des induktiven Elementes mit konstanter Phase
$M$	V	die Hälfte der Differenz zwischen der Lade- und der Entladespannung einer Batterie abzüglich des Spannungsfalls aufgrund des Innenwiderstandes
$M$	-	Anzahl der Neuronen der Eingabeschicht eines neuronalen Netzes oder eines Restblockes
$N$	-	Anzahl der Kontrollvolumen
$N$	-	Anzahl der versteckten Schichten eines neuronalen Netzes
$o$	*	Aktivierung eines Neurons oder Ausgabe eines neuronalen Netzes
$p$	-	Index über die Anzahl der berücksichtigten Trainingsbeispiele
$P$	-	Anzahl der berücksichtigten Trainingsbeispiele

<b>Symbol</b>	<b>Einheit</b>	<b>Beschreibung</b>
$q$	-	Index über die Anzahl der Neuronen der Ausgabeschicht eines neuronalen Netzes
$Q$	-	Anzahl der Neuronen der Ausgabeschicht eines neuronalen Netzes oder eines Restblockes
$Q$	-	Anzahl der Neuronen der versteckten Schicht eines neuronalen Netzes
$Q$	A h	Ladungsdurchsatz
$r$	m	radiale Position
$R$	m	Radius
$R$	$\Omega$	ohmscher Widerstand oder Ladungstransferwiderstand
$R_g$	$J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	universelle Gaskonstante
$r_i$	m	radiale Position der Grenzfläche von Kugelschale $i$ , die dem Partikelmittelpunkt zugewandt ist
$R_S$	$\Omega$	serieller ohmscher Widerstand
$R_{S,GB}$	$\Omega$	mit dem Grey-Box-Modell approximierter serieller ohmscher Widerstand
$R_{S,\text{gefordert}}$	$\Omega$	geforderter serieller ohmscher Widerstand
$s$	-	Index über die betrachteten Ladezustandswerte
$s_j$	-	Vorzeichen des Batteriestromes zum Zeitpunkt $j$
$t$	s	Zeit
$T$	K oder $^{\circ}\text{C}$	Temperatur
$t_j$	s	$j$ -ter Abtastzeitpunkt
$\mathbf{u}$	*	externe Größen bzw. externe Eingangsvariablen
$U$	V	Spannung
$U_{\text{bat}}$	V	Batteriespannung
$U_{\text{bat},\text{GB}}$	V	mit dem Grey-Box-Modell approximierte Batteriespannung
$U_{\text{bat,mess}}$	V	gemessene Batteriespannung
$U_C$	V	Spannungsfall über dem Kondensator
$U_{\text{diff}}$	V	Spannungsfall über dem Diffusionselement bzw. Diffusionsspannung
$U_{\text{diff,GB}}$	V	mit dem Grey-Box-Modell approximierte Diffusionsspannung
$U_{\text{diff,WB}}$	V	tatsächliche, mit dem White-Box-Modell simulierte Diffusionsspannung
$U_{\text{hys}}$	V	Hysteresespannung
$U_L$	V	Spannungsfall über der Spule
$U_{\text{OC}}$	V	Leerlaufspannung der Batterie

<b>Symbol</b>	<b>Einheit</b>	<b>Beschreibung</b>
$U_{OC,0}$	V	Standardpotential
$U_R$	V	Spannungsfall über dem ohmschen Widerstand
$U_{RC}$	V	Spannungsfall über dem RC-Glied
$U_{RC}^*$	V	skalierter Spannungsfall über dem RC-Glied
$U_{RC,BB}$	V	mit dem Black-Box-Modell approximierter Spannungsfall über dem RC-Glied
$U_{RC,final}$	V	Spannungsfall über dem RC-Glied bei vollständig geladenem Kondensator
$U_{RC,GB}$	V	mit dem Grey-Box-Modell approximierter Spannungsfall über dem RC-Glied
$U_{RC,WB}$	V	tatsächlicher, mit dem White-Box-Modell simulierter Spannungsfall über dem RC-Glied
$U_S$	V	Spannungsfall über dem seriellen ohmschen Widerstand
$U_W$	V	Spannungsfall über dem Warburgelement
$v$	-	Verzögerung um einen Sequenzschritt oder um einen Zeitschritt
$V$	$m^3$	Volumen
$V_i$	$m^3$	skaliertes Volumen des Kontrollvolumens $i$
$V_{Li}$	-	eine Leerstelle für Lithium in der Elektrode
$W_s$	-	Matrix
$x$	m	räumliche Position entlang des Diffusionspfades
$x$	*	unabhängige Variable
$x_i$	*	$i$ -ter Eingang eines Neurons
$x_j$	*	Eingabewerte eines rekurrenten neuronalen Netzes im Sequenzschritt $j$ oder im Zeitschritt $j$
$y$	*	gewünschte Soll-Ausgabe eines neuronalen Netzes
$z$	-	entdimensionalisierte räumliche Position entlang des Diffusionspfades
$z$	*	Zustand bzw. Zustandsgrößen
$Z$	$\Omega$	Impedanz
$z_0$	*	Eingabeinformationen eines neuronalen Netzes oder Anfangszustand
$Z_C$	$\Omega$	Impedanz des Kondensators
$Z_{CPE}$	$\Omega$	Impedanz des Elementes mit konstanter Phase
$Z_{diff}$	$\Omega$	Impedanz des Diffusionselementes
$z_i$	-	entdimensionalisierte Position der Grenzfläche von Kontrollvolumen $i$ , die dem Partikelmittelpunkt zugewandt ist

<b>Symbol</b>	<b>Einheit</b>	<b>Beschreibung</b>
$z_j$	*	Zustand in der Schicht $j$ eines neuronalen Netzes
$Z_L$	$\Omega$	Impedanz der Spule
$z_{N+1}$	*	Zustand der Ausgabeschicht
$Z_R$	$\Omega$	Impedanz des ohmschen Widerstandes
$Z_{RC}$	$\Omega$	Impedanz des RC-Gliedes
$Z_W$	$\Omega$	Warburgelement bzw. Impedanz des Warburgelementes
$\alpha$	-	fraktionale Ordnung
$\alpha_i$	*	lernbarer Parameter
$\alpha_i^*$	*	skalierter lernbarer Parameter
$\gamma_i$	$s^{-1}$	Größe des Grey-Box-Modells
$\delta$	$s^{-1}$	teilweise entdimensionalisierte molarer Fluss
$\delta_i$	$s^{-1}$	teilweise entdimensionalisierte molarer Fluss durch die Grenzfläche an Position $z_i$
$\varepsilon$	-	Volumenanteil des Aktivmaterials
$\varepsilon$	A	hinreichend kleiner Strom größer 0 A
$\eta$	-	Lernrate
$\theta$	*	Parameter eines neuronalen Netzes
$\theta_f$	*	Parameter des neuronalen Netzes $f$
$\theta_{f^*}$	*	Parameter des neuronalen Netzes $f^*$
$\theta_{f_2}$	*	Parameter des neuronalen Netzes $f_2$
$\theta_{f_2^*}$	*	Parameter des neuronalen Netzes $f_2^*$
$\theta_g$	*	Parameter des neuronalen Netzes $g$
$\theta_{g^*}$	*	Parameter des neuronalen Netzes $g^*$
$\theta_h$	*	Parameter des neuronalen Netzes $h$
$\theta_{h^*}$	*	Parameter des neuronalen Netzes $h^*$
$\theta_j$	*	Parameter der Schicht $j$ eines neuronalen Netzes
$\theta_j$	*	Parameter eines neuronalen Netzes im Sequenzschritt $j$ oder im Zeitschritt $j$
$\sigma$	-	Sigmoid-Funktion
$\tau$	-	Anzahl der Schritte einer Sequenz oder einer Zeitreihe
$\tau_{RC}$	s	Zeitkonstante des RC-Gliedes
$\varphi$	$\circ$	Phasenwinkel
$\varphi$	-	Aktivierungsfunktion
$\omega$	$s^{-1}$	Kreisfrequenz
$\omega$	$s^{-1}$	lernbarer Parameter
$\omega_0$	A h	lernbarer Parameter

<b>Symbol</b>	<b>Einheit</b>	<b>Beschreibung</b>
$\omega_0^*$	A h	skalierter lernbarer Parameter
$\omega_1$	*	lernbarer Parameter
$\omega_1^*$	*	skalierter lernbarer Parameter
$\omega_2$	V	lernbarer Parameter
$\omega_2^*$	V	skalierter lernbarer Parameter
$\omega_3$	$\Omega$	lernbarer Parameter
$\omega_3^*$	$\Omega$	skalierter lernbarer Parameter
$\omega_f^*$	$s^{-1}$	skalierter lernbarer Parameter
$\omega_i$	*	Gewicht, mit dem der $i$ -te Eingang eines Neurons multipliziert wird
$\boldsymbol{\omega}_{j,k}$	*	Gewichtsvektor der Schicht $j$ in Trainingsepochen $k$ oder in Aktualisierungsschritt $k$

\* je nach betrachteter Größe



# Vorwort

Die vorliegende Arbeit ist zu einem großen Teil im Rahmen meiner Tätigkeit als akademische Mitarbeiterin am Institut für nachhaltige Energiesysteme der Hochschule Offenburg entstanden.

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mich bei der Anfertigung meiner Dissertation unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Wolfgang Bessler für die Betreuung meiner Dissertation und die Möglichkeit, dieses spannende Thema zu bearbeiten. Ich danke ihm für die freundliche und engagierte Unterstützung und die hilfreichen Gespräche.

Ich möchte mich außerdem bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Rainer Gasper bedanken. Als Vorgesetzter hat er mich in meiner Arbeit an der Hochschule Offenburg stets unterstützt. Ohne ihn wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Mein Dank gilt außerdem Herrn Prof. Dr.-Ing. Thomas Meurer für die Übernahme des Korreferates.

Besonderer Dank gilt den Mitgliedern des Instituts für nachhaltige Energiesysteme der Hochschule Offenburg. Ich habe die Zeit an der Hochschule stets genossen. Insbesondere danke ich meinen direkten Arbeitskolleginnen und Arbeitskollegen. Der fachliche und persönliche Austausch hat meine Zeit an der Hochschule bereichert.

Ich bin dankbar, dass ich als assoziierte Doktorandin Teil des DFG-Graduiertenkollegs „SiMET – Simulation mechanisch-elektrisch-thermischer Vorgänge in Lithium-Ionen-Batterien“ (GRK 2218) sein durfte. Im Rahmen der begleitenden Veranstaltungen habe ich tolle Menschen kennengelernt.

Ich danke der Carl-Zeiss-Stiftung für die finanzielle Unterstützung während meiner Zeit an der Hochschule Offenburg.

Abschließend möchte ich meiner Familie ganz herzlich für ihre Unterstützung danken.

Mühlenbach, 12. Februar 2025

Jennifer Brucker



# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation und Zielsetzung der Arbeit

Lithium-Ionen-Batterien sind aus unserem Alltag nicht mehr wegzudenken: Sie versorgen portable Anwendungen wie Smartphones und Laptops mit elektrischer Energie, sie werden in der Elektromobilität beispielsweise in Elektrofahrzeugen eingesetzt und sie helfen als stationäre Speicher, die Energieversorgung zu sichern und die Diskrepanz zwischen Erzeugung und Verbrauch auszugleichen [1, 2, 3]. Mit dem zunehmenden Einsatz von Lithium-Ionen-Batterien in komplexen Anwendungsbereichen steigt auch die Nachfrage nach Batteriemodellen. Batteriemodelle dienen zur Vorhersage des dynamischen Strom- und Spannungsverhaltens und zur Überwachung der internen Zustände, insbesondere des Ladezustandes (SOC) und des Gesundheitszustandes (SOH) [4].

Modellierung und Simulation haben sich als leistungsfähige Werkzeuge für das Verständnis von Lithium-Ionen-Batterien erwiesen. Allgemein können bei der Modellbildung mehrere Modellkategorien unterschieden werden [5, 6].

Bei der White-Box-Modellierung (WB-Modellierung) wird physikalisches, chemisches oder technisches Vorwissen in Form von mathematischen Gleichungen verwendet, um das Verhalten des betrachteten Systems zu beschreiben [7, 8, 9]. Mit der fortschreitenden Automatisierung und Digitalisierung sowie der damit einhergehenden zunehmenden Datenverfügbarkeit gewinnen Themen wie künstliche Intelligenz und insbesondere neuronale Netze an Bedeutung. Neuronale Netze gehören zur Klasse der Black-Box-Modelle (BB-Modelle). Sie nutzen Messdaten, um Beziehungen zwischen Eingängen und Ausgängen von Systemen zu lernen [10]. BB-Modelle benötigen jedoch eine große Menge an Trainingsdaten [11, 12]. Grey-Box-Modelle (GB-Modelle) kombinieren die WB- und die BB-Modellierung und profitieren somit von den jeweiligen Vorteilen [7, 11]. Sie nutzen physikalisches Vorwissen in Kombination mit datengetriebenen Teilen für unbekannte oder nur unzureichend bekannte Parameter und Beziehungen [8]. Dies führt zu einer Verringerung der für das Training erforderlichen Datenmenge [8].

Neuronale gewöhnliche Differentialgleichungen (NODE) [13] stellen einen neuen Ansatz dar, bei dem die Änderung der Zustände innerhalb eines neuronalen Netzes als kontinuierlich und nicht in Form diskreter Schichten betrachtet wird. Die Änderung der Zustände wird in Form einer gewöhnlichen Differentialgleichung (ODE) beschrieben [13, 14, 15].

Der Einsatz von NODE eröffnet neue Möglichkeiten bei der Modellierung dynamischer Systeme. ODE zur Beschreibung physikalischer Prozesse können in GB-Modellen gemeinsam mit NODE in einem Differentialgleichungssystem (DGL-System) dargestellt und gelöst werden [16, 17].

Lithium-Ionen-Batterien sind komplexe dynamische Systeme. Sie zeigen eine Strom-Spannungs-Dynamik auf mehreren Zeitskalen von Millisekunden bis zu einigen Stun-

den [18]. Dies kann sowohl im Zeitbereich beispielsweise durch die Auswertung von Pulstests [19] als auch im Frequenzbereich etwa in elektrochemischen Impedanzspektren beobachtet werden [20]. Die „schnelle“ Dynamik (bis zu einigen Sekunden) ist heute gut verstanden [21]. Das Verständnis der „langsam“ Dynamik auf langen Zeitskalen (typischerweise eine Minute und mehr) stellt eine Herausforderung dar. Die langsame Dynamik hat mehrere potentielle Ursachen wie beispielsweise Festkörperdiffusion innerhalb der Aktivmaterialpartikel [22], Diffusion von Lithiumionen im Elektrolyt [23], den Einfluss thermischer Gradienten [24] oder Konzentrationsgradienten von Lithium im Anodenübergang [25]. Die genannten Transportprozesse laufen auf unterschiedlichen Skalen ab [26]. Die langsame Dynamik ist beispielsweise beim Versuch der Messung der tatsächlichen Leerlaufspannung (OCV) problematisch, da sich lange Relaxationszeiten ergeben [27, 28, 29, 30].

Ziel dieser Arbeit ist es, die Einsatzmöglichkeiten von NODE bei der Modellierung dynamischer Systeme im Allgemeinen und bei der GB-Modellierung von Lithium-Ionen-Batterien im Besonderen aufzuzeigen. Die vorliegende Arbeit soll demonstrieren, wie bei der GB-Modellierung mit NODE vorgegangen werden kann. Es werden unterschiedliche GB-Modelle zur Approximation des Strom-Spannungs-Verhaltens von Lithium-Ionen-Batterien entwickelt. Insbesondere die Skalierung und die Initialisierung der eingeführten lernbaren Parameter und neuronalen Netze werden demonstriert. Besonderes Augenmerk liegt auf der GB-Modellierung der Spannungsdynamik von Lithium-Ionen-Batterien. Die vorliegende Arbeit zeigt verschiedene Möglichkeiten zur Modellierung der Spannungsdynamik von Lithium-Ionen-Batterien auf. Außerdem soll gezeigt werden, wie die ficksche Diffusion und der Spannungsfall über einem Warburgelement, der im Zeitbereich durch eine DGL fraktionaler Ordnung beschrieben wird [31], durch NODE approximiert werden können.

### 1.2 Verwendung bereits veröffentlichter Inhalte

Die vorliegende Arbeit ist zu einem großen Teil im Rahmen meiner Tätigkeit als akademische Mitarbeiterin am Institut für nachhaltige Energiesysteme der Hochschule Offenburg entstanden. Teilergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden bereits veröffentlicht.

Im Detail werden in dieser Arbeit Inhalte verwendet, die bereits im Journal *Energy Informatics* veröffentlicht wurden [17]: Jennifer Brucker, Wolfgang G. Bessler und Rainer Gasper. „Grey-box modelling of lithium-ion batteries using neural ordinary differential equations“. In: *Energy Informatics* 4. Suppl. 3 (2021), 15. Ich habe die entsprechenden Modelle unter Betreuung von Rainer Gasper und Wolfgang G. Bessler erstellt und die Ergebnisse analysiert. Der Artikel wurde von mir verfasst und von Rainer Gasper und Wolfgang G. Bessler überarbeitet und geprüft.

Es werden auch Inhalte des Artikels [32], der im Journal *Energies* erschienen ist, verwendet: Jennifer Brucker, René Behmann, Wolfgang G. Bessler und Rainer Gasper. „Neural ordinary differential equations for grey-box modelling of lithium-ion batteries on the basis of an equivalent circuit model“. In: *Energies* 15.7 (2022), 2661. Die Messungen wurden von René Behmann durchgeführt. Ich habe die entsprechenden Modelle unter Betreuung von Rainer Gasper und Wolfgang G. Bessler erstellt und die Ergebnisse analysiert. Der

Artikel wurde mit Ausnahme des Kapitels zu den Experimenten, das von René Behmann erarbeitet wurde, von mir verfasst. Rainer Gasper und Wolfgang G. Bessler haben den Artikel überarbeitet und geprüft.

Des Weiteren werden Inhalte verwendet, die bereits im Journal *Journal of the Electrochemical Society* veröffentlicht wurden [33]: Jennifer Brucker, Wolfgang G. Bessler und Rainer Gasper. „A grey-box model with neural ordinary differential equations for the slow voltage dynamics of lithium-ion batteries: model development and training“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 170.12 (2023), 120537. Auch hier habe ich die entsprechenden Modelle unter Betreuung von Rainer Gasper und Wolfgang G. Bessler erstellt und die Ergebnisse analysiert. Der Artikel wurde von mir verfasst und von Rainer Gasper und Wolfgang G. Bessler überarbeitet und geprüft.

Außerdem werden Inhalte des Artikels [34], der im Journal *Journal of Power Sources* veröffentlicht wurde, verwendet: J. Brucker, R. Gasper und W. G. Bessler. „A grey-box model with neural ordinary differential equations for the slow voltage dynamics of lithium-ion batteries: Application to single-cell experiments“. In: *Journal of Power Sources* 614 (2024), 234918. Die entsprechenden Modelle wurden unter Betreuung von Rainer Gasper und Wolfgang G. Bessler von mir erstellt und die Ergebnisse analysiert. Der Artikel wurde von mir verfasst und von Rainer Gasper und Wolfgang G. Bessler überarbeitet und geprüft.

Kapitel, die wesentliche Inhalte aus einer oder mehreren der genannten Publikationen enthalten, sind mit einem entsprechenden Hinweis versehen. Die genannten Publikationen sind unter CC BY 4.0 lizenziert, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>.

## 1.3 Gliederung der Arbeit

Im Anschluss an das Einleitungskapitel werden in Kapitel 2 die Grundlagen zur Modellierung dynamischer Systeme sowie zu Lithium-Ionen-Batterien beschrieben. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf neuronalen Netzen und der Ersatzschaltbildmodellierung (ESB-Modellierung). Abschließend wird der Forschungsstand bezüglich der Modellierung der langsamen Zeitdynamik von Batterien dargestellt. Außerdem wird der aktuelle Stand der Forschung bezogen auf die BB- und die GB-Modellierung von Lithium-Ionen-Batterien mit neuronalen Netzen beschrieben. Kapitel 3 fasst die grundsätzliche Vorgehensweise bei der Simulation zusammen. Neben den verwendeten Bibliotheken wird die Vorgehensweise bei der Lösung von DGL und NODE sowie bei der Backpropagation des Trainingsfehlers diskutiert. In Kapitel 4 wird die Modellierung dynamischer Systeme mit NODE anhand des Beispiels eines RC-Gliedes betrachtet. Es wird gezeigt, wie externe Größen bei der BB- und bei der GB-Modellierung mit NODE berücksichtigt werden können. Kapitel 5 befasst sich mit der GB-Modellierung von Diffusionsvorgängen. Es wird ein GB-Ansatz zur Modellierung der langsamen Spannungsdynamik von Lithium-Ionen-Batterien entwickelt und validiert. In Kapitel 6 werden die vorgestellten Methoden zur GB-Modellierung von Lithium-Ionen-Batterien verwendet. Schrittweise werden Modelle zunehmender Komplexität entwickelt, um das Strom-Spannungs-Verhalten von Lithium-Ionen-Batterien zu beschreiben. ESB-Modelle dienen als Ausgangsbasis für die GB-Modellierung. Zum Trainieren und Testen der Modelle stehen Messwerte einer Batteriezelle zur Verfügung. Die betrachtete Batte-

## *1 Einleitung*

---

riezelle verwendet Graphit als negative Elektrode und Lithium-Eisenphosphat (LFP) als positive Elektrode. Abschließend werden die Ergebnisse in Kapitel 7 zusammengefasst und es erfolgt ein Ausblick.

## 2 Grundlagen

Die folgenden Ausführungen stützen sich im Wesentlichen auf fremde Darstellungen und sind entsprechend gekennzeichnet. Verweise auf Quellen, die nach dem letzten Satzzeichen eines Absatzes stehen, beziehen sich auf den gesamten Absatz.

### 2.1 Modellierung dynamischer Systeme

Reale Prozesse zeigen meist stark nichtlineares Verhalten. Um die ablaufenden Prozesse beschreiben zu können, werden vereinfachende Modelle entwickelt. Dazu werden die wesentlichen Einflussfaktoren, die für die realen Prozesse und im jeweiligen Betrachtungskontext bedeutsam sind, identifiziert und dargestellt. Zur Modellierung dynamischer, nichtlinearer Systeme gibt es verschiedene Ansätze, die im Folgenden genauer erläutert werden.

#### 2.1.1 White-Box-Modellierung

Die mathematische Beschreibung der in einem Prozess ablaufenden Phänomene wird als WB- oder physikalische Modellierung bezeichnet [7, 8, 11]. WB-Modelle basieren demnach auf physikalischen oder chemischen Gleichungen (teilweise auch auf Gleichungen biologischen, soziologischen o. ä. Ursprungs) wie Erhaltungsgleichungen und Transportgleichungen [7, 8, 9]. Die entsprechenden Modelle werden aus (partiellen) DGL und/oder differential-algebraischen Gleichungen gebildet. Diese enthalten Parameter mit physikalischer Bedeutung und teilweise auch eine geringe Anzahl an Parametern, die durch Regression aus Messwerten abgeleitet werden [8]. Bei WB-Modellen handelt es sich meist um vereinfachte Abbildungen der Realität, die zur Beantwortung konkreter Fragestellungen genutzt werden [11]. WB-Modelle liefern einen Beitrag zum Verständnis der ablaufenden Prozesse innerhalb eines dynamischen Systems, da sie auf fundamentalen theoretischen Prinzipien aufbauen. Dies hat den Nachteil, dass WB-Modelle durch das Verständnis dieser Prinzipien beschränkt sind [11].

#### 2.1.2 Black-Box-Modellierung

Bei der BB- oder datengetriebenen Modellierung wird im Gegensatz zur WB-Modellierung nicht auf physikalisches Wissen über die realen Prozesse zurückgegriffen [7, 8]. Stattdessen werden lediglich die messbaren Ein- und Ausgangsgrößen zur Modellbildung herangezogen, ohne die internen Zustände des zu modellierenden Systems zu betrachten [10]. Ein parametrisches Standardmodell wird an die gemessenen Daten angepasst [10]. Für diesen teilweise sehr komplexen Vorgang wird eine große Menge verfügbarer Daten benötigt [11,

[12]. Der Versuchsaufbau zur Gewinnung der Daten hat einen großen Einfluss auf die Genauigkeit des entstehenden Modells [7].

Es stehen verschiedene Verfahren zur BB-Modellierung zur Verfügung. Der Einsatz von neuronalen Netzen und insbesondere von NODE bei der Modellbildung wird in Kapitel 2.2 genauer betrachtet.

### 2.1.3 Grey-Box-Modellierung

Wie bereits erläutert, weisen die WB- und die BB-Modellierung zur Beschreibung dynamischer Systeme unterschiedliche Vor- und Nachteile auf. Bei der GB-Modellierung werden beide Ansätze miteinander kombiniert, um die jeweiligen Vorteile nutzen zu können [7, 11]. Vorhandenes Wissen über die ablaufenden Prozesse in einem System wird demnach genutzt und mit datenbasierten Schätzungen für unbekannte oder nur unzureichend bekannte Aspekte kombiniert [8]. Dadurch kann die gesamte verfügbare Information über einen Prozess bei der Modellbildung berücksichtigt werden [8]. Durch die stärkere Einbeziehung von Vorwissen gegenüber der BB-Modellierung wird die benötigte Datenmenge zur Parameterschätzung erheblich reduziert [8].

Döbel et al. [35] geben an, dass Forschung und Entwicklung im Bereich „Lernen mit zusätzlichem Wissen“ von hoher Wichtigkeit sind. GB-Modelle stellen einen möglichen Forschungsansatz hierfür dar [35].

In dieser Arbeit werden neuronale Netze, insbesondere NODE, bei der GB-Modellierung verwendet.

## 2.2 Neuronale Netze

### 2.2.1 Neuronen

Neuronale Netze sind vom menschlichen Gehirn inspiriert und dienen der Datenverarbeitung. Neuronen sind die Basisbausteine neuronaler Netze. Sie nehmen Eingabeinformationen auf, verarbeiten diese und geben einen Ausgabewert aus. [36]

Abbildung 2.1 zeigt den schematischen Aufbau eines Neurons.

Ein Neuron wertet die Summe aus den gewichteten Eingängen und einem Schwellenwert (englisch bias) mit einer Funktion  $\varphi$ , der sogenannten Aktivierungsfunktion, aus. Üblicherweise kommen dabei nichtlineare Funktionen zum Einsatz. Bekannte Vertreter sind die Rectified-Linear-Unit-Funktion (ReLU-Funktion), die Sigmoid-Funktion  $\sigma$  oder der Tangens hyperbolicus. Die ReLU-Funktion gibt das Maximum der unabhängigen Variable  $x$  und der Zahl Null aus:  $\text{ReLU}(x) = \max(0, x)$ . Bei der Sigmoid-Funktion berechnet sich der Funktionswert wie folgt:  $\sigma(x) = 1/(1+e^{-x})$ . [36]

Insgesamt ergibt sich die Aktivierung bzw. die Ausgabe  $o$  eines Neurons zu

$$o = \varphi \left( b + \sum_{i=1}^L \omega_i x_i \right), \quad (2.1)$$

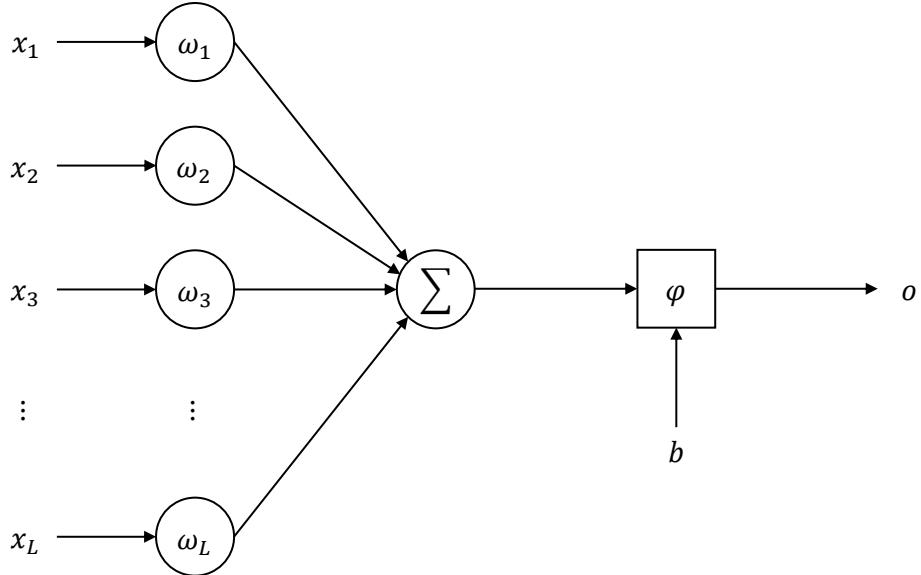


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung eines Neurons. Quelle: [37], angepasst, lizenziert unter CC BY-SA 3.0, <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/legalcode>.

wobei  $\varphi$  die Aktivierungsfunktion,  $b$  den Schwellenwert,  $i$  den Index über die  $L$  Eingänge des betreffenden Neurons,  $x_i$  den  $i$ -ten Eingabewert des Neurons und  $\omega_i$  die zugehörigen Gewichte bezeichnet [36].

### 2.2.2 Feedforward-Netze

Die Neuronen werden zu Schichten zusammengefasst. Mehrere Schichten ergeben ein neuronales Netz. Die Eingabeinformationen werden bei einfachen neuronalen Netzen, sogenannten Feedforward-Netzen, innerhalb des Netzes von den Neuronen der Eingabeschicht über eine oder mehrere versteckte Schichten zu den Neuronen der Ausgabeschicht geleitet. Dabei erfolgt eine Verarbeitung der Informationen. Es gibt keine Rückkopplungen der Ausgänge der Neuronen zu den Eingängen der Neuronen vorausgehender Schichten. [36, 38]

Abbildung 2.2 zeigt ein einfaches Feedforward-Netz mit zwei Eingängen, einer versteckten Schicht mit vier Neuronen und einem Ausgang. Bereits dreischichtige neuronale Netze mit einer ausreichenden Anzahl an Neuronen können jede kontinuierliche Funktion mit beliebiger Genauigkeit nachbilden [39].

Üblicherweise werden die Neuronen einer Schicht  $j$  vektoriell zum Zustand  $z_j$  und die Schwellenwerte und Gewichte als Parameter  $\theta_j$  zusammengefasst. Insgesamt ergibt sich in

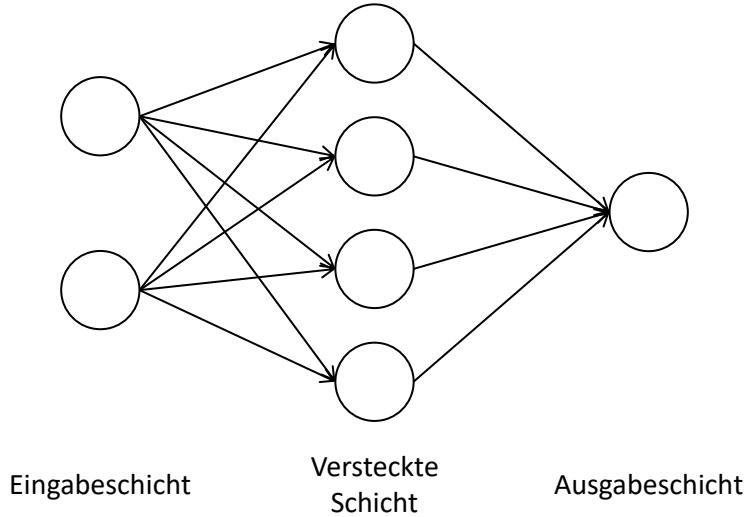


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung eines Feedforward-Netzes mit einer versteckten Schicht.

vektorieller Schreibweise dann folgender Zusammenhang für ein einfaches Feedforward-Netz mit  $N \in \mathbb{N}$  versteckten Schichten:

$$z_{j+1} = f(z_j, \theta_j) , \quad 0 \leq j \leq N , \quad (2.2)$$

wobei die Funktion  $f$  die Anwendung der gewählten Aktivierungsfunktion  $\varphi$  auf die Summe aus den gewichteten Eingängen und dem Schwellenwert der jeweiligen Neuronen bezeichnet. [38]

Der Zustand  $z_0$  stellt die Eingabeinformationen des neuronalen Netzes dar. Die Ausgabe  $\mathbf{o}$  des neuronalen Netzes entspricht dem Zustand  $z_{N+1}$  der Ausgabeschicht.

### 2.2.3 Rekurrente neuronale Netze

Rekurrente neuronale Netze (RNN) wurden zur Verarbeitung sequenzieller Daten entwickelt. Genau wie Feedforward-Netze sind RNN aus Neuronen aufgebaut. Bei RNN sind aber auch gewichtete Rückkopplungen möglich. Das heißt, die Neuronen einer Schicht können mit Neuronen vorangehender Schichten oder mit Neuronen derselben Schicht verbunden sein. Dadurch wird eine Speicherung von Informationen möglich. [40]

Für die Verarbeitung sequenzieller Daten wie beispielsweise zeitlicher Vorhersagen kommen RNN mit direkter Rückkopplung zum Einsatz. Der Ausgang eines Neurons wird im nächsten Zeitschritt zu dessen Eingang zurückgeführt. Es erfolgt quasi eine Zwischenspeicherung des Wertes. [40]

Im einfachsten Fall enthält ein RNN mit direkten Rückkopplungen nur eine versteckte Schicht. Die Berechnungsvorschriften für die versteckten Zustände  $\mathbf{h}_j$  können bei

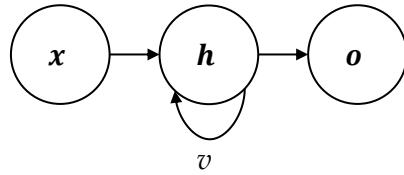


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung eines rekurrenten neuronalen Netzes mit einer versteckten Schicht, das zu jedem Zeitschritt eine Ausgabe produziert. Darin bezeichnet  $v$  eine Verzögerung um einen Zeitschritt. Quelle: Ausschnitt aus [41], angepasst, lizenziert unter CC BY-SA 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/legalcode>.

Vorgabe einer aus  $\tau \in \mathbb{N}$  Schritten bestehenden Sequenz oder Zeitreihe dann wie folgt zusammengefasst werden:

$$\mathbf{h}_j = f(\mathbf{h}_{j-1}, \mathbf{x}_j, \theta_j), \quad 1 \leq j \leq \tau, \quad (2.3)$$

wobei  $\mathbf{x}_j$  die Eingabewerte,  $\theta_j$  die Schwellenwerte und Gewichte inklusive der Gewichte der Rückkopplungen und  $j$  die sequenzielle beziehungsweise zeitliche Abfolge bezeichnet. Die versteckten Zustände  $\mathbf{h}_0$  zu Beginn der Sequenz oder Zeitreihe müssen vorgegeben werden. Üblicherweise enthalten RNN eine zusätzliche Ausgabeschicht, die die Informationen aus dem versteckten Zustand  $\mathbf{h}_j$  ausliest, um Vorhersagen zu treffen. [40]

Ein entsprechendes RNN mit einer versteckten Schicht, das die Berechnung der versteckten Zustände zeigt, ist schematisch in Abbildung 2.3 dargestellt. Die Verzögerung um einen Zeitschritt bzw. Sequenzschritt wird darin mit  $v$  bezeichnet. Das exemplarisch gezeigte RNN produziert zu jedem Zeitschritt eine Ausgabe  $\mathbf{o}$ .

Durch Teilen der Parameter ( $\theta_j = \theta \forall j$ ) wird eine Anwendung auf Zeitreihen bzw. Sequenzen unterschiedlicher Länge ermöglicht. Mit Hilfe von RNN können wesentlich längere Sequenzen als mit herkömmlichen Feedforward-Netzen approximiert werden. Zur Verarbeitung komplexerer Sequenzen mit längeren Abhängigkeiten wurden spezielle RNN entwickelt, sogenannte Gated RNN. Zu ihnen zählen Netze, die aus Gated Recurrent Units aufgebaut sind, sowie Long Short-Term Memories (LSTM). [40]

## 2.2.4 Initialisierung und Training

In der Trainingsphase wird das gewünschte Verhalten eines neuronalen Netzes anhand von Trainingsbeispielen erlernt. Die Gewichte und Schwellenwerte des neuronalen Netzes werden mit Hilfe eines Optimierungsverfahrens angepasst, um das gewünschte Ausgabeverhalten bestmöglich wiedergeben zu können. [38]

Die Parameter  $\theta$  der neuronalen Netze müssen zu Beginn des Trainingsprozesses initialisiert werden. Die Wahl der Startwerte hat einen entscheidenden Einfluss auf die Trainingsgeschwindigkeit und die Konvergenz des Optimierungsverfahrens [42, 43]. Klassische Verfahren nutzen eine Initialisierung nach einer Normal- oder Gleichverteilung. Je

nach Aufbau des Netzes und Wahl der Aktivierungsfunktion kann der Trainingsprozess dadurch vereinfacht und beschleunigt werden [42].

Darüber hinaus beeinflusst die Wahl der Eingabeparameter eines neuronalen Netzes das Training. Demnach konvergiert der Trainingsfehler in der Regel schneller, wenn für jede Eingangsvariable des Trainingsdatensatzes Mittelwertfreiheit vorliegt. Die Eingänge sollten zudem so skaliert werden, dass ihre Kovarianzen ungefähr gleich sind. Dies trägt dazu bei, die Lerngeschwindigkeit der einzelnen Gewichte anzulegen. Falls weniger wichtige Eingangsvariablen vorkommen, können diese abweichend davon herunterskaliert werden. Die Eingangsvariablen sind vorzugsweise so zu wählen, dass zwischen ihnen keine Korrelationen bestehen. [43]

Die Parameter eines neuronalen Netzes werden anhand des Abgleichs der Ausgabewerte  $\mathbf{o}$  des neuronalen Netzes und der gewünschten Soll-Ausgabe  $\mathbf{y}$  für die gewählten Trainingsbeispiele angepasst. Dies wird als überwachtes Lernen bezeichnet. Es wird eine Verlustfunktion definiert. Beispielsweise kommt die mittlere quadratische Abweichung (MSE) zwischen der vorhergesagten und der gewünschten Ausgabe in Frage. Der Trainingsfehler  $L$  ergibt sich dann exemplarisch zu

$$L = \frac{1}{PQ} \cdot \sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q (o_{p,q} - y_{p,q})^2 , \quad (2.4)$$

wobei  $p$  den Index über die  $P$  berücksichtigten Trainingsbeispiele und  $q$  den Index über die  $Q$  Neuronen der Ausgabeschicht bezeichnet. [44]

Der Fehler wird mit Hilfe eines Optimierungsverfahrens minimiert [38]. Bei der Backpropagation wird der Gradient des Trainingsfehlers bezogen auf die einzelnen Gewichte und Schwellenwerte bestimmt, indem der Fehler unter Anwendung der Kettenregel durch das neuronale Netz rückgeführt wird [38, 44]. Im einfachsten Fall kommt das Gradientenabstiegsverfahren als Optimierungsverfahren zum Einsatz [38]. Die neuen Gewichte  $\omega_{j,k+1}$  und Schwellenwerte  $\mathbf{b}_{j,k+1}$  des Aktualisierungsschrittes oder der Trainingsepochen  $k + 1$  für die Schicht  $j$  ergeben sich dann anhand der Lernrate  $\eta$  wie folgt aus den bisherigen Gewichten und Schwellenwerten:

$$\begin{aligned} \omega_{j,k+1} &= \omega_{j,k} - \eta \cdot \frac{\partial L}{\partial \omega_{j,k}} , \\ \mathbf{b}_{j,k+1} &= \mathbf{b}_{j,k} - \eta \cdot \frac{\partial L}{\partial \mathbf{b}_{j,k}} , \end{aligned} \quad (2.5)$$

wobei  $k$  den Index über die Anzahl der Aktualisierungsschritte bzw. Trainingsepochen bezeichnet [38, 44].

Die Berechnung der Ausgabe des neuronalen Netzes für ein Trainingsbeispiel, der Vergleich mit der tatsächlich gewünschten Ausgabe und die Anpassung der Gewichte und Schwellenwerte werden im Training iterativ wiederholt [44]. Unter einer Trainingsepochen versteht man den vollständigen Durchlauf des gesamten Trainingsdatensatzes durch den Lernalgorithmus.

Bei den Optimierungsalgorithmen wird allgemein zwischen Batch-Verfahren, Mini-Batch-Verfahren und stochastischen Verfahren unterschieden. Bei einem Batch-Verfahren

wird in jedem Aktualisierungsschritt der gesamte Trainingsdatensatz berücksichtigt. Das heißt, es werden alle  $P$  Trainingsbeispiele gleichzeitig zur Aktualisierung der Gewichte und Schwellenwerte herangezogen. Ein Aktualisierungsschritt entspricht in diesem Fall einer Trainingsepoke. Dadurch ergibt sich eine lange Rechenzeit. Allerdings sind die Aktualisierungsschritte von der Richtung her am genauesten. Bei einem stochastischen Verfahren wird hingegen nur ein Trainingsbeispiel pro Aktualisierungsschritt betrachtet. Die Reihenfolge der Trainingsbeispiele wird zufällig bestimmt. Dadurch verkürzt sich die Rechenzeit. Da jeweils nur ein Trainingsbeispiel pro Rechenschritt herangezogen wird, ist das Verfahren weniger genau. Bei einem Mini-Batch-Verfahren wird nur ein Teil (Mini-Batch) des Datensatzes pro Aktualisierungsschritt verwendet. Der Datensatz wird dabei zufällig in Mini-Batches eingeteilt. [38]

Beim Gradientenabstiegsverfahren wird demzufolge zwischen dem Batch-Gradientenabstieg, dem stochastischen Gradientenabstieg und dem Mini-Batch-Gradientenabstieg unterschieden [45, 46].

Es können auch komplexere Optimierungsalgorithmen wie beispielsweise Adagrad [46] oder Adam [47] zur Minimierung der Verlustfunktion verwendet werden.

### 2.2.5 Test

Die zentrale Herausforderung beim maschinellen Lernen besteht darin, auch bei neuen, bisher unbekannten Eingabewerten gute Ergebnisse zu erzielen. Die Fähigkeit, gute Ergebnisse bei zuvor unbeobachteten Eingabeinformationen zu erbringen, wird als Generalisierung bezeichnet. Zum Trainieren eines neuronalen Netzes bzw. eines kompletten BB- oder GB-Modells steht im Allgemeinen ein Trainingsdatensatz zur Verfügung. Während des Trainings wird der Trainingsfehler wie im vorangehenden Kapitel beschrieben minimiert. Im Gegensatz zu einem Optimierungsproblem soll hier auch der Generalisierungsfehler, auch Testfehler genannt, möglichst gering sein. Der Testfehler ist definiert als der erwartete Fehler bei der Betrachtung eines bisher unbekannten Datensatzes. Er wird geschätzt, indem der Fehler bezogen auf einen Testdatensatz, der unabhängig vom Trainingsdatensatz gesammelt wurde, bestimmt wird. [38]

Ziel des Trainings ist es, einen möglichst kleinen Trainingsfehler bei geringem Unterschied zwischen dem Trainings- und dem Testfehler zu erreichen. Daraus ergeben sich die beiden zentralen Herausforderungen des Trainings: Underfitting und Overfitting. Man spricht von Underfitting, wenn das Modell nicht in der Lage ist, die Trainingsdaten adäquat nachzubilden und somit einen geringen Trainingsfehler zu erzielen. Overfitting liegt vor, wenn der Testfehler deutlich größer ausfällt als der Trainingsfehler. Das Modell kann die gewünschten Ausgabeinformationen anhand der Eingabeinformationen des Trainingsdatensatzes gut vorhersagen. Bei Datensätzen, die nicht im Trainingsdatensatz enthalten sind, schneidet die Vorhersage jedoch deutlich schlechter ab. Es hat eine Überanpassung auf die Trainingsdaten stattgefunden. [38]

### 2.2.6 Validierung

Die meisten Algorithmen für maschinelles Lernen verfügen über mehrere Einstellungen und Parameter, mit denen der Trainingsprozess gesteuert werden kann [38, 48]. Dazu

gehören beispielsweise die Lernrate und die Anzahl der versteckten Schichten eines neuronalen Netzes [38]. Diese werden als Hyperparameter bezeichnet [38, 48]. Die Werte der Hyperparameter werden nicht durch den Trainingsprozess selbst angepasst [38, 48].

Das Einstellen der Hyperparameter erfolgt häufig manuell [38, 49], über Faustregeln [50] oder durch das Testen von verschiedenen Kombinationen von Hyperparametern auf einem vordefinierten Raster (Grid Search) [38, 51]. Die automatisierte Suche nach Hyperparametern gewinnt jedoch an Bedeutung [48, 51, 52].

Um zu entscheiden, welche Kombination von Hyperparametern für das finale Modell verwendet werden soll, kann ein zusätzlicher Validierungsdatensatz vom zur Verfügung stehenden Datensatz abgespalten werden [53, 54]. Dieser wird – genau wie der Testdatensatz – nicht für das Training verwendet [54]. Anhand des Validierungsfehlers können unterschiedliche Modelle verglichen werden [54].

### 2.2.7 Tiefe neuronale Netze

Durch die Verwendung von neuronalen Netzen mit vielen versteckten Schichten kann die Vorhersagegenauigkeit verbessert werden [55]. Allerdings ist das Trainieren tiefer Netze aufgrund von Problemen mit verschwindenden oder explodierenden Gradienten schwierig [56, 57]. Geringe Änderungen der Gewichte wirken sich kaum auf das Ergebnis aus [57]. Sehr große Änderungen sind ungenau [57].

Zur Behebung des Problems wurden verschiedene Lösungsansätze entwickelt [57]. Beispielsweise kann die präzise Initialisierung der Gewichte wie in [58] vorgeschlagen hilfreich sein.

Mit zunehmender Netztiefe tritt außerdem ein weiteres Problem auf: Es kommt zu einer Sättigung und anschließender Degradation der Trainingsgenauigkeit. Diese lässt sich allerdings nicht auf eine Überanpassung zurückführen. Das Degradationsproblem kann durch die Verwendung von Sprungverbindungen in neuronalen Netzen behoben werden. [55]

### 2.2.8 Residuale neuronale Netze

Feedforward-Netze mit Sprungverbindungen, die eine Identitätsabbildung ausführen, werden als residuale neuronale Netze (ResNet) bezeichnet. Mit den Sprungverbindungen werden eine oder mehrere Schichten eines neuronalen Netzes, die zu einem Block zusammengefasst sind, übersprungen. Das heißt, die Eingabeinformationen werden direkt zu den Ausgabeinformationen des Blockes hinzugefügt, falls die Zahl der Neuronen der Eingabe- und der Ausgabeschicht gleich ist. Abbildung 2.4 zeigt die schematische Darstellung eines Blockes. Ausgehend von der Eingabeschicht  $z_j$  ergeben sich die Ausgänge  $z_{j+1}$  eines Blockes wie folgt:

$$z_{j+1} = z_j + f(z_j, \theta_j), \quad 0 \leq j \leq \tau - 1, \quad (2.6)$$

wobei  $\tau$  die Anzahl der verwendeten Blöcke beschreibt. Die Funktion  $f$  bezeichnet dabei eine parametrische Funktion. Diese kann beliebig kompliziert sein und mehrere Schichten mit mehreren Neuronen enthalten. [55]

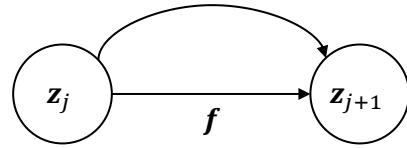


Abbildung 2.4: Residuale neuronale Netze: schematische Darstellung eines Blockes.

Weicht die Anzahl der Neuronen zwischen der Eingabe- und der Ausgabeschicht eines Blockes voneinander ab, so muss die Sprungverbindung angepasst werden. Die Ausgabeinformationen des Blockes ergeben sich dann nach folgender Gleichung:

$$z_{j+1} = W_s z_j + f(z_j, \theta_j) , \quad 0 \leq j \leq \tau - 1 \quad (2.7)$$

mit der Matrix  $W_s$  der Dimension  $Q \times M$ , wobei  $M$  die Anzahl der Neuronen der Eingabeschicht und  $Q$  die Anzahl der Neuronen der Ausgabeschicht des Blockes bezeichnet. [55]

Im Folgenden werden neuronale Netze betrachtet, die ausschließlich aus residualen Blöcken aufgebaut sind und bei denen  $M = Q$  gilt. Werden die Gewichte in einem solchen ResNet geteilt, das heißt, wird in jedem Block dieselbe Funktion  $f$  mit denselben Parametern  $\theta_j = \theta \forall j$  angewendet, kann das ResNet als RNN interpretiert werden [59]. Entsprechend können ResNet mit geteilten Gewichten zur Darstellung von Zeitreihen verwendet werden [59]. In jedem Block wird der Zeitschritt  $\Delta t$  durchlaufen. Die Zustände  $z_{j+1}$ , die sich als Ausgabe des  $j + 1$ -ten Blockes ergeben, entsprechen dann den Zuständen zum Zeitpunkt  $t + \Delta t$ . Gleichung (2.6) kann für ein ResNet mit geteilten Gewichten zur Darstellung von Zeitreihen wie folgt rekursiv formuliert werden [60]:

$$z(t + \Delta t) = z(t) + f(z(t), \theta) , \quad t \geq 0 . \quad (2.8)$$

Die Funktion  $f$  gibt entsprechend die absolute Zustandsänderung  $z(t + \Delta t) - z(t)$  innerhalb eines Zeitschrittes  $\Delta t$  an.

### 2.2.9 Neuronale gewöhnliche Differentialgleichungen

Im vorangehenden Kapitel wurden ResNet eingeführt. Bei ResNet für die Zeitreihenvorhersage lassen sich die Ausgabeinformationen der verwendeten Blöcke rekursiv nach Gleichung (2.8) berechnen [60]. Gleichung (2.8) kann als explizite Euler-Diskretisierung des Anfangswertproblems

$$\begin{aligned} \frac{dz(t)}{dt} &= f(z(t), \theta) , \\ z(0) &= z_0 \end{aligned} \quad (2.9)$$

interpretiert werden, wobei  $z_0$  den initialen Zustand bezeichnet [13, 14, 15, 60, 61]. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird im gesamten Dokument auf die Angabe des Gültigkeitsbereichs von DGL verzichtet. Es gilt im Allgemeinen  $t > 0$ .

Auch andere neuronale Netze wie beispielsweise spezielle Formen von RNN führen zu Transformationsvorschriften, die sich durch Gleichung (2.8) darstellen lassen [13].

In [13, 14, 15] wird die zeitkontinuierliche Betrachtungsweise nach Gleichung (2.9) zur Beschreibung der Änderung der Zustände verwendet. Die parametrische Funktion  $f$  gibt nicht mehr die absolute Änderung des Zustandes  $z$  im betrachteten Zeitschritt aus, vielmehr stellt sie die Ableitung  $\frac{dz(t)}{dt}$  des Zustandes nach der Zeit dar. Die Zeit  $t$  kann dabei als Maß für die Tiefe des neuronalen Netzes betrachtet werden [13, 62]. Für ein ResNet mit geteilten Gewichten, wie in Gleichung (2.8) beschrieben, kann der Übergang zur kontinuierlichen Darstellung nach Gleichung (2.9) gedanklich durch eine Erhöhung der Anzahl verwendeter Blöcke zur Beschreibung derselben Zeitreihe vollzogen werden. Dabei wird der Grenzübergang für den Zeitschritt  $\Delta t$  gegen null bzw. für die Anzahl der Blöcke zur Beschreibung der Zeitreihe gegen unendlich betrachtet [13, 62].

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass in der Funktion  $f$  auch direkt eine Zeitabhängigkeit berücksichtigt werden kann. Es ergibt sich dann folgende Erweiterung von Gleichung (2.9) [13]:

$$\begin{aligned} \frac{dz(t)}{dt} &= f(z(t), t, \theta) , \\ z(0) &= z_0 . \end{aligned} \tag{2.10}$$

Bei Gleichung (2.9) bzw. (2.10) handelt es sich um eine ODE. Da diese die zeitliche Änderung der Zustände eines neuronalen Netzes beschreibt, spricht man von einer NODE [13].

Die Einführung von NODE erfolgte hier für die Vorhersage von Zeitreihen, da NODE besonders gut für deren Identifikation geeignet sind. Bei der Verwendung neuronaler Netze stellen unregelmäßig abgetastete Daten eine Herausforderung dar. Beim Übergang zu NODE können Zeitreihen mit unregelmäßigem Zeitstempel durch den zeitkontinuierlichen Ansatz ohne Weiteres nachgebildet werden. [13]

NODE können auch für andere Aufgaben als zur Zeitreihenvorhersage verwendet werden. In [62, 63] werden NODE beispielsweise zur Klassifizierung von handschriftlichen Ziffern und Bildern verwendet. Im Allgemeinen wird in neuronalen Netzen eine diskrete Abfolge von Zuständen in Schichten betrachtet [13]. Bei NODE erfolgt hingegen eine kontinuierliche Beschreibung der Zustandsänderung, indem die Ableitung des (versteckten) Zustandes nach der Netztiefe durch eine parametrische Funktion beschrieben wird [13].

Die Autoren von [16] führen unterschiedliche Erweiterungsmöglichkeiten von NODE ein, um beispielsweise partielle Differentialgleichungen (PDE) beschreiben zu können. Sie fassen die entstehenden Gleichungssysteme, die auch Vorwissen berücksichtigen können, verallgemeinert als universelle Differentialgleichungen (UDE) zusammen. Nach der Definition von Rackauckas et al. [16] stellen universelle gewöhnliche Differentialgleichungen (UODE) eine Unterkategorie der UDE dar. Sie beinhalten lediglich ODE. NODE sind wiederum eine Spezialform von UODE. Sie beinhalten kein Vorwissen. [16]

Im weiteren Verlauf der Arbeit wird die Bezeichnung GB-Modellierung mit NODE verwendet, um die Kombination von BB- und WB-Modellierungsansätzen hervorzuheben.

### 2.2.10 Training neuronaler gewöhnlicher Differentialgleichungen

NODE werden mit Hilfe eines DGL-Lösers ausgewertet. Während der Trainingsphase werden spezielle DGL-Löser benötigt, die eine spätere Backpropagation und damit eine Anpassung der Parameter ermöglichen [13]. Im Rückwärtszweig müssen die Gradienten des Trainingsfehlers  $L$  bezogen auf die Parameter und die Eingänge der NODE berechnet werden [13]. Der Trainingsfehler einer NODE zur Zeitreihenvorhersage ergibt sich exemplarisch zu

$$L = \frac{1}{\tau} \cdot \sum_{j=1}^{\tau} (z(t_j) - y(t_j))^2 , \quad (2.11)$$

wobei  $z(t_j)$  die Vorhersage und  $y(t_j)$  die gewünschte Ausgabe zum Zeitpunkt  $t_j$  darstellt. Der Index über die betrachteten Abtastzeitpunkte wird mit  $j$  bezeichnet.

Das Rückwärtsdifferenzieren durch die Rechenoperationen des Vorwärtszweiges ist in Analogie zur Vorgehensweise bei klassischen neuronalen Netzen möglich. Um den Fehler zu minimieren, werden wie bereits in Kapitel 2.2.4 erläutert die Gradienten des Trainingsfehlers bezogen auf die Parameter  $\theta$  benötigt. Zur Berechnung der Gradienten kann die Kettenregel verwendet werden. Allerdings wird dabei sehr viel Speicherplatz benötigt, da während der Lösung der NODE alle Zustände für die spätere Backpropagation gespeichert werden müssen. [13, 15]

In [13] wird deshalb vorgeschlagen, die adjungierte Methode [64] zur Berechnung der Gradienten zu benutzen. Statt alle Zustände  $z(t_j)$  zu speichern, wird dafür nur  $z(t_\tau)$  benötigt. Es wird zunächst bestimmt, wie der Trainingsfehler von den Zuständen  $z(t)$  abhängt. Der entsprechende Gradient wird als adjungierte Variable  $a$  bezeichnet:  $a(t) = \partial L / \partial z(t)$ . Die Dynamik der adjungierten Variable kann durch folgende DGL beschrieben werden:

$$\frac{da(t)}{dt} = -a(t)^T \cdot \frac{\partial f(z(t), t, \theta)}{\partial z} . \quad (2.12)$$

Diese DGL wird gemeinsam mit der ursprünglichen NODE (2.10) zur Beschreibung des zeitlichen Verlaufs der Zustände rückwärts gelöst. Es erfolgt also eine zeitliche Integration. Die Gradienten des Fehlers bezogen auf die Parameter  $\theta$  lassen sich dann wie folgt bestimmen:

$$\frac{dL}{d\theta} = - \int_{t=t_\tau}^0 a(t)^T \cdot \frac{\partial f(z(t), t, \theta)}{\partial \theta} dt . \quad (2.13)$$

Dieses Integral kann mit den beiden Integralen zur Bestimmung von  $z$  und  $a$  gelöst werden. [13]

Durch die vorgestellte Vorgehensweise reduziert sich der Speicherplatzbedarf erheblich [13, 15]. Allerdings funktioniert der Ansatz nach Aussage der Autoren von [15] bei Verwendung eines allgemein gültigen neuronalen Netzes nicht für alle möglichen Parameter  $\theta$ . Selbst wenn die zugehörige DGL bzw. NODE invertiert werden kann, können die Fehler aufgrund der numerischen Integration zu einer Divergenz der Gradienten führen. Deshalb wird in [15] die Verwendung eines Checkpointing-Schemas mit Diskretisierung und anschließender Optimierung vorgeschlagen.

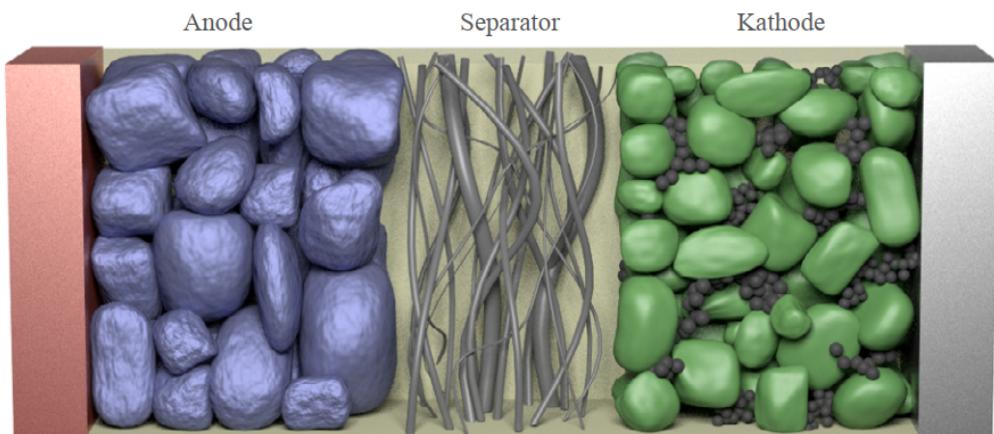


Abbildung 2.5: Darstellung des mikrostrukturellen Aufbaus einer Lithium-Ionen-Batteriezelle. Diese besteht aus zwei Stromableitern, zwei porösen Elektroden (links: negative Elektrode bzw. Anode, rechts: positive Elektrode bzw. Kathode) sowie dem Separator (Mitte). Die Hohlräume werden durch den Flüssigelektrolyt aufgefüllt. Quelle: Abbildung 2.5 in [68]; lizenziert unter CC BY-SA 3.0 DE, <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/de/legalcode>.

## 2.3 Aufbau und Funktionsweise von Lithium-Ionen-Batterien

Lithium-Ionen-Batterien dienen als galvanische Elemente zur Speicherung elektrischer Energie [65, 66]. In dieser Arbeit werden Sekundärzellen betrachtet. Diese ermöglichen eine Wiederaufladung nach der Entladung. Im Gegensatz dazu können Primärzellen nicht wieder aufgeladen werden [65, 66].

Lithium-Ionen-Batterien bestehen im Wesentlichen aus sechs Komponenten: dem negativen Stromableiter, der negativen Elektrode, dem Elektrolyt, dem Separator, der positiven Elektrode und dem positiven Stromableiter [65, 67]. In Abbildung 2.5 wird der mikrostrukturelle Aufbau einer Lithium-Ionen-Batteriezelle gezeigt, wobei die negative Elektrode mit Anode und die positive Elektrode mit Kathode bezeichnet ist.

Der Elektrolyt, in dem ein dissoziiertes Leitsalz enthalten ist, verbindet die beiden Elektroden ionisch leitend miteinander [65]. Der Separator trennt sie elektrisch voneinander [65]. Beim Entladen läuft an der Oberfläche der Aktivmaterialpartikel der positiven Elektrode eine Reduktionsreaktion ab [67]. Die komplementäre Oxidationsreaktion findet an der negativen Elektrode statt [67]. Die Lithiumionen gelangen von der negativ geladenen Elektrode durch den Elektrolyt und den Separator zur positiv geladenen Elektrode und werden dort in den Aktivmaterialien eingelagert [65]. Währenddessen fließen die Elektronen über eine äußere elektrische Verbindung von der negativ geladenen Elektrode zur positiv geladenen Elektrode und versorgen einen externen Verbraucher mit elektrischer Energie [65]. Aus diesem Grund haben sich die Begriffe Kathode und Anode für die positive und negative Elektrode etabliert, obwohl diese eigentlich nur beim Entladevorgang zutreffen. Beim Laden läuft der Prozess in umgekehrter Richtung ab [65]. Die Lithiumionen wandern von der positiv geladenen Elektrode durch den Elektrolyt und den Separator zur negativ geladenen Elektrode [65].

Im weiteren Verlauf der Arbeit wird auf die Verwendung der Begriffe Kathode und Anode verzichtet und die Elektroden werden als positive und negative Elektrode bezeichnet.

Die Interkalationsreaktion von Lithium ergibt sich nach folgender Gleichung:



wobei  $\text{Li}^+$  ein Lithiumion im Elektrolyt,  $\text{e}^-$  ein Elektron,  $\text{V}_{\text{Li}}$  eine Leerstelle für Lithium in der Elektrode und  $\text{Li}^{\text{I}}$  ein eingelagertes Lithiumatom bezeichnet [20].

Lithium-Ionen-Batterien werden in der Regel nach dem Konstantstrom-, Konstantspannungsverfahren (CCCV-Verfahren) geladen. Die Batterie wird dabei zunächst mit konstantem Strom geladen, bis die maximal zulässige Spannung, die Ladeschlussspannung, erreicht ist. Im weiteren Verlauf wird die Spannung bei abnehmendem Strom konstant gehalten. Der Ladeprozess wird nach einer definierten Zeit oder nach Erreichen einer festgelegten Stromgrenze beendet. [65]

Als negative Elektrode werden überwiegend preisgünstige Graphitelektroden verwendet [67, 69]. Die Graphitstruktur besteht aus Ebenen hexagonal vernetzter Kohlenstoffringe, in die die Lithiumionen eingelagert werden können [69].

Die Energiedichte von Lithium-Ionen-Batterien wird maßgeblich durch das Material der positiven Elektrode beschränkt [67]. Es werden Lithium-Übergangsmetall-Verbindungen eingesetzt [70]. Die Beweglichkeit der eingelagerten Lithiumionen und damit die Ionenleitfähigkeit wird durch die Struktur des Elektrodenmaterials bestimmt [67]. Es wird zwischen Oxiden mit schichtartigem Aufbau wie beispielsweise Lithium-Kobaltoxid, Spinellen wie Lithium-Manganoxid und Phosphaten wie LFP unterschieden [70]. Lithium-Übergangs-Metallphosphate werden als umweltfreundliche und preiswerte Elektrodenmaterialien insbesondere für die positive Elektrode von größeren Zellen und für medizinische Anwendungen verwendet [67].

Das Elektrodenmaterial LFP wird im Folgenden genauer betrachtet, da dieses bei der Batteriezelle, deren Strom-Spannungs-Verhalten im weiteren Verlauf der Arbeit modelliert wird, zum Einsatz kommt.  $\text{LiFePO}_4$  kristallisiert im Olivin-Typ [71]. Es lässt nur eine lineare Beweglichkeit der Lithiumionen zu [70] und zeichnet sich durch eine chemische und thermische Beständigkeit aus [67, 70]. Auch bei hohen Temperaturen bis zu  $300^\circ\text{C}$  zersetzt sich LFP nicht [67]. Außerdem ist es nicht giftig [67, 70]. Insgesamt ist LFP ein vergleichsweise sicheres Material für die positive Elektrode. Allerdings ist die Kapazität gering und die Spannung niedrig [70]. LFP zeichnet sich durch ein ausgeprägtes Ruhespanningsplateau im mittleren SOC-Bereich aus [70].

LFP-Elektroden zeigen eine Spannungshysterese thermodynamischen Ursprungs. Das chemische Potential eines einzelnen LFP-Partikels ist nicht monoton. In einer Elektrode mit schnellem Austausch von Lithium zwischen den Partikeln werden die einzelnen Partikel mit Erhöhung des Lithiumanteils sukzessive nacheinander lithiiert, statt alle Partikel gleichzeitig zu lithieren. Das Vielteilchensystem enthält infolge dessen mehrere Gleichgewichte, die auf unterschiedlichen Zweigen liegen und unterschiedlichen Phasenanteilen entsprechen. Die bevorzugten Gleichgewichte hängen dabei von der Geschichte der Elektrode ab. [72]

Aufgrund des flachen Verlaufs der Ruhespannung und der Hysterese ist die Modellierung von Lithium-Ionen-Batterien mit LFP-Elektroden anspruchsvoll.

## 2.4 Ersatzschaltbildmodellierung

### 2.4.1 Grundlegendes

Zur Modellierung von Lithium-Ionen-Batterien werden hauptsächlich drei unterschiedliche Ansätze genutzt: die physikalische Modellierung, die ESB-Modellierung und die datengetriebene Modellierung [18]. Im Folgenden werden ESB-Modelle genauer betrachtet.

Der Einsatz von ESB-Modellen stellt einen üblichen phänomenologischen Ansatz zur Simulation des dynamischen Verhaltens einer Batteriezelle oder eines Batteriesystems dar [18]. ESB bestehen aus einfachen elektrischen Elementen, die das dynamische Verhalten von Batterien nachbilden sollen [18]. In der Literatur gibt es eine Vielzahl unterschiedlicher ESB [6]. Die entstehenden Modelle ermöglichen eine einfache Beschreibung des dynamischen Verhaltens von Batterien mit wenigen Zuständen und Parametern [73]. Deshalb kommen sie häufig bei der Schätzung des SOC und des SOH von Batterien zum Einsatz [73, 74].

### 2.4.2 Bestandteile von Ersatzschaltbildern

ESB bestehen aus Elementen, die üblicherweise seriell verschaltet sind. Im Folgenden werden einige wichtige Bestandteile von ESB eingeführt, die im weiteren Verlauf der Arbeit verwendet werden.

#### 2.4.2.1 Ohmscher Widerstand, Spule und Kondensator

Unter anderem können die bekannten elektrischen Elemente ohmscher Widerstand, Spule und Kondensator bei der ESB-Modellierung zum Einsatz kommen. Ihre Impedanzen ergeben sich wie folgt:

$$Z_R = R , \quad (2.15a)$$

$$Z_L = j\omega L , \quad (2.15b)$$

$$Z_C = \frac{1}{j\omega C} , \quad (2.15c)$$

wobei  $Z_R$  die Impedanz des ohmschen Widerstandes,  $Z_L$  die Impedanz der idealen Spule und  $Z_C$  die Impedanz des idealen Kondensators bezeichnet [75]. Die Kreisfrequenz ergibt sich zu  $\omega = 2\pi f$  und  $j = \sqrt{-1}$  stellt die komplexe Einheit dar. Der ohmsche Widerstand  $R$  ist von der Frequenz  $f$  unabhängig, während die Induktivität  $L$  der Spule und die Kapazität  $C$  des Kondensators von der Frequenz abhängen [75].

Im Zeitbereich ergeben sich folgende Zusammenhänge zwischen dem Spannungsverlauf und dem Stromfluss:

$$U_R = R \cdot I , \quad (2.16a)$$

$$U_L = L \cdot \frac{dI}{dt} , \quad (2.16b)$$

$$\frac{dU_C}{dt} = \frac{1}{C} \cdot I , \quad (2.16c)$$

wobei  $U_R$  den Spannungsfall über dem ohmschen Widerstand,  $I$  den Strom,  $U_L$  den Spannungsfall über der idealen Spule und  $U_C$  den Spannungsfall über dem idealen Kondensator bezeichnet [75].

#### 2.4.2.2 RC-Glied

Die parallele Verbindung eines ohmschen Widerstandes und eines Kondensators wird als RC-Glied bezeichnet. Beim RC-Glied handelt es sich um eines der am häufigsten vorkommenden Bestandteile von ESB [76]. Die Impedanz eines RC-Gliedes ergibt sich wie folgt:

$$Z_{RC} = \frac{R}{1 + j\omega RC} \quad (2.17)$$

mit dem Widerstand  $R$  und der Kapazität  $C$ . Im Nyquist-Diagramm ergibt das RC-Glied einen idealen Halbkreis [77]. Der Durchmesser des Halbkreises entspricht dabei dem ohmschen Widerstand  $R$  [77]. Abbildung 2.6 zeigt exemplarisch das Nyquist-Diagramm eines RC-Gliedes. Darin sind die Bereiche, in denen  $\omega = 0$  und  $\omega = \infty$  gilt, markiert. Außerdem ist die Richtung, in der die Winkelfrequenz zunimmt, gekennzeichnet. Im Zeitbereich ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen dem Spannungsfall  $U_{RC}$  über dem RC-Glied und dem Strom:

$$\frac{dU_{RC}}{dt} = \frac{1}{C} \cdot I - \frac{1}{R \cdot C} \cdot U_{RC} . \quad (2.18)$$

Die Zeitkonstante  $\tau_{RC} = RC$  eines RC-Gliedes beschreibt die Zeit, in der der Kondensator über den Widerstand  $R$  auf  $e^{-1} \approx 36,79\%$  seiner Anfangsspannung entladen wird [75].

Durch eine serielle Verschaltung mehrerer RC-Glieder lässt sich jedes kausale, lineare, zeitinvariante System modellieren [77].

#### 2.4.2.3 Warburgelement

Das Warburgelement wird zur Modellierung des Einflusses von Diffusionsvorgängen verwendet [18, 22].

Im weiteren Verlauf der Arbeit wird die Festkörperdiffusion von Lithium in den Aktivmaterialpartikeln der Elektroden genauer betrachtet, weshalb die Herleitung des Warburgelementes an dieser Stelle exemplarisch für die Festkörperdiffusion erfolgt. Die Festkör-

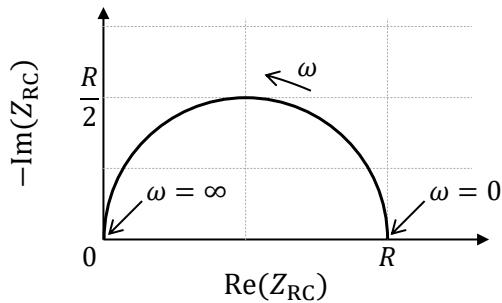


Abbildung 2.6: Nyquist-Diagramm eines RC-Gliedes.

perdiffusion von Lithium wird durch die fickschen Gesetze beschrieben. Nach dem ersten fickschen Gesetz ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$j = -D \nabla c , \quad (2.19)$$

wobei  $j$  den molaren Fluss,  $D$  den Diffusionskoeffizienten,  $\nabla$  den Nablaoperator und  $c$  die Lithiumkonzentration bezeichnet [76]. Der Verlauf der Lithiumkonzentration innerhalb der Partikel ergibt sich nach dem zweiten fickschen Gesetz zu [78]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla(D \nabla c) . \quad (2.20)$$

Unter der Annahme eines konstanten Diffusionskoeffizienten  $D$  vereinfachen sich die fickschen Gesetze für einen eindimensionalen Diffusionspfad wie folgt:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} , \quad (2.21a)$$

$$j = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} , \quad (2.21b)$$

wobei  $x$  die räumliche Position entlang des Diffusionspfades bezeichnet [76].

Das komplexe Warburgelement  $Z_W$  hängt von den Randbedingungen auf beiden Seiten des Diffusionsbereichs ab. Im Allgemeinen definiert der Stromfluss in die Elektrode die erste Randbedingung an der Stelle  $x = 0$ :

$$j_{\text{influx}} = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} , \quad x = 0 , t \geq 0 , \quad (2.22)$$

wobei  $j_{\text{influx}}$  den molaren Fluss durch die Partikeloberfläche bezeichnet. Die zweite Randbedingung hängt von der Art der Diffusion ab. An dieser Stelle werden drei unterschiedliche Arten von Diffusionsvorgängen betrachtet: die Diffusion im halbunendlichen Raum, die Diffusion im endlichen Raum mit nicht-permeabler Grenzschicht und die Diffusion im endlichen Raum mit angrenzendem idealem Reservoir. [76]

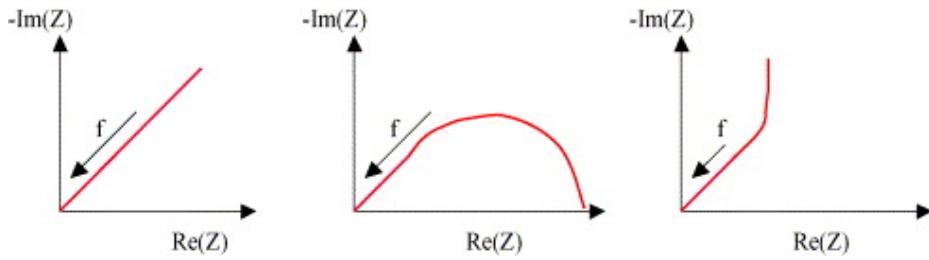


Abbildung 2.7: Nyquist-Diagramme zur Beschreibung von Diffusionseffekten mit unterschiedlichen Randbedingungen. Links ist das Nyquist-Diagramm für die Diffusion im halbunendlichen Raum, in der Mitte für die Diffusion im endlichen Raum mit idealem Reservoir und rechts für die Diffusion im endlichen Raum mit nicht-permeabler Grenzschicht dargestellt. Quelle: Fig. 7 in [22]. (Reprinted from [22]. Copyright (2006), with permission from Elsevier.)

Für die Diffusion im halbunendlichen Raum ergibt sich folgende zweite Randbedingung [76]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = 0, \quad x = \infty, \quad t \geq 0. \quad (2.23)$$

Das resultierende komplexe Warburgelement ist zur Wurzel der Kreisfrequenz  $\omega$  antiproportional:

$$Z_W = A_W \left( \frac{1}{\sqrt{\omega}} - j \cdot \frac{1}{\sqrt{\omega}} \right) = \frac{\sqrt{2} \cdot A_W}{\sqrt{j\omega}}, \quad (2.24)$$

wobei  $A_W$  den Warburgkoeffizienten bezeichnet [22, 79]. Im Nyquist-Plot wird das entsprechende Warburgelement durch eine Gerade mit einer Steigung von  $-1$  repräsentiert [22, 76, 77, 79]. Das entsprechende Nyquist-Diagramm ist in Abbildung 2.7 links dargestellt. Im Phasendiagramm ergibt sich eine konstante Phase von  $-45^\circ$ . Gemäß der Definition der Ableitung fraktionaler Ordnung nach [80, 81] führt die Antiproportionalität des Warburgelementes zur Wurzel der Kreisfrequenz  $\omega$  im Zeitbereich zu einer DGL fraktionaler Ordnung (vgl. [82]):

$$\frac{d^{0.5} U_W}{dt^{0.5}} = \sqrt{2} \cdot A_W \cdot I, \quad (2.25)$$

wobei  $d^{0.5}/dt^{0.5}$  die fraktionale Ableitung mit Ordnung 0,5 darstellt und  $U_W$  den Spannungsfall über dem Warburgelement bezeichnet.

Bei den anderen beiden Warburgelementen handelt es sich um Diffusionsvorgänge in endlichen Räumen. Sie unterscheiden sich in der Randbedingung an der Stelle  $x = l$ , wobei  $l$  die Länge des Diffusionsgebietes bezeichnet. [76]

Für die Diffusion mit nicht-permeabler Grenzschicht gilt folgende Randbedingung [76]:

$$j = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} = 0, \quad x = l, \quad t \geq 0. \quad (2.26)$$

Das rechte Diagramm von Abbildung 2.7 zeigt den entsprechenden Nyquist-Plot. Bei hohen Frequenzen ergibt sich für die zugehörige Finite-Space-Warburg-Impedanz (FSW-

Impedanz) eine Gerade mit einer Steigung von  $-1$  im Nyquist-Diagramm, bei niedrigen Frequenzen ergibt sich hingegen rein kapazitives Verhalten [22, 76].

Im Gegensatz dazu gilt für die Diffusion mit idealem Reservoir folgende zweite Randbedingung [76]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0 , \quad x = l , \quad t \geq 0 . \quad (2.27)$$

Die resultierende Finite-Length-Warburg-Impedanz (FLW-Impedanz) wird im Nyquist-Plot für hohe Frequenzen ebenfalls mit einer Geraden mit einer Steigung von  $-1$  dargestellt [76]. Bei geringen Frequenzen ergibt sich hingegen rein ohmsches Verhalten [22, 76]. Das mittlere Diagramm von Abbildung 2.7 zeigt den genauen Verlauf im Nyquist-Diagramm.

Nach der Nernstgleichung ergibt sich folgende grundlegende Charakteristik der OCV  $U_{OC}$  einer Lithium-Interkalationselektrode:

$$U_{OC} = U_{OC,0} + \frac{R_g T}{F} \cdot \ln \frac{c_{Li}^*}{c_V^*} \quad (2.28)$$

mit dem Standardpotential  $U_{OC,0}$ , der universellen Gaskonstante  $R_g$ , der Temperatur  $T$ , der Faraday-Konstante  $F$ , der Konzentration des eingelagerten Lithiums  $c_{Li}^*$  sowie der Konzentration der Leerstellen  $c_V^*$ . Das Superskript  $*$  bezeichnet die jeweiligen Größen, wenn sich das System im Gleichgewichtszustand befindet. [20]

Unter der Annahme geringer Abweichungen vom Gleichgewicht kann ein mathematischer Zusammenhang zwischen der Änderung des Batteriepotentials und der Konzentration hergeleitet werden [20, 77]. Durch Vereinfachung der Gleichungen und Zusammenhänge ergibt sich für die Überspannung  $U_W$  aufgrund von Diffusionsvorgängen in den Aktivmaterialpartikeln folgender Zusammenhang (vgl. [20, 83]):

$$U_W = \frac{R_g T}{F} \cdot \left( \ln \frac{c_V}{c_V^*(0)} - \ln \frac{c_{Li}}{c_{Li}^*(0)} \right) , \quad (2.29)$$

wobei  $c_V$  die aktuelle Leerstellenkonzentration und  $c_{Li}$  die aktuelle Konzentration des eingelagerten Lithiums bezeichnet. Die aktuellen Konzentrationen werden auf die entsprechenden Gleichgewichtskonzentrationen  $c_V^*$  und  $c_{Li}^*$  im jeweiligen Arbeitspunkt bezogen. Daraus lässt sich die äquivalente Impedanz des Warburgelementes im Laplacebereich ableiten [20, 77].

Beim Warburgelement, das sich durch Diffusion im halbunendlichen Raum ergibt, handelt es sich um ein Element mit konstanter Phase (CPE) [84].

#### 2.4.2.4 Element mit konstanter Phase

Bei einem idealen CPE handelt es sich um ein Element, dessen Impedanz oder Admittanz über den gesamten Frequenzbereich  $f \geq 0$  Hz eine konstante Phase aufweist [85]. Es gilt folgender Zusammenhang:

$$Z_{CPE} \propto (j\omega)^\alpha , \quad -1 \leq \alpha \leq 1 , \quad (2.30)$$

wobei  $Z_{\text{CPE}}$  die Impedanz des CPE und  $\alpha$  die fraktionale Ordnung bezeichnet [84]. Für  $\alpha = 0$  liegt rein ohmsches Verhalten vor. Es wird zwischen dem kapazitiven ( $-1 \leq \alpha < 0$ ) und dem induktiven ( $0 < \alpha \leq 1$ ) CPE unterschieden [84].

Die Impedanz des kapazitiven CPE ergibt sich zu:

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{(j\omega)^\alpha \cdot C_\alpha}, \quad 0 < \alpha \leq 1, \quad (2.31)$$

wobei  $C_\alpha$  den kapazitiven CPE-Parameter in der Einheit  $\text{F s}^{\alpha-1}$  darstellt [84]. Für  $\alpha = 1$  ergibt sich eine gewöhnliche Kapazität [81, 84]. Das Warburgelement, das sich für die Diffusion im halbunendlichen Raum ergibt, entspricht einem kapazitiven CPE mit  $\alpha = 0,5$  [81, 84].

Die Impedanz des induktiven CPE ergibt sich zu:

$$Z_{\text{CPE}} = (j\omega)^\alpha \cdot L_\alpha, \quad 0 < \alpha \leq 1, \quad (2.32)$$

wobei  $L_\alpha$  den induktiven CPE-Parameter in der Einheit  $\text{H s}^{\alpha-1}$  darstellt [84]. Für  $\alpha = 1$  ergibt sich rein induktives Verhalten [84].

### 2.4.3 Einfache Ersatzschaltbildmodelle

Einfache ESB basieren auf elektrischen Komponenten. Sie werden beispielsweise aus einem seriellen Netzwerk bestehend aus einem ohmschen Widerstand, mehreren RC-Gliedern und einer idealen Spannungsquelle, deren Ausgang die OCV repräsentiert, gebildet [74, 86, 87]. Die entstehenden Modelle ermöglichen eine einfache Beschreibung des dynamischen Verhaltens von Batterien mit wenigen Zuständen und Parametern. Deshalb kommen sie häufig bei der Schätzung des SOC und des SOH von Batterien zum Einsatz [73, 74]. Bekannte Vertreter einfacher ESB-Modelle sind das R-Modell, das 1RC-Modell und das 2RC-Modell [88].

Das R-Modell, das beispielsweise auch als Rint-Modell bezeichnet wird, besteht aus einer SOC-abhängigen Spannungsquelle und einem seriellen ohmschen Widerstand [74, 87, 88]. Nach Plett [89] können für das Laden und das Entladen unterschiedliche Widerstände zugrunde gelegt werden.

Fügt man ein RC-Glied in Reihe zum ohmschen Widerstand ein, so erhält man ein 1RC-Modell [88]. Dieses ist unter anderem auch als Thevenin-Modell bekannt [74, 87]. Der ohmsche Widerstand des RC-Gliedes wird im weiteren Verlauf als Ladungstransferwiderstand und die Kapazität als Doppelschichtkapazität bezeichnet.

Durch das Hinzufügen eines weiteren RC-Gliedes erhält man ein 2RC-Modell [88]. Das 2RC-Modell ist beispielsweise auch unter dem Namen duales Polarisationsmodell (DP-Modell) bekannt [74, 87]. Durch das zweite RC-Glied erhöht sich die Genauigkeit im Vergleich zum 1RC-Modell [88]. Gleichzeitig nimmt die Modellkomplexität zu [88].

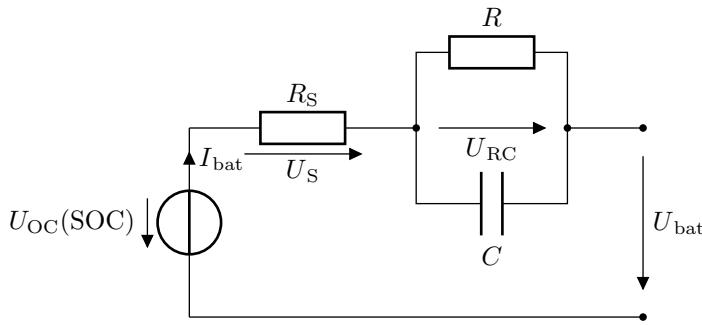


Abbildung 2.8: Ersatzschaltbild einer Batterie bestehend aus einer Leerlaufspannungsquelle, einem seriellen ohmschen Widerstand und einem RC-Glied.

In Abbildung 2.8 ist exemplarisch das ESB eines 1RC-Modells dargestellt. Es kann durch folgendes Gleichungssystem in der Zeitdomäne beschrieben werden:

$$\frac{dSOC}{dt} = -\frac{1}{C_{bat}} \cdot I_{bat}, \quad (2.33a)$$

$$\frac{dU_{RC}}{dt} = \frac{1}{C} \cdot I_{bat} - \frac{1}{R \cdot C} \cdot U_{RC}, \quad (2.33b)$$

$$U_{bat} = U_{OC}(SOC) - R_S \cdot I_{bat} - U_{RC}, \quad (2.33c)$$

wobei  $C_{bat}$  die Batteriekapazität,  $I_{bat}$  den Batteriestrom,  $U_{RC}$  den Spannungsfall über dem RC-Glied,  $C$  die darin enthaltene Doppelschichtkapazität und  $R$  den darin enthaltenen Ladungstransferwiderstand bezeichnet [74, 90]. Die Batteriespannung wird mit  $U_{bat}$ , die OCV mit  $U_{OC}$  und der serielle ohmsche Widerstand mit  $R_S$  symbolisiert. Der Spannungsfall über dem seriellen ohmschen Widerstand wird mit  $U_S$  bezeichnet.

Die Parameter des ESB-Modells, bei denen es sich üblicherweise um Zeitkonstanten handelt, werden meist anhand der Ergebnisse von Pulsanalysen ermittelt. Sie werden in der Regel in Form von Lookup-Tabellen gespeichert. Interpolation und Extrapolation sind deshalb nur in einem sehr begrenzten Umfang möglich. [18]

Das Standard-ESB kann erweitert werden, indem die Netzwerkparameter in Abhängigkeit vom SOC, der Temperatur oder sogar von der Stromstärke ermittelt werden [18]. Die SOC- und stromabhängige Darstellung der Ladungstransferwiderstände führt zu einer verbesserten Vorhersage der Performance einer Batteriezelle [91].

Je nach betrachteter Zellchemie kann es zudem sinnvoll sein, eine Hysteresespannung zu berücksichtigen [92, 93]. Plett [89] unterscheidet beispielsweise zwei Möglichkeiten zur Modellierung der Hysterese: Beim Zero-State-Hysteresemodell wird je nach Stromrichtung ein zusätzlicher positiver oder negativer Spannungswert in der Ausgangsgleichung für die Batteriespannung, die sich bei einem einfachen ESB-Modell mit einem RC-Glied beispielsweise nach Gleichung (2.33c) ergibt, berücksichtigt. Bei betragsmäßig geringem Strom wird das Vorzeichen des Spannungsbeitrages anhand des vorherigen Vorzeichens des Stromes gewählt. Die Hysteresespannung  $U_{hys}$  ergibt sich zu:

$$U_{hys} = s_j \cdot M(SOC), \quad (2.34)$$

wobei  $s_j$  das Vorzeichen des Batteriestromes (mit Speicherung während Ruhephasen) zum jeweiligen Zeitpunkt bezeichnet. Für ein hinreichend kleines  $\epsilon > 0$  A gilt

$$s_j = \begin{cases} 1, & \text{für } I_{\text{bat}} > \epsilon, \\ -1, & \text{für } I_{\text{bat}} < -\epsilon, \\ s_{j-1}, & \text{für } |I_{\text{bat}}| \leq \epsilon. \end{cases} \quad (2.35)$$

$M(\text{SOC})$  bezeichnet die Hälfte des Unterschiedes zwischen der Lade- und der Entladekurve abzüglich des Spannungsfalls über dem Innenwiderstand der Batterie. Im einfachsten Fall wird ein konstanter Wert  $M$  verwendet. Beim One-State-Hysteresemodell wird berücksichtigt, dass sich die Hysteresespannung langsam entwickelt und bei einer Änderung des Stromvorzeichens nicht zwischen dem größtmöglichen positiven und negativen Wert wechselt. Die Hysteresespannung ergibt sich hier anhand einer DGL erster Ordnung. [89]

Einfache ESB-Modelle liefern keinerlei Einsicht in interne physikalische Abläufe und tragen somit nicht zu einem besseren Verständnis der Funktionsweise von Batterien bei [18].

#### 2.4.4 Elektrochemisch motivierte Ersatzschaltbildmodelle

ESB-Modelle, die aus elektrochemischen Effekten und Prozessen abgeleitet werden, werden üblicherweise zur Optimierung von Batteriesystemen verwendet [18]. Die Modellparameter werden anhand der Ergebnisse einer elektrochemischen Impedanzspektroskopie bestimmt [18]. Die ohmschen Widerstände des Elektrolyten, des Separators, der Stromableiter und der Übergänge zwischen Stromableiter und Aktivmaterial werden in einem ohmschen Widerstand zusammengefasst [22]. Am Übergang zwischen Elektrode und Elektrolyt entsteht eine Ladungszone, die durch einen Kondensator modelliert werden kann [22]. Parallel dazu findet der Ladungstransfer statt [22]. Die zugehörige elektrochemische Reaktion wird durch das elektrochemische Potential und die Butler-Vollmer-Gleichung beschrieben und im ESB durch einen ohmschen Widerstand repräsentiert [18, 22]. Zur Modellierung der beiden Elektroden mit unterschiedlichen Eigenschaften wird deshalb jeweils ein RC-Glied verwendet [18]. Für eine genauere Beschreibung wird das RC-Glied teilweise auch durch ein ZARC-Element ersetzt [18]. Bei einem ZARC-Element handelt es sich um die Parallelschaltung eines ohmschen Widerstandes und eines CPE [18]. Zusätzlich werden ein oder mehrere Warburgelemente zur Nachbildung des Massentransports durch Diffusion in Serie angenommen [18]. Bei einigen ESB wird außerdem eine ideale Spule zur Berücksichtigung der Verdrahtung hinzugefügt [22].

Zusätzliche Effekte wie der Skin-Effekt, der bei höheren Frequenzen auftritt, können je nach Detaillierungsgrad berücksichtigt werden [22]. Auch hier können Abhängigkeiten der Netzwerkparameter vom SOC, von der Temperatur oder vom Batteriestrom ermittelt werden [18].

## 2.5 Batteriemodellierung – Aktueller Forschungsstand

### 2.5.1 Modellierung der langsamen Zeitdynamik von Batterien

Lithium-Ionen-Batterien sind komplexe dynamische Systeme, die eine Strom-Spannungs-Dynamik auf mehreren Zeitskalen aufweisen [18]. In diesem Kapitel wird die Modellierung der langsamen Spannungsänderungen betrachtet.

Die langsamen Spannungsänderungen können unterschiedliche Ursachen aufweisen: Festkörperdiffusion in den Aktivmaterialpartikeln [22], Diffusion der Lithiumionen im flüssigen Elektrolyt [23], thermische Gradienten [24] oder den Anodenüberhang [25]. Die ficksche Diffusion stellt eine Möglichkeit zur Beschreibung der langsamen Dynamik dar [26, 94]. In physikalischen Modellen wird sie zur Beschreibung des Massen- und Ladungstransports im Elektrolyt oder in den Elektroden verwendet [26, 94]. Bei der ESB-Modellierung wird ein anderer Ansatz verfolgt [18, 22]. Ficksche Diffusion wird in ESB durch Warburgelemente repräsentiert [18, 22]. Wie bereits in Kapitel 2.4.2.3 beschrieben, lassen sich diese im Frequenzbereich einfach darstellen. Im Zeitbereich ergibt sich jedoch eine DGL fraktionaler Ordnung [31], deren numerische Lösung kompliziert ist. Deshalb gibt es zahlreiche Ansätze zur näherungsweisen Modellierung von Warburgelementen bzw. CPE, von denen einige im Folgenden erläutert werden.

Valsa und Vlach [85] benutzen mehrere RC-Glieder, um ein CPE zu modellieren. Die Parallelschaltung von  $K \in \mathbb{N}$  seriellen RC-Gliedern mit rekursiven Parametern dient als Ausgangsbasis für die Modellierung. Ein zusätzlicher paralleler ohmscher Widerstand dient zur Phasenkorrektur bei geringen Frequenzen, ein zusätzlicher paralleler Kondensator zur Korrektur bei hohen Frequenzen. [85]

Die Autoren von [31] modellieren das Batterieverhalten mit einem ESB-Modell bestehend aus einem ohmschen Widerstand, zwei CPE und einem Warburgelement. Die Grünwald-Letnikov-Definition [95] wird zur Diskretisierung der fraktionalen DGL genutzt. Um den Rechenaufwand gering zu halten, werden vereinfachend nur die Zustände des vorangehenden Zeitschritts – statt allen vorangehenden Zuständen – bei der rekursiven Berechnung berücksichtigt. [31]

Pei et al. [30] konnten einen linearen Zusammenhang zwischen der Leerlaufzeit und der Zeitkonstante eines 2RC-Modells feststellen. Sie haben ein Spannungsrelaxationsmodell mit zeitveränderlicher Relaxationszeit eingeführt, wodurch die Wartezeit bei OCV-Messungen reduziert werden kann. Der Ansatz lässt sich allerdings nur auf stromlose Zustände anwenden. [30]

Li et al. [96] ergänzen ein ESB mit mehreren RC-Gliedern mit einem Diffusionselement, für das die ficksche Diffusion als Ausgangspunkt diente. Die Autoren von [96] berücksichtigen die Überspannung aufgrund von Diffusion, die sich bei einem Stromsprung mit signifikant geringerer Dauer als der Diffusionszeitkonstante ergibt. Die Diffusionsüberspannung wird in [96] anhand der Vereinfachung der Diffusionsgleichung nach [97] berechnet. Die Ableitung der Oberflächenkonzentration nach der Wurzel der Zeit ist bei einem einzelnen Stromsprung mit geringer Dauer proportional zur Stromänderung [97].

Im Gegensatz dazu verwenden Braun et al. [98] ein erweitertes ESB-Modell mit einem einfachen Diffusionsmodell für die Festkörperdiffusion in einem Aktivmaterialpartikel zur Batteriemodellierung. Der Partikel besteht dabei vereinfachend angenommen aus einem

Kern und einer Schale mit unterschiedlicher Kapazität. Beim gewählten Ansatz handelt es sich um eine vereinfachte Version eines Single-Particle-Modell (SPM) [99, 100, 101] mit nur zwei diskreten Volumen. [98]

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass es viele verschiedene Ansätze zur Modellierung der fickischen Diffusion und des resultierenden Warburgverhaltens von Lithium-Ionen-Batterien gibt. Bei der experimentell beobachtbaren Batteriedynamik handelt es sich meist um nichtideales Verhalten [102]. Dadurch wird die Modellierung zusätzlich erschwert [102].

### 2.5.2 Black-Box-Modellierung von Batterien mit neuronalen Netzen

In der aktuellen Forschung gibt es einige Beispiele für die Verwendung neuronaler Netze bei der Modellierung von Lithium-Ionen-Batterien. An dieser Stelle wird zunächst der Einsatz von BB-Modellen betrachtet.

Zur Abschätzung des SOC kommen häufig neuronale Netze zum Einsatz. Cui et al. [103] geben in ihrer Veröffentlichung einen Überblick über verschiedene Möglichkeiten der SOC-Schätzung mit neuronalen Netzen.

In [104] werden Verwendungsmöglichkeiten neuronaler Netze bei der Schätzung des Zustands von Lithium-Ionen-Batterien, einschließlich des SOC, des SOH, der verbleibenden Nutzungsdauer und des thermischen Zustands aufgezeigt.

Die Autoren von [105] verwenden darüber hinaus beispielsweise ein Feedforward-Netz mit zwei versteckten Schichten zur Abschätzung des SOC. Dabei dienen die aktuelle Spannung, der Batteriestrom und die Zeit als Eingabewerte [105].

Hoque et al. [106] verfolgen einen ähnlichen Ansatz zur SOC-Vorhersage. Sie legen besonderen Wert auf die Berücksichtigung hoher C-Raten. Die Vorhersagegenauigkeit eines einfachen Feedforward-Netzes wird mit einem LSTM verglichen. Spannung, Strom und Zeit werden als Eingabeparameter benutzt. Das LSTM schneidet insgesamt besser ab als das Feedforward-Netz. [106]

In [107] wird der SOC hingegen mit einem RNN abgeschätzt. Die letzten drei zur Verfügung stehenden Werte des SOC, des Batteriestromes, der Batteriespannung sowie die Werte von vier Temperatursensoren werden als Eingabewerte verwendet [107].

Die Autoren von [108] nutzen ein LSTM, um die Restkapazität einer Lithium-Ionen-Batterie abzuschätzen. Dazu verwenden sie die gemessene Spannung bei Konstantstromladung (CC-Ladung) oberhalb einer bestimmten Batteriespannung und den Ladungsdurchsatz bis zum Erreichen der Ladeschlussspannung [108].

Wu et al. [109] setzen neuronale Netze beim Batteriedesign ein. Sie nutzen ein pseudozweidimensionales (P2D) Batteriemodell [94, 100, 110] zur Generierung von Trainingsdaten. Dabei variieren sie verschiedene Designparameter. Ein erstes neuronales Netz bewertet, ob die gewählte Parameterkombination zu einer möglichen Batteriekonfiguration führt oder nicht. Ein zweites neuronales Netz gibt die sich ergebende spezifische Energie und die spezifische Leistung der Batterie entsprechend den gewählten Parametern aus. [109]

In [111] kommt ein Feedforward-Netz für die End-of-Line-Vorhersage zum Einsatz. Nicht messbare physikalische Batterieparameter werden durch das neuronale Netz abgeschätzt [111].

Zhu et al. [112] nutzen ein LSTM zur Vorhersage der Batteriespannung anhand des vorausgehenden Spannungswertes und der prognostizierten Strom- und SOC-Werte. Sie verwenden eine Many-to-Many-Architektur. Das LSTM liefert für die drei betrachteten Temperaturen gute Ergebnisse, obwohl die Temperatur nicht als Eingabewert berücksichtigt wird. [112]

Neuere Ansätze nutzen NODE bei der BB-Modellierung von Lithium-Ionen-Batterien. Beispielsweise nutzen Pepe et al. [113] NODE zur Schätzung des SOH einer Batterie. Zum Vergleich wird die Zustandsschätzung mit unterschiedlichen Formen von RNN durchgeführt [113].

### 2.5.3 Grey-Box-Modellierung von Batterien mit neuronalen Netzen

Auch die Kombination von physikalischer und datengetriebener Modellierung ist Gegenstand aktueller Forschung.

Park et al. [114] benutzen ein einfaches RNN, um die Spannungsvorhersage eines SPM zu verbessern. Die Abweichung zwischen der gemessenen und der approximierten Batteriespannung sowie der Strom werden als Eingabewerte für das RNN verwendet [114].

In [115] werden NODE zur Modellierung des Wachstums der Feststoff-Elektrolyt-Grenzphase (SEI) verwendet.

In [116] wird hervorgehoben, dass das Erlernen von physikalisch fundierten Zusammenhängen nur möglich ist, wenn die datengetriebenen Bestandteile von GB-Modellen die internen Zustände des Systems kennen. Bei den folgenden Ansätzen werden (zumindest einige) interne Zustände an die neuronalen Netze übergeben.

In [117] wird ein ESB-Modell bestehend aus einer OCV-Quelle, einem seriellen ohmschen Widerstand und einem RC-Glied zur Batteriemodellierung verwendet. Die beiden ohmschen Widerstände sowie die Kapazität werden durch ein neuronales Netz modelliert. Dabei werden Abhängigkeiten vom Strom und von der Temperatur berücksichtigt. Das ESB-Modell wird mit einem thermischen Modell gekoppelt. Das Modell wird in zeitdiskreter Form implementiert. [117]

Yang et al. [118] nutzen ein neuronales Netz, um den SOH einer Batterie abzuschätzen. Sie extrahieren die Parameter eines einfachen ESB-Modells direkt aus den Ergebnissen von Pulstests. Das neuronale Netz erhält den SOC, den seriellen ohmschen Widerstand, den Ladungstransferwiderstand sowie die Doppelschichtkapazität als Eingabeparameter. [118]

Die Autoren von [119] entwickeln ein hybrides Modell zur Zustandsschätzung. Sie nutzen ein P2D Modell, das mit einem thermischen Modell [120] gekoppelt ist, als Grundlage. Mit Hilfe dieses elektrochemisch-thermischen Modells, das experimentell validiert wurde und eine hohe Genauigkeit aufweist, werden Trainingsdaten für verschiedene Temperaturen und Belastungsprofile erzeugt. Ein spezielles LSTM wird anhand dieser Daten trainiert, um die internen Konzentrationen und Potenziale beider Elektroden einer Lithium-Ionen-Batterie allein auf der Grundlage von Spannungs-, Strom- und Temperaturmessungen abzuschätzen. [119]

Tu et al. [116] bilden hybride Modelle aus einem physikalischen Modell und einem Feedforward-Netz. Als physikalisches Modell kommt das SPM mit zusätzlicher Modellierung thermischer Vorgänge nach [121] oder alternativ das ESB-Modell mit zusätzlicher Berücksichtigung von Diffusion, das in [122] eingeführt wurde, zum Einsatz. Neben dem

Batteriestrom und der Temperatur (beim ESB-Modell) erhält das Feedforward-Netz die internen Zustände des physikalischen Modells, wie beispielsweise die Oberflächenkonzentration, als Eingabeparameter. Dadurch kann das neuronale Netz physikalisch fundierte Zusammenhänge erlernen, um die Abweichung zwischen dem physikalischen Modell und der gemessenen Batteriespannung oder die Batteriespannung vorherzusagen. In einem weiteren Schritt wird zusätzlich der SOH als Eingabeparameter des neuronalen Netzes berücksichtigt. Es wird eine alterungssensitive Vorhersage der Batteriespannung ermöglicht, ohne Anpassungen am zugrundeliegenden physikalischen Modell vornehmen zu müssen. [116]

In [123] wird der SOC einer Batterie mit einem Neural-Network-Ensemble-Modell geschätzt. Dabei handelt es sich um einen GB-Ansatz, bei dem jede nichtlineare Funktion im Modell durch ein spezielles, dafür angepasstes neuronales Netz approximiert wird [123].

In einer Folgearbeit führen Luzi et al. [124] ein Equivalent-Neural-Network-Circuit-Modell ein. Ein ESB mit einer OCV-Quelle, einem seriellen ohmschen Widerstand und  $K \in \mathbb{N}$  RC-Gliedern dient als Ausgangsbasis. Die Autoren verwenden ein neuronales Netz zur Darstellung der OCV, wobei der SOC und die Temperatur als Eingabewerte dienen. Zusätzliche Feedforward-Netzwerke approximieren die ohmschen Widerstände und die Zeitkonstanten der RC-Glieder sowie den seriellen ohmschen Widerstand in Abhängigkeit vom Batteriestrom, dem SOC und der Temperatur. Das Modell wird in zeitdiskreter Form implementiert. [124]

Leonori et al. [125] kombinieren die beiden zuvor genannten Ansätze [123, 124] zu einem physikalisch inspirierten Equivalent-Neural-Network-Circuit-Modell. Die OCV-Quelle im Equivalent-Neural-Network-Circuit-Modell [124] wird durch einen komplexeren Ansatz ersetzt, der durch die Beschreibung fraktionaler Ordnung im erweiterten SPM [126, 127, 128] inspiriert ist. Das erweiterte SPM ist ein physikalisches Modell, das die Batteriezelle durch zwei kugelförmige Aktivmaterialpartikel in einem flüssigen Elektrolyt darstellt [126, 127, 128]. Dabei werden sowohl ohmsche Effekte als auch die Ladungsverteilung im Elektrolyt berücksichtigt [126, 127, 128]. Li et al. [129] haben das erweiterte SPM durch eine Näherung fraktionaler Ordnung für die Festkörperdiffusion vereinfacht. Leonori et al. [125] nutzen neuronale Netze, um die „Zeitkonstante“ sowie den „ohmschen Widerstand“ der SOC-Dynamik abzuschätzen. Der approximierte SOC dient als Eingabewert für das neuronale Netz, das wiederum die OCV der Batteriezelle abschätzt [125].

Die Autoren von [130] konzentrieren sich auf die physikalische Batteriemodellierung in Kombination mit neuronalen Netzen. Das in [131] eingeführte physikalische Modell dient als Ausgangsbasis. Es bildet den Ladungstransport sowie die Batteriespannung für die beiden Elektroden unter Vernachlässigung der Dynamik des Elektrolyten ab [131]. Bills et al. [130] berücksichtigen Alterungseffekte wie die SEI-Bildung, Lithium-Plating, die Isolierung von Aktivmaterial sowie den Anstieg des Innenwiderstands. UODE approximieren die verbleibende Abweichung zwischen dem physikalischen Alterungsmodell und dem Experiment. Sie erhalten die internen Zustände des physikalischen Modells, die nicht in der physikalischen Modellierung der Alterungseffekte enthalten sind, als Eingabeparameter. [130]

### 2.5.4 Offene Fragestellungen

Neuronale Netze werden im Bereich der Batteriemodellierung hauptsächlich zur Schätzung des SOC und des SOH genutzt. Es erfolgt meist eine zeitdiskrete Modellierung. Durch die Verwendung von NODE wird eine zeitkontinuierliche Beschreibung möglich. Das Strom-Spannungs-Verhalten von Batterien wird bislang nur selten mit neuronalen Netzen modelliert. In der aktuellen Forschung zur BB- und GB-Modellierung der Batteriedynamik wird der Zusammenhang zwischen dem Warburgelement und der fickschen Diffusion nicht ausgenutzt. Das Warburgelement wird durch Näherungslösungen wie beispielsweise die Reihenschaltung von  $K \in \mathbb{N}$  RC-Gliedern approximiert. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Spannungsfall über einem Warburgelement durch die Kombination der Nernst-Gleichung und der Finite-Volumen-Diskretisierung des zweiten fickschen Gesetzes unter Verwendung von NODE mit Vorwissen modelliert.

## 3 Simulationstechnik

Die in dieser Arbeit beschriebenen Simulationen wurden zu einem großen Teil bereits im Rahmen der Publikationen [17, 32, 33, 34] durchgeführt. Im Folgenden sind die wichtigsten Informationen über die Durchführung der Simulationen zusammengefasst. Die Inhalte sind im Wesentlichen den genannten Veröffentlichungen entnommen.

Sofern nicht anders angegeben, wurden die Modelle in Python (Version 3.7.6) [132] implementiert. Das Open-Source-Framework PyTorch (Version 1.9.0 oder 1.11.0) [133] wurde verwendet. Es bietet zwei Hauptfunktionen für das maschinelle Lernen: die Berechnung und Verarbeitung von Tensoren und die automatische Differentiation neuronaler Netze [133]. Darüber hinaus wurde die Bibliothek torchdiffeq (Version 0.1.1, 0.2.1 oder 0.2.3) [134] verwendet. Sie basiert auf PyTorch und ermöglicht die Lösung von DGL bzw. NODE sowie die Backpropagation durch deren Lösungen [134]. Im Detail wurden bei der Modellierung des RC-Gliedes (siehe Kapitel 4) die Version 1.9.0 von PyTorch und die Version 0.1.1 von torchdiffeq verwendet. Bei der Modellierung der Batteriemodelle A und B (siehe Kapitel 6.3 und 6.4) kam ebenfalls Version 1.9.0 von PyTorch zum Einsatz. Allerdings wurde hier die neuere Version 0.2.1 von torchdiffeq verwendet. Bei der Modellierung von Diffusionsvorgängen (siehe Kapitel 5) sowie bei den Batteriemodellen C und D (siehe Kapitel 6.5 und 6.6) wurden die Version 1.11.0 von PyTorch und die Version 0.2.3 von torchdiffeq verwendet.

Zur Generierung der Trainings-, Validierungs- und Testdaten in Kapitel 4.1.2 wurde ein WB-Modell eines RC-Gliedes in Python erstellt. Die entsprechende DGL wurde unter Verwendung des DGL-Lösers LSODA [135] der Python-Bibliothek SciPy (Version 1.4.1) [136] ausgewertet. Die Implementierung von LSODA baut auf einem DGL-Löser von ODEPACK [137] auf.

Zur Generierung der Trainings- und Testdaten in Kapitel 5.2.1.4 wurde ein WB-Modell der fickschen Diffusion in einem sphärischen Partikel in Python erstellt. Das Verfahren nach Dormand und Prince der Ordnung 5(4) [138] wurde zur Lösung der im WB-Modell enthaltenen DGL genutzt. Dabei kam die Bibliothek torchdiffeq zum Einsatz.

In Kapitel 5.3.1 wurden WB-Modelle eines Warburgelementes und eines RC-Gliedes zur Generierung von Trainings- und Testdaten eingeführt. Die Modelle wurden in MATLAB/Simulink [139, 140] (MATLAB R2020a, Simulink Version 10.1) implementiert. Details zur Implementierung sind im entsprechenden Kapitel zu finden. Die automatische Solverauswahl mit variabler Schrittweite kam zum Einsatz. Es wurde eine maximale Schrittweite von 0,5 s gewählt.

Die DGL und NODE in den BB- und GB-Modellen wurden mit unterschiedlichen Lösungsverfahren gelöst. Die verwendeten Verfahren sind den jeweiligen Kapiteln zum Training der Modelle zu entnehmen. Sofern nicht anders angegeben, wurde eine absolute Toleranz von  $10^{-9}$  und eine relative Toleranz von  $10^{-7}$  verwendet. Die Bibliothek torchdiffeq kam bei der Lösung der DGL und NODE zum Einsatz. Bei der Definition der Ver-

lustfunktion für das Training der BB- und GB-Modelle wurden teilweise unterschiedliche Größen verwendet. Bei der Berechnung des Trainingsfehlers wurden dann die Zahlenwerte der jeweiligen Größen in SI-Einheiten verwendet. Die Backpropagation des Trainingsfehlers durch die DGL bzw. NODE wurde mit der Standardmethode `odeint` von `torchdiffeq` durchgeführt, bei der die Kettenregel zur Fehlerrückführung zum Einsatz kommt. Es konnte auf die Verwendung anspruchsvollerer Verfahren wie beispielsweise der adjungierten Methode [13] oder des Checkpointing-Schemas [15] verzichtet werden, da keine Speicherprobleme zu erwarten waren. Die prinzipielle Vorgehensweise bleibt von der Wahl des Verfahrens unbeeinflusst. Für algebraische Gleichungen wurde die automatische Differentiation von PyTorch verwendet. Der Fehler wurde mit einem Adam-Optimierer minimiert. Dabei wurde mit Ausnahme des zweiten Trainingsschrittes in Batteriemodell B (siehe Kapitel 6.4) jeweils nur ein Trainingsbeispiel pro Aktualisierungsschritt berücksichtigt. Im zweiten Trainingsschritt von Modell B wurden alle Zeitreihen des Trainingsdatensatzes gleichzeitig berücksichtigt.

In den Batteriemodellen (siehe Kapitel 6) ist jeweils eine NODE zur Bestimmung des SOC enthalten. Der Startwert für den SOC musste vorgegeben werden. Vor Beginn der Aufzeichnung der Messreihen wurde jeweils eine Ruhephase eingehalten. Die Batterie wurde nicht belastet. Es wurde deshalb angenommen, dass die Batterie sich zu Beginn im Gleichgewicht befindet und die Batteriespannung der OCV entspricht. Die OCV-Kurve wurde invertiert, um den entsprechenden SOC zur Anfangsspannung zu ermitteln. Die Batteriemodelle A und B enthalten jeweils ein RC-Glied. Zur Lösung der entsprechenden NODE musste der initiale Spannungsfall über dem RC-Glied vorgegeben werden. Dieser wurde jeweils zu  $U_{RC}(0) = 0 \text{ V}$  gesetzt. Die Batteriemodelle C und D (siehe Kapitel 6.5 und 6.6) enthalten ein GB-Diffusionsmodell, das auf der Finite-Volumen-Diskretisierung der Festkörperdiffusion in einem Aktivmaterialpartikel basiert. Die zeitliche Änderung der durchschnittlichen entdimensionalisierten Lithiumkonzentration innerhalb der gewählten Kontrollvolumen wird betrachtet. Die entdimensionalisierten Durchschnittskonzentrationen  $\bar{C}_0$  bis  $\bar{C}_4$  wurden jeweils mit dem errechneten Wert für den SOC initialisiert. Absolute Strombeträge, die kleiner als  $0,25 \text{ A}$  sind, wurden bei allen Batteriemodellen auf  $0 \text{ A}$  gesetzt.

Zum Trainieren, Validieren und Testen des BB- und des GB-Modells des RC-Gliedes (siehe Kapitel 4.1.2 und 4.2.2) sowie zum Trainieren und Testen des (erweiterten) GB-Diffusionsmodells (siehe Kapitel 5.2.2 und 5.3.2) wurden Datensätze verwendet, die mit Hilfe von WB-Modellen generiert wurden. Dementsprechend sind die exakten Startwerte für den Spannungsfall über dem RC-Glied, die Durchschnittskonzentrationen in den Kontrollvolumen und/oder den SOC bekannt.

Beim erweiterten GB-Diffusionsmodell (siehe Kapitel 5.3.3) sowie bei den Batteriemodellen C und D (siehe Kapitel 6.5.5.2 und 6.6.4.2) wurde jeweils das Modellverhalten im Frequenzbereich untersucht. Die Modelle bzw. Teile davon wurden mit einem Stromsprung angeregt und die resultierende Spannungsantwort mittels Fouriertransformation ausgewertet. Ausgehend vom stromfreien Zustand wurde ein schneller linearer Stromanstieg simuliert. Das Stromsignal sowie die Spannungsantwort wurden zur Berechnung der Impedanz  $Z$  nach den Erkenntnissen in [141] verwendet. Eine geeignete Wahl des DGL-Lösers inklusive der Toleranz hat sich als wichtig für die Impedanzsimulation herausgestellt. Bei der Verwendung des Verfahrens nach Dormand und Prince der Ordnung 5(4) mit einer absoluten Toleranz von  $10^{-9}$  und einer relativen Toleranz von  $10^{-7}$  ergab sich jeweils ein

---

stark verrausches Impedanzspektrum. Die Wahl einer kleineren absoluten und relativen Toleranz von jeweils  $10^{-20}$  führte zu einer signifikanten Verbesserung der Ergebnisse. Die Variation des DGL-Lösers beeinflusste die Ergebnisse nur unwesentlich.



# 4 Methodenentwicklung (1): Modellierung dynamischer Systeme mit neuronalen gewöhnlichen Differentialgleichungen

In diesem Kapitel wird untersucht, inwieweit NODE zur Modellierung dynamischer Systeme geeignet sind. In der ursprünglichen Veröffentlichung [13] wurden keine externen Eingangsgrößen bei der Modellierung mit NODE berücksichtigt. Um dynamische Vorgänge beschreiben zu können, ist die Verarbeitung externer Größen jedoch wichtig.

Zunächst wird gezeigt, wie die BB-Modellierung eines RC-Gliedes mit einer NODE erfolgen kann. Darauf aufbauend wird die grundsätzliche Vorgehensweise bei der GB-Modellierung dynamischer Systeme mit NODE am Beispiel des RC-Gliedes aufgezeigt.

Die Ergebnisse, die in diesem Kapitel gezeigt werden, wurden bereits in [17] veröffentlicht.

## 4.1 Black-Box-Modellierung mit neuronalen gewöhnlichen Differentialgleichungen

NODE wurden von zahlreichen Publikationen aufgegriffen und erweitert (vgl. [14, 15, 16, 62, 63, 142, 143]). Eine kurze Einführung erfolgte in Kapitel 2.2.9. NODE können zur Modellierung dynamischer Systeme genutzt werden. Im Folgenden wird anhand des Beispiels eines RC-Gliedes gezeigt, wie eine BB-Modellierung dynamischer Systeme mit externen Größen, die durch inhomogene DGL beschrieben werden, mit NODE erfolgen kann.

### 4.1.1 Berücksichtigung externer Größen

Die Änderungen der Zustände eines dynamischen Systems werden üblicherweise in Form von ODE dargestellt. Wenn externe Größen das Verhalten eines Systems beeinflussen, sind die entsprechenden ODE inhomogen. Die zeitlichen Änderungen der Zustandsgrößen lassen sich wie folgt beschreiben:

$$\frac{dz(t)}{dt} = f(z(t), u(t)) , \quad (4.1)$$

wobei  $z$  die Zustandsgrößen und  $u$  die externen Größen beschreibt. Bei der Funktion  $f$  handelt es sich um eine kontinuierliche Funktion. Wenn die Funktion  $f$  zusätzlich explizit von der Zeit  $t$  abhängt, können zeitvariante Systeme durch die DGL beschrieben werden.

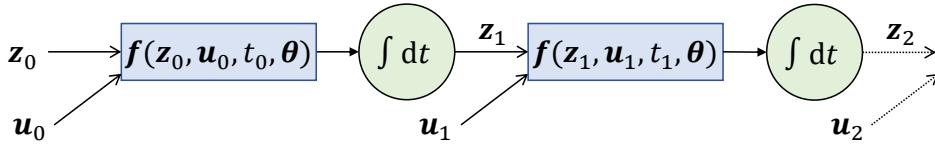


Abbildung 4.1: Berücksichtigung externer Größen in neuronalen gewöhnlichen Differenzialgleichungen. Quelle: Fig. 1 in [17], angepasst, lizenziert unter CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>.

Das dynamische System nach Gleichung (4.1) soll durch eine NODE beschrieben werden. In der Definition von NODE nach Gleichung (2.10) werden jedoch keine externen Größen berücksichtigt. Es muss entsprechend verallgemeinert werden:

$$\frac{dz(t)}{dt} = f(z(t), \mathbf{u}(t), t, \theta) , \quad (4.2)$$

$$z(0) = z_0 .$$

wobei  $f$  eine parametrische Funktion und Gleichung (4.2) eine NODE mit externen Eingangsvariablen darstellt. Bei der Implementierung von NODE nach Gleichung (4.2) müssen die externen Größen  $\mathbf{u}$  berücksichtigt werden. Dabei genügt es im Allgemeinen nicht, die entsprechenden Zahlenwerte der externen Größen zu den auszuwertenden Zeitpunkten zur Verfügung zu stellen. Bei der numerischen Integration der NODE mit adaptiven DGL-Lösern werden üblicherweise auch Zeitpunkte, die zwischen den auszuwertenden Zeitpunkten liegen, betrachtet. Der zeitliche Verlauf der externen Größen  $\mathbf{u}(t)$  muss dem neuronalen Netz als Eingang zugeführt werden. Liegen nur Daten der externen Größen zu den auszuwertenden Zeitpunkten vor, kann eine Interpolation der vorliegenden Daten helfen. Im einfachsten Fall kann eine lineare Interpolation der Daten erfolgen.

In Abbildung 4.1 ist der vorgeschlagene Ansatz zur Berücksichtigung externer Größen bei der Verwendung von NODE schematisch dargestellt.

#### 4.1.2 Black-Box-Modellierung eines RC-Gliedes

Ein RC-Glied (siehe Kapitel 2.4.2.2) dient als Anwendungsbeispiel. Die Wahl eines RC-Gliedes wurde bewusst getroffen, da sich dessen dynamisches Verhalten einfach beschreiben lässt. Das RC-Glied ist außerdem Bestandteil einfacher ESB (siehe Kapitel 2.4.2.2).

In Abbildung 4.2 ist ein RC-Glied dargestellt. Die parallele Verbindung aus einem ohmschen Widerstand und einem Kondensator wird durch eine Stromquelle gespeist. Die Ausgangsspannung  $U_{RC}$  entspricht dem Spannungsfall über dem RC-Glied. Der Strom  $I$  stellt die externe Größe des Systems dar. Der Spannungsfall über dem RC-Glied ergibt sich nach der DGL (2.18) wie folgt:

$$\frac{dU_{RC}}{dt} = \frac{1}{C} \cdot I - \frac{1}{R \cdot C} \cdot U_{RC} .$$

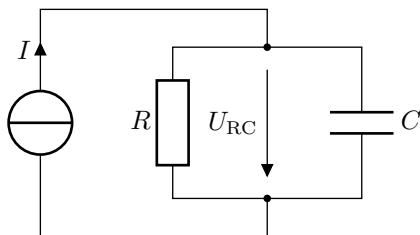


Abbildung 4.2: RC-Glied. Quelle: Fig. 2 in [17], angepasst, lizenziert unter CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>.

Exemplarisch wurden die Parameter  $R = 100 \Omega$  und  $C = 0,01 \text{ F}$  für die Simulation gewählt. Die Anfangsspannung wurde auf  $U_{\text{RC}}(0) = 1 \text{ V}$  gesetzt. Folgende NODE wurde zur GB-Modellierung des RC-Gliedes verwendet:

$$\frac{dU_{\text{RC}}}{dt} = f(U_{\text{RC}}, I, \theta_f), \quad (4.3)$$

wobei die parametrische Funktion  $f$  ein lineares Feedforward-Netz mit zwei versteckten Schichten mit je 10 Neuronen darstellt. Es wurden keine Schwellenwerte verwendet. Die Spannung  $U_{\text{RC}}$  und der Batteriestrom  $I_{\text{bat}}$  werden dem neuronalen Netz als Eingabewerte zugeführt. Es muss keine explizite Zeitabhängigkeit berücksichtigt werden. Die Zahlenwerte der Gewichte, die im Parametervektor  $\theta_f$  zusammengefasst sind, wurden nach der stetigen Gleichverteilung  $\mathcal{U}(-\sqrt{1/L}, \sqrt{1/L})$  initialisiert, wobei  $L \in \mathbb{N}$  der Anzahl der Eingänge des jeweiligen Neurons entspricht (vgl. [43]). Die beiden Eingabewerte des neuronalen Netzes haben unterschiedliche Einheiten: Volt und Ampere. Der Ausgang des neuronalen Netzes hat die Einheit  $\text{V s}^{-1}$ .

Zum Trainieren, Validieren und Testen wurden Datensätze mit Hilfe eines WB-Modells generiert. Der zeitliche Verlauf des Stromes wurde dabei variiert. Zur Generierung der Trainingsdaten wurden zwei sinusförmige Stromsignale mit unterschiedlichen Amplituden, Frequenzen und Phasenverschiebungen benutzt. Für die Validierung wurde ebenfalls ein sinusförmiger Strom vorgegeben. Hier wurde eine zeitabhängige Amplitude gewählt. Zum Testen der Generalisierungsfähigkeit des trainierten Modells wurde eine Kombination aus sinus- und cosinusförmigem Stromverlauf verwendet. Im Detail wurden die Stromsignale wie folgt vorgegeben:

$$I_{\text{train1}}(t) = 1 \text{ A} \cdot \sin(2\pi \cdot 50 \text{ Hz} \cdot t + 5), \quad (4.4a)$$

$$I_{\text{train2}}(t) = 2 \text{ A} \cdot \sin(2\pi \cdot 30 \text{ Hz} \cdot t + 1), \quad (4.4b)$$

$$I_{\text{val}}(t) = 5 \text{ A} \cdot \sin(2\pi \cdot 25 \text{ Hz} \cdot t + 0) \cdot 15 \cdot t \text{ s}^{-1}, \quad (4.4c)$$

$$I_{\text{test}}(t) = 3 \text{ A} \cdot \sin(2\pi \cdot 80 \text{ Hz} \cdot t + 2) \cdot \cos(2\pi \cdot 50 \text{ Hz} \cdot t), \quad (4.4d)$$

wobei  $I_{\text{train1}}$  und  $I_{\text{train2}}$  die beiden Stromverläufe für das Training darstellen. Der Stromverlauf für die Validierung wird mit  $I_{\text{val}}$  und der Stromverlauf für den Test wird mit  $I_{\text{test}}$  bezeichnet. Rauschen wurde nicht berücksichtigt. Es wurden jeweils die ersten 0,05 s jeder Zeitreihe betrachtet. Um zu zeigen, dass NODE auch unregelmäßig abgetastete Werte

Tabelle 4.1: Simulationsergebnisse für die Black-Box-Modellierung des Spannungsfalls über dem RC-Glied. Die Tabelle enthält die mittlere quadratische Abweichung (MSE) zwischen der tatsächlichen und der approximierten Spannung. Quelle: Ausschnitt aus Table 1 in [17], angepasst und übersetzt, lizenziert unter CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>.

MSE/ $10^{-3}$ V $^2$	Durchlauf 1	Durchlauf 2	Durchlauf 3
Trainingsdatensatz 1	0,299	0,366	0,310
Trainingsdatensatz 2	0,554	0,918	0,712
Validierungsdatensatz	0,318	0,247	0,362
Testdatensatz	6,380	5,587	6,208

verarbeiten können, wurden die vier betrachteten Zeitreihen in jeweils 200 Zeitschritte mit zufälliger Länge zwischen  $1,0 \cdot 10^{-11}$  s und  $1,3 \cdot 10^{-3}$  s aufgeteilt.

Zur Lösung der NODE nach Gleichung (4.3) wurde das explizite Euler-Verfahren [144] verwendet. Insgesamt wurden 3000 Optimierungsschritte pro Trainingsdurchlauf durchgeführt. Dabei wurde die Reihenfolge der Trainingsbeispiele zufällig gewählt. Der Startwert der Spannung  $U_{RC}(0) = 1$  V sowie die Funktionen zur Beschreibung der Stromverläufe nach den Gleichungen (4.4) wurden dem DGL-Löser als Eingänge zugeführt. Die MSE zwischen dem mit dem BB-Modell approximierten Spannungsfall  $U_{RC,BB}$  über dem RC-Glied und dem gewünschten, mit dem WB-Ansatz simulierten Spannungsfall  $U_{RC,WB}$  über dem RC-Glied wurde als Verlustfunktion verwendet:

$$L = \frac{1}{\tau} \cdot \sum_{j=1}^{\tau} (U_{RC,BB}(t_j) - U_{RC,WB}(t_j))^2 . \quad (4.5)$$

Ein Adam-Optimierer mit einer Lernrate von  $\eta = 0,01$  wurde zur Minimierung des Trainingsfehlers verwendet. Um eine Überanpassung zu vermeiden, wurde zusätzlich der Validierungsdatensatz während des Trainingsvorgangs herangezogen. Die Modellparameter, die während des Trainings zum kleinsten Validierungsfehler geführt haben, wurden für das finale Modell verwendet. Insgesamt wurde der Trainingsvorgang dreimal wiederholt. In Tabelle 4.1 sind die finalen Trainings-, Validierungs- und Testfehler für die drei Trainingsdurchläufe zusammengefasst.

Die Ergebnisse von Durchlauf 1 und Durchlauf 3 weichen nur geringfügig voneinander ab. Beim zweiten Trainingsdurchlauf traten die größten Trainingsfehler auf. Bei den Test- und Validierungsdatensätzen wurden im zweiten Durchlauf jedoch die besten Ergebnisse erzielt. Alles in allem fallen die Testfehler etwa eine Größenordnung größer aus als die Trainings- und Validierungsfehler. Die Ergebnisse aus Durchlauf 2 sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Auf der linken Seite sind die zeitlichen Verläufe der tatsächlichen (WB) und der approximierten (BB) Ausgangsspannung für die Trainings-, Validierungs- und Testdaten dargestellt. Die rechte Seite zeigt den absoluten Fehler als Differenz zwischen der approximierten und der tatsächlichen Spannung. Der Spannungsfall über dem RC-Glied kann

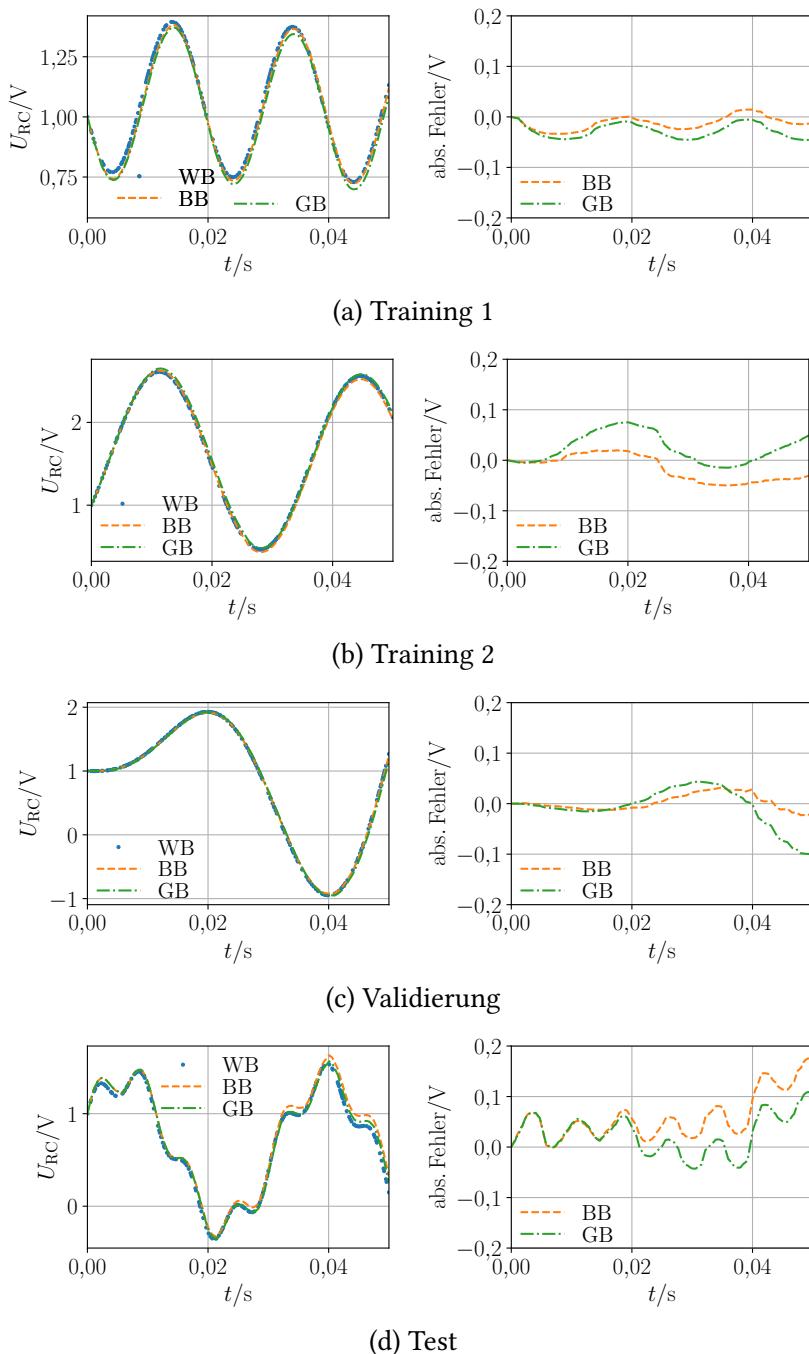


Abbildung 4.3: Vergleich der Ergebnisse der Black-Box- (BB) und der Grey-Box-Modellierung (GB) des RC-Gliedes mit der tatsächlichen Spannung, die sich mit dem White-Box-Modell (WB) ergibt: a) Training 1, b) Training 2, c) Validierung, d) Test. Links ist der Spannungsverlauf und rechts der absolute Approximationsfehler dargestellt. Quelle: Fig. 3 in [17], angepasst und übersetzt, lizenziert unter CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>.

für beide Zeitreihen des Trainingsdatensatzes gut durch das BB-Modell wiedergegeben werden. Die Spannungsverläufe, die sich für die Validierungs- und Testdaten ergeben, weichen deutlich von den Trainingsdaten ab. Dennoch können diese gut vom Modell approximiert werden. Die Ergebnisse fallen insgesamt sehr gut aus. Die absolute Abweichung zwischen dem gewünschten Spannungsverlauf, der sich anhand des WB-Modells ergibt, und der Vorhersage des BB-Modells fällt in allen betrachteten Fällen gering aus. Die Ergebnisse in Tabelle 4.1 und Abbildung 4.3 zeigen, dass die Parameter anhand der zur Verfügung stehenden Trainingsdaten angepasst werden konnten. Die unterschiedlichen Stromverläufe, die die Ausgangsspannung maßgeblich beeinflussen, konnten als externe Größe berücksichtigt werden. Die Testergebnisse zeigen, dass das Modell zudem generalisierungsfähig ist.

## 4.2 Grey-Box-Modellierung mit neuronalen gewöhnlichen Differentialgleichungen

### 4.2.1 Grundsätzliche Vorgehensweise

Oussar und Dreyfus [8], Sohlberg [10] und Hamilton, Lloyd und Flores [12] nutzen WB-Modelle als Grundlage für die GB-Modellierung. In Analogie dazu wurde ein Ansatz zur GB-Modellierung mit NODE entwickelt, der in diesem Kapitel anhand des Beispiels eines RC-Gliedes demonstriert wird. Die DGL zur Beschreibung des betrachteten dynamischen Systems dienen als Ausgangspunkt. Einzelne Teile oder ganze Ausdrücke werden dann durch Parameter oder parametrische Funktionen ersetzt. Auch Annahmen, die über die physikalische Modellierung hinausgehen, können durch Parameter oder parametrische Funktionen ergänzt werden. Durch die Kombination von physikalischer Modellierung und parametrischen Bestandteilen entsteht ein GB-Modell. Externe Variablen können wie bei der BB-Modellierung nach Kapitel 4.1 berücksichtigt werden. Hier ist noch einmal hervorzuheben, dass physikalisch motivierte DGL und NODE in einem gemeinsamen DGL-System dargestellt und gelöst werden können. Ein DGL-Löser wertet den zeitlichen Verlauf der Zustandsgrößen aus. Es muss eine Methode zum Einsatz kommen, die Backpropagation ermöglicht. Wie bei der BB-Modellierung muss in Abhängigkeit des zu modellierenden Systems ein Optimierer gewählt werden, um den Trainingsfehler zu minimieren.

### 4.2.2 Grey-Box-Modellierung eines RC-Gliedes

Das RC-Glied aus Kapitel 4.1.2 dient auch hier als Anwendungsbeispiel. Die Änderung des Spannungsfalls über dem RC-Glied mit der Zeit hängt vom Strom und dem Spannungswert selbst ab. Beispielhaft wurde angenommen, dass der Proportionalitätsfaktor  $1/C$  des Stromes bekannt und der Proportionalitätsfaktor  $-1/R \cdot C$  der Spannung in Gleichung (2.18) unbekannt sei. Dieses Vorwissen floss in die Erstellung des GB-Modells ein. Aus Gleichung (2.18) wurde die DGL

$$\frac{dU_{RC}}{dt} = \omega \cdot U_{RC} + \frac{1}{C} \cdot I, \quad (4.6)$$

Tabelle 4.2: Simulationsergebnisse für die Grey-Box-Modellierung des Spannungsfalls über dem RC-Glied. Die Tabelle enthält die mittlere quadratische Abweichung (MSE) zwischen der tatsächlichen und der approximierten Spannung. Quelle: Ausschnitt aus Table 1 in [17], angepasst und übersetzt, lizenziert unter CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>.

MSE/ $10^{-3}$ V $^2$	Durchlauf 1	Durchlauf 2	Durchlauf 3
Trainingsdatensatz 1	1,073	0,896	0,891
Trainingsdatensatz 2	1,364	1,678	1,687
Validierungsdatensatz	1,529	1,512	1,512
Testdatensatz	2,169	2,325	2,329

mit dem lernbaren Parameter  $\omega$  abgeleitet. Der Parameter  $\omega$  stellt eine Größe der Einheit  $s^{-1}$  dar. Der Wert des Parameters wurde nach der stetigen Gleichverteilung  $\mathcal{U}(-1, 1)$  initialisiert. Bei Gleichung (4.6) handelt es sich um eine sehr einfache NODE mit integriertem Vorwissen. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass dieses einfache Beispiel lediglich zur Veranschaulichung der Vorgehensweise bei der GB-Modellierung dienen soll.

Die grundsätzliche Vorgehensweise beim Training und bei der Auswertung des Modells entspricht dem erläuterten Vorgehen bei der BB-Modellierung in Kapitel 4.1.2. Die MSE zwischen der mit dem GB-Modell approximierten Spannung  $U_{RC,GB}$  und der gewünschten, mit dem WB-Ansatz simulierten Spannung  $U_{RC,WB}$  wurde als Verlustfunktion verwendet:

$$L = \frac{1}{\tau} \cdot \sum_{j=1}^{\tau} (U_{RC,GB}(t_j) - U_{RC,WB}(t_j))^2 . \quad (4.7)$$

Da der Trainingsfehler schneller konvergierte, wurde das Training bereits nach 1000 Optimierungsschritten pro Trainingsdurchlauf beendet. Wie bei der BB-Modellierung wurde das Training dreimal wiederholt.

Beim ersten Durchlauf ergab sich ein Wert von  $-0,8292 s^{-1}$  für den Parameter  $\omega$ . In Durchlauf 2 nahm  $\omega$  den Wert  $-0,6965 s^{-1}$  an und in Durchgang 3 ergab sich mit  $-0,6931 s^{-1}$  ein vergleichbarer Wert. Die approximierten Werte für  $\omega$  weichen insbesondere bei den Durchgängen 2 und 3 deutlich vom tatsächlichen Wert  $-1/R \cdot C = -1/100 \Omega \cdot 0,01 F = -1 s^{-1}$  ab. Je nach Initialisierung des Parameters und Reihenfolge der verwendeten Datensätze beim Training, kommt es zu unterschiedlichen Trainingsergebnissen. Bei den gefundenen Minima kann es sich um unterschiedliche lokale Minima handeln. Tabelle 4.2 enthält die jeweilige MSE zwischen der approximierten und der tatsächlichen Spannung für das Training, die Validierung und den Test für die unterschiedlichen Trainingsdurchläufe.

Die Unterschiede zwischen den Ergebnissen der drei Trainingsdurchläufe sind gering. Vor allem die Ergebnisse von Durchlauf 2 und Durchlauf 3 weichen nur unwesentlich voneinander ab, was mit dem ähnlichen Wert für den Parameter  $\omega$  begründet werden kann. Der Trainingsfehler des ersten Durchlaufs fällt für Datensatz 1 am größten, für Datensatz 2 jedoch am kleinsten aus. Der Validierungsfehler des ersten Durchlaufs ist nur geringfügig

größer als bei den beiden anderen Durchläufen. Auffällig ist, dass der Testfehler hier am kleinsten ausfällt. Bei allen drei Trainingsdurchläufen wurden gute Ergebnisse erzielt.

Die Ergebnisse von Durchlauf 1 sind im Vergleich zu den Ergebnissen aus der BB-Modellierung in Abbildung 4.3 dargestellt. Das GB-Modell kann die Spannungsfälle über dem RC-Glied, die sich für die beiden Zeitreihen des Trainingsdatensatzes ergeben, mit großer Genauigkeit wiedergeben. Auch die Validierungs- und Testdaten werden gut durch das Modell nachgebildet. Die absoluten Abweichungen zwischen den gewünschten Spannungsverläufen, die sich anhand des WB-Modells ergeben, und den Vorhersagen des GB-Modells fallen in allen betrachteten Fällen gering aus. Während des Trainings konnte der Parameter des GB-Modells angepasst werden, sodass der Verlauf der Ausgangsspannung unter Berücksichtigung des jeweiligen Stromverlaufs in guter Näherung durch das Modell wiedergegeben werden kann. Dies wird auch durch die geringen Abweichungen zwischen der tatsächlichen und der approximierten Spannung in Tabelle 4.2 deutlich.

### 4.3 Vergleich der Ergebnisse von Black-Box- und Grey-Box-Modellierung

In Kapitel 4.1.2 wurde anhand eines RC-Gliedes aufgezeigt, wie die BB-Modellierung mit NODE unter Berücksichtigung externer Größen auf dynamische Systeme angewendet werden kann. Dabei wurde der Spannungsfall über dem RC-Glied mit Hilfe eines BB-Modells approximiert. Der Strom diente als externe Variable.

Zur GB-Modellierung in Kapitel 4.2.2 wurde dasselbe RC-Glied mit denselben Trainings-, Validierungs- und Testdaten verwendet, um einen Vergleich der Ergebnisse der BB- und der GB-Modellierung zu ermöglichen.

Sowohl bei der BB- als auch bei der GB-Modellierung wurden gute Ergebnisse erzielt. Obwohl die Trainings- und Validierungsfehler im Vergleich zu den Ergebnissen bei der BB-Modellierung größer ausfallen, ist der Testfehler bei der GB-Modellierung um einen Faktor von ungefähr 2,5 kleiner. Dies lässt darauf schließen, dass die Generalisierungsfähigkeit des GB-Modells besser ist. Die Berücksichtigung von Vorwissen führt zu einfacheren Modellstrukturen und einfacheren zu approximierenden Abhängigkeiten. In diesem Extrembeispiel wurde lediglich ein lernbarer Parameter bei der GB-Modellierung verwendet.

### 4.4 Kurzzusammenfassung

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, wie NODE zur Modellierung dynamischer Systeme unter Berücksichtigung von externen Variablen eingesetzt werden können. NODE erlauben die Verwendung von unregelmäßig abgetasteten Werten für das Training und die Evaluation des Modells. Außerdem können sie bei der GB-Modellierung verwendet werden. NODE, klassische DGL und/oder algebraische Gleichungen können in einem Gleichungssystem zusammengefasst werden. Ziel des Kapitels war es zu zeigen, wie externe Größen bei der BB- und bei der GB-Modellierung dynamischer Systeme mit NODE berücksichtigt werden können. Die Vorgehensweise wurde anhand der Modellierung eines RC-Gliedes verdeutlicht. An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, dass dieses

einfache Beispiel lediglich zur Veranschaulichung der Vorgehensweise bei der BB- und GB-Modellierung dienen sollte.



# **5 Methodenentwicklung (2): Grey-Box-Modellierung von Diffusionsvorgängen**

Aufbauend auf den Erkenntnissen aus der Modellierung des RC-Gliedes wurde ein GB-Diffusionsmodell entwickelt, trainiert und getestet. Die Vorgehensweise bei der Modellierung wird in diesem Kapitel erläutert. Außerdem werden die entsprechenden Ergebnisse gezeigt und diskutiert. Diese wurden bereits in [33] veröffentlicht.

## **5.1 Grundsätzliche Vorgehensweise**

In einer Lithium-Ionen-Batterie finden verschiedene diffusive Transportmechanismen statt, darunter die Festkörperdiffusion in den Aktivmaterialpartikeln der Elektroden [22], die Diffusion der Lithiumionen im Elektrolyt [23] oder die Festkörperdiffusion von Lithium in den (oder aus dem) Anodenüberhang [25]. Die räumlich-zeitliche Änderung der Konzentration aufgrund von Diffusion wird im Allgemeinen durch das zweite ficksche Gesetz beschrieben (siehe Gleichung (2.20)) [20, 26, 94]. Im weiteren Verlauf wird davon ausgegangen, dass die Festkörperdiffusion innerhalb der Aktivmaterialpartikel den wesentlichen Diffusions-Transportmechanismus darstellt. In einem elektrochemischen System wie einer Lithium-Ionen-Batterie führen diffusionsbedingte Änderungen der Konzentration zu extern beobachtbaren Spannungsänderungen [18, 22, 77]. Das Warburgelement zur Beschreibung dieser Spannungsänderungen in ESB-Modellen wurde bereits in Kapitel 2.4.2.3 beschrieben. Im Folgenden wird gezeigt, wie aufbauend auf den fickschen Gesetzen eine GB-Modellierung von Diffusionsvorgängen erfolgen kann.

Abbildung 5.1 zeigt einen graphischen Überblick des gewählten Modellierungs- und Trainingsansatzes. Zunächst wurde ein GB-Diffusionsmodell für die Konzentrationsdynamik aufgrund von fickscher Diffusion erstellt. Dieses wurde mit numerischen Simulationsergebnissen eines physikalischen Diffusionsmodells trainiert (Abbildung 5.1a).

Anschließend wurde das Modell um die Beschreibung einer Konzentrations-Spannungs-Beziehung, die eine Vorhersage der Diffusionsspannung ermöglicht, erweitert. Zum Trainieren des erweiterten Modells wurden zunächst die Ergebnisse der WB-Modellierung eines Warburgelementes im Zeitbereich verwendet (Abbildung 5.1b). Um die Flexibilität des GB-Ansatzes zu demonstrieren, wurde das GB-Modell zusätzlich anhand der Simulationsergebnisse für ein RC-Glied trainiert (Abbildung 5.1c).

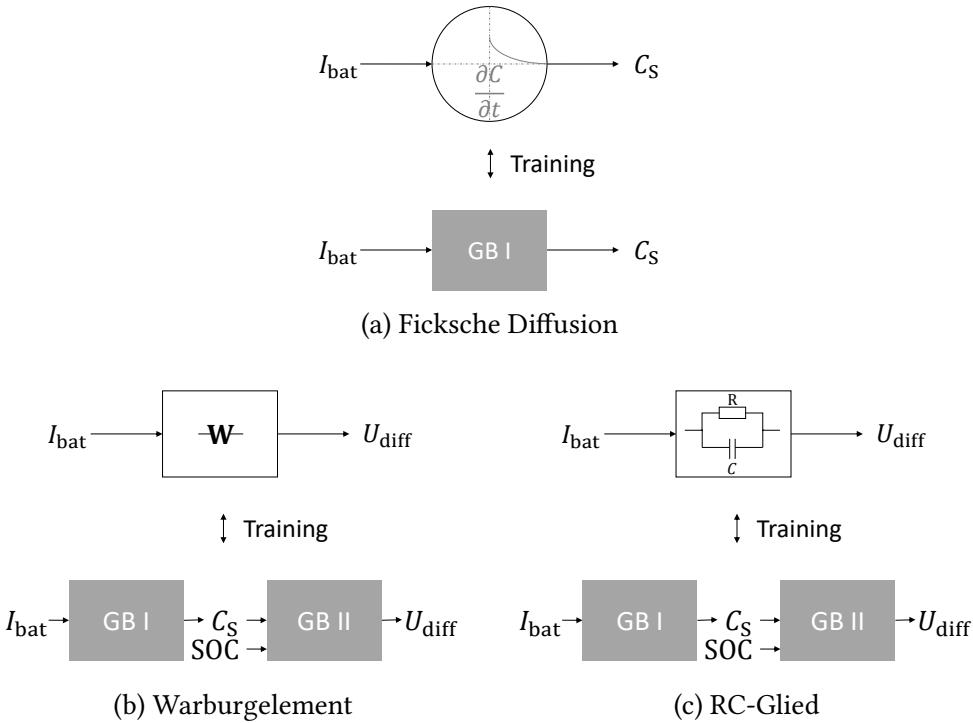


Abbildung 5.1: Aufteilung der Simulation und des Trainings des Grey-Box-Diffusionsmodells in drei Teile: a) Konzentrationsverlauf, b) Spannungsfall über einem Warburgelement, c) Spannungsfall über einem RC-Glied. Ziel ist die Vorhersage der langsamem Zeitdynamik der entdimensionalisierten Oberflächenkonzentration  $C_S$  oder der Diffusionsspannung  $U_{\text{diff}}$ . Quelle: Figure 1 in [33], angepasst und übersetzt, lizenziert unter CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>.

## 5.2 Oberflächenkonzentration

### 5.2.1 White-Box-Modellierung — Generierung der Trainingsdaten

#### 5.2.1.1 Modellbildung

Als Grundlage für die GB-Modellierung wurde zunächst ein physikalisches Modell des Konzentrationsverlaufs von Lithium in einem sphärischen Aktivmaterialpartikel erstellt. Dieses diente auch zur Generierung der Trainings- und Testdaten für das GB-Diffusionsmodell zur Approximation der Oberflächenkonzentration.

Der Einfachheit halber werden die Aktivmaterialpartikel von Lithium-Ionen-Batterien oft als sphärisch betrachtet [99, 100, 101]. Im weiteren Verlauf wurde in Anlehnung an die Vorgehensweise bei der Single-Particle-Modellierung [99, 100, 101] angenommen, dass die Elektroden jeweils aus einem einzelnen sphärischen Partikel mit dem Radius  $R$  bestehen.

Der von außen angelegte Batteriestrom  $I_{\text{bat}}$  wurde auf diesen einzelnen sphärischen Partikel skaliert. In sphärischen Koordinaten vereinfacht sich die Diffusionsgleichung (2.20) zu

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( D r^2 \cdot \frac{\partial c}{\partial r} \right), \quad 0 \leq r \leq R. \quad (5.1)$$

wobei  $r$  die radiale Position darstellt [145]. An der Oberfläche des Teilchens finden elektrochemische Ladungstransferreaktionen statt [110, 146, 147, 148]. Ein (De-)Interkalationsprozess mit einem gegebenen Fluss durch die Partikeloberfläche führt zu den folgenden Anfangs- und Randbedingungen [110, 146, 147, 148]:

$$c = c_0, \quad 0 \leq r \leq R, \quad t = 0, \quad (5.2a)$$

$$\frac{\partial c}{\partial r} = 0, \quad r = 0, \quad t \geq 0, \quad (5.2b)$$

$$D \frac{\partial c}{\partial r} = -j_{\text{influx}}, \quad r = R, \quad t \geq 0, \quad (5.2c)$$

wobei  $c_0$  die Anfangskonzentration bezeichnet. Der molare Fluss durch die Oberfläche der Kugel errechnet sich wie folgt [149]:

$$j_{\text{influx}} = \frac{R}{3\varepsilon FV} \cdot I_{\text{bat}}, \quad (5.3)$$

wobei  $\varepsilon$  den Volumenanteil des Aktivmaterials,  $F$  die Faraday-Konstante und  $V$  das Volumen der Elektrode bezeichnet. Man beachte, dass das Zentrum des Aktivmaterialpartikels bei  $r = 0$  und dessen Oberfläche bei  $r = R$  liegt. Der Strom für die Delithierung des Partikels wird als positiv und der Strom für die Lithierung als negativ definiert.

### 5.2.1.2 Diskretisierung und Entdimensionalisierung

Durch die Anwendung der Finite-Volumen-Methode (FVM) auf die Diffusionsgleichung nach Gleichung (5.1) in Kugelkoordinaten erhält man unter Berücksichtigung der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten folgenden Ausdruck [145]:

$$\frac{\partial \bar{c}_i}{\partial t} \cdot V_i = D \left( \frac{\bar{c}_{i+1} + \bar{c}_i}{2} \right) \cdot r_{i+1}^2 \cdot \frac{\bar{c}_{i+1} - \bar{c}_i}{\frac{r_{i+2}-r_i}{2}} - D \left( \frac{\bar{c}_i + \bar{c}_{i-1}}{2} \right) \cdot r_i^2 \cdot \frac{\bar{c}_i - \bar{c}_{i-1}}{\frac{r_{i+1}-r_{i-1}}{2}}, \quad 1 \leq i \leq N-2 \quad (5.4)$$

mit der Anzahl der äquidistanten Kugelschalen bzw. Kontrollvolumen  $N \in \mathbb{N}$ , dem Index  $i$  über die Kugelschalen, dem skalierten Volumen  $V_i = 1/3 \cdot (r_{i+1}^3 - r_i^3)$  der Kugelschale mit den Grenzen  $r_i$  und  $r_{i+1}$  und der Durchschnittskonzentration  $\bar{c}_i$  innerhalb der entsprechenden Kugelschale. Dabei wird die radiale Position der Grenzfläche von Kugelschale  $i$ , die dem Partikelmittelpunkt zugewandt ist, mit  $r_i$  bezeichnet. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass der Faktor  $4\pi$  im üblichen Volumenterm  $4/3 \cdot \pi \cdot (r_{i+1}^3 - r_i^3)$  für Kugelschalen mit dem entsprechenden Faktor im Oberflächenterm gekürzt wurde (vgl. [145]). Unter

Berücksichtigung der Anfangs- und Randbedingungen nach Gleichung (5.2) und (5.3) kann Gleichung (5.4) umformuliert werden:

$$\frac{\partial \bar{c}_i}{\partial t} = 3 \cdot \frac{j_{i+1} r_{i+1}^2 - j_i r_i^2}{r_{i+1}^3 - r_i^3}, \quad 0 \leq i \leq N-1, \quad (5.5a)$$

$$j_0 = 0, \quad (5.5b)$$

$$j_i = \frac{D \left( \frac{\bar{c}_i + \bar{c}_{i-1}}{2} \right) \cdot (\bar{c}_i - \bar{c}_{i-1})}{\frac{r_{i+1} - r_{i-1}}{2}}, \quad 1 \leq i \leq N-1, \quad (5.5c)$$

$$j_N = -\frac{R}{3\varepsilon FV} \cdot I_{\text{bat}}, \quad (5.5d)$$

$$\bar{c}_{i,0} = c_0, \quad 0 \leq i \leq N-1, \quad t=0, \quad (5.5e)$$

wobei  $j_i$  den molaren Fluss durch die Grenzfläche an Position  $r_i$  und  $\bar{c}_{i,0}$  die (durchschnittliche) Anfangskonzentration in der Kugelschale  $i$  bezeichnet.

Die Anwendung der FVM auf die ficksche Diffusion in einem sphärischen Partikel nach Gleichung (5.5) liefert die durchschnittliche Lithiumkonzentration in jeder Kugelschale. Die Oberflächenkonzentration  $c_S$  kann durch eine lineare Extrapolation ermittelt werden [145]:

$$c_S = \frac{3\bar{c}_{N-1} - \bar{c}_{N-2}}{2}. \quad (5.6)$$

In Anlehnung an die Vorgehensweise in [146, 147, 148] wurden die folgenden (teilweise) entdimensionalisierten Größen eingeführt, um den Einfluss von Rundungsfehlern zu verringern:

$$C = \frac{c - c_{\min}}{c_{\max} - c_{\min}}, \quad z = \frac{r}{R}, \quad \delta = \frac{j}{R \cdot (c_{\max} - c_{\min})}, \quad D^*(C) = \frac{D(c)}{R^2}, \quad (5.7)$$

wobei  $C$  die entdimensionalisierte Konzentration,  $z$  die entdimensionalisierte Position entlang des Diffusionspfades,  $\delta$  den teilweise entdimensionalisierten molaren Fluss und  $D^*$  den teilweise entdimensionalisierten Diffusionskoeffizienten beschreibt. Die Konzentrationen  $c_{\max}$  und  $c_{\min}$  bezeichnen die durchschnittlichen Lithiumkonzentrationen bei vollständig lithiiertem bzw. delithiiertem Partikel. Im SPM entspricht dies einer vollständig geladenen bzw. entladenen Batterie. Die Entdimensionalisierung ist zusätzlich in Bezug auf die später durchzuführende Skalierung bei der GB-Modellierung (siehe Kapitel 5.2.2.3) vorteilhaft.

Die Gleichungen (5.5) und (5.6) lassen sich durch Verwendung der in Gleichung (5.7) eingeführten Größen wie folgt umformen:

$$\frac{\partial \bar{C}_i}{\partial t} = 3 \cdot \frac{\delta_{i+1} z_{i+1}^2 - \delta_i z_i^2}{z_{i+1}^3 - z_i^3}, \quad 0 \leq i \leq N-1, \quad (5.8a)$$

$$\delta_0 = 0, \quad (5.8b)$$

$$\delta_i = \frac{D^* \left( \frac{\bar{C}_i + \bar{C}_{i-1}}{2} \right) \cdot (\bar{C}_i - \bar{C}_{i-1})}{\frac{z_{i+1} - z_{i-1}}{2}}, \quad 1 \leq i \leq N-1, \quad (5.8c)$$

$$\delta_N = -\frac{1}{3\varepsilon FV \cdot (c_{\max} - c_{\min})} \cdot I_{\text{bat}}, \quad (5.8d)$$

$$\bar{C}_{i,0} = C_0, \quad 0 \leq i \leq N-1, \quad (5.8e)$$

$$C_S = \frac{3\bar{C}_{N-1} - \bar{C}_{N-2}}{2}. \quad (5.8f)$$

Dabei gibt  $\bar{C}_i$  die durchschnittliche entdimensionalisierte Konzentration im Kontrollvolumen  $i$  und  $\bar{C}_{i,0}$  die durchschnittliche entdimensionalisierte Anfangskonzentration im selben Kontrollvolumen an.  $\bar{C}_{i,0}$  entspricht der entdimensionalisierten Anfangskonzentration  $C_0$  im gesamten Partikel. Die resultierende entdimensionalisierte Oberflächenkonzentration wird als  $C_S$  bezeichnet. Die entdimensionalisierte räumliche Position der dem Partikelzentrum zugewandten Grenzfläche der Kugelschale  $i$  wird mit  $z_i$  und der teilweise entdimensionalisierte molare Fluss durch die entsprechende Grenzfläche mit  $\delta_i$  symbolisiert.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die entdimensionalisierte Durchschnittskonzentration  $\bar{C}$  des gesamten Partikels dem SOC des betrachteten Partikels entspricht.

Das WB-Modell nach Gleichungssystem (5.8) wurde zur Generierung der Trainingsdaten und gleichzeitig als Ausgangsbasis für die GB-Modellierung der fickschen Diffusion in Kapitel 5.2.2 verwendet.

### 5.2.1.3 Parametrierung

Zur Generierung der Trainingsdaten mussten geeignete Parameter gewählt werden. Die ficksche Diffusion sollte am Beispiel eines Graphitpartikels dargestellt werden. Als Ausgangsbasis diente die Graphitelektrode der CA180FI, einer LFP-Zelle des chinesischen Herstellers CALB. Im Verlauf der Arbeit wurden verschiedene Batteriemodelle für diese Batteriezelle entwickelt. Die Vorgehensweise und die Ergebnisse werden in Kapitel 6 beschrieben.

Nach Angaben des Herstellers hat die Zelle eine Nennkapazität von  $C_N = 180 \text{ A h}$ . Die Graphitelektrode hat ein Volumen von  $V = 7,203 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$  [150]. Bei einem SOC von 50 % beträgt der Volumenanteil des Aktivmaterials  $\varepsilon = 0,554$  [150]. Der Diffusionskoeffizient von Lithium in Graphit hängt stark von der Lithiumkonzentration ab [151]. Es

wurde ein Wert von  $D = 3,9 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  angenommen [152]. Dieser wurde mit der konzentrationsabhängigen quadratischen Funktion

$$g_D = -3,6 \cdot (C - 0,5)^2 + 1 ,$$

deren Funktionswert im betrachteten Bereich zwischen 0,1 (für  $C = 0$  und  $C = 1$ ) und 1 (für  $C = 0,5$ ) liegt, multipliziert. Mit dieser generischen Funktion lässt sich die Fähigkeit des GB-Diffusionsmodells zur Darstellung nichtlinearer Diffusionskoeffizienten beurteilen. Guo et al. [121] haben für eine andere Graphitelektrode eine maximale Lithiumkonzentration von  $c_{\max} = 3,1833 \cdot 10^4 \text{ mol m}^{-3}$  berechnet und für die Single-Particle-Modellierung einen Partikelradius von  $R = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ m}$  für einen sphärischen Graphitpartikel angenommen. Ausgehend von diesen Daten wurde für das Beispiel  $c_{\max} - c_{\min} = 3 \cdot 10^4 \text{ mol m}^{-3}$  gewählt.

#### 5.2.1.4 Simulation

Zur Generierung der Trainings- und Testdaten wurde der sphärische Partikel in 100 äquidistante Volumen entlang des Radius aufgeteilt. Bei der späteren GB-Modellierung wurden lediglich 5 Kontrollvolumen gewählt. Um abschätzen zu können, wie sich die Anzahl der Kontrollvolumen auf das Ergebnis auswirkt, wurden zusätzliche Simulationen für die ficksche Diffusion mit 20 und mit 10 Kontrollvolumen entlang des Radius mit dem WB-Modell durchgeführt.

Es wurden Konzentrationsverläufe für unterschiedliche Stromverläufe und unterschiedliche Anfangskonzentrationen simuliert. Für das Training wurden insgesamt acht Zeitreihen verwendet. Ausgehend von einem vollständig lithiierten Partikel wurden vier Delithiierungsvorgänge mit unterschiedlichen Strömen durchgeführt. Zusätzlich wurden vier Lithiierungsprozesse eines zu Beginn vollständig delithiierten Partikels nachgebildet. Im Detail wurden Simulationen mit CC-Lithiierung und -Delithiierung mit absoluten Strömen von 18 A, 50 A und 180 A mit einer Dauer von jeweils 20000 s durchgeführt. Darüber hinaus wurden ein Lithiierungs- und ein Delithiierungsvorgang mit gepulstem Strom simuliert. Dabei wurde zwischen 300 s andauernden Belastungsphasen mit einem Strombetrag von 50 A und Belastungen mit  $|I_{\text{bat}}| = 25 \text{ A}$  für eine Dauer von 100 s gewechselt. Insgesamt wurde eine Simulationsdauer von 10000 s gewählt. Am Ende jeder Zeitreihe wurde eine Ruhephase berücksichtigt. Für die Belastung mit einem Strom von  $|I_{\text{bat}}| = 180 \text{ A}$  wurde eine lange Ruhephase gewählt. Damit sollte sichergestellt werden, dass zumindest bei einem Lithiierungs- und einem Delithiierungsprozess im Trainingsdatensatz eine nahezu vollständige Relaxation erreicht wird.

Zum Testen des finalen GB-Diffusionsmodells wurden zwei zusätzliche dynamische Vorgänge simuliert. Es wurden Stromsprünge unterschiedlicher Höhe gefolgt von Ruhephasen durchgeführt. Die Dauer der Strombelastungen sowie der Ruhephasen dazwischen wurde ebenfalls variiert. Eine Zeitreihe hat dabei mit einem vollständig delithiierten Partikel begonnen. Für die andere Zeitreihe wurde angenommen, dass der Partikel zu Beginn zur Hälfte lithiiert war. Die Zeitreihen für den Test umfassen ebenfalls jeweils eine Dauer von 20000 s. Die genauen Stromverläufe sind Abbildung 5.2 zu entnehmen.

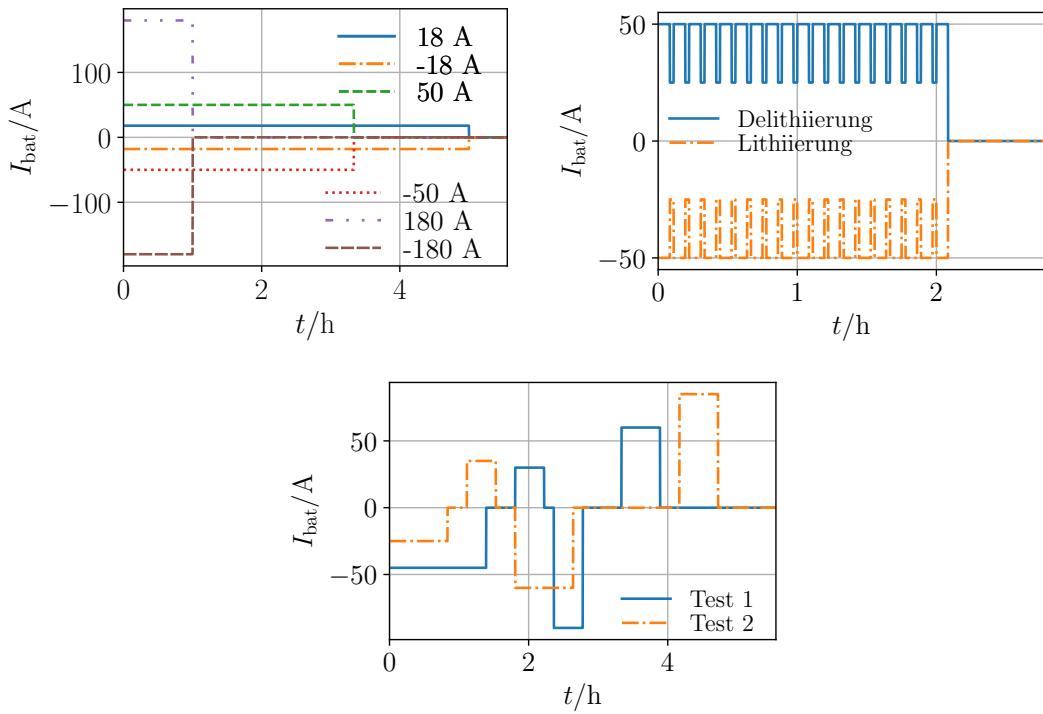


Abbildung 5.2: Stromverläufe zur Generierung der Trainings- und Testdaten für das Grey-Box-Diffusionsmodell. Oben sind die Stromverläufe für die Trainingsdaten dargestellt. Das linke Diagramm zeigt die Stromverläufe für die Lithiierung und die Delithiierung mit konstantem Strom mit anschließender Ruhephase, das rechte die Stromverläufe für die Pulstests mit anschließender Ruhephase. Unten sind die Stromverläufe für die Testdaten dargestellt.

## 5.2.2 Grey-Box-Modellierung

### 5.2.2.1 Grundsätzliche Vorgehensweise

Ausgehend vom WB-Modell für die Festkörperdiffusion wurde ein GB-Diffusionsmodell entwickelt, trainiert und getestet. In Abbildung 5.3 ist die Vorgehensweise bei der GB-Modellierung graphisch dargestellt. Das WB-Modell für die Festkörperdiffusion diente in vereinfachter Form als Ausgangsbasis für die GB-Modellierung. Unbekannte oder nur unzureichend bekannte Bestandteile und Abhängigkeiten wurden durch neuronale Netze und lernbare Parameter ersetzt. Das GB-Diffusionsmodell wurde skaliert und die lernbaren Parameter wurden auf der Grundlage von Schätzungen der jeweils repräsentierten Größen initialisiert. Nach erfolgreichem Training und Test des GB-Diffusionsmodells kann dieses zur Vorhersage von Oberflächenkonzentrationsverläufen verwendet werden.

Im weiteren Verlauf wird genauer auf die einzelnen Schritte bei der GB-Modellierung eingegangen.

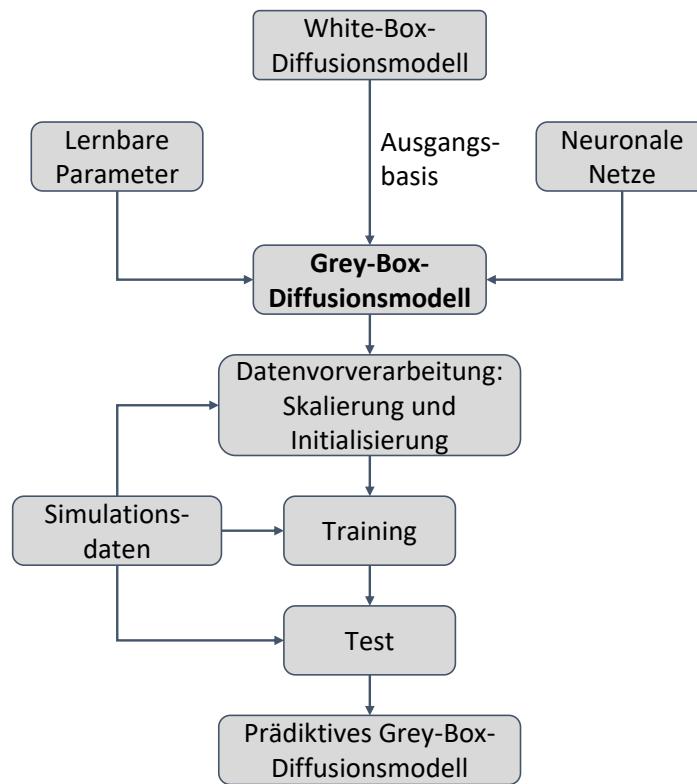


Abbildung 5.3: Übersicht über den Modellierungsansatz inklusive Training und Test des Grey-Box-Diffusionsmodells.

### 5.2.2.2 Modellbildung

Im vorhergehenden Kapitel wurde ein WB-Modell für die Festkörperdiffusion in einem sphärischen Teilchen eingeführt. Das WB-Modell wurde weiter vereinfacht, indem anstelle eines sphärischen Partikels ein eindimensionales kartesisches Diffusionsgebiet angenommen wurde. Dieses kann als quaderförmiger Partikel der Länge  $l = 2R$  interpretiert werden, wobei Diffusion nur in einer Richtung stattfindet.

Analog zur Vorgehensweise für sphärische Partikel, wurde eine Diskretisierung mit der FVM für einen quaderförmigen Partikel durchgeführt. Lithiumionen treten auf beiden Seiten des Bereichs mit gleichem Fluss in den Diffusionsbereich ein. Aufgrund dieser Symmetrie reicht eine Betrachtung der Hälfte des Partikels aus. Um den Einfluss von Rundungsfehlern zu minimieren, wurden die teilweise entdimensionalisierten Größen nach Gleichung (5.7) verwendet. Unter der Annahme eines proportionalen Zusammenhangs

zwischen dem molaren Fluss durch die Partikelloberfläche und dem Batteriestrom ergibt sich folgendes Gleichungssystem:

$$\frac{\partial \bar{C}_i}{\partial t} = \frac{\delta_{i+1} - \delta_i}{z_{i+1} - z_i}, \quad 0 \leq i \leq N-1, \quad (5.9a)$$

$$\delta_0 = 0, \quad (5.9b)$$

$$\delta_i = \frac{D^* \left( \frac{\bar{C}_i + \bar{C}_{i-1}}{2} \right) \cdot \left( \bar{C}_i - \bar{C}_{i-1} \right)}{\frac{z_{i+1} - z_{i-1}}{2}}, \quad 1 \leq i \leq N-1, \quad (5.9c)$$

$$\delta_N = b \cdot I_{\text{bat}}, \quad (5.9d)$$

$$\bar{C}_{i,0} = C_0, \quad 0 \leq i \leq N-1, \quad (5.9e)$$

$$C_S = \frac{3\bar{C}_{N-1} - \bar{C}_{N-2}}{2} \quad (5.9f)$$

mit dem Proportionalitätsfaktor  $b$ , der die entsprechenden Faktoren aufgrund der Entdimensionalisierung der Größen direkt berücksichtigt. Eine detaillierte Herleitung kann der Veröffentlichung [33] entnommen werden.

Einige Parameter im differential-algebraischen Gleichungssystem (5.9) sind unbekannt. Diese wurden durch lernbare Parameter und neuronale Netze ersetzt. Der Diffusionskoeffizient und seine Abhängigkeit von der entdimensionalisierten Konzentration wurden mit einem neuronalen Netz modelliert. Der Diffusionskoeffizient ist stets positiv. Um das Training zu erleichtern, wurde deshalb der Betrag des Ausgabewertes des neuronalen Netzes verwendet. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die ReLU-Funktion als nichtlineare Aktivierungsfunktion verwendet wurde. Diese liefert Ausgabewerte größer oder gleich null. Dennoch kann die Ausgabe des neuronalen Netzes  $f$  negativ sein. Sie entspricht der gewichteten Summe der Aktivierungen der Neuronen der vorausgehenden Schicht.

Außerdem ist der Proportionalitätsfaktor  $b$  in Gleichung (5.9d) unbekannt. Es wurde ein lernbarer Parameter eingeführt, der zusätzlich die Länge des äußersten Kontrollvolumens berücksichtigt.

Um die Rechenzeit möglichst gering zu halten und dennoch eine vernünftige Genauigkeit erzielen zu können, wurde eine Anzahl von  $N = 5$  Kontrollvolumen gewählt. Gleichungssystem (5.9) wurde für äquidistante Kontrollvolumen hergeleitet. Laut Zeng et al. [145] kann eine ungleichmäßige Verteilung jedoch von Vorteil sein. Die individuellen Längen der Kontrollvolumen wurden deshalb als lernbare Parameter in den Trainingsprozess miteinbezogen. Unter der Annahme, dass die Kontrollvolumen in etwa die gleiche Länge haben, wurde das für äquidistante Kontrollvolumen hergeleitete Gleichungssystem verwendet und weiter vereinfacht.

Insgesamt ergibt sich unter Berücksichtigung der zuvor genannten Überlegungen folgendes GB-Diffusionsmodell mit den lernbaren Parametern  $\alpha_i$  und dem neuronalen Netz  $f$ :

$$\frac{\partial \bar{C}_i}{\partial t} = \gamma_{i+1} - \gamma_i , \quad 0 \leq i \leq 4 , \quad (5.10a)$$

$$\gamma_0 = 0 , \quad (5.10b)$$

$$\gamma_i = \left| f \left( \frac{\bar{C}_i + \bar{C}_{i-1}}{2}, \theta_f \right) \right| \cdot \alpha_i \cdot (\bar{C}_i - \bar{C}_{i-1}) , \quad 1 \leq i \leq 4 , \quad (5.10c)$$

$$\gamma_5 = -\alpha_5 \cdot I_{\text{bat}} , \quad (5.10d)$$

$$C_S = \frac{3\bar{C}_4 - \bar{C}_3}{2} , \quad (5.10e)$$

wobei es sich bei den  $\gamma_i$  um neu eingeführte Größen des GB-Diffusionsmodells der Einheit  $s^{-1}$  handelt. Diese geben den molaren Fluss durch eine Grenzfläche eines Kontrollvolumens bezogen auf die Länge des entsprechenden Kontrollvolumens in teilweise entdimensionalierter Form an. Die Gewichte und Schwellenwerte des neuronalen Netzes  $f$  sind im Parametervektor  $\theta_f$  zusammengefasst. Das neuronale Netz erhält eine dimensionslose Konzentration als Eingabewert und liefert den in  $s^{-1}$  angegebenen, teilweise entdimensionalisierten Diffusionskoeffizienten als Ausgabewert. Die Parameter  $\alpha_1$  bis  $\alpha_4$  sind dimensionslose Größen. Sie stellen ein Maß für die Länge der Kontrollvolumen dar. Der Parameter  $\alpha_5$  wird in  $A^{-1} s^{-1}$  angegeben. Er approximiert den Betrag des Proportionalitätsfaktors  $b$  bezogen auf die entdimensionalisierte Länge des äußersten Kontrollvolumens. Der Batteriestrom  $I_{\text{bat}}$  ist die Eingangsgröße des Modells, die entdimensionalisierte Oberflächenkonzentration  $C_S$  ist der Ausgabewert. Der Strom für die Delithierung des Partikels wird als positiv und der Strom für die Lithierung als negativ definiert.

Alternativ zur beschriebenen Vorgehensweise wäre auch eine Zusammenfassung des neuronalen Netzes  $f$  und der lernbaren Parameter  $\alpha_1$  bis  $\alpha_4$  in Gleichung (5.10c) in einem neuronalen Netz mit vier Ausgabewerten möglich gewesen. In diesem Fall wurden das neuronale Netz und die Parameter jedoch getrennt betrachtet. Dies ermöglicht eine separate Auswertung des Diffusionskoeffizienten, der durch das neuronale Netz  $f$  repräsentiert wird. Außerdem ist die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration schwer zu erlernen.

Gleichung (5.10c), die ein neuronales Netz enthält, dient als Ausgangsbasis für die rechte Seite der DGL (5.10a). Es handelt sich also um eine NODE mit physikalischem Vorwissen.

### 5.2.2.3 Skalierung und Initialisierung

Wie bereits in Kapitel 2.2.4 erläutert, sind die Skalierung und die Initialisierung der lernbaren Parameter und neuronalen Netze für ein effizientes Training entscheidend [43]. Der Mittelwert der Eingangsvariablen über die Trainingsmenge sollte ungefähr null ergeben [43]. Für den Batteriestrom einer wiederaufladbaren Batterie ist diese Bedingung erfüllt, da sich negative Ströme beim Laden und positive Ströme beim Entladen zu null addieren.

Das neuronale Netz  $f$  erhält die entdimensionalisierte Durchschnittskonzentration als Eingangsvariable. Diese liegt näherungsweise im Bereich zwischen null und eins. Der Ausgabewert des neuronalen Netzes sowie die lernbaren Parameter wurden deshalb auf einen ungefähren Wertebereich von null bis eins normiert.

Das Produkt aus dem Ausgang des neuronalen Netzes  $f$  und den lernbaren Parametern  $\alpha_1$  bis  $\alpha_4$  in Gleichung (5.10c) wurde unter der Annahme äquidistanter Kontrollvolumen anhand des Vergleichs mit den Gleichungen (5.9) abgeschätzt. Die physikalischen Parameter aus dem WB-Modell zur Modellierung der Diffusion in einem sphärischen Graphitpartikel (siehe Kapitel 5.2.1.3) und der Zusammenhang  $l/2 = R$  (kartesische Koordinaten) wurden verwendet. Für  $N = 5$  ergibt sich das gesuchte Produkt unter Berücksichtigung der Definition der teilweise entdimensionalisierten Größen nach Gleichung (5.7) näherungsweise wie folgt:

$$f\left(\frac{\bar{C}_i + \bar{C}_{i-1}}{2}, \theta_f\right) \cdot \alpha_i \approx \frac{D^*}{(z_{i+1} - z_i)^2} = \frac{D}{\left(\frac{l}{2}\right)^2 \cdot (z_{i+1} - z_i)^2} = \frac{3,9 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}{(1,25 \cdot 10^{-5} \text{ m})^2 \cdot 0,2^2} \\ = 6,24 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} .$$

Es wurde ein Skalierungsfaktor von 0,1 eingeführt. Das Produkt aus dem Ausgang des skalierten neuronalen Netzes  $f^*$  und den skalierten lernbaren Parametern  $\alpha_1^*$  bis  $\alpha_4^*$  ergibt sich dann zu

$$f^*\left(\frac{\bar{C}_i + \bar{C}_{i-1}}{2}, \theta_{f^*}\right) \cdot \alpha_i^* = 10 \cdot f\left(\frac{\bar{C}_i + \bar{C}_{i-1}}{2}, \theta_f\right) \cdot \alpha_i , \quad 1 \leq i \leq 4.$$

Die Gewichte und Schwellenwerte des skalierten neuronalen Netzes  $f^*$  sind im Parametervektor  $\theta_{f^*}$  zusammengefasst. Ihre Zahlenwerte wurden anhand der Gleichverteilung  $\mathcal{U}(-\sqrt{1/L}, \sqrt{1/L})$  initialisiert, wobei  $L \in \mathbb{N}$  der Anzahl der Eingänge des jeweiligen Neurons entspricht (vgl. [43]). Es ist zu beachten, dass der Eingabewert des neuronalen Netzes dimensionslos ist und die Ausgabe in  $\text{s}^{-1}$  erfolgt. Die lernbaren Parameter  $\alpha_1^*$  bis  $\alpha_4^*$  wurden mit eins initialisiert.

Der Proportionalitätsfaktor  $b$  zwischen dem Batteriestrom und dem teilweise entdimensionalisierten molaren Fluss  $\delta_N$  durch die Partikeloberfläche in Gleichung (5.9d) ist unbekannt. Bei der Betrachtung eines sphärischen Partikels ergibt sich der Proportionalitätsfaktor zwischen den beiden genannten Größen nach Gleichung (5.8d) zu

$$b = -\frac{1}{3\varepsilon FV (c_{\max} - c_{\min})} \\ \approx -\frac{1}{3 \cdot 0,554 \cdot 9,649 \cdot 10^4 \text{ A s mol}^{-1} \cdot 7,203 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot 3 \cdot 10^4 \text{ mol m}^{-3}} \\ \approx -2,886 \cdot 10^{-7} \text{ A}^{-1} \text{ s}^{-1} .$$

Um einen Schätzwert für den lernbaren Parameter  $\alpha_5$  zu erhalten, muss der Betrag von  $b$  durch die Länge des äußersten Kontrollvolumens  $z_5 - z_4$  geteilt werden (vgl. Gleichung (5.9a)

und Gleichung (5.10a)). Unter der Annahme von  $N = 5$  äquidistanten Kontrollvolumen ergibt sich folgender Wert:

$$\alpha_5 = \frac{|b|}{z_5 - z_4} \approx \frac{2,886 \cdot 10^{-7} \text{ A}^{-1} \text{ s}^{-1}}{0,2} = 1,443 \cdot 10^{-6} \text{ A}^{-1} \text{ s}^{-1} .$$

Bei einer unregelmäßigen Verteilung der Kontrollvolumen würde man erwarten, dass die Kontrollvolumen zur Partikeloberfläche hin kürzer werden. Der Wert des Parameters  $\alpha_5$  würde entsprechend größer ausfallen. Daher wurde der Skalierungsfaktor  $10^{-5}$  eingeführt und der skalierte Parameter  $\alpha_5^* = 10^5 \cdot \alpha_5$  mit  $0,5 \text{ A}^{-1} \text{ s}^{-1}$  initialisiert. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass der Proportionalitätsfaktor zwischen dem Strom und dem Fluss negativ ist (positiver Strom bei Delithierung). Das Minuszeichen wurde fest im Gleichungssystem vorgegeben.

Das finale GB-Diffusionsmodell lässt sich zusammenfassend wie folgt darstellen:

$$\frac{\partial \bar{C}_i}{\partial t} = \gamma_{i+1} - \gamma_i , \quad 0 \leq i \leq 4 , \quad (5.11a)$$

$$\gamma_0 = 0 , \quad (5.11b)$$

$$\gamma_i = 0,1 \cdot \left| f^* \left( \frac{\bar{C}_i + \bar{C}_{i-1}}{2}, \theta_{f^*} \right) \right| \cdot \alpha_i^* \cdot (\bar{C}_i - \bar{C}_{i-1}) , \quad 1 \leq i \leq 4 , \quad (5.11c)$$

$$\gamma_5 = -10^{-5} \cdot \alpha_5^* \cdot I_{\text{bat}} , \quad (5.11d)$$

$$C_S = \frac{3\bar{C}_4 - \bar{C}_3}{2} \quad (5.11e)$$

mit den lernbaren Parametern  $\alpha_i^*$  und dem Feedforward-Netz  $f^*$  mit einer versteckten Schicht mit zehn versteckten Neuronen. Die ReLU-Funktion wurde als nichtlineare Aktivierungsfunktion verwendet. Da die Skalierungsfaktoren dimensionslos sind, haben die Parameter die gleichen Einheiten wie die entsprechenden unskalierten Parameter in Gleichungssystem (5.10). Das Gleichungssystem (5.11) repräsentiert das GB-Diffusionsmodell „GB I“ in Abbildung 5.1.

#### 5.2.2.4 Training und Test

Die zeitlichen Verläufe der Oberflächenkonzentration, die sich anhand des WB-Modells für einen sphärischen Partikel mit 100 Kontrollvolumen entlang des Partikelradius nach Gleichungssystem (5.8) ergeben (siehe Kapitel 5.2.1.4), wurden als Trainings- und Testdaten verwendet.

Für das Training standen acht Zeitreihen zur Verfügung. Die Anfangskonzentration musste vorgegeben werden. Der Batteriestrom diente als externe Variable. Das Verfahren nach Dormand und Prince der Ordnung 5(4) wurde zur Lösung der NODE genutzt. Zur Definition der Verlustfunktion  $L$  wurde die MSE zwischen einem Vielfachen der tatsächlichen (WB) und einem Vielfachen der approximierten (GB) Oberflächenkonzentration verwendet. Darüber hinaus wurden negative Ausgabewerte des neuronalen Netzes  $f^*$  bestraft. Dazu wurde die Ausgabe des neuronalen Netzes für Eingabewerte im Bereich zwischen

minus eins und zwei in Schritten von 0,1 berechnet. Dieser große Wertebereich wurde gewählt, da aufgrund der Definition der eingeführten dimensionslosen Konzentration auch negative Werte für  $C$  oder Werte größer als eins möglich sind. Für negative Ausgabewerte von  $f^*$  wurde das  $10^4$ -fache des entsprechenden Wertes vom Trainingsfehler abgezogen. Insgesamt ergibt sich die Verlustfunktion für eine Zeitreihe des Trainingsdatensatzes wie folgt:

$$L = 100 \cdot \frac{1}{\tau} \cdot \sum_{j=1}^{\tau} (100 \cdot C_{S,GB}(t_j) - 100 \cdot C_{S,WB}(t_j))^2 , \quad (5.12a)$$

```
for  $x = -1$  to 2 step 0,1 :
    if  $f^*(x, \theta_{f^*}) < 0 \text{ s}^{-1}$  :
         $L = L - 10^4 \cdot \frac{f^*(x, \theta_{f^*})}{\text{s}^{-1}}$  .
```

(5.12b)

Dabei bezeichnet  $C_{S,GB}$  die mit dem GB-Diffusionsmodell approximierte entdimensionalierte Oberflächenkonzentration und  $C_{S,WB}$  die tatsächliche, mit dem WB-Modell erhaltene entdimensionalierte Oberflächenkonzentration.

Zur Minimierung des Fehlers wurde ein Adam-Optimierer verwendet. Insgesamt wurden 750 Trainingsepochen durchgeführt. Im Laufe des Trainings wurde die Lernrate von  $\eta = 0,01$  auf  $\eta = 10^{-3}$  verringert. Um den Trainingsprozess zu beschleunigen, wurden zunächst nur Abschnitte der Zeitreihen des Trainingsdatensatzes berücksichtigt. In den ersten 99 Epochen wurden ausschließlich die ersten 10 % der Datenpunkte der jeweiligen Zeitreihe betrachtet. Die Anzahl der berücksichtigten Datenpunkte wurde schrittweise erhöht, bis ab Epoche 300 jeweils die kompletten Zeitreihen verwendet wurden.

Es wurde kein Hyperparametertuning oder Ähnliches durchgeführt. Daher wurde auf die Abspaltung eines Validierungsdatensatzes verzichtet. Das finale GB-Diffusionsmodell wurde anhand der beiden Zeitreihen des Testdatensatzes getestet. Nach Bereitstellung der Anfangskonzentration diente der Strom als externe Eingabe. Die NODE wurden erneut mit dem Verfahren nach Dormand und Prince der Ordnung 5(4) gelöst.

Die Trainings- und Testergebnisse werden im Folgenden vorgestellt und diskutiert.

### 5.2.3 Ergebnisse

Der Ausgabewert des skalierten neuronalen Netzes  $f^*$ , dessen Betrag den skalierten Diffusionskoeffizienten wiedergibt, ist Abbildung 5.4 zu entnehmen. Die linke Achse zeigt den tatsächlichen Diffusionskoeffizienten als Funktion der Konzentration  $C$  für  $0 \leq C \leq 1$ . Die Ausgabe des neuronalen Netzes  $f^*$  ist in Abhängigkeit der Konzentration auf der rechten Achse dargestellt. Für einen direkten qualitativen Vergleich wurden unterschiedliche Skalierungen für die beiden Achsen gewählt. Der Verlauf des approximierten Diffusionskoeffizienten stimmt für einen großen Konzentrationsbereich mit dem tatsächlich vorgegebenen Verlauf überein. Nur im Bereich der Randpunkte und des Maximums liegen deutliche Abweichungen vor.

Die finalen Werte für die lernbaren Parameter sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Die Parameter  $\alpha_1^*$  bis  $\alpha_4^*$  stellen ein Maß für die Längen der Kontrollvolumen dar. Sie nehmen

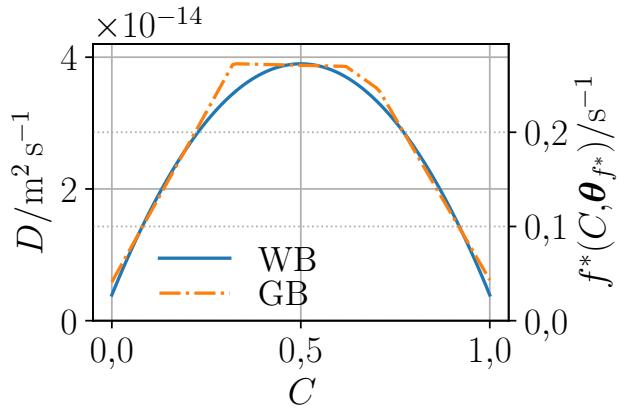


Abbildung 5.4: Ausgabe des neuronalen Netzes  $f^*$  (GB) im Vergleich zum tatsächlichen Diffusionskoeffizienten (WB) bei der Modellierung der fickschen Diffusion zur Vorhersage des Konzentrationsverlaufs. Quelle: Figure 2 in [33], angepasst, lizenziert unter CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>.

Tabelle 5.1: Simulationsergebnisse für die Grey-Box-Modellierung von Diffusionsvorgängen. Die Tabelle enthält die skalierten lernbaren Parameter nach Beenden des Trainingsprozesses sowie die mittlere quadratische Abweichung (MSE) zwischen der tatsächlichen und der approximierten entdimensionalisierten Oberflächenkonzentration (ficksche Diffusion) bzw. Diffusionsspannung (Warburgelement und RC-Glied) für die Delithiierung mit gepulstem Strom. Quelle: Table I in [33], angepasst und übersetzt, lizenziert unter CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>.

	$\alpha_1^*/-$	$\alpha_2^*/-$	$\alpha_3^*/-$	$\alpha_4^*/-$	$\alpha_5^*/(\text{A}^{-1} \text{s}^{-1})$	$\omega_1^*/\text{V}$	MSE/ $10^{-7}$
Ficksche Diffusion	0,187	0,791	1,181	1,350	0,4330	–	9,696
Warburgelement	0,013	0,095	0,446	1,305	0,7842	0,0899	$3,096 \text{ V}^2$
RC-Glied	0,615	0,497	0,267	0,117	0,7651	0,0204	$2,834 \text{ V}^2$

mit zunehmendem  $i$  zu, das heißt, die Kontrollvolumen werden zur Oberfläche hin kleiner. Nach [145] ermöglicht eine ungleichmäßige Verteilung mit kleineren Kontrollvolumen zur Oberfläche hin eine drastische Reduzierung der Anzahl der Kontrollvolumen im Vergleich zu einer gleichmäßigen Verteilung bei gleichbleibender Genauigkeit. Während des Trainingsprozesses wurde diese Anforderung „automatisch“ erkannt und die Parameter wurden entsprechend angepasst. Der Parameter  $\alpha_5^*$  stellt den skalierten Proportionalitätsfaktor zwischen dem Batteriestrom und dem teilweise entdimensionalisierten molaren Fluss unter Berücksichtigung der Länge des oberflächennächsten Kontrollvolumens dar. Er fällt etwas geringer aus als in Kapitel 5.2.2.3 angenommen.

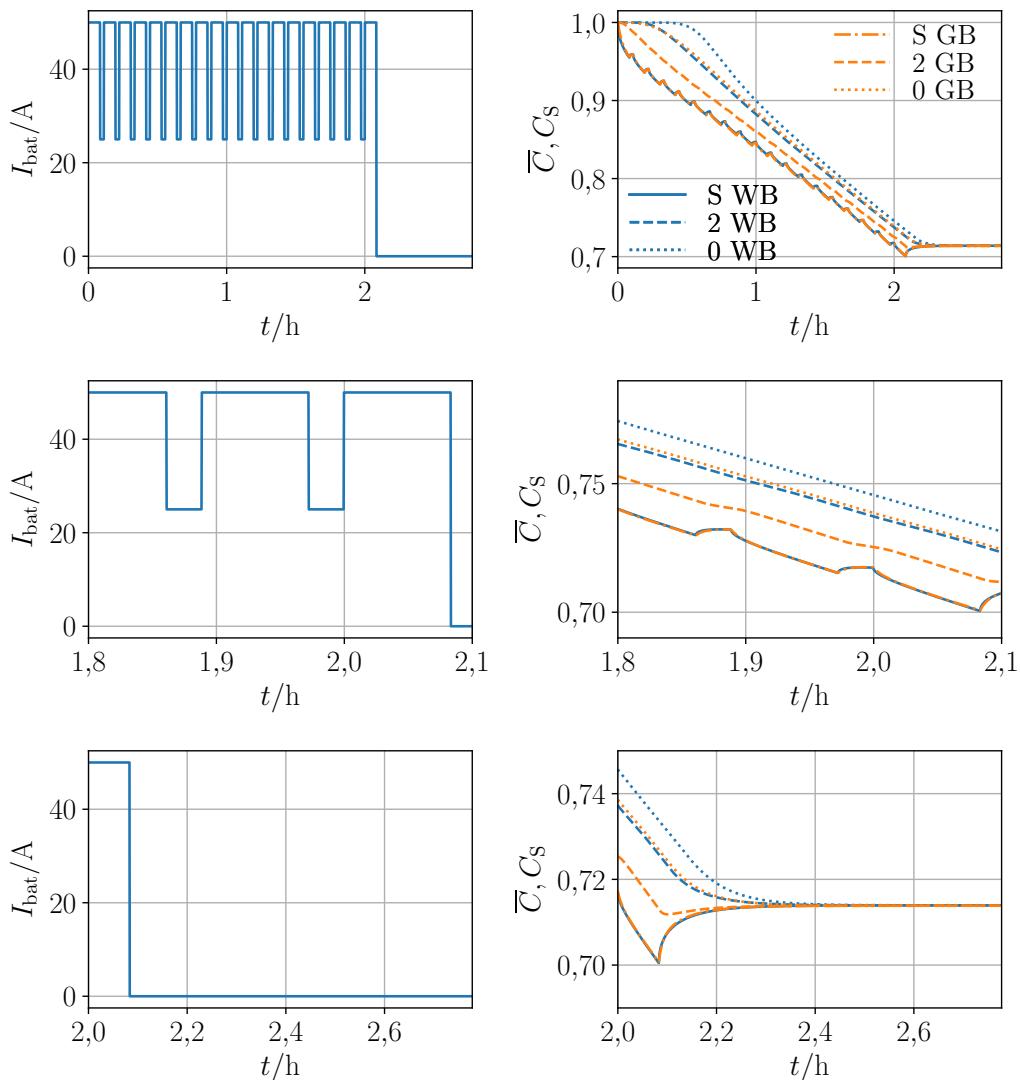


Abbildung 5.5: Trainingsergebnisse für das Grey-Box-Diffusionsmodell zur Vorhersage des Konzentrationsverlaufs bei Belastung mit gepulstem Strom. Links ist der Strom und rechts sind die Konzentrationen dargestellt. Die rechten Diagramme stellen die Ergebnisse der Grey-Box-Modellierung (GB) mit den Trainingsdaten, die mit dem White-Box-Modell (WB) mit 100 Kontrollvolumen generiert wurden, gegenüber. Die Legende gibt die Position entlang des Diffusionspfades an, wobei S die Oberfläche, 2 das mittlere und 0 das innerste Kontrollvolumen bezeichnet. Die oberen Diagramme zeigen jeweils die gesamte Zeitreihe, die mittleren die letzten beiden Pulse und die unteren die Ruhephase. Quelle: Figure 3 in [33], angepasst, lizenziert unter CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>.

Abbildung 5.5 zeigt beispielhaft die Ergebnisse der Delithiierung des Partikels unter Verwendung eines gepulsten Stromes. Neben der entdimensionalisierten Oberflächenkonzentration, die in der Verlustfunktion enthalten ist, sind die mittleren entdimensionalisierten

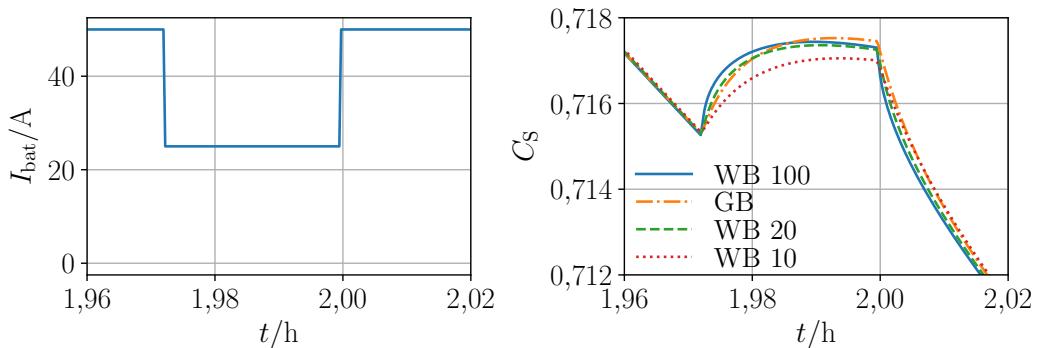


Abbildung 5.6: Trainingsergebnisse für das Grey-Box-Diffusionsmodell zur Vorhersage des Konzentrationsverlaufs bei Belastung mit gepulstem Strom. Der Fokus liegt auf dem letzten Strompuls. Links ist der Strom und rechts die Oberflächenkonzentration dargestellt. Das rechte Diagramm stellt die Ergebnisse der Grey-Box-Modellierung (GB) mit den Trainingsdaten, die mit dem White-Box-Modell (WB) mit 100 Kontrollvolumen generiert wurden, gegenüber. Zusätzlich sind Ergebnisse für die White-Box-Modellierung mit 20 und 10 Kontrollvolumen dargestellt. Quelle: Figure 4 in [33], angepasst, lizenziert unter CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>.

Konzentrationen im innersten Kontrollvolumen (in der Legende mit 0 gekennzeichnet) und im mittleren Kontrollvolumen (in der Legende mit 2 gekennzeichnet) dargestellt. Oben ist jeweils die gesamte Zeitreihe, in der Mitte ist der Bereich um die letzten beiden Strompulse und unten ist das Ende der Zeitreihe mit Fokus auf die Ruhephase abgebildet. Der vom GB-Diffusionsmodell vorhergesagte Verlauf der Oberflächenkonzentration stimmt sehr gut mit den Trainingsdaten überein. Allerdings weichen die Konzentrationen im inneren und im mittleren Kontrollvolumen von den tatsächlichen Werten ab. Sie fallen beide niedriger aus als bei der WB-Modellierung. Es ist davon auszugehen, dass dieser Unterschied zum einen aus der geringeren Anzahl an Kontrollvolumen im Vergleich zum WB-Modell und zum anderen aus der nicht-äquidistanten Verteilung dieser Volumen bei der GB-Modellierung im Vergleich zur äquidistanten Verteilung bei der WB-Modellierung resultiert. Während der Ruhephase nähern sich die approximierten Konzentrationen einander an, bis sie am Ende nahezu identisch sind.

In Abbildung 5.6 ist der Verlauf der Oberflächenkonzentration während des letzten Strompulses der Zeitreihe dargestellt. Direkt nach dem Stromsprung weicht der Oberflächenkonzentrationsverlauf vom gewünschten Verlauf ab. Die approximierte Konzentration ändert sich weniger stark bzw. langsamer als die tatsächliche Konzentration. Es ist zu beachten, dass im GB-Diffusionsmodell nur 5 Kontrollvolumen berücksichtigt wurden, während die Trainingsdaten mit dem WB-Modell (Gleichungssystem (5.8)) unter Verwendung einer viel feineren Diskretisierung von 100 Volumen entlang des Diffusionspfades berechnet wurden. Um den Einfluss der Diskretisierung auf die Ergebnisse zu untersuchen, wurden zusätzliche Simulationen mit dem WB-Modell unter Verwendung von 10 und von 20 Kontrollvolumen entlang des Radius durchgeführt. Die Ergebnisse sind ebenfalls in

Abbildung 5.6 dargestellt. Es zeigt sich eine signifikante Abweichung zu den Ergebnissen der WB-Modellierung mit der feineren Diskretisierung. Die Simulationsergebnisse des GB-Diffusionsmodells liegen direkt nach dem Stromsprung zwischen den Ergebnissen der WB-Modellierung mit 10 und mit 20 Kontrollvolumen. Es kommt dann zu einer Annäherung an das gewünschte Ergebnis. Am Ende des Strompulses fällt die approximierte Oberflächenkonzentration sogar etwas höher aus als der tatsächliche Wert.

Zusätzlich zu den Werten der lernbaren Parameter enthält Tabelle 5.1 die MSE zwischen der tatsächlichen und der approximierten Oberflächenkonzentration für die Delithierung mit gepulstem Strom. Der Trainingsfehler ist klein.

Nach Beenden des Trainings wurde das finale GB-Diffusionsmodell anhand von Daten, die nicht für das Training verwendet wurden, getestet. Die Ergebnisse für die beiden Testdatensätze sind in Abbildung 5.7 dargestellt. Die Testdatensätze zeichnen sich durch lange Ruhephasen zwischen den Strompulsen mit Wechsel zwischen positivem und negativem Vorzeichen und unterschiedlicher Dauer aus. Testdatensatz 2 beginnt außerdem mit einem zur Hälfte lithiierten Partikel. Bei beiden Testdatensätzen zeigt die approximierte Oberflächenkonzentration, die aus der GB-Modellierung resultiert, eine sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der WB-Modellierung.

Abschließend kann festgehalten werden, dass der Verlauf der Oberflächenkonzentration, der aus der fickschen Diffusion resultiert, sehr gut mit dem vorgestellten GB-Ansatz modelliert werden kann. Die Unterschiede in der Geometrie der Partikel (kartesisch im Vergleich zu sphärisch) und der gewählten Diskretisierung (5 Volumen im Vergleich zu 100 Volumen entlang des Diffusionspfades) können zumindest teilweise durch den gewählten Modellierungsansatz kompensiert werden. Das GB-Diffusionsmodell kann flexibel eingesetzt werden und liefert gute Ergebnisse.

## 5.3 Diffusionsspannung

### 5.3.1 White-Box-Modellierung – Generierung der Trainingsdaten

Ausgehend vom vorgestellten GB-Ansatz zur Beschreibung der Festkörperdiffusion wurde ein erweitertes GB-Diffusionsmodell zur Beschreibung der Diffusionsspannung eingeführt. Zur Generierung der Trainings- und Testdaten wurden WB-Modelle genutzt. Um die Flexibilität des finalen GB-Modells zu zeigen, wurde dieses sowohl anhand der Simulationsergebnisse für ein Warburgelement als auch für ein RC-Glied trainiert und getestet.

#### 5.3.1.1 Modellbildung und Simulation

Der Einfachheit halber wurde von einem Diffusionsvorgang im halbunendlichen Raum ausgegangen. Das Spannungsverhalten des zugehörigen Warburgelementes ergibt sich nach Gleichung (2.25) wie folgt:

$$\frac{d^{0.5}U_W}{dt^{0.5}} = \sqrt{2} \cdot A_W \cdot I_{bat} .$$

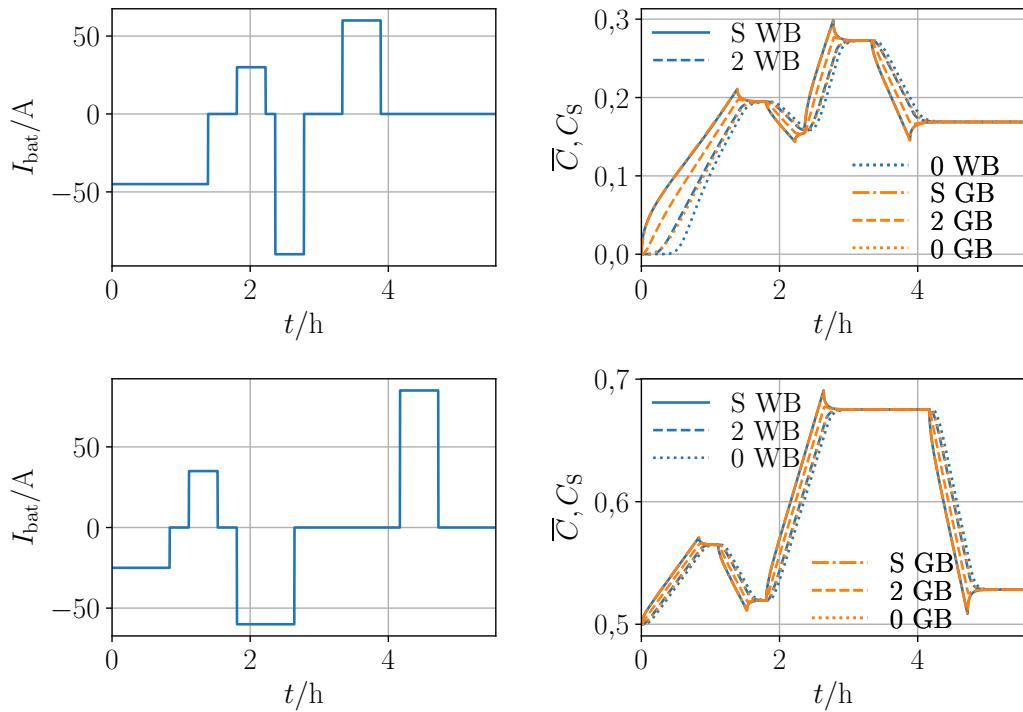


Abbildung 5.7: Testergebnisse für das Grey-Box-Diffusionsmodell zur Vorhersage des Konzentrationsverlaufs. Links ist der Strom und rechts sind die Konzentrationen dargestellt. Die rechten Diagramme stellen die Ergebnisse der Grey-Box-Modellierung (GB) mit den Trainingsdaten, die mit dem White-Box-Modell (WB) mit 100 Kontrollvolumen generiert wurden, gegenüber. Die Legende gibt die Position entlang des Diffusionspfades an, wobei S die Oberfläche, 2 das mittlere und 0 das innerste Kontrollvolumen bezeichnet. Die oberen Diagramme zeigen die Ergebnisse für Testdatensatz 1, die unteren für Testdatensatz 2. Quelle: Figure 5 in [33], angepasst, lizenziert unter CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>.

An dieser Stelle wurde die Gleichung auf den Batteriestrom  $I_{\text{bat}}$  bezogen. Es handelt sich um eine DGL fraktionaler Ordnung. Die zugehörige Integralgleichung wurde in Simulink [140] implementiert. Der fraktionale Integrator wurde aus der FOMCON Toolbox [153] (Version 1.50.3) übernommen. Der Integrator ist in Form eines Oustaloup-Filters [154] realisiert. Die folgenden Einstellungen wurden verwendet: Frequenzbereich  $[10^{-4} \text{ Hz}; 10^3 \text{ Hz}]$  und Approximationsordnung 5. Der gewählte Integrator kann die gewünschte Integration fraktionaler Ordnung mit guter Genauigkeit für Frequenzen im definierten Frequenzbereich wiedergeben (vgl. [155]). Bei niedrigeren und höheren Frequenzen wird das Verhalten zunehmend ohmsch (vgl. [155]).

Der Proportionalitätsfaktor  $\sqrt{2} \cdot A_w$  in Gleichung (2.25) musste festgelegt werden. Er wurde so gewählt, dass der Spannungsfall bei der Simulation eines Stromsprungs von 0 A auf 180 A nach 1000 s einen Wert von 0,2 V erreicht. Dabei handelt es sich um einen realistischen Wert für eine Batterie mit einer Kapazität von  $C_{\text{bat}} = 180 \text{ A h}$ . Diese

Anforderung führt zu einem Proportionalitätsfaktor von  $3,210 \cdot 10^{-5} \Omega s^{-1/2}$ . Im Gegensatz zur Vorgehensweise bei der Modellierung der Oberflächenkonzentration (siehe Kapitel 5.2) wurde keine Konzentrationsabhängigkeit berücksichtigt. Dies ermöglicht einen besseren Vergleich mit den Ergebnissen der Modellierung eines RC-Gliedes (siehe Kapitel 5.3.1.2).

Zur Generierung der Trainingsdaten wurden ähnliche Stromprofile wie bei der Approximation der Oberflächenkonzentration in Kapitel 5.2.1.4 verwendet. Die Dauer der jeweiligen Strombelastung wurde jedoch so angepasst, dass der Lithiierungsgrad am Ende der Belastung jeweils ungefähr 50 % beträgt. Für die (De-)Lithiierung mit einem absoluten Strom von 18 A wurde eine Strombelastung von 18000 s Dauer mit anschließender Ruhephase von 2000 s Dauer simuliert. Bei einem Strombetrag von 50 A dauerte die Belastung 6480 s, die anschließende Ruhephase dauerte 3520 s. Bei 180 A wurde eine CC-Phase von 1800 s Dauer durch eine Ruhephase von 18200 s ergänzt. Die gepulste Belastung wurde für 7500 s aufrecht erhalten. Die anschließende Ruhephase dauerte 2500 s.

Zur Generierung der Testdaten für das erweiterte GB-Diffusionsmodell wurden die gleichen Stromsignale wie im Fall der Oberflächenkonzentration verwendet. Diese sind Abbildung 5.2 zu entnehmen.

### 5.3.1.2 RC-Glied

Im weiteren Verlauf wurde die Flexibilität des GB-Ansatzes, der auf der Finite-Volumen-Diskretisierung der fickschen Diffusion beruht, getestet. Es ist insbesondere von Interesse, zu untersuchen, ob der Ansatz auch anderes zeitabhängiges Verhalten als Warburgverhalten approximieren kann. Dazu wurde das Warburgelement durch ein RC-Glied ersetzt (siehe Abbildung 5.1c).

Der Spannungsfall über einem RC-Glied ergibt sich nach DGL (2.18) wie folgt:

$$\frac{dU_{RC}}{dt} = \frac{1}{C} \cdot I_{bat} - \frac{1}{R \cdot C} \cdot U_{RC} .$$

Die Gleichung wurde auf den Batteriestrom bezogen.

Um einen direkten Vergleich der Ergebnisse für die Approximation des RC-Gliedes und des Warburgelementes zu ermöglichen, wurde das RC-Glied so gewählt, dass der Spannungsfall über dem RC-Glied bei  $I_{bat} = 180$  A nach 1000 s ebenfalls 0,2 V beträgt. Die Zeitkonstante wurde wie folgt festgelegt:  $\tau_{RC} = 1000$  s. Die Zeitkonstante eines RC-Gliedes bezeichnet die Zeit, nach der der Spannungsfall über dem RC-Glied etwa 63,21 % der Ladespannung erreicht. Für den finalen Spannungsfall  $U_{RC,final}$ , der sich bei vollständig geladenem Kondensator über dem RC-Glied ergibt, gilt demnach

$$U_{RC,final} \approx \frac{0,2 \text{ V}}{0,6321} \approx 0,3164 \text{ V} .$$

Nach dem ohmschen Gesetz ergibt sich der Widerstand zu

$$R = \frac{U_{RC,final}}{I_{bat}} \approx \frac{0,3164 \text{ V}}{180 \text{ A}} \approx 1,758 \cdot 10^{-3} \Omega .$$

Für die festgelegte Zeitkonstante ergibt sich folgende Kapazität:

$$C = \frac{\tau_{RC}}{R} \approx \frac{1000 \text{ s}}{1,758 \cdot 10^{-3} \Omega} \approx 5,688 \cdot 10^5 \text{ F} .$$

Das RC-Glied wurde in Simulink [140] nachgebildet. Die Trainings- und Testdaten wurden anhand der gleichen Stromsignale wie beim Warburgelement (siehe Kapitel 5.3.1.1) generiert.

### 5.3.2 Grey-Box-Modellierung

#### 5.3.2.1 Modellbildung

In Kapitel 5.2.2 wurde ein GB-Modell für die Dynamik der Oberflächenkonzentration eines Aktivmaterialpartikels aufgrund von fickscher Diffusion („GB I“ in Abbildung 5.1) eingeführt. Dieses Modell wurde zur Vorhersage der resultierenden Spannung („GB II“ in Abbildung 5.1) erweitert. Dabei wurde in Analogie zur Vorgehensweise bei der Modellbildung des GB-Diffusionsmodells nach Abbildung 5.3 verfahren. Das erweiterte GB-Diffusionsmodell wurde nicht nur anhand der Spannungsdynamik eines Warburgelementes, das auf fickscher Diffusion beruht, sondern auch anhand der Spannungsdynamik eines RC-Gliedes trainiert. Der Spannungsfall über einem Warburgelement diente jedoch als Ausgangsbasis für das Modell. Dieser ergibt sich nach Gleichung (2.29) für geringe Abweichungen aus dem Gleichgewichtszustand zu

$$U_W = \frac{R_g T}{F} \cdot \left( \ln \frac{c_V}{c_V^*(0)} - \ln \frac{c_{Li}}{c_{Li}^*(0)} \right) .$$

Die Konzentrationsdynamik wiederum wird durch Gleichungssystem (5.9) beschrieben. Die Kombination der genannten Gleichungen bildete die Ausgangsbasis für die GB-Modellierung.

Für Gleichungssystem (5.9) wurde in Kapitel 5.2.2.2 bereits ein GB-Diffusionsmodell hergeleitet, das sich durch das Gleichungssystem (5.10) beschreiben lässt. Dieses liefert die Oberflächenkonzentration als Ausgabeparameter.

Aus der Oberflächenkonzentration muss dann die resultierende Spannung ermittelt werden. Diese wird im weiteren Verlauf der Arbeit als Diffusionsspannung  $U_{\text{diff}}$  bezeichnet, da das erweiterte GB-Diffusionsmodell nicht nur zur Vorhersage des Spannungsfalls über einem Warburgelement verwendet wird. Das zugehörige Element im ESB wird im weiteren Verlauf als Diffusionselement  $Z_{\text{diff}}$  bezeichnet. Ausgehend von Gleichung (2.29) wurde im Modell vereinfachend angenommen, dass die Diffusionsspannung zu jedem Zeitpunkt wie folgt vom Quotienten aus der aktuellen Oberflächenkonzentration und der Durchschnittskonzentration  $\bar{c}$  im Partikel abhängt:

$$U_{\text{diff}} = -a \cdot \ln \frac{c_S}{\bar{c}} . \quad (5.13)$$

Darin bezeichnet  $a$  einen Proportionalitätsfaktor. Um die Gleichung weiter zu vereinfachen, wurde das Logarithmusgesetz  $\ln c_S/\bar{c} = \ln c_S - \ln \bar{c}$  angewendet. Anschließend wurde eine

Linearisierung der logarithmischen Terme durchgeführt. Unter Verwendung der entdimensionalisierten Größen  $C_S$  und  $\bar{C}$  anstelle von  $c_S$  und  $\bar{c}$  lässt sich die Diffusionsspannung unter Berücksichtigung des Zusammenhangs  $\bar{C} = \text{SOC}$  wie folgt abschätzen:

$$U_{\text{diff}} = \omega_1 \cdot (\text{SOC} - C_S) , \quad (5.14)$$

wobei  $\omega_1$  einen lernbaren Parameter darstellt.

Zusammengefasst ergibt sich zur Vorhersage der Diffusionsspannung  $U_{\text{diff}}$  folgendes erweitertes GB-Diffusionsmodell:

$$\frac{\partial \bar{C}_i}{\partial t} = \gamma_{i+1} - \gamma_i , \quad 0 \leq i \leq 4 , \quad (5.15a)$$

$$\gamma_0 = 0 , \quad (5.15b)$$

$$\gamma_i = \left| f \left( \frac{\bar{C}_i + \bar{C}_{i-1}}{2}, \theta_f \right) \right| \cdot \alpha_i \cdot (\bar{C}_i - \bar{C}_{i-1}) , \quad 1 \leq i \leq 4 , \quad (5.15c)$$

$$\gamma_5 = -\alpha_5 \cdot I_{\text{bat}} , \quad (5.15d)$$

$$C_S = \frac{3\bar{C}_4 - \bar{C}_3}{2} , \quad (5.15e)$$

$$U_{\text{diff}} = \omega_1 \cdot (\text{SOC} - C_S) \quad (5.15f)$$

mit den lernbaren Parametern  $\alpha_i$  und  $\omega_1$  sowie dem neuronalen Netz  $f$ . Der Parameter  $\omega_1$  stellt eine Spannung dar und ist in Volt angegeben. Die Parameter  $\alpha_i$  sowie das neuronale Netz  $f$  wurden bereits zuvor bei der GB-Modellierung der fickschen Diffusion in Kapitel 5.2.2.2 eingeführt. Das erweiterte GB-Diffusionsmodell erhält den Batteriestrom  $I_{\text{bat}}$  sowie den SOC als Eingabewerte und liefert die Diffusionsspannung  $U_{\text{diff}}$  als Ausgabewert. Der SOC, der beim betrachteten Beispiel der entdimensionalisierten Durchschnittskonzentration im Partikel entspricht, ergibt sich nach Gleichung (2.33a) wie folgt durch Stromintegration („Coulomb-Zählung“):

$$\frac{d\text{SOC}}{dt} = -\frac{1}{C_{\text{bat}}} \cdot I_{\text{bat}} .$$

Nach Angaben des Herstellers hat die repräsentative Batteriezelle eine nominelle Kapazität von  $C_N = 180 \text{ A h}$  (siehe Kapitel 5.2.1.3). Für die Coulomb-Zählung wurde deshalb die Batteriekapazität  $C_{\text{bat}} = 180 \text{ A h} \cdot 3600 \text{ s h}^{-1} = 6,48 \cdot 10^5 \text{ A s}$  gewählt.

### 5.3.2.2 Skalierung und Initialisierung

Auch hier musste eine Skalierung und Initialisierung der Parameter und des neuronalen Netzes erfolgen.

Die Gleichungen (5.15a) bis (5.15e) entsprechen den Gleichungen (5.10). Die in Kapitel 5.2.2.3 eingeführten Skalierungsfaktoren wurden verwendet. Die Parameter und das neuronale Netz wurden entsprechend initialisiert.

Gleichung (5.15f) enthält mit  $\omega_1$  einen zusätzlichen lernbaren Parameter. Dieser repräsentiert unter anderem den Faktor  $a$  in Gleichung (5.13). Der Faktor  $a$  ergibt sich aus dem Vergleich mit Gleichung (2.29) bei einer Temperatur von  $T = 25^\circ\text{C} = 298,15\text{ K}$  zu

$$a = \frac{R_g T}{F} \approx \frac{8,314\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1} \cdot 298,15\text{ K}}{9,649 \cdot 10^4\text{ A s mol}^{-1}} \approx 0,02569\text{ V}.$$

Der lernbare Parameter  $\omega_1$  beinhaltet zusätzlich die Faktoren, die sich anhand der Entdimensionalisierung der Lithiumkonzentration ergeben. Darüber hinaus muss berücksichtigt werden, dass eine Linearisierung der logarithmischen Funktion erfolgte. Die Abschätzung des Parameters  $\omega_1$  ist deshalb schwierig. Aufgrund des Verlaufs der Spannung bei der Delithiiierung mit gepulstem Strom (siehe Spannungsverlauf in den Abbildungen 5.9 und 5.13) ist davon auszugehen, dass der Wert bei der Modellierung des Warburgelementes größer ausfällt als bei der Modellierung des RC-Gliedes. Der skalierte Parameter  $\omega_1^* = 0,1 \cdot \omega_1$  wurde eingeführt und mit 0,3 V bei der Modellierung des Warburgelementes und mit 0,02 V bei der Modellierung des RC-Gliedes initialisiert.

Insgesamt ergibt sich das folgende skalierte erweiterte GB-Diffusionsmodell:

$$\frac{\partial \bar{C}_i}{\partial t} = \gamma_{i+1} - \gamma_i, \quad 0 \leq i \leq 4, \quad (5.16a)$$

$$\gamma_0 = 0, \quad (5.16b)$$

$$\gamma_i = 0,1 \cdot \left| f^* \left( \frac{\bar{C}_i + \bar{C}_{i-1}}{2}, \theta_{f^*} \right) \right| \cdot \alpha_i^* \cdot (\bar{C}_i - \bar{C}_{i-1}), \quad 1 \leq i \leq 4, \quad (5.16c)$$

$$\gamma_5 = -10^{-5} \cdot \alpha_5^* \cdot I_{\text{bat}}, \quad (5.16d)$$

$$C_S = \frac{3\bar{C}_4 - \bar{C}_3}{2}, \quad (5.16e)$$

$$U_{\text{diff}} = 10 \cdot \omega_1^* \cdot (\text{SOC} - C_S) \quad (5.16f)$$

mit den skalierten lernbaren Parameter  $\alpha_i^*$  und  $\omega_1^*$  sowie dem skalierten neuronalen Netz  $f^*$ . Das neuronale Netz hat eine verdeckte Schicht mit 10 versteckten Neuronen. Die ReLU-Funktion wurde als Aktivierungsfunktion verwendet. Da die Skalierungsfaktoren dimensionslos gewählt wurden, haben die Parameter die gleichen Einheiten wie die unskalierten. Das neuronale Netz erhält eine dimensionslose Größe als Eingabeparameter und liefert eine Ausgabe in der Einheit  $\text{s}^{-1}$ . Die Gleichungen (5.16a) bis (5.16e) entsprechen dem Modell „GB I“ in Abbildung 5.1, Gleichung (5.16f) bildet das Modell „GB II“. Zusätzlich wurde Gleichung (2.33a) mit der entsprechenden Batteriekapazität zur Berechnung des SOC herangezogen:

$$\frac{d\text{SOC}}{dt} = -\frac{1}{6,48 \cdot 10^5\text{ A s}} \cdot I_{\text{bat}}. \quad (5.17)$$

### 5.3.2.3 Training und Test

Entsprechend dem gewählten Datensatz wurden die Anfangskonzentrationen sowie der SOC vorgegeben. Der Strom diente als externe Eingangsgröße. Die DGL (5.17) und die

NODE nach den Gleichungen (5.16a) bis (5.16d) wurden in einem DGL-System zusammengefasst und mit dem Verfahren nach Dormand und Prince der Ordnung 5(4) gelöst. Der SOC sowie die Lithiumkonzentrationen in den äußeren Kontrollvolumen wurden dann genutzt, um die Oberflächenkonzentration und die resultierende Diffusionsspannung zu berechnen.

Das erweiterte GB-Diffusionsmodell wurde sowohl zur Vorhersage der Spannungsdynamik eines Warburgelementes (Abbildung 5.1b) als auch eines RC-Gliedes (Abbildung 5.1c) verwendet.

Zur Approximation des Verhaltens eines Warburgelementes wurden die Simulationsergebnisse des Simulink-Modells mit fraktionalem Integrator (siehe Kapitel 5.3.1.1) zum Trainieren und Testen des erweiterten GB-Diffusionsmodells verwendet. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass das erweiterte GB-Diffusionsmodell nach Gleichungssystem (5.16) auf der Diffusion mit nicht-permeabler Grenzschicht (siehe Kapitel 2.4.2.3, Randbedingung nach Gleichung (2.26)) beruht. Das WB-Modell zur Generierung der Trainings- und Testdaten (siehe Kapitel 5.3.1) bildet hingegen einen Diffusionsprozess im halbunendlichen Raum (siehe Kapitel 2.4.2.3, Randbedingung nach Gleichung (2.23)) nach. Durch die Wahl des Oustaloup-Filters zur Implementierung der Integration fraktionaler Ordnung kommt es außerhalb des gewählten Frequenzbereichs zu Abweichungen vom idealen Warburgverhalten. Aufgrund der Flexibilität des gewählten GB-Ansatzes ist davon auszugehen, dass dennoch eine Approximation des gewünschten Verhaltens mit dem erweiterten GB-Diffusionsmodell möglich ist.

Für das Training standen acht Zeitreihen zur Verfügung (siehe Kapitel 5.3.1.1). Die approximierte Diffusionsspannung wird im weiteren Verlauf der Arbeit mit  $U_{\text{diff},\text{GB}}$  und die tatsächliche, mit dem WB-Modell simulierte Spannung mit  $U_{\text{diff},\text{WB}}$  bezeichnet. Die Spannungen  $U_{\text{diff},\text{GB}}$  und  $U_{\text{diff},\text{WB}}$  wurden zur Berechnung des Trainingsfehlers verwendet. Darüber hinaus wurden negative Ausgabewerte des neuronalen Netzes  $f^*$  bestraft, wie bereits bei der Modellierung des Verlaufs der Oberflächenkonzentration in Kapitel 5.2.2.4 beschrieben. Insgesamt ergibt sich die Verlustfunktion für eine Zeitreihe des Trainingsdatensatzes wie folgt:

$$L = 100 \cdot \frac{1}{\tau} \cdot \sum_{j=1}^{\tau} \left( 100 \cdot \frac{U_{\text{diff},\text{GB}}(t_j)}{V} - 100 \cdot \frac{U_{\text{diff},\text{WB}}(t_j)}{V} \right)^2, \quad (5.18a)$$

```
for  $x = -1$  to 2 step 0,1 :
  if  $f^*(x, \theta_{f^*}) < 0 \text{ s}^{-1}$  :
     $L = L - 10^4 \cdot \frac{f^*(x, \theta_{f^*})}{\text{s}^{-1}}.$  (5.18b)
```

Ein Adam-Optimierer mit abnehmender Lernrate zwischen  $\eta = 0,01$  und  $\eta = 10^{-4}$  wurde zur Minimierung des Trainingsfehlers verwendet. Insgesamt wurden 500 Trainingsepochen durchgeführt. Bei einer Verringerung des Trainingsfehlers wurden die Parameter gespeichert. In den ersten 19 Epochen wurde der Parameter  $\omega_1^*$  eingefroren. Danach wurden alle Parameter zur Optimierung freigegeben. Zu Beginn des Trainingsprozesses wurden zur Beschleunigung des Trainings nicht alle Daten verwendet. In den ersten 299 Trainingsepochen wurden nur die Daten für das Laden und Entladen mit gepulstem Strom

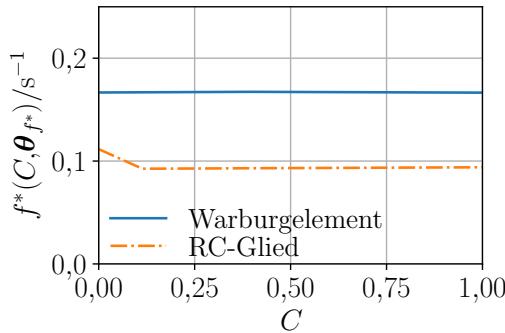


Abbildung 5.8: Ausgabe des neuronalen Netzes  $f^*$  bei der Grey-Box-Modellierung des Warburgelementes und des RC-Gliedes. Quelle: Figure 6 in [33], angepasst und übersetzt, lizenziert unter CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>.

für das Training herangezogen. Anschließend wurden alle Trainingsdaten verwendet. Darüber hinaus wurden in den ersten 99 Epochen nur die ersten 10 % der Datenpunkte der Zeitreihen für das Training berücksichtigt. Da ein adaptiver DGL-Löser bei der Generierung der Trainingsdaten verwendet wurde, sind die Datenpunkte unregelmäßig abgetastet. Die Zahl der ins Training einbezogenen Datenpunkte wurde sukzessive erhöht, bis ab Epoche 300 die kompletten Zeitreihen berücksichtigt wurden. Dadurch konnte das Training wesentlich beschleunigt werden.

Zum Testen des Modells wurden die beiden verbleibenden Datensätze verwendet.

Zur Approximation des Verhaltens eines RC-Gliedes durch das erweiterte GB-Diffusionsmodell wurden die Ergebnisse der Simulation mit dem Simulink-Modell aus Kapitel 5.3.1.2 verwendet. Das Modell wurde analog zur beschriebenen Vorgehensweise bei der Modellierung der Spannungsdynamik des Warburgelementes trainiert und getestet. Bei der Berechnung des Trainingsfehlers wurde entsprechend der Spannungsfall über dem RC-Glied als Diffusionsspannung  $U_{\text{diff},\text{WB}}$  verwendet.

### 5.3.3 Ergebnisse

#### 5.3.3.1 Warburgelement

Im Folgenden werden die Ergebnisse der GB-Modellierung des Spannungsfalls über dem Warburgelement diskutiert.

Abbildung 5.8 zeigt die Ausgabe des skalierten neuronalen Netzes  $f^*$  nach Beenden des Trainingsprozesses. Das neuronale Netz approximiert den teilweise entdimensionalisierten, skalierten Diffusionskoeffizienten. Seine Ausgabe weist im betrachteten Bereich keine Konzentrationsabhängigkeit auf. Zur Generierung der Trainingsdaten wurde ein Modell mit konstanten Parametern verwendet. Deshalb war dieses Ergebnis zu erwarten. Bei der Modellierung der fickschen Diffusion in Kapitel 5.2 wurde bereits gezeigt, dass das GB-Diffusionsmodell nichtlineare Abhängigkeiten nachbilden kann.

Die lernbaren Parameter  $\alpha_i^*$  und  $\omega_1^*$  können Tabelle 5.1 entnommen werden. Wie bei der Modellierung der fickschen Diffusion und der daraus resultierenden Oberflächenkon-

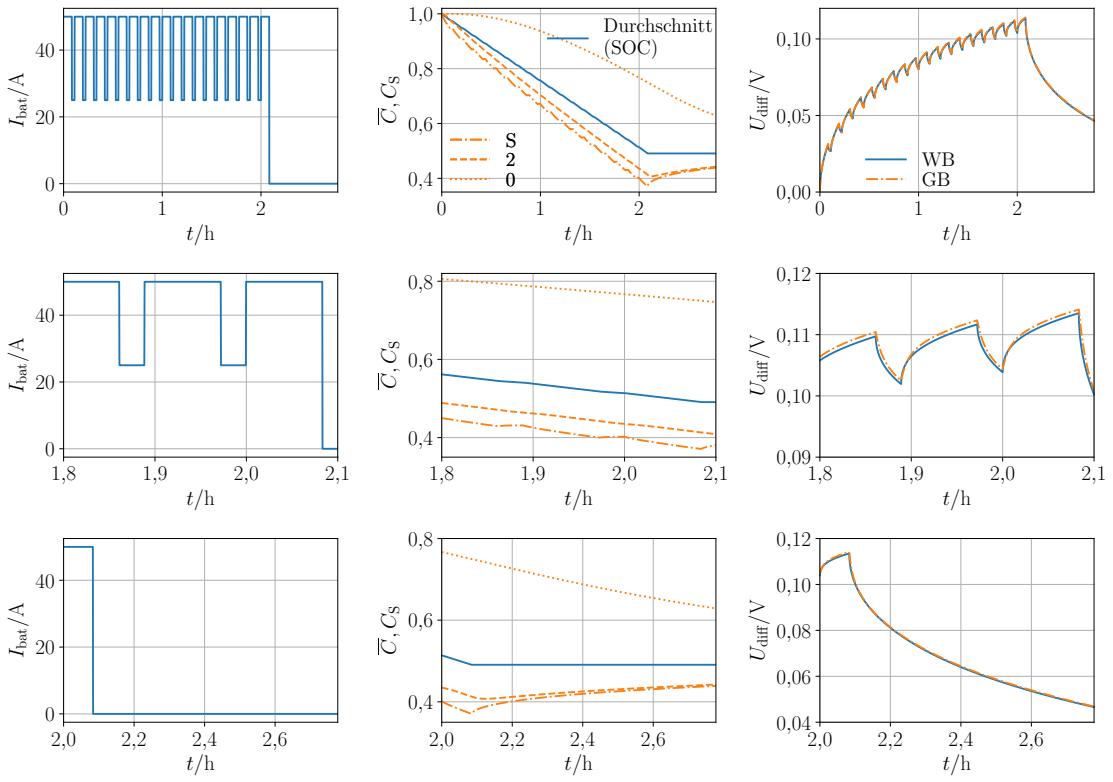


Abbildung 5.9: Trainingsergebnisse für das erweiterte Grey-Box-Diffusionsmodell zur Vorhersage des Spannungsfalls über dem Warburgelement bei Belastung mit gepulstem Strom. Links ist der Stromverlauf dargestellt. Die mittleren Diagramme zeigen den Konzentrationsverlauf, der sich aus der Grey-Box-Modellierung ergibt. Die Legende gibt die Position entlang des Diffusionspfades an, wobei S die Oberfläche, 2 das mittlere und 0 das innerste Kontrollvolumen bezeichnet. Die rechten Diagramme vergleichen die Diffusionsspannungen, die sich für das White-Box- (WB) und das Grey-Box-Modell (GB) ergeben. Die oberen Diagramme zeigen jeweils die gesamte Zeitreihe, die mittleren die letzten beiden Pulse und die unteren die Ruhephase. Quelle: Figure 7 in [33], angepasst und übersetzt, lizenziert unter CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>.

zentration (siehe Kapitel 5.2.3) nehmen die Parameter  $\alpha_1^*$  bis  $\alpha_4^*$  mit zunehmendem  $i$  zu. Das bedeutet, dass die Kontrollvolumen entlang des Diffusionspfades zur Oberfläche hin kürzer werden. Der Parameter  $\alpha_5^*$  fällt größer aus als in Kapitel 5.2.2.3 angenommen. Die Größenordnung stimmt jedoch. Der Parameter  $\omega_1^*$  stellt den skalierten Proportionalitätsfaktor zwischen der Diffusionsspannung und der Differenz zwischen dem SOC und der Oberflächenkonzentration dar. Er fällt deutlich geringer aus als in Kapitel 5.3.2.2 angenommen. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die Abschätzung des Parameters schwierig war.

Abbildung 5.9 zeigt exemplarisch die Ergebnisse der Delithiierung mit gepulstem Strom. Die linke Spalte zeigt den Strom, der dem Modell als Eingabeparameter zur Verfügung

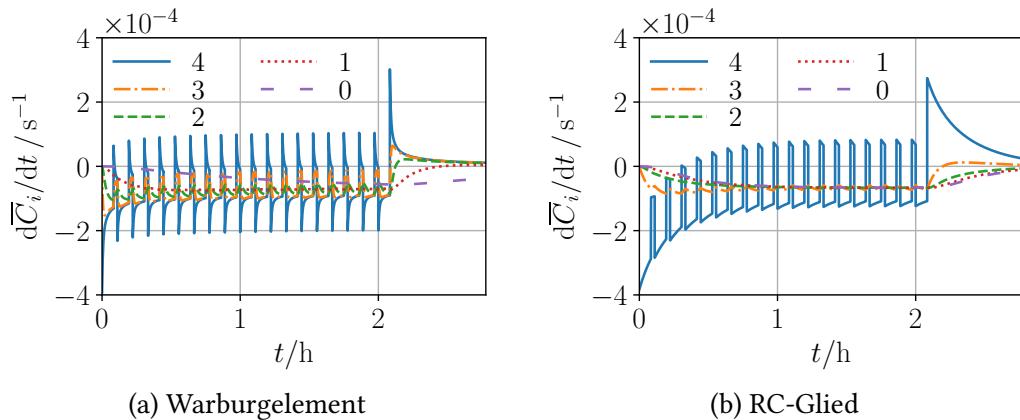


Abbildung 5.10: Simulationsergebnisse für das erweiterte Grey-Box-Diffusionsmodell. Die Abbildung zeigt die zeitliche Änderung der Konzentrationen bei Belastung mit gepulstem Strom: a) Grey-Box-Modellierung des Warburgelementes, b) Grey-Box-Modellierung des RC-Gliedes. Die Legende gibt die Position entlang des Diffusionspfades an, wobei 4 das an der Oberfläche liegende und 0 das innerste Kontrollvolumen bezeichnet. Quelle: Figure 8 in [33], angepasst und übersetzt, lizenziert unter CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>.

gestellt wird. Die mittlere Spalte zeigt den SOC, der sich durch Stromintegration ergibt. Darüber hinaus zeigt die mittlere Spalte den Konzentrationsverlauf an der Partikeloberfläche (in der Legende mit S bezeichnet), die entdimensionalisierte Durchschnittskonzentration im mittleren Kontrollvolumen (in der Legende mit 2 bezeichnet) und im innersten Volumen (in der Legende mit 0 bezeichnet). Es handelt sich dabei jeweils um Konzentrationsverläufe, die sich aus der GB-Modellierung ergeben. Die rechte Spalte zeigt die Diffusionsspannung für den Fall des Warburgelementes.

Die Diagramme der oberen Zeile stellen jeweils die gesamte Zeitreihe dar, während die Diagramme der zweiten Zeile den Zeitbereich rund um die letzten beiden Strompulse darstellen. In der unteren Zeile liegt der Fokus auf der Ruhephase. Die entdimensionalisierte Konzentration wurde so definiert, dass die durchschnittliche Konzentration im gesamten Partikel dem SOC entspricht. Den Diagrammen in der mittleren Spalte ist zu entnehmen, dass der SOC immer zwischen der Durchschnittskonzentration im innersten Kontrollvolumen und der Oberflächenkonzentration liegt. In der Ruhephase nähern sich die Konzentrationen einander an. Die approximierte Diffusionsspannung stimmt sehr gut mit den Trainingsdaten überein. Während der Strompulse weicht die Spannungsvorhersage geringfügig von der tatsächlichen Spannung ab. Es ist hervorzuheben, dass das Modell die langsame Spannungsdynamik während der Ruhephase, die etwa 0,7 h dauert, sehr gut abbildet. Die Ruhephase ist zu kurz, um eine vollständige Relaxation zu ermöglichen.

Die MSE zwischen der tatsächlichen und der approximierten Diffusionsspannung ist in Tabelle 5.1 für die gepulste Delithiierung angegeben. Sie fällt gering aus.

Für eine detailliertere Analyse zeigt Abbildung 5.10a den zeitlichen Verlauf der Konzentrationsänderung innerhalb der einzelnen Kontrollvolumen. Die Konzentrationsänderung

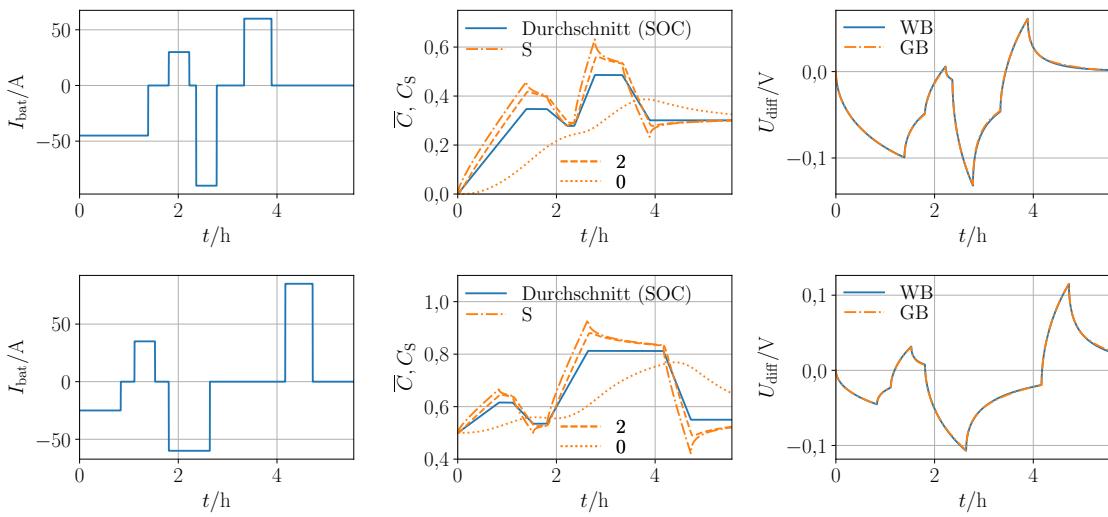


Abbildung 5.11: Testergebnisse für das erweiterte Grey-Box-Diffusionsmodell zur Vorhersage des Spannungsfalls über dem Warburgelement. Links ist der Stromverlauf dargestellt. Die mittleren Diagramme zeigen den Konzentrationsverlauf, der sich aus der Grey-Box-Modellierung ergibt. Die Legende gibt die Position entlang des Diffusionspfades an, wobei S die Oberfläche, 2 das mittlere und 0 das innerste Kontrollvolumen bezeichnet. Die rechten Diagramme vergleichen die Diffusionsspannungen, die sich für das White-Box- (WB) und das Grey-Box-Modell (GB) ergeben. Die oberen Diagramme zeigen die Ergebnisse für Testdatensatz 1, die unteren für Testdatensatz 2. Quelle: Figure 9 in [33], angepasst und übersetzt, lizenziert unter CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>.

ist an der Oberfläche am größten und breitet sich von dort in die inneren Kontrollvolumen aus.

Das finale erweiterte GB-Diffusionsmodell wurde anhand der beiden Testdatensätze, die nicht in den Trainingsprozess einbezogen wurden, getestet. Abbildung 5.11 zeigt die Ergebnisse. Selbst während der langen Ruhephasen stimmt die vom erweiterten GB-Diffusionsmodell vorhergesagte Spannung bei beiden Testszenarien sehr gut mit der Ausgabe des WB-Modells überein.

Zur weiteren Analyse wurde das Modellverhalten, wie in Kapitel 3 beschrieben, im Frequenzbereich untersucht. Die entdimensionalisierten Anfangskonzentrationen und der SOC wurden jeweils auf eins gesetzt. Ausgehend vom stromfreien Zustand wurde ein schneller linearer Stromanstieg von  $\Delta I_{\text{bat}} = 0,1 \text{ A}$  innerhalb von  $10^{-5} \text{ s}$  simuliert. Insgesamt wurde eine Simulationsdauer von  $100000 \text{ s}$  gewählt. Die Ergebnisse in Form des Impedanzspektrums sind für ein Frequenzband zwischen  $10^{-5} \text{ Hz}$  und  $10 \text{ Hz}$  in Abbildung 5.12 dargestellt. Das linke Diagramm zeigt den Amplitudengang, das mittlere den Phasengang und das rechte das Nyquist-Diagramm. Es sind jeweils die Ergebnisse für das WB- und das erweiterte GB-Diffusionsmodell sowie für ideales Warburgverhalten, das sich durch Diffusion im halbunendlichen Raum (siehe Kapitel 2.4.2.3) ergibt, dargestellt. Ein ideales Warburgelement wird im Nyquist-Plot durch eine Gerade mit einer

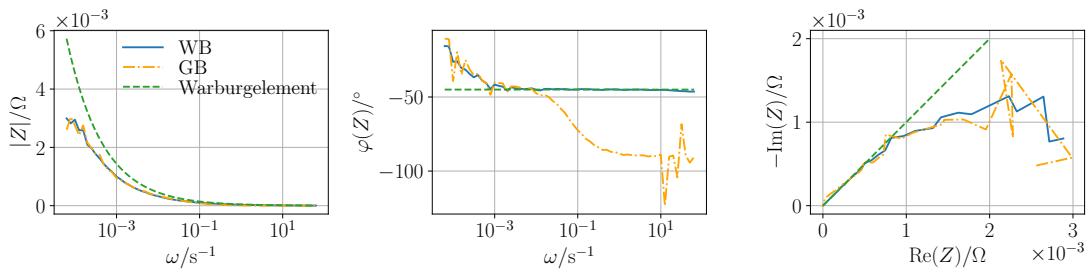


Abbildung 5.12: Simulationsergebnisse für das erweiterte Grey-Box-Diffusionsmodell zur Vorhersage des Spannungsfalls über dem Warburgelement. Die Abbildung zeigt das simulierte elektrochemische Impedanzspektrum. Die Impedanz wurde aus der Spannungsantwort auf einen Stromsprung ermittelt. Die Abbildung vergleicht die Ergebnisse der White-Box- (WB) und der Grey-Box-Modellierung (GB) mit dem Impedanzspektrum eines idealen Warburgelementes, das sich durch Diffusion im halbunendlichen Raum ergibt. Links ist der Amplitudengang, in der Mitte der Phasengang und rechts das Nyquist-Diagramm dargestellt. Die Frequenzachse ist logarithmisch aufgetragen. Quelle: Figure 10 in [33], angepasst, lizenziert unter CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>.

Steigung von  $-1$  repräsentiert. Weder das WB- noch das erweiterte GB-Diffusionsmodell zeigen dieses ideale Verhalten. Aufgrund der Verwendung eines Oustaloup-Filters mit einer unteren Grenzfrequenz von  $f = 10^{-4} \text{ Hz}$  bzw.  $\omega = 2\pi f = 6,283 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  in Simulink weichen die Trainingsdaten bei Winkelfrequenzen unterhalb von etwa  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  vom idealen Verhalten ab. Sowohl die Amplitude als auch die Phase fällt kleiner aus als bei idealem Warburgverhalten. Dies wird durch das erweiterte GB-Diffusionsmodell wiedergegeben. Bei Winkelfrequenzen oberhalb von etwa  $0,02 \text{ s}^{-1}$  weichen die Ergebnisse der GB-Modellierung deutlich von den Trainingsdaten ab. Der Phasenwinkel  $\varphi$  bleibt nicht bei  $-45^\circ$ , sondern fällt auf etwa  $-90^\circ$  ab. Daraus lässt sich schließen, dass die geringe Anzahl von 5 Kontrollvolumen bei der GB-Modellierung nicht ausreicht, um die schnelle Dynamik adäquat abzubilden. Bei niedrigen und hohen Kreisfrequenzen zeigt sowohl das Impedanzspektrum des Simulink- als auch des erweiterten GB-Diffusionsmodells numerisches Rauschen. Beim erweiterten GB-Diffusionsmodell fällt dieses jedoch stärker aus.

Insgesamt zeigt das erweiterte GB-Diffusionsmodell eine sehr gute quantitative Übereinstimmung mit den Trainings- und Testdaten im Zeitbereich. Das Verhalten im Frequenzbereich wird bei Winkelfrequenzen bis etwa  $0,02 \text{ s}^{-1}$  ebenfalls gut nachgebildet. Daraus kann geschlossen werden, dass der vorgeschlagene GB-Ansatz zur Modellierung des Spannungsfalls über einem Warburgelement auf langen Zeitskalen geeignet ist.

### 5.3.3.2 RC-Glied

Im zweiten Schritt wurde der GB-Ansatz zur Approximation des Spannungsfalls über einem RC-Glied verwendet. Die entsprechenden Ergebnisse werden in diesem Kapitel gezeigt und diskutiert.

Die Ausgabe des skalierten neuronalen Netzes  $f^*$  nach Beenden des Trainingsprozesses ist in Abbildung 5.8 dargestellt. Sie weist im betrachteten Bereich nur eine unwesentliche Konzentrationsabhängigkeit auf. Insgesamt fällt der Ausgabewert deutlich geringer aus als bei der Approximation des Warburgelementes. Die skalierten lernbaren Parameter  $\alpha_i^*$  sind Tabelle 5.1 zu entnehmen. Im Gegensatz zu den Ergebnissen bei der Modellierung der Oberflächenkonzentration und des Spannungsfalls über dem Warburgelement nehmen die Parameter  $\alpha_1^*$  bis  $\alpha_4^*$  mit zunehmendem  $i$  ab. Das bedeutet, dass die Kontrollvolumen entlang des Diffusionspfades nach außen hin länger werden. Der Parameter  $\alpha_5^*$  fällt auch hier größer aus als in Kapitel 5.2.2.3 angenommen. Er stimmt in etwa mit dem Ergebnis für die Modellierung des Warburgelementes überein. Der Parameter  $\omega_1^*$  entspricht in guter Näherung dem in Kapitel 5.3.2.2 angenommenen Wert.

Abbildung 5.13 zeigt exemplarisch die Trainingsergebnisse für die Delithiierung mit gepulstem Strom. Die Abbildung weist das gleiche Layout auf wie Abbildung 5.9 im Falle des Warburgelementes. Die mittlere Spalte zeigt den SOC und die Konzentrationen. Wie erwartet und physikalisch gefordert, liegt der SOC immer zwischen der entdimensionalisierten Durchschnittskonzentration im innersten Kontrollvolumen und der Oberflächenkonzentration. In der Ruhephase nähern sich die Konzentrationen einander an, bis sie fast gleich sind. Die Spannung ist in den Abbildungen der rechten Spalte dargestellt. Die approximierte Spannung stimmt gut mit der tatsächlichen Spannung überein. In den Strombelastungsphasen mit  $I_{\text{bat}} = 50 \text{ A}$  wird die Spannung geringfügig überschätzt. Während der Ruhephase nähert sich die Spannung einem Wert von 0 V an.

Im Vergleich zu den Ergebnissen bei der GB-Modellierung des Warburgelementes in Abbildung 5.9 fällt die Oberflächenkonzentration hier während der Strombelastung deutlich geringer aus. Dies deckt sich mit dem niedrigeren Wert des Diffusionskoeffizienten bei einem ähnlichen Wertebereich der Parameter  $\alpha_1^*$  bis  $\alpha_4^*$  und einem nahezu identischen Proportionalitätsfaktor  $\alpha_5^*$ . Die Werte der Parameter  $\alpha_1^*$  bis  $\alpha_4^*$  deuten außerdem auf eine unterschiedliche Verteilung der Kontrollvolumen entlang des Diffusionspfades hin. Dies wird durch die Ergebnisse bezüglich des Konzentrationsverlaufs bestätigt.

Die MSE zwischen der approximierten und der tatsächlichen Spannung für die Delithiierung mit gepulstem Strom, die Tabelle 5.1 zu entnehmen ist, fällt gering aus.

Abbildung 5.10b zeigt die Änderungsrate der Konzentrationen bei der Modellierung des RC-Gliedes für die Delithiierung mit gepulstem Strom. Zur Generierung der Trainingsdaten mit dem entsprechenden WB-Modell wurde eine einzige DGL nach Gleichung (2.18) zur Modellierung der Spannungsdynamik verwendet. Das erweiterte GB-Diffusionsmodell nach Gleichungssystem (5.16) besteht hingegen aus fünf DGL zur Beschreibung der Konzentrationsdynamik. Nach Beenden des Trainings ist das äußere Kontrollvolumen am längsten. Aufgrund dieser Verteilung der Kontrollvolumen entlang des Diffusionspfades in Kombination mit dem niedrigen Diffusionskoeffizienten werden die inneren Kontrollvolumen kaum durch den externen Strom beeinflusst. Deshalb wird das Verhalten des erweiterten GB-Diffusionsmodells hauptsächlich durch eine einzige DGL, die die Konzentrationsänderung im äußeren Kontrollvolumen beschreibt, bestimmt. Die mathematische Struktur eines RC-Gliedes kann somit näherungsweise nachgebildet werden. Die approximierte Konzentration im äußeren Volumen wirkt sich direkt auf die Oberflächenkonzentration und somit auf die Diffusionsspannung aus.

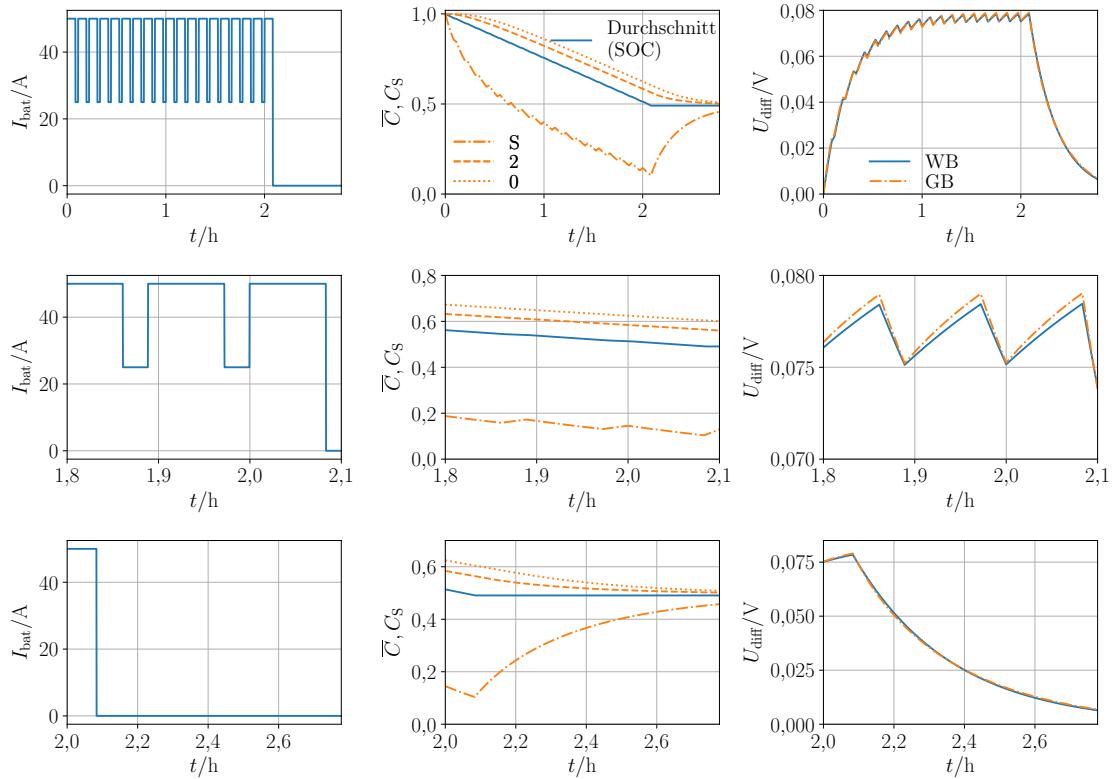


Abbildung 5.13: Trainingsergebnisse für das erweiterte Grey-Box-Diffusionsmodell zur Vorhersage des Spannungsfalls über dem RC-Glied bei Belastung mit gepulstem Strom. Links ist der Stromverlauf dargestellt. Die mittleren Diagramme zeigen den Konzentrationsverlauf, der sich aus der Grey-Box-Modellierung ergibt. Die Legende gibt die Position entlang des Diffusionspfades an, wobei S die Oberfläche, 2 das mittlere und 0 das innerste Kontrollvolumen bezeichnet. Die rechten Diagramme vergleichen die Diffusionsspannungen, die sich für das White-Box- (WB) und das Grey-Box-Modell (GB) ergeben. Die oberen Diagramme zeigen jeweils die gesamte Zeitreihe, die mittleren die letzten beiden Pulse und die unteren die Ruhephase. Quelle: Figure 11 in [33], angepasst und übersetzt, lizenziert unter CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>.

Abschließend wurde ein Test des Modells mit zwei Datensätzen, die nicht zum Trainieren des Modells verwendet wurden, durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.14 dargestellt. Die Spannungsvorhersage des erweiterten GB-Diffusionsmodells stimmt in beiden Fällen sehr gut mit der tatsächlichen Spannung, die sich anhand des WB-Modells ergibt, überein. In den Abbildungen der mittleren Spalte wird deutlich, dass die entdimensionalisierte Oberflächenkonzentration Werte kleiner null und Werte größer eins annehmen kann. Dies kann durch die durchgeführte Entdimensionalisierung begründet werden. Allerdings ist eine physikalische Interpretation der internen Zustände des erweiterten GB-Diffusionsmodells bezogen auf das RC-Glied schwierig.

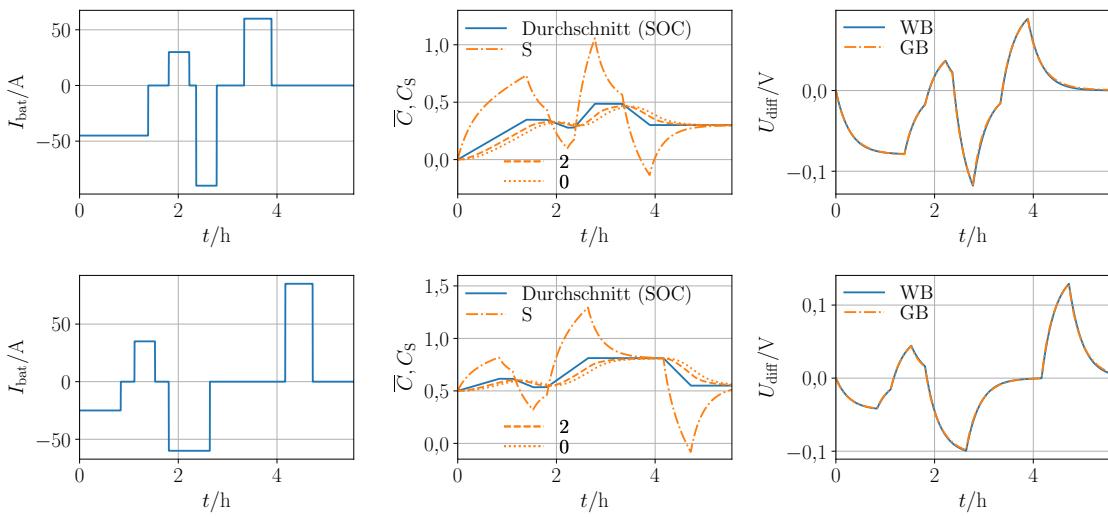


Abbildung 5.14: Testergebnisse für das erweiterte Grey-Box-Diffusionsmodell zur Vorhersage des Spannungsfalls über dem RC-Glied. Links ist der Stromverlauf dargestellt. Die mittleren Diagramme zeigen den Konzentrationsverlauf, der sich aus der Grey-Box-Modellierung ergibt. Die Legende gibt die Position entlang des Diffusionspfades an, wobei S die Oberfläche, 2 das mittlere und 0 das innerste Kontrollvolumen bezeichnet. Die rechten Diagramme vergleichen die Diffusionsspannungen, die sich für das White-Box- (WB) und das Grey-Box-Modell (GB) ergeben. Die oberen Diagramme zeigen die Ergebnisse für Testdatensatz 1, die unteren für Testdatensatz 2. Quelle: Figure 12 in [33], angepasst und übersetzt, lizenziert unter CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>.

Auch hier wurde das elektrochemische Impedanzspektrum des erweiterten GB-Diffusionsmodells im Vergleich zum WB-Modell nach dem Ansatz von Bessler [141] simuliert. Die Auswertung wurde in analoger Vorgehensweise zur Auswertung der Ergebnisse bezüglich des Warburgelementes in Kapitel 5.3.3.1 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.15 dargestellt. Ein ideales RC-Glied wird im Nyquist-Diagramm durch einen Halbkreis repräsentiert. Dabei entspricht der Durchmesser des Halbkreises dem ohmschen Widerstand des RC-Gliedes. Das Nyquist-Diagramm in der rechten Abbildung zeigt sowohl für das WB- als auch für das erweiterte GB-Diffusionsmodell in guter Näherung einen Halbkreis. Bei der WB-Modellierung wurde ein ohmscher Widerstand von  $R = 1,758 \cdot 10^{-3} \Omega$  gewählt. Dieser Widerstandswert wird gut durch das erweiterte GB-Diffusionsmodell wiedergegeben. Dementsprechend stimmen auch der Amplituden- und der Phasengang der beiden Modelle gut überein. Der Betrag von  $Z$  nimmt mit steigender Frequenz ab. Die Phase nimmt ebenfalls mit steigender Frequenz ab. Sie liegt zwischen etwa  $0^\circ$  und  $-90^\circ$ . Numerisches Rauschen ist bei niedrigen und hohen Frequenzen sowohl im Impedanzspektrum des Simulink- als auch des erweiterten GB-Diffusionsmodells sichtbar.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass der GB-Ansatz zur Modellierung eines RC-Gliedes verwendet werden kann. Es ist anzumerken, dass das erweiterte GB-Diffusionsmodell auf fickscher Diffusion basiert. Dennoch kann durch eine Anpassung

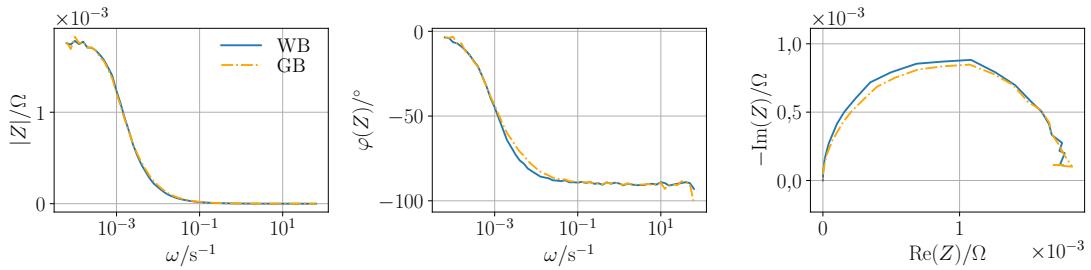


Abbildung 5.15: Simulationsergebnisse für das erweiterte Grey-Box-Diffusionsmodell zur Vorhersage des Spannungsfalls über dem RC-Glied. Die Abbildung zeigt das simulierte elektrochemische Impedanzspektrum. Die Impedanz wurde aus der Spannungsantwort auf einen Stromsprung ermittelt. Die Abbildung vergleicht die Ergebnisse der White-Box- (WB) und der Grey-Box-Modellierung (GB). Links ist der Amplitudengang, in der Mitte der Phasengang und rechts das Nyquist-Diagramm dargestellt. Die Frequenzachse ist logarithmisch aufgetragen. Quelle: Figure 13 in [33], angepasst, lizenziert unter CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>.

der Parameter anderes dynamisches Verhalten als Warburgverhalten reproduziert werden. Dies zeigt die Flexibilität des gewählten Ansatzes. Die Verwendung des erweiterten GB-Diffusionsmodells kann folglich vorteilhaft sein, wenn experimentelle Daten vorliegen, die kein reines Warburgverhalten zeigen.

## 5.4 Kurzzusammenfassung

Es wurde ein GB-Ansatz zur Modellierung der Spannungsdynamik von Lithium-Ionen-Batterien mit Fokus auf lange Zeitskalen entwickelt und validiert. Die Finite-Volumen-Diskretisierung der Festkörperdiffusion in einem Aktivmaterialpartikel kombiniert mit einem Ausdruck zur Ableitung der Diffusionsspannung aus der Oberflächenkonzentration diente als Ausgangsbasis für die GB-Modellierung.

Im ersten Schritt wurde ein GB-Diffusionsmodell zur Beschreibung von Diffusionsvorgängen, insbesondere der Lithiumdiffusion innerhalb eines Aktivmaterialpartikels, basierend auf der Finite-Volumen-Diskretisierung des zweiten fickschen Gesetzes eingeführt. Das trainierte GB-Diffusionsmodell ist in der Lage, den Verlauf der Oberflächenkonzentration, der sich für einen sphärischen Partikel aufgrund von fickscher Diffusion ergibt, mit guter Genauigkeit vorherzusagen.

Im zweiten Teil des Kapitels wurde das GB-Diffusionsmodell um einen Ausdruck zur Ableitung des resultierenden Spannungsfalls erweitert. Dieser ist physikalisch motiviert und nutzt die Differenz zwischen der Oberflächenkonzentration und der Durchschnittskonzentration. Das entstehende erweiterte GB-Diffusionsmodell wurde anhand von zwei unterschiedlichen Elementen zur Modellierung langsamer Zeitdynamiken trainiert und getestet. Beim ersten WB-Modell zur Generierung der Trainings- und Testdaten handelt es sich um ein Warburgelement, das im Zeitbereich in Form eines fraktionalen Integra-

tors der Ordnung 0,5 implementiert wurde. Als zweites Modell wurde ein RC-Glied zur Generierung von Trainings- und Testdaten verwendet. Die Spannungsdynamik eines RC-Gliedes unterscheidet sich qualitativ von der Dynamik eines Warburgelementes. Sowohl das Warburg- als auch das RC-Verhalten kann durch das erweiterte GB-Diffusionsmodell modelliert werden.

Abschließend kann festgehalten werden, dass der entwickelte GB-Modellierungsansatz zur Approximation unterschiedlicher dynamischer Vorgänge in Lithium-Ionen-Batterien geeignet ist. Es ist deshalb davon auszugehen, dass das (erweiterte) GB-Diffusionsmodell bei der Verwendung experimenteller Daten flexibel anwendbar ist, auch wenn kein ideales Warburg- oder RC-Verhalten vorliegt. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde der vorgestellte GB-Modellierungsansatz in ein ESB integriert.



# 6 Grey-Box-Modellierung von Lithium-Ionen-Batterien mit NODE

Dieses Kapitel befasst sich mit der GB-Modellierung von Lithium-Ionen-Batterien mit NODE. Schrittweise wurden Modelle zunehmender Komplexität entwickelt, um das Strom-Spannungs-Verhalten von Lithium-Ionen-Batterien zu beschreiben. Dabei wurden die Erkenntnisse der vorangehenden Kapitel 4 und 5 genutzt. Der Fokus lag auf der Beschreibung von dynamischen Vorgängen.

Im Folgenden werden die unterschiedlichen Batteriemodelle zunächst in einer Übersicht gegenübergestellt.

## 6.1 Modellübersicht

Im Verlauf der Arbeit wurden insgesamt vier GB-Batteriemodelle zur Vorhersage des Strom-Spannungs-Verhaltens einer LFP-Batteriezelle eingeführt, trainiert und getestet. Die GB-Modelle basieren auf ESB-Modellen. Unbekannte oder nur unzureichend bekannte Bestandteile und Abhängigkeiten wurden durch lernbare Parameter und neuronale Netze ersetzt. Eine graphische Darstellung der Modelle erfolgt in Abbildung 6.1. Direkt ersichtliche lernbare Parameter sind darin durch einen schwarz gestrichelten Rahmen gekennzeichnet. Neuronale Netze bzw. BB-Modellbestandteile sind durch schwarze Kästen kenntlich gemacht. Graue Kästen stellen GB-Ansätze dar.

Das GB-Modell A basiert auf einem ESB mit einem seriellen ohmschen Widerstand, einem RC-Glied und einer SOC-abhängigen Spannungsquelle. Es enthält zwei neuronale Netze und einen lernbaren Parameter. Das Modell A ist schematisch in Abbildung 6.1a dargestellt.

Das zugrundeliegende ESB von Modell B enthält zusätzlich eine Hysteresespannung [32]. Es wurden insgesamt vier lernbare Parameter und zwei neuronale Netze verwendet [32]. Abbildung 6.1b zeigt das GB-Modell B.

Das Modell C basiert auf einem komplexeren ESB. Anstelle eines RC-Gliedes kommt ein erweitertes GB-Diffusionselement zum Einsatz [34]. Das Diffusionselement wurde bereits in Kapitel 5 eingeführt. Das Batteriemodell enthält insgesamt sieben lernbare Parameter und drei neuronale Netze [34]. Es ist schematisch in Abbildung 6.1c dargestellt.

Das Batteriemodell D stellt eine Erweiterung von Modell C dar. Beim Diffusionselement wurde eine zusätzliche Stromabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten berücksichtigt. Außerdem wurde eine Symmetrie des Diffusionskoeffizienten bezogen auf die entdimensionalisierte Konzentration 0,5 zwischen Lade- und Entladevorgängen angenommen. Das Modell D enthält ebenfalls sieben lernbare Parameter und drei neuronale Netze. Der schematische Aufbau von Modell D entspricht dem Aufbau von Modell C.

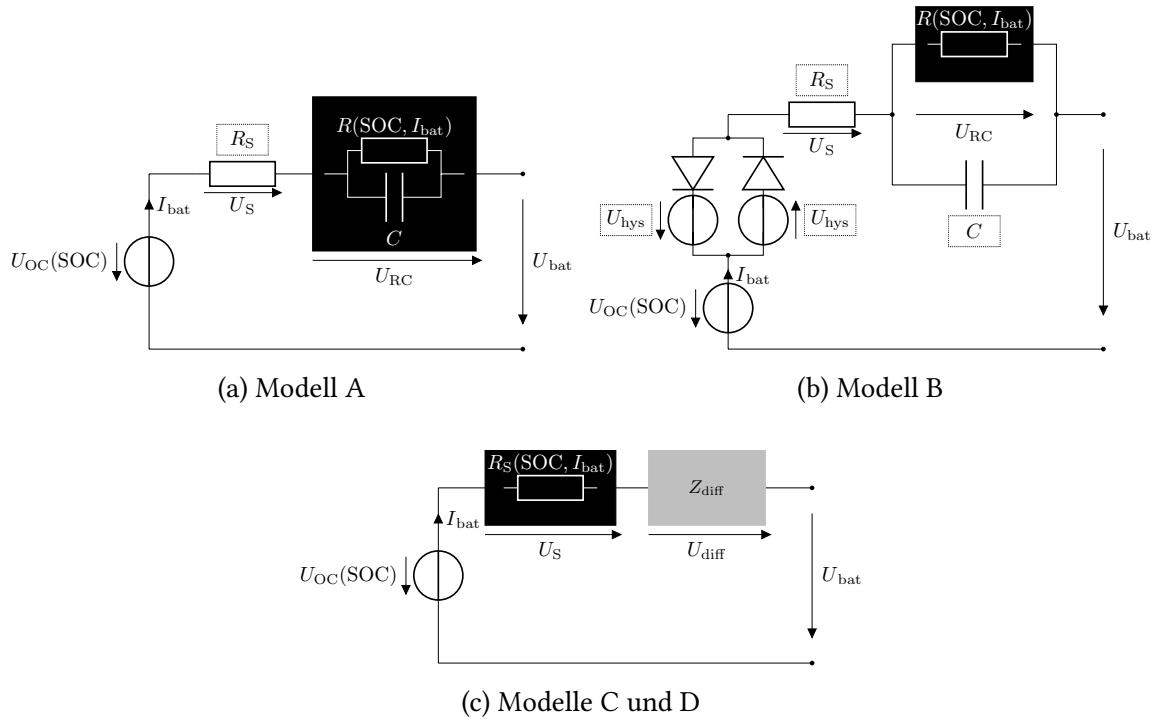


Abbildung 6.1: Übersicht über die Grey-Box-Batteriemodelle: a) Modell A, b) Modell B, c) Modelle C und D. Direkt ersichtliche lernbare Parameter sind mit einem schwarz gestrichelten Rahmen versehen. Die schwarzen Kästen stellen neuronale Netze bzw. datengetriebene Modellbestandteile dar. Der graue Kasten repräsentiert einen Grey-Box-Ansatz.

Im Folgenden wird zunächst genauer auf die betrachtete Batterie und die verwendeten Messdaten eingegangen, bevor die Vorgehensweise bei der GB-Modellierung im Detail erläutert wird.

## 6.2 Betrachtete Batterie und verwendete Messdaten

Bei der GB-Modellierung wurden die Messdaten einer prismatischen Einzelzelle verwendet. Die betrachtete Batterie wurde bereits zuvor experimentell untersucht [150]. Es handelt sich um eine Batteriezelle des chinesischen Herstellers CALB mit einer nominellen Batteriekapazität von 180 A h und einer nominellen Spannung von 3,2 V. Die positive Elektrode verwendet LFP, die negative Graphit. Üblicherweise wird die betrachtete Zelle in Heimspeichersystemen eingesetzt. Die Batteriezelle ist in Abbildung 6.2 dargestellt.

Die Ergebnisse der Quasi-OCV-Messungen aus [150] wurden verwendet, um die Abhängigkeit der OCV vom SOC in Form einer Lookup-Tabelle in den Modellen zu hinterlegen. Durch eine lineare Interpolation zwischen den Einträgen der Lookup-Tabelle kann die OCV für beliebige SOC-Werte im Bereich zwischen null und eins abgeleitet werden. Bei der Berechnung des SOC nach Gleichung (2.33a) kann es vorkommen, dass Werte größer als eins oder kleiner als null vorkommen. Mögliche Gründe dafür könnten z. B. Unge-



Abbildung 6.2: Fotografie der betrachteten Lithium-Eisenphosphat-Batteriezelle. Quelle: Ausschnitt aus Figure 1 in [150], lizenziert unter CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>.

nauigkeiten bei der Strommessung oder der Wahl des Startwertes für den SOC sein. In diesen Fällen wird der OCV-Wert für die vollständig geladene beziehungsweise vollständig entladene Batterie verwendet. [32]

Für das Training und den Test der GB-Batteriemodelle wurden im Rahmen der Veröffentlichung [32] Messungen von René Behmann durchgeführt. Die entsprechenden Messdaten wurden in Zenodo [156] zur Verfügung gestellt.

Das elektrische und thermische Verhalten der Zelle wurde unter kontrollierten Bedingungen (Klimakammer CTS 40/200 Li) mit einem Batterie-Zelltester (Biologic VMP3) untersucht. Die oberen und unteren Grenzspannungen wurden auf 3,65 V und 2,5 V festgelegt und es wurde ein Abschaltstrom während der Konstantspannungsphase (CV-Phase) von  $C/20$  verwendet. Die Messungen wurden bei einer Umgebungstemperatur von  $T = 25^\circ\text{C}$  durchgeführt. Es wurden Lade- und Entladekurven nach dem CCCV-Verfahren mit unterschiedlichen C-Raten von 0,1 C, 0,28 C und 1 C (entsprechend 18 A, 50 A und 180 A) während der CC-Phase aufgenommen. Zusätzlich wurden Messungen bei einem Lade- und einem Entladevorgang mit gepulstem Strom durchgeführt: Während der Ladung bzw. Entladung mit einem Strombetrag von 50 A wurde der Strom alle zwei SOC-Prozent für 30 s auf einen Betrag von 25 A reduziert. Außerdem wurde eine weitere Messreihe aufgezeichnet, die später zum Testen des Modells verwendet wurde. Die Zelle wurde zunächst vollständig geladen und anschließend einem dynamischen Lastprofil mit 48 h Dauer unterzogen. Das Lastprofil entspricht dem Profil eines typischen Heimspeichersystems in einem Einfamilienhaus. Es wurde aus Ref. [157] (erhalten mit einem Lastprofilgenerator [158]) übernommen. In der genannten Veröffentlichung [157] wurde ein Batteriesystem mit einer Energie von 5 kWh betrachtet. Entsprechend wurde eine Skalierung auf die vorliegende Zelle mit 576 Wh vorgenommen. Die Anzahl der Datenpunkte pro Messreihe war groß. Ausgehend vom ersten Wert wurden die Messwerte nur dann übernommen, wenn sich der Strom zwischen zwei aufeinanderfolgenden Werten um  $|\Delta I_{\text{bat}}| \geq 0,5 \text{ A}$  oder die gemessene Spannung um  $|\Delta U_{\text{bat}}| \geq 5 \cdot 10^{-4} \text{ V}$  änderte. Dadurch ergaben sich Zeitreihen mit unre-

Tabelle 6.1: Messdaten für das Training und den Test der Grey-Box-Batteriemodelle. Quelle: Table 1 in [32], angepasst und übersetzt, lizenziert unter CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>.

Datensatz	Anzahl der Datenpunkte	Zeitdauer/s
Entladung mit 0,1 C	5014	38148
Ladung mit 0,1 C	4492	41846
Entladung mit 0,28 C	2177	13787
Ladung mit 0,28 C	2181	17418
Entladung mit 1 C	898	3932
Ladung mit 1 C	3120	3936
Entladung mit gepulstem Strom	15575	14479
Ladung mit gepulstem Strom	12660	16300
Synthetisches Lastprofil	69541	190231

gelmäßigen Zeitstempeln. Die Anzahl der verwendeten Datenpunkte und die Dauer der jeweiligen Messreihen sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Der kürzeste Datensatz für das Training umfasst  $t = 3932$  s, wohingegen der längste Trainingsdatensatz eine Dauer von  $t = 41846$  s aufweist. Das synthetische Lastprofil, das für den Test der Modelle verwendet wurde, umfasst einen deutlich längeren Zeitraum. [32]

In den Messdaten ist der SOC der Batterie nicht enthalten. Um dennoch eine Darstellung der Batteriespannung über dem SOC zu ermöglichen, wurde der SOC durch eine Stromintegration („Coulomb-Zählung“) nach Gleichung 2.33a bestimmt. Die Batteriekapazität wurde in den Modellen als lernbarer Parameter definiert. Bei der Berechnung des SOC wurde jeweils der finale Wert des Parameters berücksichtigt. Je nach Modell musste ein zusätzlicher Skalierungsfaktor berücksichtigt werden. [32, 34]

Nach Herstellerangaben hat die betrachtete Batteriezelle eine nominelle Kapazität von  $C_N = 180$  A h. Die zeitliche Integration des gemessenen Batteriestromes für einen gesamten Lade- oder Entladeprozess führt jedoch zu einem ungefähren Ladungsdurchsatz von  $Q \approx 191,5$  A h. [32]

Anhand der Ergebnisse der Pulstests können Aussagen über den seriellen ohmschen Widerstand sowie die Dynamik der verwendeten Batterie getroffen werden. Der Verlauf der Batteriespannung kann bei einem 1RC-Modell beispielsweise wie folgt anhand von Gleichungssystem (2.33) berechnet werden:

$$\begin{aligned} \frac{d\text{SOC}}{dt} &= -\frac{1}{C_{\text{bat}}} \cdot I_{\text{bat}}, \\ \frac{dU_{\text{RC}}}{dt} &= \frac{1}{C} \cdot I_{\text{bat}} - \frac{1}{R \cdot C} \cdot U_{\text{RC}}, \\ U_{\text{bat}} &= U_{\text{OC}}(\text{SOC}) - R_S \cdot I_{\text{bat}} - U_{\text{RC}}. \end{aligned}$$

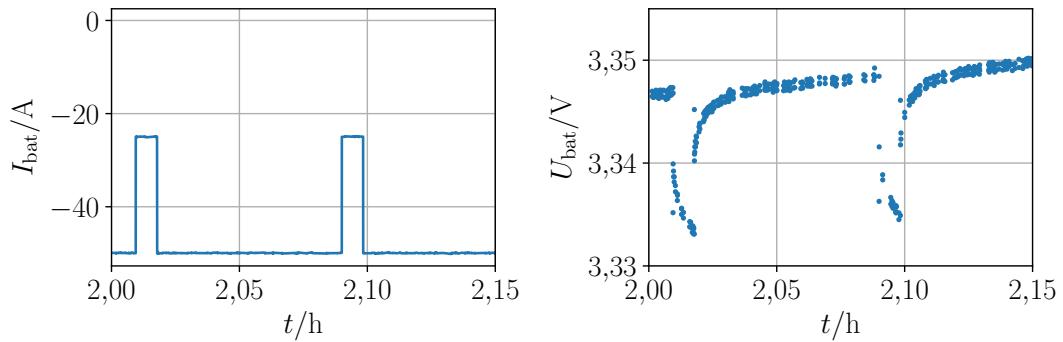


Abbildung 6.3: Experimentelle Daten für die Batterieladung mit gepulstem Strom. Die Diagramme zeigen zwei Pulse in der Mitte der Zeitreihe. Links ist der Batteriestrom dargestellt, rechts die Batteriespannung.

Abbildung 6.3 zeigt einen Ausschnitt aus dem zeitlichen Strom- und Spannungsverlauf für den Ladevorgang der Batterie mit gepulstem Strom. Nach einer Zeit von  $t \approx 2,018$  h erfolgt ein Stomsprung von  $\Delta I_{\text{bat}} \approx -25$  A. Die Sprungantwort der Batterie zeigt zunächst einen ohmschen Spannungsfall von  $\Delta U_{\text{bat}} = \Delta U_S \approx 7 \cdot 10^{-3}$  V. Dieser ohmsche Spannungsfall wird in einem einfachen ESB-Modell durch die Multiplikation des Batteriestromes mit dem seriellen ohmschen Widerstand  $R_S$  modelliert. Der serielle ohmsche Widerstand kann deshalb wie folgt abgeschätzt werden:  $R_S = |\Delta U_S| / |\Delta I_{\text{bat}}| \approx 7 \cdot 10^{-3} \text{ V} / 25 \text{ A} = 2,8 \cdot 10^{-4} \Omega$ . [32]

Beim 1RC-Modell wird ein RC-Glied zur Modellierung der Spannungsdynamik verwendet. Bei der Betrachtung der Lade- bzw. Entladekurve eines RC-Gliedes markiert die Zeitkonstante  $\tau_{\text{RC}}$  den Zeitpunkt, an dem die am Beginn der Kurve angelegte Tangente den Endwert der Spannung erreicht. Aus dem Spannungsverlauf der Batteriespannung bei der Belastung mit gepulstem Strom kann deshalb die Zeitkonstante des RC-Gliedes abgeschätzt werden. Anhand des dargestellten Ladevorgangs in Abbildung 6.3 ergibt sich eine Zeitkonstante von  $\tau_{\text{RC}} \approx 15$  s. Zusätzlich zum ohmschen Spannungsfall verändert sich die Spannung infolge des Stomsprungs um  $\Delta U_{\text{bat}} = \Delta U_{\text{RC}} \approx 8 \cdot 10^{-3}$  V. Dieser Spannungsfall wird im 1RC-Modell durch den Ladungstransferwiderstand  $R$  modelliert. Es ergibt sich ein ungefährer Widerstand von  $R = |\Delta U_{\text{RC}}| / |\Delta I_{\text{bat}}| \approx 8 \cdot 10^{-3} \text{ V} / 25 \text{ A} = 3,2 \cdot 10^{-4} \Omega$ . Die Doppelschichtkapazität kann auf  $C = \tau_{\text{RC}} / R \approx 15 \text{ s} / 3,2 \cdot 10^{-4} \Omega \approx 4,688 \cdot 10^4 \text{ F}$  geschätzt werden. [32]

## 6.3 Modell A: Grey-Box-Modell mit RC-Glied

### 6.3.1 Grundsätzliche Vorgehensweise

In diesem Kapitel wird das Modell A, das schematisch in Abbildung 6.1a dargestellt ist, eingeführt. Es wird beschrieben, wie das GB-Modell entwickelt, trainiert und getestet wurde. In Abbildung 6.4 ist die Vorgehensweise bei der GB-Modellierung graphisch dargestellt. Ein ESB-Modell diente als Ausgangsbasis für die GB-Modellierung. Wie bereits erläutert, wurden unbekannte oder nur unzureichend bekannte Bestandteile und Abhängigkeiten durch neuronale Netze und lernbare Parameter ersetzt. Es erfolgte eine Skalierung und

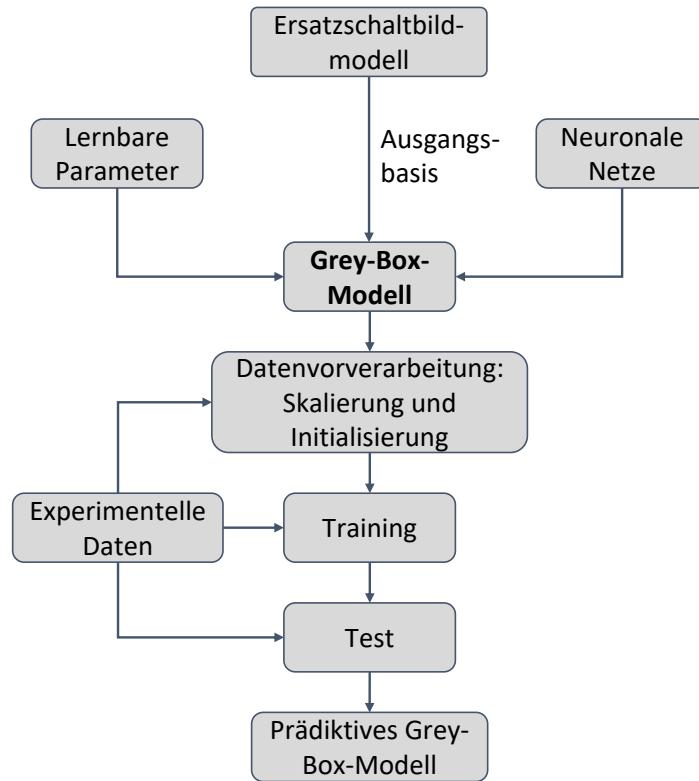


Abbildung 6.4: Übersicht über den Modellierungsansatz inklusive Training und Test des Grey-Box-Modells A.

Initialisierung der Parameter und neuronalen Netze. Dazu wurden die jeweils repräsentierten Größen anhand der Messdaten abgeschätzt. Nach erfolgreichem Training und Test des GB-Batteriemodells kann dieses zur Vorhersage des Strom-Spannungs-Verhaltens der betrachteten LFP-Batteriezelle verwendet werden.

Im weiteren Verlauf wird genauer auf die einzelnen Schritte bei der GB-Modellierung eingegangen.

### 6.3.2 Modellbildung

Ein 1RC-Modell (siehe Kapitel 2.4.3) diente als Basis für die GB-Modellierung. Es wurde angenommen, dass der Ladungstransferwiderstand  $R$  vom SOC und vom Batteriestrom

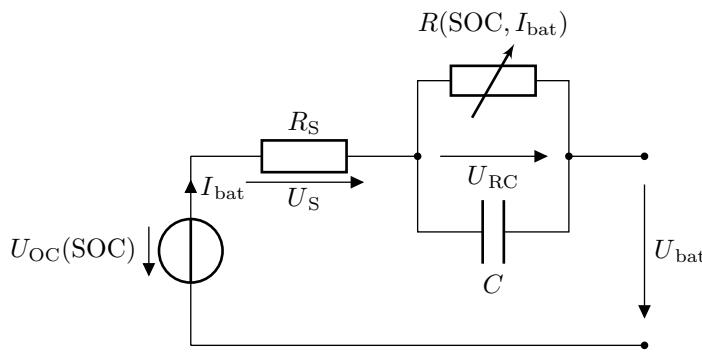


Abbildung 6.5: Ersatzschaltbild einer Batterie bestehend aus einer Leerlaufspannungsquelle, einem seriellen ohmschen Widerstand und einem RC-Glied mit ladezustands- und stromabhängigem Widerstand.

$I_{\text{bat}}$  abhängt (vgl. [91]). Das entsprechende ESB ist in Abbildung 6.5 dargestellt und lässt sich durch folgendes Gleichungssystem beschreiben:

$$\frac{d\text{SOC}}{dt} = -\frac{1}{C_{\text{bat}}} \cdot I_{\text{bat}}, \quad (6.2a)$$

$$\frac{dU_{\text{RC}}}{dt} = \frac{1}{C} \cdot I_{\text{bat}} - \frac{1}{R(\text{SOC}, I_{\text{bat}}) \cdot C} \cdot U_{\text{RC}}, \quad (6.2b)$$

$$U_{\text{bat}} = U_{\text{OC}}(\text{SOC}) - R_S \cdot I_{\text{bat}} - U_{\text{RC}}. \quad (6.2c)$$

Um aus dem physikalischen Modell nach Gleichungssystem (6.2) ein GB-Modell ableiten zu können, musste zunächst geklärt werden, welche Bestandteile des physikalischen Modells beibehalten werden sollten. Die restlichen Parameter und Abhängigkeiten wurden dann durch lernbare Parameter und parametrische Funktionen, in diesem Fall durch neuronale Netze, ersetzt.

Die nominelle Batteriekapazität  $C_N$  wird üblicherweise vom Hersteller angegeben. Sie gibt Auskunft über die Kapazität einer neuen Batterie. Die tatsächliche (gemessene) Batteriekapazität  $C_{\text{bat}}$  kann jedoch von der Angabe des Herstellers abweichen. Deshalb wurde die Batteriekapazität in Form eines lernbaren Parameters berücksichtigt.

Gleichung (6.2b) beschreibt die zeitliche Änderung des Spannungsfalls über dem RC-Glied. Dabei sind die Doppelschichtkapazität  $C$  und der Ladungstransferwiderstand  $R$  inklusive dessen Abhängigkeit vom Strom und vom SOC jedoch im Allgemeinen unbekannt. Eine messtechnische Bestimmung ist zudem aufwändig. Deshalb wurde die rechte Seite der DGL (6.2b) durch ein neuronales Netz ersetzt. Das neuronale Netz erhält den SOC, den Batteriestrom sowie den Spannungsfall  $U_{\text{RC}}$  über dem RC-Glied als Eingangsgrößen und liefert die zeitliche Ableitung der Spannung  $U_{\text{RC}}$  als Ausgabe. Der Batteriestrom stellt die externe Größe dar. Eine Interpolation der gemessenen Stromwerte führt zu einer Funktion, die den zeitlichen Verlauf des Stromes approximiert. Die kontinuierliche Funktion diente als Eingangsgröße für das neuronale Netz.

Die Ausgangsgleichung (6.2c) beschreibt die Batteriespannung nach der kirchhoffsschen Regel. Wie bereits erläutert, wurde die nichtlineare OCV-Kurve anhand von Quasi-OCV-

Messungen in Form einer Lookup-Tabelle und darauf basierender linearer Interpolation implementiert.

Ein weiterer lernbarer Parameter wurde verwendet, um den seriellen ohmschen Widerstand  $R_S$  zu approximieren.

Das aus dem ESB-Modell abgeleitete GB-Modell lässt sich wie folgt zusammenfassen:

$$\frac{dSOC}{dt} = -\frac{1}{\omega_0} \cdot U_{bat}, \quad (6.3a)$$

$$\frac{dU_{RC}}{dt} = f(SOC, I_{bat}, U_{RC}, \theta_f), \quad (6.3b)$$

$$U_{bat} = U_{OC}(SOC) - \omega_1 \cdot I_{bat} - U_{RC}. \quad (6.3c)$$

Darin bezeichnen  $\omega_0$  und  $\omega_1$  lernbare Parameter. Der Parameter  $\omega_0$  hat die Einheit A h, wohingegen der Parameter  $\omega_1$  die Einheit  $\Omega$  hat. Die Funktion  $f$  stellt ein neuronales Netz mit den Parametern  $\theta_f$  dar. Das neuronale Netz  $f$  erhält mit dem SOC einen dimensionslosen Eingabewert, mit dem Batteriestrom  $I_{bat}$  einen Eingabewert der Einheit Ampere und mit der Spannung  $U_{RC}$  einen Eingabewert der Einheit Volt. Es liefert einen Ausgabewert der Einheit V s<sup>-1</sup>. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass es sich bei Gleichung (6.3b) um eine NODE handelt.

### 6.3.3 Skalierung und Initialisierung

Wie in Kapitel 2.2.4 erläutert, ist sowohl die Skalierung der zu approximierenden Größen als auch die Initialisierung der Parameter entscheidend für den Erfolg des Trainingsprozesses. Dies trifft auch auf das Training von GB-Modellen mit NODE zu. Der Durchschnitt der Eingabewerte eines neuronalen Netzes sollte nahe null sein. Diese Bedingung ist für eine wiederaufladbare Batterie hinsichtlich des Batteriestromes erfüllt, da sich negative Ströme bei der Batterieladung und positive Ströme bei der Batterieentladung zu null aufsummieren.

Der SOC liegt in einem Bereich zwischen null und eins. Auch die anderen Eingabewerte des neuronalen Netzes sollten skaliert werden. Beim Batteriestrom können beispielsweise auch negative Werte vorkommen, deshalb wurde auf einen Bereich zwischen minus eins und eins normiert. Der Ausgabewert des neuronalen Netzes wurde auf einen ähnlichen Wertebereich normiert.

Der Parameter  $\omega_0$ , der die Batteriekapazität repräsentiert, wurde mit  $\omega_0 = 191,5$  A h initialisiert. Dieser Wert ergibt sich bei zeitlicher Integration des gemessenen Batteriestromes für einen gesamten Lade- oder Entladeprozess (siehe Kapitel 6.2). Da SI-Einheiten im Modell verwendet werden, musste ein Umwandlungsfaktor berücksichtigt werden.

Beim Laden mit gepulstem Strom ergab sich ein Spannungsfall von  $\Delta U_{RC} \approx 8 \cdot 10^{-3}$  V (siehe Kapitel 6.2) über dem RC-Glied. Anhand dieser Schätzung wurde der Spannungsabfall über dem RC-Glied skaliert. Die skalierte Spannung  $U_{RC}^* = 100 \cdot U_{RC}$  wurde eingeführt. Anstelle von Gleichung (6.3b) ergibt sich folgende NODE zur Berechnung von  $dU_{RC}^*/dt$ :

$$\frac{dU_{RC}^*}{dt} = f_2(SOC, I_{bat}, U_{RC}^*, \theta_{f2}), \quad (6.4)$$

wobei  $f_2$  ein neuronales Netz mit den Parametern  $\theta_{f_2}$  bezeichnet. Unter Berücksichtigung des eingeführten Skalierungsfaktors zwischen  $U_{\text{RC}}$  und  $U_{\text{RC}}^*$  lässt sich  $dU_{\text{RC}}^*/dt$  anhand von Gleichung (6.2b) abschätzen. Der Betrag von  $dU_{\text{RC}}^*/dt$  kann für die Datensätze des Trainingsdatensatzes mit  $I_{\text{bat}} = 180 \text{ A}$  und  $U_{\text{RC}} = 0 \text{ V}$  unter Verwendung des approximierten Wertes für die Doppelschichtkapazität  $C$  (siehe Kapitel 6.2) nach oben abgeschätzt werden:

$$\left| \frac{dU_{\text{RC}}^*}{dt} \right| = 100 \cdot \left| \frac{dU_{\text{RC}}}{dt} \right| = 100 \cdot \left| \frac{1}{C} \cdot I_{\text{bat}} - \frac{1}{R(\text{SOC}, I_{\text{bat}}) \cdot C} \cdot U_{\text{RC}} \right| \approx 100 \cdot \frac{1}{4,688 \cdot 10^4 \text{ F}} \cdot 180 \text{ A} \\ \approx 0,3840 \text{ V s}^{-1} .$$

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass bei einem Wechsel zwischen Lade- und Entladephasen auch betragsmäßig größere Änderungsraten des Spannungsfalls über dem RC-Glied vorliegen können. Es wurde eine zusätzliche Skalierung vorgenommen. Darüber hinaus wurde der Batteriestrom, der als Eingabewert für das neuronale Netz dient, in Bezug auf den maximal vorkommenden Strombetrag während der Untersuchung normiert. Insgesamt ergibt sich damit folgender Zusammenhang:

$$f_2^* \left( \text{SOC}, \frac{I_{\text{bat}}}{180}, U_{\text{RC}}^*, \theta_{f_2^*} \right) = 10 \cdot f_2(\text{SOC}, I_{\text{bat}}, U_{\text{RC}}^*, \theta_{f_2}) ,$$

wobei  $f_2^*$  ein neuronales Netz darstellt. Die Gewichte und Schwellenwerte von  $f_2^*$  sind im Parametervektor  $\theta_{f_2^*}$  zusammengefasst. Ihre Zahlenwerte wurden nach der stetigen Gleichverteilung  $\mathcal{U}(-\sqrt{1/L}, \sqrt{1/L})$  mit  $L \in \mathbb{N}$  der Anzahl der Eingänge des jeweiligen Neurons (vgl. [43]) initialisiert.

Eine Abschätzung des ohmschen Widerstandes  $R_S$  in Gleichung (6.2c) bzw. seiner Repräsentation in Gleichung (6.3c) anhand der gemessenen Spannungsverläufe beim Ladevorgang mit gepulstem Strom ist bereits in Kapitel 6.2 erfolgt. Der ohmsche Widerstand ergibt sich demnach zu  $R_S \approx 2,8 \cdot 10^{-4} \Omega$ . Der skalierte lernbare Parameter  $\omega_1^* = 10^3 \cdot \omega_1$  wurde eingeführt und mit  $\omega_1^* = 0,28 \Omega$  initialisiert.

Insgesamt ergibt sich folgendes Gleichungssystem zur Beschreibung des GB-Modells:

$$\frac{d\text{SOC}}{dt} = -\frac{1}{3600 \text{ s h}^{-1} \cdot \omega_0} \cdot U_{\text{bat}} , \quad (6.5a)$$

$$\frac{dU_{\text{RC}}^*}{dt} = 0,1 \cdot f_2^* \left( \text{SOC}, \frac{I_{\text{bat}}}{180}, U_{\text{RC}}^*, \theta_{f_2^*} \right) , \quad (6.5b)$$

$$U_{\text{bat}} = U_{\text{OC}}(\text{SOC}) - 10^{-3} \cdot \omega_1^* \cdot I_{\text{bat}} - 0,01 \cdot U_{\text{RC}}^* , \quad (6.5c)$$

wobei es sich bei  $\omega_0$  und  $\omega_1^*$  um lernbare Parameter handelt. Für die Funktion  $f_2^*$  wurde ein neuronales Netz mit einer versteckten Schicht mit 100 Neuronen gewählt. Der Tangens hyperbolicus wurde als nichtlineare Aktivierungsfunktion verwendet.

### 6.3.4 Training und Test

Das GB-Modell hat viele unbekannte Parameter, die durch mathematische Optimierung identifiziert werden mussten: die lernbaren Parameter  $\omega_0$  und  $\omega_1^*$  sowie die Parameter

$\theta_{f_2^*}$  des neuronalen Netzes  $f_2^*$ . Das neuronale Netz  $f_2^*$  hat drei Eingangsneuronen, eine verdeckte Schicht mit 100 Neuronen und ein Ausgangsneuron. Insgesamt besteht  $\theta_{f_2^*}$  somit aus 501 Parametern. Das GB-Modell A hat  $2 + 501 = 503$  zu optimierende Parameter.

Die CCCV-Lade- und -Entladekurven sowie die Pulstests wurden für das Training verwendet. Aufgrund der geringen Datenbasis für das Training wurde auf das Abspalten von Validierungsdaten verzichtet. Zur Lösung der DGL und der NODE nach den Gleichungen (6.5a) und (6.5b) wurde das adaptive Verfahren nach Dormand und Prince der Ordnung 5(4) mit Schrittweitensteuerung verwendet.

Die MSE zwischen einem Vielfachen der approximierten Batteriespannung  $U_{\text{bat},\text{GB}}$  und einem Vielfachen der gemessenen Batteriespannung  $U_{\text{bat},\text{mess}}$  wurde zur Definition des Trainingsfehlers herangezogen. Die Abweichungen zwischen der gemessenen und der approximierten Spannung bei einem absoluten Strom von etwa 25 A wurden stärker gewichtet, um die geringere Datenmenge bei diesem Strombetrag auszugleichen. Insgesamt wurde die Verlustfunktion wie folgt definiert:

$$L = 100 \cdot \frac{1}{\tau} \cdot \sum_{j=1}^{\tau} (100 \cdot U_{\text{bat},\text{GB}}(t_j) - 100 \cdot U_{\text{bat},\text{mess}}(t_j))^2 , \quad (6.6a)$$

**for**  $j = 0$  **to**  $\tau$  **step** 1 :

**if**  $22 \text{ A} < |I_{\text{bat}}(t_j)| < 28 \text{ A}$  :

$$L = L + (100 \cdot U_{\text{bat},\text{GB}}(t_j) - 100 \cdot U_{\text{bat},\text{mess}}(t_j))^2 . \quad (6.6b)$$

Ein Adam-Optimierer mit fallender Lernrate zwischen  $\eta = 0,01$  und  $\eta = 10^{-5}$  wurde zur Minimierung des Trainingsfehlers verwendet. Zunächst wurden nur die Parameter  $\theta_{f_2^*}$  optimiert. In den ersten 19 Trainingsepochen wurden die Messreihen, die nach dem CCCV-Protokoll aufgenommen wurden, für das Training verwendet. In den Trainingsepochen 20 bis 99 wurden dann alle Trainingsdaten berücksichtigt, bevor der Fokus ab Epoche 100 auf dem dynamischen Batterieverhalten lag. In den folgenden 100 Trainingsepochen wurden lediglich die Trainingsdaten des Lade- und des Entladevorgangs mit gepulstem Strom zum Trainieren des GB-Modells verwendet. Ab Epoche 200 wurden schließlich wieder die gesamten Trainingsdaten herangezogen. Zusätzlich zu den Parametern  $\theta_{f_2^*}$  wurde ab Epoche 200 eine Anpassung der Parameter  $\omega_0$  und  $\omega_1^*$  erlaubt. Insgesamt wurden 500 Trainingsepochen durchgeführt.

Abschließend wurde das synthetische Lastprofil zum Testen des Modells verwendet.

### 6.3.5 Ergebnisse und Diskussion

#### 6.3.5.1 Ausgabe des trainierten neuronalen Netzes und der lernbaren Parameter

Die zeitliche Ableitung des skalierten Spannungsfalls  $U_{\text{RC}}^*$  über dem RC-Glied ergibt sich anhand der rechten Seite von Gleichung (6.5b). Zur Auswertung der NODE wurden exemplarische SOC-Werte, Batterieströme und Spannungen  $U_{\text{RC}}^*$  als Eingangsgrößen vorgegeben. Bei einem SOC von null wurden auch positive, bei einem SOC von eins auch negative Ströme betrachtet, obwohl eine weitere Entladung bzw. Ladung nicht möglich ist. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.6 dargestellt. Im Diagramm links oben ist die

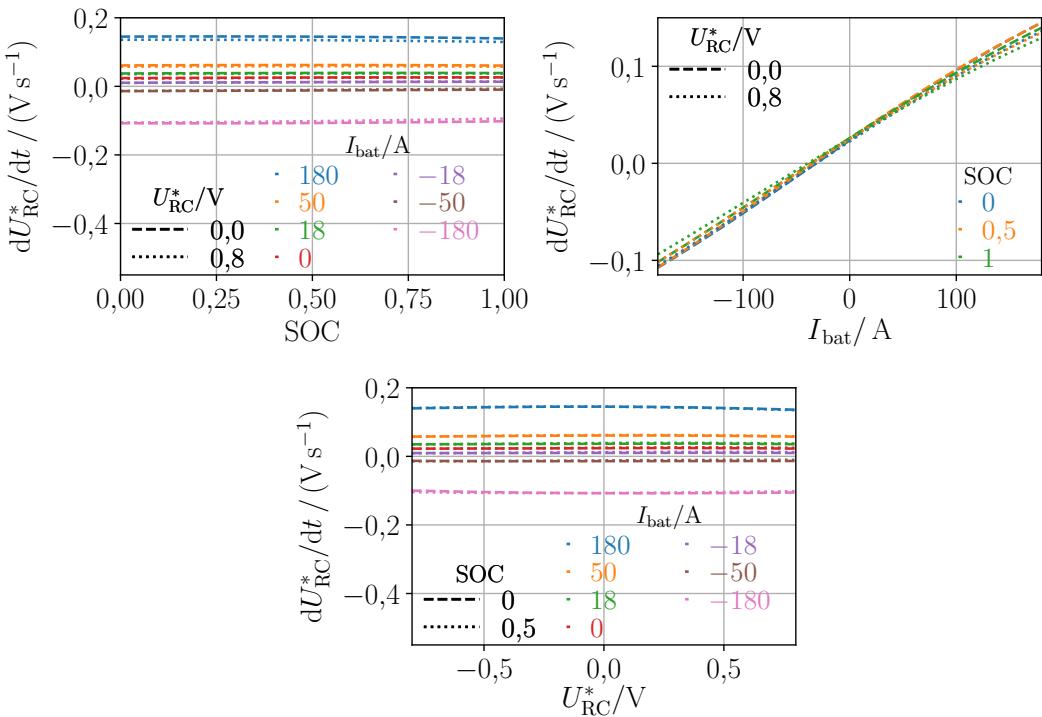


Abbildung 6.6: Simulationsergebnisse für das Grey-Box-Modell A. Die Abbildung zeigt die Ableitung der skalierten Spannung  $U_{RC}^*$  nach der Zeit in Abhängigkeit vom Ladezustand, vom Batteriestrom  $I_{bat}$  und von der Spannung  $U_{RC}^*$  selbst. Links oben ist die zeitliche Änderung von  $U_{RC}^*$  für unterschiedliche Spannungen und Ströme in Abhängigkeit vom Ladezustand, rechts oben für unterschiedliche Spannungen und Ladezustände in Abhängigkeit vom Strom und unten für unterschiedliche Ladezustände und Ströme in Abhängigkeit von der Spannung dargestellt.

Abhängigkeit von  $dU_{RC}^*/dt$  vom SOC für exemplarische Ströme und Spannungen dargestellt. Das Diagramm rechts oben zeigt die Abhängigkeit der zeitlichen Änderung von  $U_{RC}^*$  vom Batteriestrom. Es wurde sowohl der SOC als auch die Spannung  $U_{RC}^*$  selbst variiert. Im unteren Diagramm ist die zeitliche Ableitung der Spannung  $U_{RC}^*$  über der Spannung  $U_{RC}^*$  selbst für unterschiedliche Batterieströme und SOC aufgetragen. Der SOC und die Spannung  $U_{RC}^*$  haben zumindest in den betrachteten Bereichen nur einen geringen Einfluss auf die zeitliche Änderung der Spannung  $U_{RC}^*$ . Die Ableitung von  $U_{RC}^*$  nach der Zeit nimmt mit zunehmendem Batteriestrom zu. Es besteht eine annähernd lineare Abhängigkeit vom Batteriestrom. Das erlernte Ergebnis für die rechte Seite von Gleichung (6.5b) entspricht damit nicht der ursprünglichen Gleichung (6.2b) des zugrundeliegenden WB-Modells. Es fällt insbesondere auf, dass bei den betrachteten SOC bei einem Batteriestrom von  $I_{bat} = 0 \text{ A}$  und einer Spannung von  $U_{RC}^* = 0 \text{ V}$  entgegen den Erwartungen  $dU_{RC}^*/dt \neq 0 \text{ V s}^{-1}$  gilt. Das approximierte Verhalten lässt sich nicht durch ein RC-Glied darstellen. Das neuronale Netz spiegelt das gewünschte Verhalten auf Basis des ESB-Modells nach Gleichungssystem (6.2) nicht wider.

Nach Beenden des Trainings ergaben sich folgende Werte für die lernbaren Parameter:

$$\begin{aligned}\omega_0 &= 191,5 \text{ Ah ,} \\ \omega_1^* &= 0,3700 \Omega .\end{aligned}$$

Unter Berücksichtigung der in Kapitel 6.3.3 eingeführten Skalierungsfaktoren lassen sich daraus folgende Parameter für das ESB-Modell ableiten:

$$\begin{aligned}C_{\text{bat}} &= 191,5 \text{ Ah ,} \\ R_S &= 3,7 \cdot 10^{-4} \Omega .\end{aligned}$$

Die approximierte Batteriekapazität entspricht dem gewählten Startwert. Der serielle ohmsche Widerstand fällt im Modell größer aus als angenommen. In Kapitel 6.2 wurde ein Wert von etwa  $2,8 \cdot 10^{-4} \Omega$  geschätzt.

### 6.3.5.2 Vergleich des Modells mit den Trainingsdaten

Die Trainingsergebnisse, die sich für die Messreihen nach dem CCCV-Protokoll ergeben, sind in Abbildung 6.7 dargestellt. Es wurde eine Darstellung der Spannung über dem SOC gewählt. Dies ermöglicht einen besseren Vergleich der Ergebnisse für unterschiedliche C-Raten als eine zeitliche Darstellung. Die Diagramme auf der linken Seite von Abbildung 6.7 zeigen die gemessenen und die approximierten Batteriespannungen für die CCCV-Lade- und -Entladevorgänge mit unterschiedlichen C-Raten bei einer Umgebungstemperatur von  $T = 25^\circ\text{C}$ . Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde im oberen Diagramm jede Lade- bzw. Entladekurve der gemessenen Spannung aus 40 Punkten dargestellt. Dazu wurde eine Interpolation mit anschließender Auswahl von 40 äquidistant verteilten Werten durchgeführt. Im unteren Diagramm, das einen Ausschnitt bei mittlerem SOC zeigt, sind alle Messwerte enthalten. Die rechten Diagramme zeigen den relativen Approximationsfehler bezogen auf die gemessene Spannung. Aus Darstellungsgründen wurde für das obere rechte Diagramm nur jeder fünfte Wert verwendet.

Die Simulationsergebnisse zeigen für einen mittleren SOC eine akzeptable Übereinstimmung der Modellvorhersage mit den Messwerten. Der Betrag des relativen Approximationsfehlers bezogen auf die gemessene Spannung ist in einem großen Bereich und für alle untersuchten Lade- und Entladevorgänge außer der Ladung mit einer C-Rate von 0,1 C kleiner als 1 %. Bei der Betrachtung des vergrößerten Ausschnittes fällt auf, dass die approximierte Batteriespannung beim Ladevorgang mit einer C-Rate von 0,1 C geringer ausfällt als die Leerlaufspannung. Hier liegt eine deutliche Abweichung von der tatsächlichen Batteriespannung vor.

Bei fast leerer und fast voller Batterie fällt der Approximationsfehler groß aus. Dabei ist zu beachten, dass die OCV-Kurve (dargestellt in grau in Abbildung 6.7) in diesen Bereichen sehr steil ist. Geringe Abweichungen bei der Strommessung, die sich insbesondere auf die Bestimmung des SOC nach Gleichung (6.5a) auswirken, können in diesen Bereichen deshalb zu großen Ungenauigkeiten in Bezug auf die OCV führen.

Abbildung 6.8 vergleicht exemplarisch die Trainingsergebnisse für die Ladung der Batterie mit gepulstem Strom mit den Messwerten. Es wurde eine zeitliche Darstellung

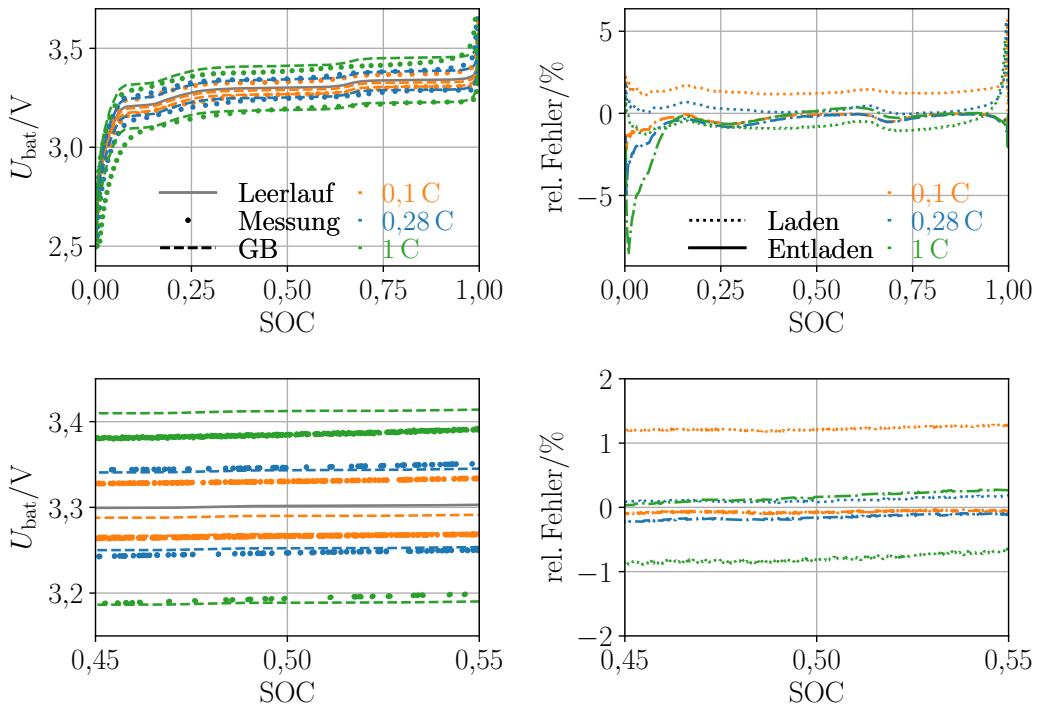


Abbildung 6.7: Trainingsergebnisse für das Grey-Box-Modell A. Die Abbildung stellt die Ergebnisse der Grey-Box-Modellierung (GB) und die experimentellen Daten für die Lade- und Entladevorgänge nach dem CCCV-Protokoll gegenüber. Links ist die Batteriespannung dargestellt. Die oberen Zweige repräsentieren Batterieladung (zeitlicher Verlauf von links nach rechts), die unteren Entladung (zeitlicher Verlauf von rechts nach links). Rechts ist der relative Approximationsfehler dargestellt. Die oberen Diagramme zeigen den gesamten Ladezustandsbereich, die unteren einen Ausschnitt bei mittlerem Ladezustand.

gewählt. Oben ist der gesamte Verlauf der Batterieladung dargestellt. Im dargestellten Ausschnitt in den mittleren Diagrammen befindet sich der SOC der Batterie in einem mittleren Bereich. In den unteren Diagrammen liegt der Fokus auf dem Ende der Ladephase inklusive der CV-Phase.

Aus der Darstellung der gesamten Zeitreihe wird ersichtlich, dass die approximierte Batteriespannung für einen Großteil des Ladeprozesses gut mit der gemessenen Batteriespannung übereinstimmt. Gegen Ende des Ladeprozesses weicht die Modellvorhersage stärker von den Messwerten ab. In diesem Bereich ist der SOC hoch. Ähnliche Resultate können beim Entladevorgang, der nicht dargestellt ist, festgestellt werden: Die Spannung kann für geringe SOC-Werte gegen Ende des Entladevorgangs nicht korrekt durch das GB-Modell wiedergegeben werden. Dies deckt sich mit den vergleichsweise großen Approximationsfehlern bei niedrigen und hohen SOC-Werten bei der Ladung und der Entladung nach dem CCCV-Protokoll. In den Diagrammen auf der rechten Seite von Abbildung 6.8 sind die Spannungen  $U$ , die über dem ohmschen Widerstand und dem RC-Glied abfallen,

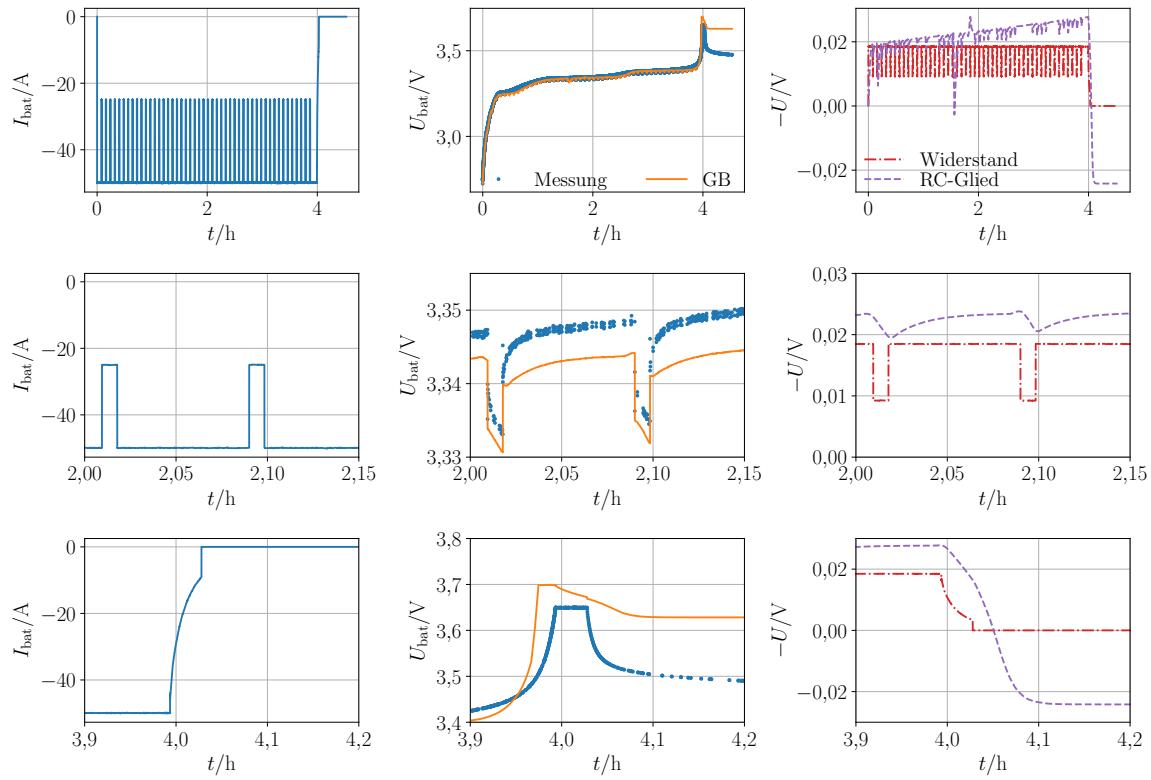


Abbildung 6.8: Trainingsergebnisse für das Grey-Box-Modell A. Die Abbildung stellt die Ergebnisse der Grey-Box-Modellierung (GB) und die experimentellen Daten für die Ladung mit gepulstem Strom gegenüber. Links ist der Batteriestrom dargestellt, in der Mitte die Batteriespannung und rechts sind die individuellen Spannungsbeiträge des seriellen ohmschen Widerstandes und des RC-Gliedes, die sich anhand der Auswertung des Grey-Box-Modells ergeben, dargestellt. Die oberen Diagramme zeigen die gesamte Zeitreihe, die mittleren zwei Pulse in der Mitte der Zeitreihe und die unteren das Ende der Ladephase inklusive Ruhephase.

dargestellt. Es handelt sich dabei um Simulationsergebnisse. Der ohmsche Widerstand  $R_S$  wurde im Modell als konstant angenommen. Die Spannung  $U_S$  entspricht dem Produkt aus dem Widerstandswert und dem Strom. Der Spannungsfall  $U_{RC}$  über dem RC-Glied weicht deutlich von den Erwartungen ab. Während einiger Strompulse bleibt er nahezu unverändert. Nach einer Zeit von  $t \approx 1,8$  h kommt es zu einer starken Änderung des Spannungsfalls über dem RC-Glied, die sogar zu einem kurzzeitigen Vorzeichenwechsel führt. In der Ruhephase wechselt die Spannung  $U_{RC}$  erneut das Vorzeichen und verharrt auf einem Wert ungleich 0 V.

Bei der Betrachtung des Ausschnittes aus der Mitte der Zeitreihe wird deutlich, dass eine absolute Abweichung zwischen der Modellvorhersage und den Messwerten vorliegt. Nach einem Stromsprung erfolgt zunächst ein ohmscher Spannungsfall. Der anschließende dynamische Spannungsverlauf wird nicht korrekt vom Modell wiedergegeben.

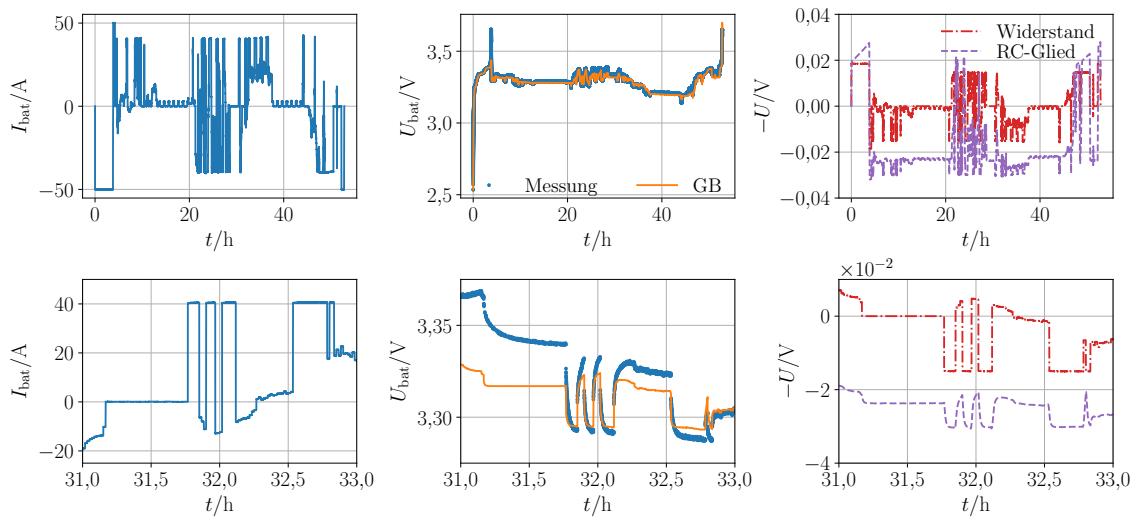


Abbildung 6.9: Testergebnisse für das Grey-Box-Modell A. Die Abbildung stellt die Ergebnisse der Grey-Box-Modellierung (GB) und die experimentellen Daten für das synthetische Lastprofil gegenüber. Links ist der Batteriestrom dargestellt, in der Mitte die Batteriespannung und rechts sind die individuellen Spannungsbeiträge des seriellen ohmschen Widerstandes und des RC-Gliedes, die sich anhand der Auswertung des Grey-Box-Modells ergeben, dargestellt. Die oberen Diagramme zeigen die gesamte Zeitreihe, die unteren einen dynamischen Ausschnitt aus der Mitte der Zeitreihe.

Der Spannungsverlauf während der CV-Phase und der anschließenden Ruhephase weicht ebenfalls deutlich von den Messwerten ab. Dennoch sind die Ergebnisse unter Berücksichtigung der Einfachheit des gewählten GB-Modells akzeptabel.

### 6.3.5.3 Vergleich des Modells mit den Testdaten

Nach Abschluss des Trainingsprozesses wurde das Modell anhand des synthetischen Lastprofils getestet. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildung 6.9 dargestellt. In den oberen Diagrammen ist jeweils die gesamte Zeitreihe dargestellt. Es treten nur geringe Abweichungen zwischen der Modellvorhersage und den Messwerten auf. Die größten Approximationsfehler ergeben sich bei hohen Batteriespannungen.

In den unteren Diagrammen von Abbildung 6.9 ist ein dynamischer Ausschnitt aus der Mitte des Lastprofils dargestellt. Zu Beginn des dargestellten Ausschnittes fällt die approximierte Batteriespannung deutlich zu niedrig aus. Die Ruhephase, die bei etwa 31,2 h beginnt, kann nicht korrekt vom Modell wiedergegeben werden. In den anschließenden kurzen Lade- und Entladephasen wird der dynamische Verlauf der Batteriespannung hingegen gut durch das Modell abgebildet.

Das synthetische Lastprofil fällt mit einer Dauer von etwa 52,8 h deutlich länger aus als die Zeitreihen des Trainingsdatensatzes. Die längste Zeitreihe für das Training umfasst eine Dauer von nur etwa 11,6 h. Dennoch fallen die Simulationsergebnisse für die gesamte Zeitreihe gut aus.

### 6.3.6 Kurzzusammenfassung

In diesem Kapitel wurde das Batteriemodell A eingeführt. Es basiert auf einem einfachen ESB mit einer OCV-Quelle, einem seriellen ohmschen Widerstand und einem RC-Glied. Der WB-Anteil ist gering. Das Grey-Box-Modell kann die Trainingsdaten, die nach dem CCCV-Protokoll aufgenommen wurden, gut nachbilden. Bei der Batterieladung mit einer C-Rate von 0,1 C kommt es allerdings zu großen Abweichungen zwischen der Modellvorhersage und den Messwerten. Der dynamische Verlauf der Batteriespannung während der Pulstests kann nicht richtig vom Modell wiedergegeben werden. Die physikalische Interpretation der Ausgabe des neuronalen Netzes, das zur Vorhersage der zeitlichen Änderung des Spannungsfalls über dem RC-Glied eingeführt wurde, ist schwierig.

## 6.4 Modell B: Grey-Box-Modell mit RC-Glied und Hysterese

Aufbauend auf den Erkenntnissen aus dem vorangehenden Kapitel wurde ein detaillierteres GB-Modell einer Lithium-Ionen-Batterie entwickelt. Der WB-Anteil des Modells wurde erhöht, um eine bessere physikalische Interpretation der Bestandteile des Modells zu ermöglichen. Das Batteriemodell ist schematisch in Abbildung 6.1b dargestellt. Bei der Modellierung wurde nach dem in Kapitel 6.3.1 beschriebenen Verfahren vorgegangen. Die Ergebnisse, die in diesem Kapitel gezeigt werden, wurden größtenteils bereits in [32] veröffentlicht.

### 6.4.1 Modellbildung

Wie bei GB-Modell A in Kapitel 6.3 diente auch hier ein ESB-Modell als Ausgangsbasis für die GB-Modellierung. Das entsprechende ESB ist in Abbildung 6.10 dargestellt. LFP ist ein Material mit Phasenübergang [72]: Die gemessene Spannung nach einem Ladevorgang mit anschließender Ruhephase unterscheidet sich bei gleichem SOC von der Spannung nach einem Entladevorgang mit anschließender Ruhephase. Um diesen Effekt mit dem Modell beschreiben zu können, wurde abweichend vom ESB-Modell nach Gleichungssystem (6.2) eine zusätzliche Hysteresespannung berücksichtigt. Der Einfachheit halber wurde ein konstanter Spannungsbeitrag aufgrund von Hysterese gewählt. Insgesamt führen die getroffenen Annahmen zu folgendem ESB-Modell:

$$\frac{dSOC}{dt} = -\frac{1}{C_{bat}} \cdot I_{bat}, \quad (6.7a)$$

$$\frac{dU_{RC}}{dt} = \frac{1}{C} \cdot I_{bat} - \frac{1}{R(SOC, I_{bat}) \cdot C} \cdot U_{RC}, \quad (6.7b)$$

$$U_{bat} = U_{OC}(SOC) - U_{hys} \cdot \text{sgn}(I_{bat}) - R_S \cdot I_{bat} - U_{RC}, \quad (6.7c)$$

wobei  $U_{hys}$  die Hysteresespannung bezeichnet. Das ESB-Modell nach Gleichungssystem (6.7) diente als Ausgangsbasis für die GB-Modellierung.

Wie bei Modell A (siehe Kapitel 6.3.2) wurde die Batteriekapazität in Gleichung (6.7a) in Form eines lernbaren Parameters berücksichtigt.

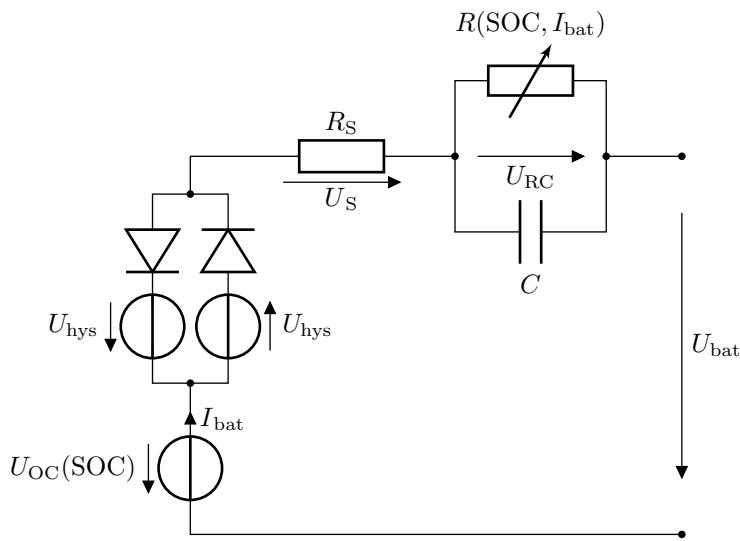


Abbildung 6.10: Ersatzschaltbild einer Batterie bestehend aus einer Leerlaufspannungsquelle, einer Hysteresespannung, einem seriellen ohmschen Widerstand und einem RC-Glied. Quelle: Figure 2 in [32], angepasst, lizenziert unter CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>.

Die Doppelschichtkapazität  $C$  und der Ladungstransferwiderstand  $R$  sowie seine Abhängigkeit vom SOC und vom Batteriestrom in Gleichung (6.7b) sind in der Regel unbekannt. Bei Modell A in Kapitel 6.3.2 wurde deshalb die rechte Seite der Gleichung (6.2b) durch ein neuronales Netz ersetzt. Entgegen der dortigen Vorgehensweise sollte die Struktur der DGL (6.7b) erhalten bleiben und damit der WB-Anteil des Modells erhöht werden. Dadurch wird trotz geringer Trainingsdatengrundlage ein Ergebnis mit hoher Genauigkeit erwartet. Für die Doppelschichtkapazität wurde ein lernbarer Parameter eingeführt. Um die Tatsache zu berücksichtigen, dass der Ladungstransferwiderstand für den Lade- und den Entladevorgang unterschiedlich ausfallen kann (vgl. [91, 159]), wurde der Widerstand  $R$  durch zwei neuronale Netze beschrieben. Abhängig vom Vorzeichen des Batteriestromes wird eines der neuronalen Netze ausgewertet. Bei  $I_{\text{bat}} = 0 \text{ A}$  wird der Mittelwert gebildet. Die beiden neuronalen Netze erhalten den SOC und den Batteriestrom als Eingabewerte.

In der Ausgangsgleichung (6.7c) musste ein Zusammenhang zwischen der OCV und dem SOC hergestellt werden. Dieser wurde, wie bereits erläutert, anhand der Ergebnisse der Quasi-OCV-Messungen aus [150] abgeleitet.

Die Hysteresespannung und der serielle ohmsche Widerstand  $R_S$  wurden in Gleichung (6.7c) als konstant angenommen. Entsprechend wurden zwei weitere lernbare Parameter eingeführt, um die beiden Größen abzuschätzen.

Insgesamt ergibt sich folgendes GB-Modell:

$$\frac{dSOC}{dt} = -\frac{1}{\omega_0} \cdot I_{bat}, \quad (6.8a)$$

$$\frac{dU_{RC}}{dt} = \frac{1}{\omega_1} \cdot \left( I_{bat} - \frac{1}{R(SOC, I_{bat})} \cdot U_{RC} \right), \quad (6.8b)$$

$$R(SOC, I_{bat}) = \begin{cases} g(SOC, I_{bat}, \theta_g), & \text{für } I_{bat} < 0, \\ h(SOC, I_{bat}, \theta_h), & \text{für } I_{bat} > 0, \\ 0,5 \cdot (g(SOC, I_{bat}, \theta_g) + h(SOC, I_{bat}, \theta_h)), & \text{für } I_{bat} = 0, \end{cases} \quad (6.8c)$$

$$U_{bat} = U_{OC}(SOC) - \omega_2 \cdot \text{sgn}(I_{bat}) - \omega_3 \cdot I_{bat} - U_{RC}. \quad (6.8d)$$

Darin bezeichnen  $\omega_0$ ,  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  und  $\omega_3$  lernbare Parameter. Der Parameter  $\omega_0$  hat die Einheit Amperestunden,  $\omega_1$  hat die Einheit Farad,  $\omega_2$  hat die Einheit Volt und  $\omega_3$  hat die Einheit Ohm. Die Funktionen  $g$  und  $h$  stellen neuronale Netze mit ihren jeweiligen Parametern  $\theta_g$  und  $\theta_h$  dar. Die neuronalen Netze erhalten jeweils zwei Parameter als Eingabe. Ein Parameter ist dimensionslos, der andere gibt einen Strom in der Einheit Ampere an. Die Ausgabewerte der neuronalen Netze stellen ohmsche Widerstände mit der Einheit Ohm dar. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die rechte Seite der DGL (6.8b) in Kombination mit den neuronalen Netzen nach Gleichung (6.8c) eine NODE mit Vorwissen darstellt.

#### 6.4.2 Skalierung und Initialisierung

Auch hier wurde eine Skalierung und Initialisierung der Parameter durchgeführt.

Der Parameter  $\omega_0$ , der die Batteriekapazität repräsentiert, wurde wie bei Modell A (siehe Kapitel 6.3.3) mit  $\omega_0 = 191,5 \text{ A h}$  initialisiert. Auch hier musste ein Faktor zur Umrechnung in SI-Einheiten berücksichtigt werden.

Der Ladungstransferwiderstand  $R$  und die Doppelschichtkapazität  $C$  in Gleichung (6.7b) bzw. ihre Repräsentationen in den Gleichungen (6.8b) und (6.8c) sind zunächst unbekannt. Eine Abschätzung anhand der gemessenen Spannungsverläufe beim Ladevorgang mit gepulstem Strom ist bereits in Kapitel 6.2 erfolgt. Demnach ergibt sich ein Ladungstransferwiderstand von  $R \approx 3,2 \cdot 10^{-4} \Omega$ . Dabei muss beachtet werden, dass der ohmsche Widerstand  $R$  in Gleichung (6.7b) bzw. in den Gleichungen (6.8b) und (6.8c) vom SOC und vom Batteriestrom abhängt. Deshalb handelt es sich bei dem ermittelten Wert nur um einen groben Richtwert. Es wird erwartet, dass der Ladungstransferwiderstand insbesondere bei niedrigem und hohem SOC deutlich größer ausfällt als geschätzt. Auch hier wurden Skalierungsfaktoren eingeführt, um das spätere Training zu erleichtern. Der Batteriestrom, der als Eingabewert für die neuronalen Netze dient, wurde in Bezug auf den maximal vorkommenden Strombetrag während der Untersuchung normiert. Die Ausgänge der

neu eingeführten skalierten neuronalen Netze  $g^*$  und  $h^*$  ergeben sich wie folgt aus den neuronalen Netzen  $g$  und  $h$ :

$$\begin{aligned} g^*\left(\text{SOC}, \frac{I_{\text{bat}}}{180}, \boldsymbol{\theta}_{g^*}\right) &= 100 \cdot g(\text{SOC}, I_{\text{bat}}, \boldsymbol{\theta}_g) , \\ h^*\left(\text{SOC}, \frac{I_{\text{bat}}}{180}, \boldsymbol{\theta}_{h^*}\right) &= 100 \cdot h(\text{SOC}, I_{\text{bat}}, \boldsymbol{\theta}_h) . \end{aligned}$$

Die Gewichte und Schwellenwerte von  $g^*$  und  $h^*$  sind in den Parametervektoren  $\boldsymbol{\theta}_{g^*}$  und  $\boldsymbol{\theta}_{h^*}$  zusammengefasst. Ihre Zahlenwerte wurden nach der Gleichverteilung  $\mathcal{U}(-\sqrt{1/L}, \sqrt{1/L})$  mit  $L \in \mathbb{N}$  der Anzahl der Eingänge des jeweiligen Neurons (vgl. [43]) initialisiert.

Die Doppelschichtkapazität kann auf einen Wert von  $C \approx 4,688 \cdot 10^4 \text{ F}$  geschätzt werden (siehe Kapitel 6.2). Anstelle des Parameters  $\omega_1$ , der die Doppelschichtkapazität repräsentiert, wurde ein skaliertes Parameter eingeführt. Es gilt folgender Zusammenhang:  $\omega_1^* = 10^{-5} \cdot \omega_1$ , wobei der skalierte Parameter mit  $\omega_1^* = 0,5 \text{ F}$  initialisiert wurde.

Die Hysteresespannung wird in Gleichung (6.7c) bzw. (6.8d) als konstant angenommen. Um die Hysteresespannung abschätzen zu können, wurde die Differenz zwischen der OCV und der gemessenen Batteriespannung bei einem mittleren SOC für einen Batteriestrom von  $I_{\text{bat}} = -50 \text{ A}$  betrachtet. Die Summe aus den berechneten Spannungsfällen über den ohmschen Widerständen  $R_S$  und  $R$  wurde von dieser Differenz subtrahiert, um einen Näherungswert für die Hysteresespannung zu erhalten. Für die Widerstände wurden die approximierten Werte aus Kapitel 6.2 zugrunde gelegt. Die Hysteresespannung ergibt sich demnach zu  $U_{\text{hys}} \approx 0,015 \text{ V}$ . Es wurde eine Skalierung vorgenommen. Der skalierte Parameter  $\omega_2^* = 10 \cdot \omega_2$  wurde mit  $\omega_2^* = 0,15 \text{ V}$  initialisiert.

Der Parameter  $\omega_3$ , der den seriellen ohmschen Widerstand approximiert, wurde wie bei Modell A in Kapitel 6.3.3 skaliert und mit  $\omega_3^* = 10^3 \cdot \omega_3 = 0,28 \Omega$  initialisiert.

Insgesamt ergibt sich folgendes Gleichungssystem zur Beschreibung des GB-Modells:

$$\frac{d\text{SOC}}{dt} = -\frac{1}{3600 \text{ s h}^{-1} \cdot \omega_0} \cdot I_{\text{bat}} , \quad (6.10a)$$

$$\frac{dU_{\text{RC}}}{dt} = \frac{1}{10^5 \cdot \omega_1^*} \cdot \left( I_{\text{bat}} - \frac{1}{R(\text{SOC}, I_{\text{bat}})} \cdot U_{\text{RC}} \right) , \quad (6.10b)$$

$$R(\text{SOC}, I_{\text{bat}}) = \begin{cases} 0,01 \cdot g^*\left(\text{SOC}, \frac{I_{\text{bat}}}{180}, \boldsymbol{\theta}_{g^*}\right) , & \text{für } I_{\text{bat}} < 0 , \\ 0,01 \cdot h^*\left(\text{SOC}, \frac{I_{\text{bat}}}{180}, \boldsymbol{\theta}_{h^*}\right) , & \text{für } I_{\text{bat}} > 0 , \\ 5 \cdot 10^{-3} \cdot \left( g^*\left(\text{SOC}, \frac{I_{\text{bat}}}{180}, \boldsymbol{\theta}_{g^*}\right) + h^*\left(\text{SOC}, \frac{I_{\text{bat}}}{180}, \boldsymbol{\theta}_{h^*}\right) \right) , & \text{für } I_{\text{bat}} = 0 , \end{cases} \quad (6.10c)$$

$$U_{\text{bat}} = U_{\text{OC}}(\text{SOC}) - 0,1 \cdot \omega_2^* \cdot \text{sgn}(I_{\text{bat}}) - 10^{-3} \cdot \omega_3^* \cdot I_{\text{bat}} - U_{\text{RC}} , \quad (6.10d)$$

wobei  $\omega_0$ ,  $\omega_1^*$ ,  $\omega_2^*$  und  $\omega_3^*$  Parameter und die Funktionen  $g^*$  und  $h^*$  neuronale Netze repräsentieren. Da die Skalierungsfaktoren dimensionslos sind, haben die Parameter die gleichen Einheiten wie die entsprechenden unskalierten Parameter in Gleichungssystem 6.8. Es wurden neuronale Netze mit jeweils einer versteckten Schicht und mit ReLU-Aktivierung

für  $g^*$  und  $h^*$  gewählt. Die Anzahl der versteckten Neuronen  $Q$  wurde als Hyperparameter während des Trainingsvorgangs zwischen 10 und 300 variiert.

### 6.4.3 Training und Test

Das GB-Modell hat viele unbekannte Parameter, die durch mathematische Optimierung identifiziert werden mussten: die vier Parameter  $\omega_0, \omega_1^*, \omega_2^*$  und  $\omega_3^*$  sowie die jeweils  $4 \cdot Q + 1$  Parameter  $\theta_{g^*}$  und  $\theta_{h^*}$  der neuronalen Netze  $g^*$  und  $h^*$ , wobei  $Q$  die Anzahl der Neuronen der versteckten Schicht bezeichnet. Für das finale Modell mit  $Q = 100$  (siehe Kapitel 6.4.4.1) ergeben sich 806 Parameter.

Zur Lösung der DGL gemäß Gleichung (6.10a) und der NODE gemäß den Gleichungen (6.10b) und (6.10c) wurde das adaptive Verfahren nach Dormand und Prince der Ordnung 8(7) [160] verwendet. Die CCCV-Lade- und Entladekurven sowie die Pulstests wurden für das Training verwendet. Aufgrund der geringen Datenbasis für das Training wurde auch hier auf das Abspalten von Validierungsdaten verzichtet. Darüber hinaus wurde das Training in zwei aufeinander folgende Schritte unterteilt, um den Trainingsvorgang zu erleichtern: Zuerst wurde ein statisches Netzwerk mit den CCCV-Messdaten trainiert. Darauf aufbauend wurden die Messwerte des Lade- und des Entladevorgangs mit gepulstem Strom verwendet, um die Batteriedynamik zu erlernen. Schließlich wurden die gesamten Trainingsdaten zur weiteren Optimierung der Parameter herangezogen. Kurz vor Ende des Trainings lag der Fokus auf der Optimierung der Parameter  $\theta_{g^*}$  und  $\theta_{h^*}$ . Eine detaillierte Beschreibung des Trainingsprozesses ist in Anhang A.1 zu finden.

Das Training wurde mehrmals wiederholt. Dabei wurde die Zahl der versteckten Neuronen in  $g^*$  und  $h^*$  zwischen 10 und 300 variiert. Darüber hinaus wurde die Zahl der Trainingsepochen in Trainingsschritt 1 zwischen 100 und 1000 verändert. Die Durchführung von Trainingsschritt 2 blieb mit 30 Trainingsepochen unverändert. Die entsprechenden Ergebnisse werden in Kapitel 6.4.4.1 diskutiert. Aufgrund der dortigen Erkenntnisse wurde das GB-Modell mit jeweils  $Q = 100$  versteckten Neuronen in  $g^*$  und  $h^*$ , das sich nach 330 Trainingsepochen (300 Epochen in Trainingsschritt 1 und weitere 30 Epochen in Trainingsschritt 2) ergab, als finales GB-Modell gewählt.

Das finale GB-Modell wurde mit dem synthetisch generierten Lastprofil getestet.

### 6.4.4 Ergebnisse und Diskussion

#### 6.4.4.1 Ausgabe der trainierten neuronalen Netze und der lernbaren Parameter

Abbildung 6.11 zeigt beispielhaft die Ergebnisse nach Abschluss des gesamten Trainingsprozesses für  $g^*$ . Der Ladungstransferwiderstand  $R$  ist in Abhängigkeit vom SOC für einen Ladevorgang mit  $I_{\text{bat}} = -50 \text{ A}$  dargestellt. Die linke Darstellung zeigt den Widerstand für eine Variation der Anzahl der versteckten Neuronen in  $g^*$  bei 100 Trainingsepochen im ersten Trainingsschritt. Bei nur 10 versteckten Neuronen wird der Widerstand in Abhängigkeit vom SOC im relevanten Bereich durch zwei gerade Abschnitte dargestellt. Mit zunehmender Anzahl an Neuronen nimmt die Abhängigkeit des approximierten Widerstandes  $R$  vom SOC zunehmend komplexere Formen an. Bei einer Erhöhung der Neuronenanzahl von 100 auf 300 ändert sich das Ergebnis nur geringfügig. Dabei nimmt gleichzeitig die

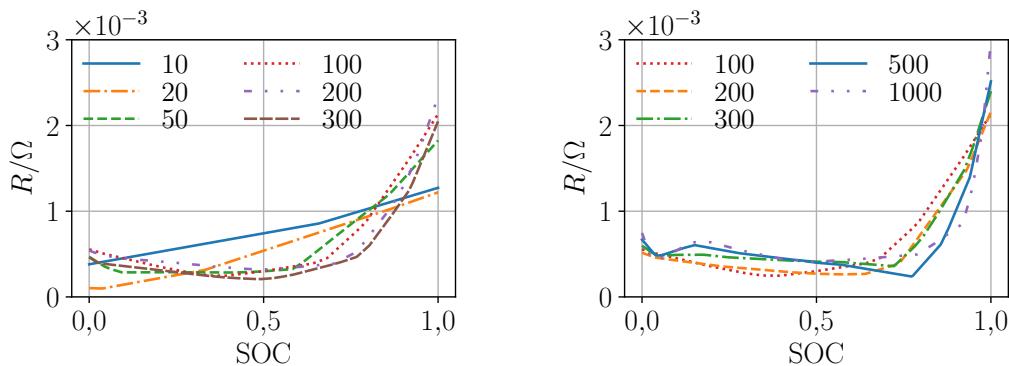


Abbildung 6.11: Simulationsergebnisse für das Grey-Box-Modell B. Die Abbildung zeigt den Ladungstransferwiderstand  $R$ , der sich bei einem Batteriestrom von  $I_{\text{bat}} = -50 \text{ A}$  für eine unterschiedliche Anzahl von versteckten Neuronen und Trainingsepochen im ersten Trainingsschritt als Funktion des Ladezustandes ergibt. Links sind die Ergebnisse für 100 Trainingsepochen im ersten Trainingsschritt bei Variation der Anzahl der versteckten Neuronen in  $g^*$  dargestellt. Das rechte Diagramm zeigt die Ergebnisse für 100 versteckte Neuronen in  $g^*$  bei Variation der Trainingsepochen im ersten Trainingsschritt. Quelle: Figure 4 in [32], angepasst, lizenziert unter CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>.

Trainingsdauer zu. Bei der Durchführung des Trainings auf der CPU eines Laptops mit einer Taktfrequenz von 2,60 GHz hat der Abschluss von Trainingsschritt 1 mit 100 Epochen bei einer Anzahl von 100 versteckten Neuronen in  $g^*$  und  $h^*$  etwa 15,5 min benötigt. Bei der Erhöhung der Anzahl der versteckten Neuronen auf 300 hat sich die Trainingsdauer auf etwa 16,8 min erhöht. Deshalb wurde die Anzahl der versteckten Neuronen in  $g^*$  und  $h^*$  auf jeweils 100 festgelegt.

Darüber hinaus wurde die Anzahl der Trainingsepochen im ersten Trainingsschritt variiert. Die rechte Seite von Abbildung 6.11 zeigt die Ergebnisse für den approximierten Ladungstransferwiderstand  $R$  bei einem Batteriestrom von  $I_{\text{bat}} = -50 \text{ A}$  nach Beenden des kompletten Trainingsprozesses. Dabei wurde die festgelegte Anzahl von 100 versteckten Neuronen in  $g^*$  zugrunde gelegt. Die rot gepunkteten Verläufe stellen links und rechts die gleiche Konfiguration dar. Mit zunehmender Anzahl der Trainingsepochen wird der Verlauf von  $R$  im relevanten SOC-Bereich im rechten Diagramm komplexer. Beim Training mit mehr als 300 Epochen im ersten Schritt zeigt der Verlauf von  $R$  Änderungen im Bereich geringer SOC-Werte. Diese sind vermutlich auf eine Überanpassung zurückzuführen. In [32] wurde der durchschnittliche Trainings- und Testfehler betrachtet. Der Trainingsfehler nimmt mit zunehmender Epochenzahl ab, wohingegen der Testfehler bei etwa 300 Epochen ein Minimum erreicht [32]. Aufgrund dessen wurde die Modellvariante mit 300 Epochen in Trainingsschritt 1 gewählt.

Die Anzahl der versteckten Neuronen in  $g^*$  und  $h^*$  wurde aufgrund der Analyse der Trainingsergebnisse auf jeweils 100 festgelegt. Insgesamt wurden im ersten Trainingsschritt 300 Trainingsepochen und im zweiten Trainingsschritt weitere 30 Epochen durchgeführt.

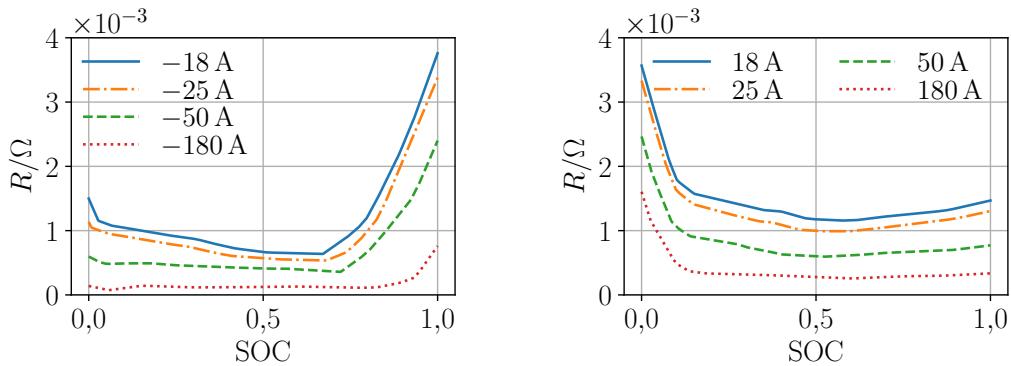


Abbildung 6.12: Simulationsergebnisse für das Grey-Box-Modell B. Die Abbildung zeigt den Ladungstransferwiderstand  $R$  als Funktion des Ladezustandes für unterschiedliche Batterieströme. Links sind die Ergebnisse für die Batterieladung, rechts für die Batterieentladung dargestellt. Quelle: Figure 6 in [32], erweitert und angepasst, lizenziert unter CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>.

Abbildung 6.12 zeigt die finalen Trainingsergebnisse für den Ladungstransferwiderstand  $R$ . Dabei stellt das linke Diagramm die Ergebnisse für Ladevorgänge ( $I_{\text{bat}} < 0 \text{ A}$ ), die sich durch die Auswertung von  $g^*$  ergeben, dar. Das rechte Diagramm zeigt die Ergebnisse für Entladevorgänge ( $I_{\text{bat}} > 0 \text{ A}$ ), die sich anhand von  $h^*$  ergeben. Der Ladungstransferwiderstand erreicht Werte von bis zu einigen Milliohm. In der Größenordnung stimmt der approximierte Ladungstransferwiderstand mit dem in Kapitel 6.2 angenommenen Wert überein. Er nimmt mit zunehmendem Betrag des Batteriestromes ab. Bei fast voller oder fast leerer Batterie nimmt er sowohl bei Lade- auch bei Entladevorgängen höhere Werte an als bei einem mittleren SOC. Es liegt eine Asymmetrie zwischen dem Lade- und dem Entladewiderstand vor: Beim Laden werden die höchsten Widerstandswerte bei voller Batterie erreicht, beim Entladen hingegen bei leerer Batterie. Dies ist typisch für Lithium-Ionen-Batterien mit einer positiven Elektrode aus LFP (vgl. [91, 159]). Aufgrund der Einfachheit des zugrunde liegenden ESB-Modells ist es schwierig, elektrochemische Details aus den Ergebnissen abzuleiten.

Nach Abschluss des Trainings ergaben sich folgende Werte für die lernbaren Parameter:

$$\begin{aligned}\omega_0 &= 191,5 \text{ Ah} , \\ \omega_1^* &= 0,5069 \text{ F} , \\ \omega_2^* &= 0,1125 \text{ V} \text{ und} \\ \omega_3^* &= 0,2814 \Omega .\end{aligned}$$

Unter Berücksichtigung der in Kapitel 6.4.2 eingeführten Skalierungsfaktoren lassen sich daraus folgende Parameter für das ESB-Modell ableiten:

$$\begin{aligned}C_{\text{bat}} &= 191,5 \text{ Ah}, \\ C &= 5,069 \cdot 10^4 \text{ F}, \\ U_{\text{hys}} &= 0,01125 \text{ V und} \\ R_S &= 2,814 \cdot 10^{-4} \Omega.\end{aligned}$$

Diese stimmen in guter Näherung mit den geschätzten Parametern nach Kapitel 6.2 und Kapitel 6.4.2 überein.

#### 6.4.4.2 Vergleich des Modells mit den Trainingsdaten

In Abbildung 6.13 sind die Trainingsergebnisse, die nach dem CCCV-Protokoll aufgenommen wurden, in Form der Spannung über dem SOC dargestellt. Das Layout der Abbildung stimmt mit dem Layout von Abbildung 6.7 überein. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden im Diagramm links oben nicht alle Spannungsmesswerte dargestellt. Es wurde eine Interpolation mit anschließender Auswahl von 40 äquidistant verteilten Werten durchgeführt. Zur Erstellung des Diagramms rechts oben wurde nur jeder fünfte Wert verwendet.

Die Simulationsergebnisse stimmen in guter Näherung für den kompletten SOC-Bereich und für alle untersuchten C-Raten mit den experimentellen Werten überein. Der Betrag des relativen Approximationsfehlers bezogen auf die gemessene Spannung ist in einem großen Bereich kleiner als 1 %. Lediglich bei fast leerer und fast voller Batterie fällt der Approximationsfehler größer aus und erreicht Werte von bis zu etwa 3 %. Dabei ist zu beachten, dass die OCV-Kurve (dargestellt in grau in Abbildung 6.13) in diesen Bereichen sehr steil ist. Deshalb wurden größere Abweichungen zwischen der approximierten und der gemessenen Spannung erwartet.

Abbildung 6.14 vergleicht die Trainingsergebnisse für die Ladung der Batterie mit gepulstem Strom mit den Messwerten. Oben ist erneut der gesamte Verlauf der Zeitreihe dargestellt. Im dargestellten Ausschnitt in den mittleren Diagrammen befindet sich der SOC der Batterie in einem mittleren Bereich. In den unteren Diagrammen liegt der Fokus auf dem Ende der Ladephase inklusive der CV-Phase. Insgesamt weicht die approximierte Batteriespannung nur gering von den Messwerten ab. Lediglich gegen Ende des Ladeprozesses liegen größere Abweichungen vor. Der absolute Spannungsfall, der auf einen Stromsprung folgt, wird im Modell unterschätzt. Der genaue Verlauf des modellierten zeitlichen Verhaltens nach einem Stromsprung unterscheidet sich ebenfalls von den Messwerten. Die Simulation führt nach dem ohmschen Spannungsfall zu einem exponentiellen Verhalten, das aus der Dynamik erster Ordnung des RC-Gliedes resultiert (vgl. Gleichung (6.10b)). Die experimentellen Daten zeigen eher ein dynamisches Verhalten, das sich mit der Wurzel der Zeit ändert und aus der Lithiumdiffusion innerhalb der Elektrodenmaterialien resultiert [77]. Dennoch sind die Ergebnisse insbesondere unter Berücksichtigung der geringen Komplexität des gewählten GB-Modells sehr gut. Es ist anzumerken, dass für andere SOC und für die Batterieentladung ähnliche Ergebnisse erzielt wurden.

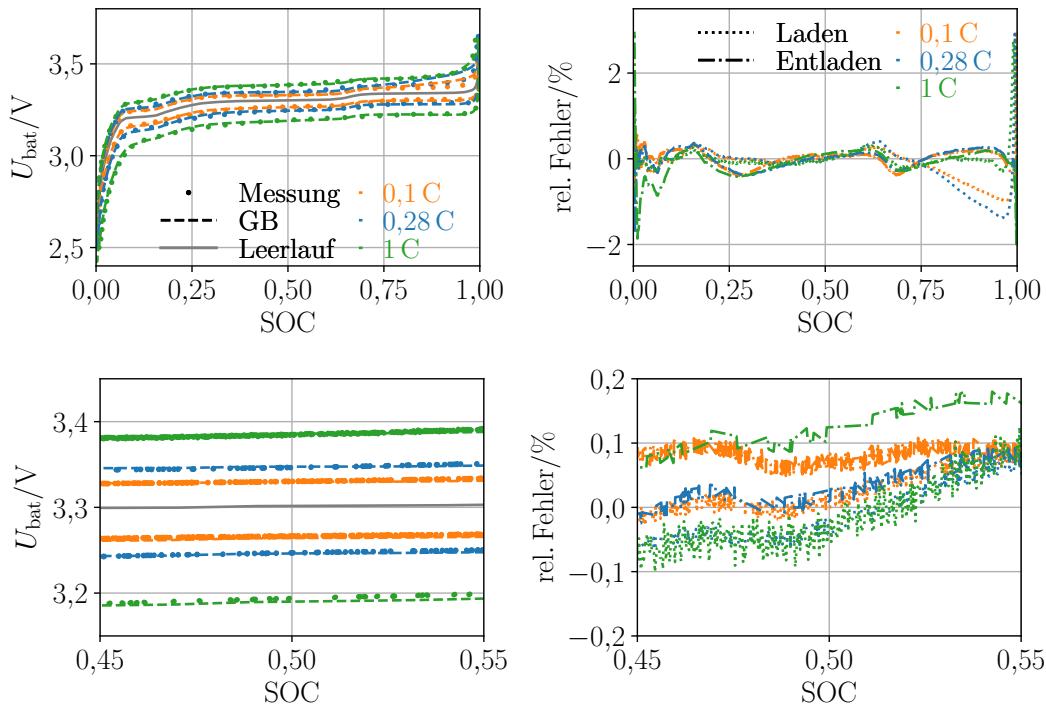


Abbildung 6.13: Trainingsergebnisse für das Grey-Box-Modell B. Die Abbildung stellt die Ergebnisse der Grey-Box-Modellierung (GB) und die experimentellen Daten für die Lade- und Entladevorgänge nach dem CCCV-Protokoll gegenüber. Links ist die Batteriespannung dargestellt. Die oberen Zweige repräsentieren Batterieladung (zeitlicher Verlauf von links nach rechts), die unteren Entladung (zeitlicher Verlauf von rechts nach links). Rechts ist der relative Approximationsfehler dargestellt. Die oberen Diagramme zeigen den gesamten Ladezustandsbereich, die unteren einen Ausschnitt bei mittlerem Ladezustand. Quelle: Figure 7 in [32], angepasst und übersetzt, lizenziert unter CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>.

Gegen Ende der Ladephase fällt die approximierte Batteriespannung zunächst zu hoch aus. Während der CV-Phase, die bei einer Zeit von etwa 3,99 h beginnt, ist sie dann jedoch kleiner als die gemessene Spannung. Auch der Spannungsverlauf kann während der CV-Phase nicht korrekt vom Modell wiedergegeben werden. Während der Ruhephase kommt es ebenfalls zu Abweichungen.

In den rechten Diagrammen sind die individuellen Spannungsbeiträge des ohmschen Widerstandes und des RC-Gliedes, die sich anhand der Auswertung des Grey-Box-Modells ergeben, dargestellt. Der ohmsche Widerstand  $R_S$  wurde im Modell als konstant angenommen. Der Spannungsfall  $U_S$  ergibt sich nach dem ohmschen Gesetz. Der Betrag des Spannungsfalls über dem RC-Glied nimmt gegen Ende des Ladeprozesses deutlich zu, bevor er in der Ruhephase auf null abfällt. Dies spiegelt die starke SOC-Abhängigkeit des Ladungstransferwiderstandes  $R$  wider. Gegen Ende der Messreihe fällt die approxi-

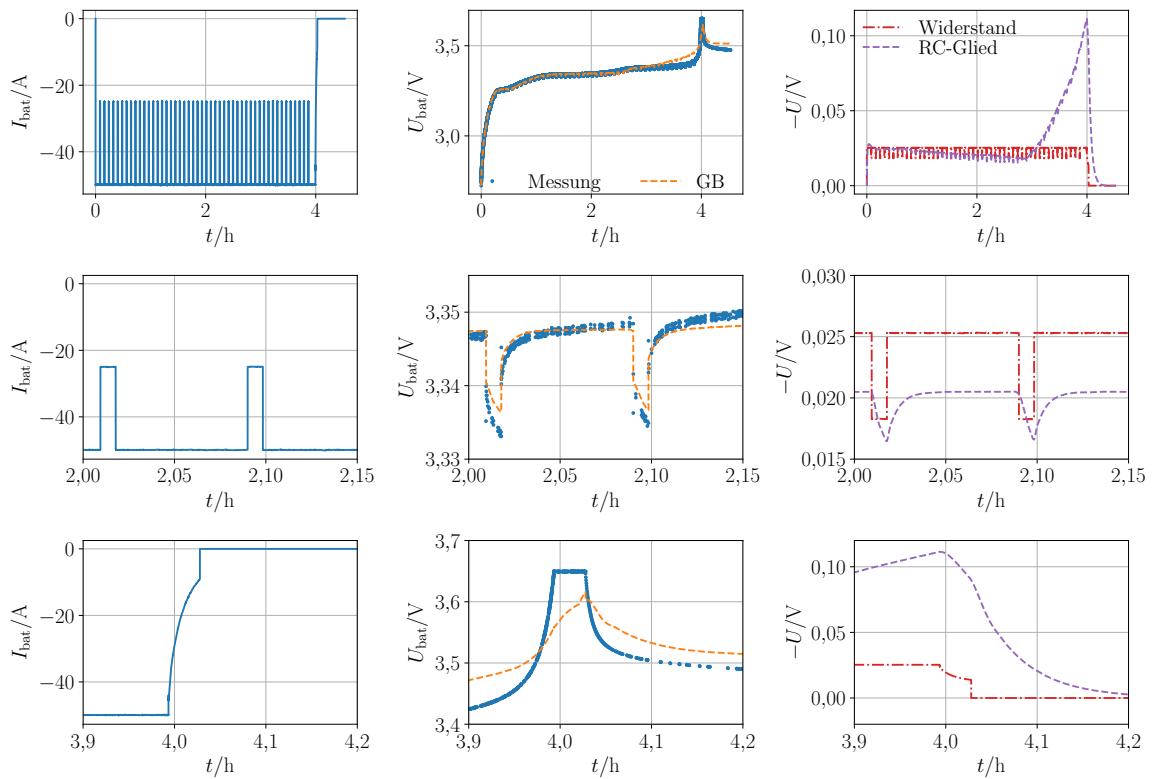


Abbildung 6.14: Trainingsergebnisse für das Grey-Box-Modell B. Die Abbildung stellt die Ergebnisse der Grey-Box-Modellierung (GB) und die experimentellen Daten für die Ladung mit gepulstem Strom gegenüber. Links ist der Batteriestrom, in der Mitte die Batteriespannung und rechts sind die individuellen Spannungsbeiträge des seriellen ohmschen Widerstandes und des RC-Gliedes, die sich anhand der Auswertung des Grey-Box-Modells ergeben, dargestellt. Die oberen Diagramme zeigen die gesamte Zeitreihe, die mittleren zwei Pulse in der Mitte der Zeitreihe und die unteren das Ende der Ladephase inklusive Ruhephase. Quelle: Figure 3 in [32], angepasst, erweitert und übersetzt, lizenziert unter CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>.

mierte Batteriespannung geringfügig höher aus als die gemessene Spannung. Die Spannungsbeiträge des ohmschen Widerstandes und des RC-Gliedes sind (nahezu) null. Die approximierte Batteriespannung entspricht maßgeblich der geschätzten OCV.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, dass das gewählte GB-Modell die Trainingsdaten gut nachbilden kann. Bei geringen und hohen SOC-Werten treten Ungenauigkeiten auf. Der exakte zeitliche Spannungsverlauf während Strompulsen kann nicht vom Modell wiedergegeben werden. Auch während CV-Phasen kommt es zu deutlichen Abweichungen zwischen der Modellvorhersage und den Messwerten.

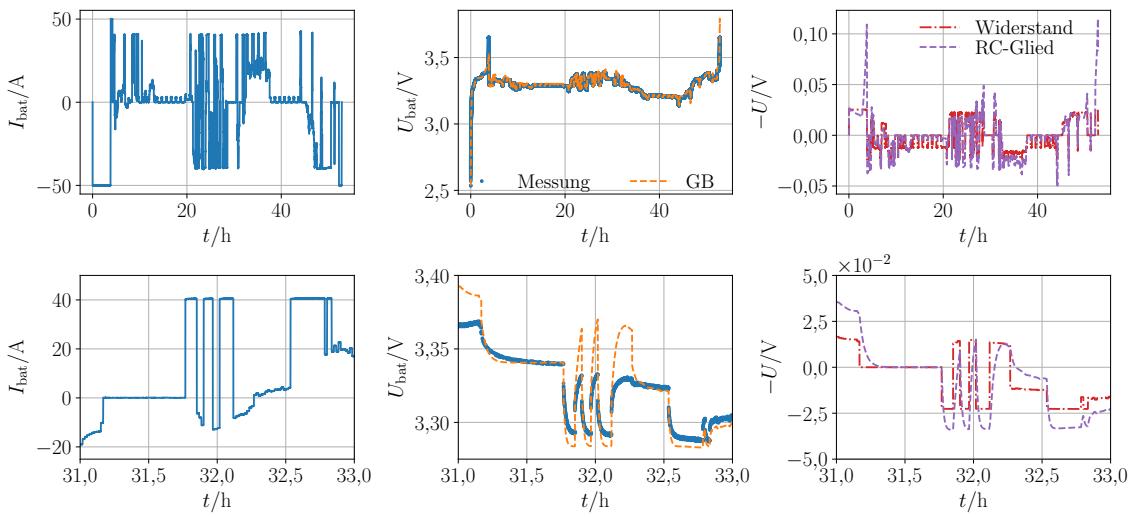


Abbildung 6.15: Testergebnisse für das Grey-Box-Modell B. Die Abbildung stellt die Ergebnisse der Grey-Box-Modellierung (GB) und die experimentellen Daten für das synthetische Lastprofil gegenüber. Links ist der Batteriestrom, in der Mitte die Batteriespannung und rechts sind die individuellen Spannungsbeiträge des seriellen ohmschen Widerstandes und des RC-Gliedes, die sich anhand der Auswertung des Grey-Box-Modells ergeben, dargestellt. Die oberen Diagramme zeigen die gesamte Zeitreihe, die unteren einen dynamischen Ausschnitt aus der Mitte der Zeitreihe. Quelle: Teile von Figure 9 in [32], angepasst, erweitert und übersetzt, lizenziert unter CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>.

#### 6.4.4.3 Vergleich des Modells mit den Testdaten

Nach Abschluss des Trainingsprozesses wurde das Modell anhand des synthetischen Lastprofils getestet.

Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildung 6.15 dargestellt. Die oberen Diagramme decken die gesamte Zeitreihe ab. Die Simulationsergebnisse weichen nur geringfügig von den Messwerten ab. Die unteren Diagramme von Abbildung 6.15 zeigen einen dynamischen Ausschnitt aus der Mitte des Lastprofils. Insbesondere während der Ladephasen mit betragsmäßig geringen Strömen bei etwa 31,9 h, 32,0 h und 32,2 h fällt die approximierte Batteriespannung deutlich zu hoch aus. Die Spannungsbeiträge des seriellen ohmschen Widerstandes und des RC-Gliedes sind in diesen Bereichen ungefähr gleich groß. Der serielle ohmsche Widerstand  $R_S$  wurde als konstant angenommen, der Ladungstransferwiderstand  $R$  wurde in Abhängigkeit des SOC und des Batteriestromes approximiert. Es ist schwierig zu beurteilen, ob der approximierte Wert des seriellen ohmschen Widerstandes  $R_S$  oder des Ladungstransferwiderstandes  $R$  für die Abweichung verantwortlich ist. Es ist jedoch hervorzuheben, dass der Trainingsdatensatz keine Belastungsphasen mit Strömen geringer Beträge während der CC-Phase enthält. Wie bereits erläutert, fällt das synthetische Lastprofil deutlich länger aus als die Zeitreihen des Trainingsdatensatzes. Dennoch fallen die Simulationsergebnisse für die gesamte Zeitreihe gut aus.

### 6.4.5 Kurzzusammenfassung

In diesem Kapitel wurde das GB-Modell B eingeführt. Bei dem GB-Modell mit RC-Glied und Hysterese diente ein relativ einfaches ESB-Modell als Ausgangsbasis. Die Struktur der DGL zur Beschreibung der zeitlichen Änderung des Spannungsfalls über dem RC-Glied wurde direkt vorgegeben. Außerdem enthält das Modell eine Hysteresespannung. Das finale GB-Modell kann die Trainings- und Testdaten gut nachbilden. Allerdings kann der zeitliche Verlauf der Batteriespannung während den Strompulsen nicht korrekt durch das Modell wiedergegeben werden. Bei geringen und hohen SOC-Werten treten die größten Approximationsfehler auf. In diesen Bereichen verläuft die OCV-Kurve steil.

## 6.5 Modell C: Grey-Box-Modell mit Diffusionselement

Aufbauend auf den Erkenntnissen aus den vorangehenden Kapiteln wurde ein GB-Modell einer Lithium-Ionen-Batterie mit Fokus auf die langsame Spannungsdynamik entwickelt. Dieses ist schematisch in Abbildung 6.1c dargestellt. Die Ergebnisse, die in diesem Kapitel gezeigt werden, wurden bereits in [34] veröffentlicht.

### 6.5.1 Grundsätzliche Vorgehensweise

Die grundsätzliche Vorgehensweise bei der GB-Modellierung ist in Abbildung 6.16 grafisch dargestellt. Ausgehend von einem einfachen ESB-Modell wurde ein BB-Ansatz („BB“) genutzt, um den seriellen ohmschen Widerstand darzustellen. Das erweiterte GB-Diffusionsmodell („GB I + GB II“), das bereits in Kapitel 5.3 eingeführt wurde, wurde zur Beschreibung der langsamen Spannungsdynamik herangezogen. Es wurden zusätzliche lernbare Parameter eingeführt. Das GB-Modell wurde skaliert und die Parameter wurden auf der Grundlage von Schätzungen der entsprechenden Größen initialisiert. Das skalierte Modell wurde anhand experimenteller Daten trainiert und getestet. Das resultierende GB-Modell kann das makroskopische Spannungsverhalten der betrachteten Lithium-Ionen-Batteriezelle auf mehreren Zeitskalen beschreiben.

Im weiteren Verlauf wird genauer auf die einzelnen Schritte bei der GB-Modellierung eingegangen.

### 6.5.2 Modellbildung

Wie zuvor bei den Modellen A und B in den Kapiteln 6.3 und 6.4 diente auch hier ein ESB als Ausgangsbasis für die GB-Modellierung. Abweichend von den vorherigen Modellen enthält dieses jedoch kein RC-Glied. Der Fokus lag auf der Modellierung von langsamen Spannungsänderungen. Das zugrundeliegende ESB ist in Abbildung 6.17 dargestellt. Es besteht aus einer SOC-abhängigen Spannungsquelle, einem seriellen ohmschen Widerstand und einem Diffusionselement  $Z_{\text{diff}}$ . Es wurde angenommen, dass der serielle ohmsche Widerstand vom SOC und vom Batteriestrom abhängt. Das Diffusionselement wurde bereits in Kapitel 5 eingeführt.

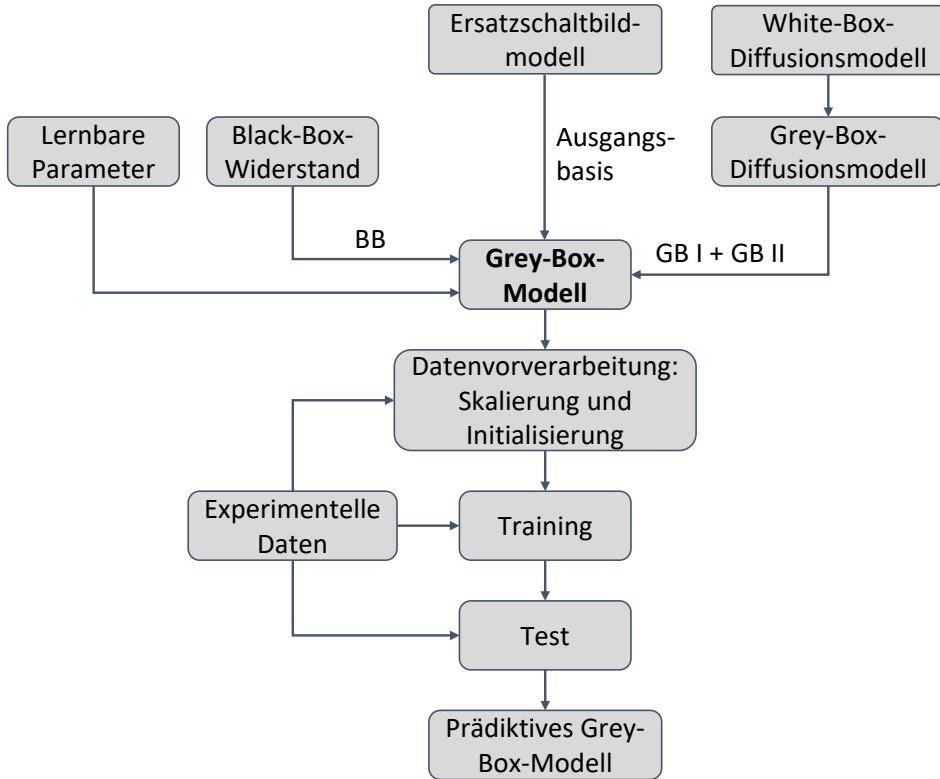


Abbildung 6.16: Übersicht über den Modellierungsansatz inklusive Training und Test des Grey-Box-Modells C. Quelle: Fig. 1 a) in [34], angepasst und übersetzt, lizenziert unter CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>.

Das ESB kann durch folgendes Gleichungssystem beschrieben werden:

$$\frac{dSOC}{dt} = -\frac{1}{C_{bat}} \cdot I_{bat}, \quad (6.11a)$$

$$U_{bat} = U_{OC}(SOC) - R_S(SOC, I_{bat}) \cdot I_{bat} - U_{diff}. \quad (6.11b)$$

Der Spannungsfall  $U_S$  über dem ohmschen Widerstand  $R_S$  ergibt sich dabei nach dem ohmschen Gesetz. Die Batteriespannung  $U_{bat}$  stellt die Ausgangsgröße des dynamischen Systems dar. Der Batteriestrom  $I_{bat}$  dient als Eingangsgröße. Wie zuvor wurde der Strom für Entladevorgänge als positiv und für Ladevorgänge als negativ definiert.

Das ESB-Modell nach Gleichungssystem (6.11) diente als Ausgangsbasis für die GB-Modellierung. Unbekannte oder nur unzureichend bekannte Parameter und Abhängigkeiten, insbesondere  $R_S(SOC, I_{bat})$  und  $U_{diff}$ , wurden durch lernbare Parameter und neuronale Netze ersetzt. Wie bei den GB-Modellen A und B wurde die Batteriekapazität  $C_{bat}$  durch einen lernbaren Parameter approximiert.

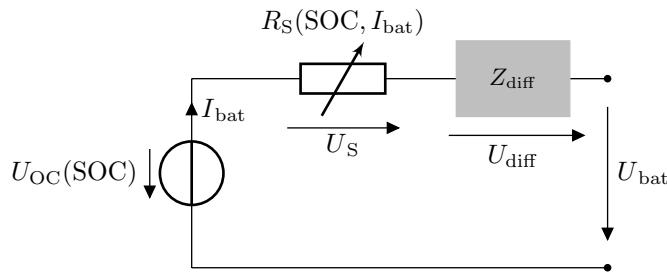


Abbildung 6.17: Ersatzschaltbild einer Batterie bestehend aus einer Leerlaufspannungsquelle, einem seriellen ohmschen Widerstand und einem Diffusionselement  $Z_{diff}$ .

In Gleichung (6.11b) sind der ohmsche Widerstand  $R_S$  sowie dessen Abhängigkeit vom SOC und vom Batteriestrom unbekannt. Der ohmsche Widerstand  $R_S$  wurde durch zwei neuronale Netze beschrieben. Das erste neuronale Netz wird zur Approximation des ohmschen Widerstandes während Entlade- oder Ruhephasen und das zweite während Ladephasen benutzt.

Die Diffusionsspannung  $U_{diff}$  wurde mit dem in Kapitel 5.3 eingeführten GB-Ansatz zur Modellierung der Diffusionsspannung approximiert. Das erweiterte GB-Diffusionsmodell nach Gleichungssystem (5.15) wurde verwendet:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial t} &= \gamma_{i+1} - \gamma_i , \quad 0 \leq i \leq 4 , \\ \gamma_0 &= 0 , \\ \gamma_i &= \left| f \left( \frac{\bar{C}_i + \bar{C}_{i-1}}{2}, \theta_f \right) \right| \cdot \alpha_i \cdot (\bar{C}_i - \bar{C}_{i-1}) , \quad 1 \leq i \leq 4 , \\ \gamma_5 &= -\alpha_5 \cdot I_{bat} , \\ C_S &= \frac{3\bar{C}_4 - \bar{C}_3}{2} , \\ U_{diff} &= \omega_1 \cdot (SOC - C_S) . \end{aligned}$$

Der GB-Ansatz wurde für die ficksche Diffusion in einem Aktivmaterialpartikel hergeleitet. In Anlehnung an die Single-Particle-Modellierung wurde dabei angenommen, dass eine Batterieelektrode aus nur einem Partikel besteht. An dieser Stelle wurde der GB-Ansatz zur Modellierung der langsamen Spannungsdynamik einer kompletten Lithium-Ionen-Batteriezelle verwendet.

Insgesamt ergibt sich folgendes GB-Modell zur Approximation der Batteriespannung:

$$\frac{dSOC}{dt} = -\frac{1}{\omega_0} \cdot I_{bat}, \quad (6.13a)$$

$$U_{bat} = U_{OC}(SOC) - R_S(SOC, I_{bat}) \cdot I_{bat} - U_{diff}, \quad (6.13b)$$

$$R_S(SOC, I_{bat}) = \begin{cases} g(SOC, I_{bat}, \theta_g), & \text{für } I_{bat} < 0, \\ h(SOC, I_{bat}, \theta_h), & \text{für } I_{bat} \geq 0, \end{cases} \quad (6.13c)$$

$$U_{diff} = \omega_1 \cdot (SOC - C_S), \quad (6.13d)$$

$$\frac{\partial \bar{C}_i}{\partial t} = \gamma_{i+1} - \gamma_i, \quad 0 \leq i \leq 4, \quad (6.13e)$$

$$\gamma_0 = 0, \quad (6.13f)$$

$$\gamma_i = \left| f\left(\frac{\bar{C}_i + \bar{C}_{i-1}}{2}, \theta_f\right) \right| \cdot \alpha_i \cdot (\bar{C}_i - \bar{C}_{i-1}), \quad (6.13g)$$

$$1 \leq i \leq 4,$$

$$\gamma_5 = -\alpha_5 \cdot I_{bat}, \quad (6.13h)$$

$$C_S = \frac{3 \cdot \bar{C}_4 - \bar{C}_3}{2}, \quad (6.13i)$$

wobei  $\omega_0$ ,  $\omega_1$  und  $\alpha_1$  bis  $\alpha_5$  lernbare Parameter und  $f$ ,  $g$  und  $h$  neuronale Netze mit ihren jeweiligen Parametern  $\theta_f$ ,  $\theta_g$  und  $\theta_h$  bezeichnen. Der Parameter  $\omega_0$  repräsentiert die Batteriekapazität in Amperestunden. Der Parameter  $\omega_1$  stellt eine Spannung dar und ist in Volt angegeben. Die Parameter  $\alpha_1$  bis  $\alpha_4$  sind dimensionslose Größen und der Parameter  $\alpha_5$  wird in  $A^{-1} s^{-1}$  angegeben. Der Eingabewert von  $f$  ist dimensionslos, der Ausgabewert hat die Einheit  $s^{-1}$ . Einer der Eingabewerte der neuronalen Netze  $g$  und  $h$  ist dimensionslos, beim anderen handelt es sich um einen Strom in Ampere. Die Ausgabewerte von  $g$  und  $h$  stellen jeweils einen Widerstandswert in Ohm dar. Das GB-Modell erhält den Batteriestrom als Eingabewert und gibt die Batteriespannung als Ausgabewert zurück.

### 6.5.3 Skalierung und Initialisierung

Der Parameter  $\omega_0$ , der die Batteriekapazität repräsentiert, wurde abweichend von der bisherigen Vorgehensweise bei den Modellen A und B (vgl. Kapitel 6.3.3 und 6.4.2) skaliert und mit  $\omega_0^* = 0,1 \cdot \omega_0 = 19,15 \text{ A h}$  initialisiert. Eine Abweichung der Batteriekapazität vom Initialwert von bis zu einigen Amperestunden wird erwartet. Aufgrund der Verwendung von SI-Einheiten im Modell musste ein zusätzlicher Umrechnungsfaktor berücksichtigt werden.

Der serielle ohmsche Widerstand wird in Gleichung (6.13c) durch neuronale Netze approximiert. Er kann anhand der Pulstests auf einen Wert von  $R_S = 2,8 \cdot 10^{-4} \Omega$  (siehe

Kapitel 6.2) geschätzt werden. Zur Vereinfachung des Trainingsprozesses wurden Skalierungsfaktoren eingeführt:

$$g^* \left( \text{SOC}, \frac{I_{\text{bat}}}{180}, \boldsymbol{\theta}_{g^*} \right) = 10^3 \cdot g(\text{SOC}, I_{\text{bat}}, \boldsymbol{\theta}_g) ,$$

$$h^* \left( \text{SOC}, \frac{I_{\text{bat}}}{180}, \boldsymbol{\theta}_{h^*} \right) = 10^3 \cdot h(\text{SOC}, I_{\text{bat}}, \boldsymbol{\theta}_h) .$$

Die Zahlenwerte der Gewichte und Schwellenwerte von  $g^*$  und  $h^*$  wurden nach der Gleichverteilung  $\mathcal{U}(-\sqrt{1/L}, \sqrt{1/L})$  mit  $L \in \mathbb{N}$  der Anzahl der Eingänge des jeweiligen Neurons (vgl. Ref. [43]) initialisiert.

Die Skalierung der lernbaren Parameter bezüglich der Spannungsdynamik wurde aus den Kapiteln 5.2.2.3 und 5.3.2.2 übernommen. Die skalierten lernbaren Parameter wurden mit  $\omega_0^* = 0,1 \text{ V}$ ,  $\alpha_i^* = 1$  für  $1 \leq i \leq 4$  und  $\alpha_5^* = 0,5 \text{ A}^{-1} \text{ s}^{-1}$  initialisiert. Für den Parameter  $\omega_1^*$  gab es in Kapitel 5.3.2.2 zwei Parameter, einen für die Modellierung des Warburgverhaltens und einen für die Modellierung des RC-Verhaltens. Hier wurde ein dazwischenliegender Wert gewählt.

Das skalierte GB-Modell kann wie folgt beschrieben werden:

$$\frac{d\text{SOC}}{dt} = -\frac{1}{10 \cdot \omega_0^* \cdot 3600 \text{ s h}^{-1}} \cdot I_{\text{bat}} , \quad (6.15a)$$

$$U_{\text{bat}} = U_{\text{OC}}(\text{SOC}) - R_S(\text{SOC}, I_{\text{bat}}) \cdot I_{\text{bat}} - U_{\text{diff}} , \quad (6.15b)$$

$$R_S(\text{SOC}, I_{\text{bat}}) = \begin{cases} 10^{-3} \cdot g^* \left( \text{SOC}, \frac{I_{\text{bat}}}{180}, \boldsymbol{\theta}_{g^*} \right) , & \text{für } I_{\text{bat}} < 0 , \\ 10^{-3} \cdot h^* \left( \text{SOC}, \frac{I_{\text{bat}}}{180}, \boldsymbol{\theta}_{h^*} \right) , & \text{für } I_{\text{bat}} \geq 0 , \end{cases} \quad (6.15c)$$

$$U_{\text{diff}} = 10 \cdot \omega_1^* \cdot (\text{SOC} - C_S) , \quad (6.15d)$$

$$\frac{\partial \bar{C}_i}{\partial t} = \gamma_{i+1} - \gamma_i , \quad 0 \leq i \leq 4 , \quad (6.15e)$$

$$\gamma_0 = 0 , \quad (6.15f)$$

$$\gamma_i = 0,1 \cdot \left| f^* \left( \frac{\bar{C}_i + \bar{C}_{i-1}}{2}, \boldsymbol{\theta}_{f^*} \right) \right| \cdot \alpha_i^* \cdot (\bar{C}_i - \bar{C}_{i-1}) , \quad (6.15g)$$

$$1 \leq i \leq 4 ,$$

$$\gamma_5 = -10^{-5} \cdot \alpha_5^* \cdot I_{\text{bat}} , \quad (6.15h)$$

$$C_S = \frac{3 \cdot \bar{C}_4 - \bar{C}_3}{2} , \quad (6.15i)$$

wobei  $\omega_0^*$ ,  $\omega_1^*$  und  $\alpha_1^*$  bis  $\alpha_5^*$  skalierte lernbare Parameter darstellen. Bei  $f^*$ ,  $g^*$  und  $h^*$  handelt es sich um neuronale Netze. Da die Skalierungsfaktoren dimensionslos gewählt wurden, haben die skalierten Parameter die gleichen Einheiten wie die unskalierten in Gleichungssystem (6.13). Es wurden neuronale Netze mit je einer versteckten Schicht gewählt. Die ReLU-Funktion wurde als Aktivierungsfunktion verwendet. Das neuronale Netz  $f^*$  hat einen Eingang und zehn versteckte Neuronen. Die neuronalen Netze  $g^*$  und

$h^*$  haben hingegen jeweils zwei Eingänge. Bei der GB-Modellierung in Kapitel 6.4 konnte die Abhängigkeit des ohmschen Widerstandes vom SOC und vom Batteriestrom mit neuronalen Netzen mit je einer versteckten Schicht mit 100 versteckten Neuronen und mit ReLU-Aktivierung bereits ausreichend genau approximiert werden. Beim aktuellen Modell wurden deshalb auch 100 versteckte Neuronen für  $g^*$  und  $h^*$  gewählt. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die Kombination der Gleichungen (6.15e) und (6.15g) NODE mit Vorwissen darstellen.

#### 6.5.4 Training und Test

Es musste eine große Anzahl von Parametern durch mathematische Optimierung identifiziert werden: Die 7 Parameter  $\omega_0^*$ ,  $\omega_1^*$  und  $\alpha_1^*$  bis  $\alpha_5^*$  sowie die Gewichte und Schwellenwerte  $\theta_{f^*}$ ,  $\theta_{g^*}$  und  $\theta_{h^*}$  der neuronalen Netze  $f^*$ ,  $g^*$  und  $h^*$ . Das neuronale Netz  $f^*$  hat ein Eingangsneuron, eine versteckte Schicht mit zehn Neuronen und ein Ausgangsneuron. Insgesamt besteht  $\theta_{f^*}$  somit aus 31 Parametern. Die neuronalen Netze  $g^*$  und  $h^*$  haben jeweils zwei Eingangsneuronen, eine versteckte Schicht mit 100 Neuronen und ein Ausgangsneuron. Für  $\theta_{g^*}$  und  $\theta_{h^*}$  ergeben sich somit jeweils 401 Parameter. Insgesamt hat das GB-Modell  $C = 7 + 31 + 401 + 401 = 840$  zu optimierende Parameter.

Erneut standen die Lade- und Entladekurven, die nach dem CCCV-Protokoll aufgenommen wurden, sowie die Messdaten zur Ladung und Entladung mit gepulstem Strom zum Trainieren des Modells zur Verfügung. Zur Lösung der DGL nach Gleichung (6.15a) und der NODE nach Gleichung (6.15e) in Kombination mit Gleichung (6.15g) wurde das adaptive Verfahren nach Dormand und Prince der Ordnung 5(4) mit Schrittweitensteuerung verwendet.

Aufgrund der geringen Datenbasis wurde das Training in mehreren Schritten vollzogen. Zunächst wurden ausschließlich die Parameter  $\theta_{g^*}$  und  $\theta_{h^*}$  anhand des geschätzten Wertes für den seriellen Widerstand von  $2,8 \cdot 10^{-4} \Omega$  optimiert. Im weiteren Verlauf wurde dann das gesamte GB-Modell betrachtet. Zunächst wurden die Trainingsdaten, die nach dem CCCV-Protokoll aufgenommen wurden, verwendet. Anschließend lag der Fokus auf der Batteriedynamik. Abschließend wurden zur weiteren Optimierung der Parameter alle Trainingsdaten genutzt. Kurz vor Ende des Trainings lag der Fokus noch einmal auf der Optimierung der Parameter der neuronalen Netze  $g^*$  und  $h^*$ , die die Abhängigkeit des seriellen ohmschen Widerstandes  $R_S$  vom SOC und vom Batteriestrom approximieren. Eine detaillierte Beschreibung des Trainingsprozesses ist in Anhang A.2 zu finden.

Insgesamt wurden 500 Trainingsepochen durchgeführt. Dabei wurde die Lernrate zwischen  $\eta = 0,01$  und  $\eta = 10^{-4}$  variiert. Die lernbaren Parameter wurden jeweils gespeichert, wenn sich der gesamte Trainingsfehler während einer Trainingsepoke verringerte.

Aufgrund der geringen Datenmenge wurde auf die Abspaltung eines Validierungsdatensatzes verzichtet. Das finale GB-Modell wurde anhand des synthetischen Lastprofils getestet.

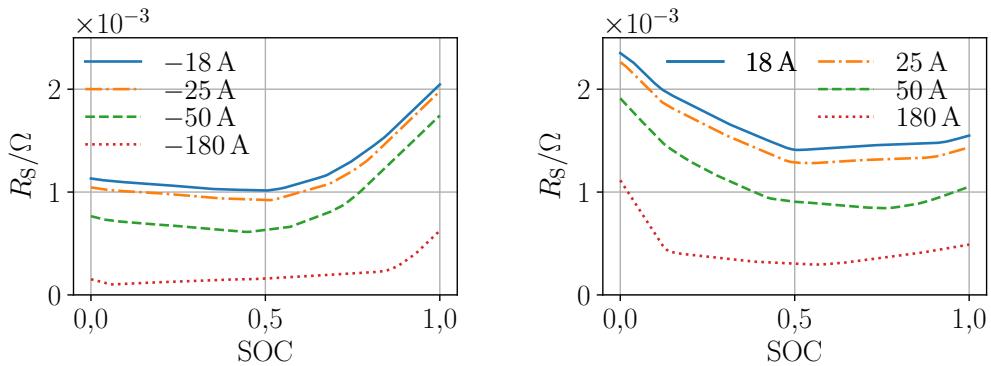


Abbildung 6.18: Simulationsergebnisse für das Grey-Box-Modell C. Die Abbildung zeigt den seriellen ohmschen Widerstand  $R_S$  als Funktion des Ladezustandes für unterschiedliche Batterieströme. Links sind die Ergebnisse für die Batterieladung, rechts für die Batterieentladung dargestellt. Quelle: Diagramme aus Fig. 6 in [34], angepasst, lizenziert unter CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>.

## 6.5.5 Ergebnisse und Diskussion

### 6.5.5.1 Ausgabe der trainierten neuronalen Netze und der lernbaren Parameter

Die neuronalen Netze  $g^*$  und  $h^*$  wurden zur Approximation der Abhängigkeit des seriellen ohmschen Widerstandes  $R_S$  vom Batteriestrom und vom SOC verwendet. Abbildung 6.18 zeigt die Trainingsergebnisse für  $R_S$  für unterschiedliche Batterieströme über den kompletten SOC-Bereich. Die linke Seite der Abbildung zeigt die Ergebnisse für Ladevorgänge ( $I_{bat} < 0 \text{ A}$ ), die sich anhand der Auswertung von  $g^*$  unter Berücksichtigung der Skalierungsfaktoren ergeben. Die rechte Seite der Abbildung zeigt die entsprechenden Ergebnisse für Entladevorgänge ( $I_{bat} > 0 \text{ A}$ ), die sich aus  $h^*$  ergeben. Der ohmsche Widerstand nimmt Werte von bis zu einigen Milliohm an. Die Größenordnung des seriellen ohmschen Widerstandes entspricht der Größenordnung des in Kapitel 6.2 angenommenen Wertes. Mit abnehmendem Betrag des Batteriestromes nimmt er zu. Bei geringen und hohen SOC-Werten fällt der ohmsche Widerstand im Vergleich zu einem mittleren SOC höher aus. Es liegt eine Asymmetrie zwischen dem Widerstand bei Batterieladung und bei Batterieentladung vor. Während Ladevorgängen erreicht der ohmsche Widerstand die höchsten Werte, wenn die Batterie (beinahe) vollständig geladen ist. Beim Entladen werden die höchsten Widerstandswerte bei (fast) leerer Batterie erreicht.

Abbildung 6.19 zeigt die Ausgabe des skalierten neuronalen Netzes  $f^*$  nach Beenden des Trainings. Das neuronale Netz  $f^*$  repräsentiert den teilweise entdimensionalisierten, konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten. Es zeigt sich eine abschnittsweise lineare Abhängigkeit von der entdimensionalisierten Konzentration. Eine physikalische Interpretation des erlernten Verhaltens ist schwierig, da das makroskopische Zellverhalten repräsentiert wird.

Die skalierten lernbaren Parameter  $\alpha_1^*$  bis  $\alpha_5^*$ ,  $\omega_0^*$  und  $\omega_1^*$  sind Tabelle 6.2 zu entnehmen. Die Parameter  $\alpha_1^*$  bis  $\alpha_4^*$  stellen ein Maß für die Länge der Kontrollvolumen entlang des Diffusionspfades dar. Die Werte nehmen geringfügig mit zunehmendem  $i$  ab. Das bedeutet,

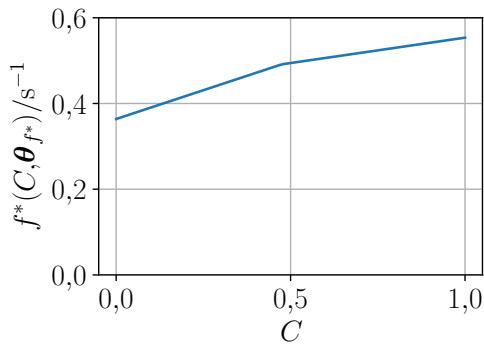


Abbildung 6.19: Simulationsergebnisse für das Grey-Box-Modell C. Die Abbildung zeigt die Ausgabe des neuronalen Netzes  $f^*$ , das den skalierten, teilweise entdimensionalisierten Diffusionskoeffizienten als Funktion der entdimensionalisierten Konzentration repräsentiert. Quelle: Diagramm aus Fig. 6 in [34], angepasst, lizenziert unter CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>.

Tabelle 6.2: Simulationsergebnisse für das Grey-Box-Modell C. Die Tabelle enthält die skalierten lernbaren Parameter nach Beenden des Trainingsprozesses. Quelle: Table 1 in [34], angepasst und übersetzt, lizenziert unter CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>.

$\alpha_1^*/-$	$\alpha_2^*/-$	$\alpha_3^*/-$	$\alpha_4^*/-$	$\alpha_5^*/(A^{-1} s^{-1})$	$\omega_0^*/A h$	$\omega_1^*/V$
1,154	1,110	0,928	0,837	0,7252	19,12	0,1362

tet, dass die Kontrollvolumen zur Partikeloberfläche hin länger werden. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die Parameter  $\alpha_1^*$  bis  $\alpha_4^*$  bei der Modellierung des Warburgelementes mit zunehmendem  $i$  größer werden und bei der Modellierung des idealen RC-Gliedes mit zunehmendem  $i$  stark abnehmen (vgl. Tabelle 5.1). Der Parameter  $\alpha_5^*$  stellt den skalierten Proportionalitätsfaktor zwischen dem Batteriestrom und dem molaren Fluss unter Berücksichtigung der Länge des oberflächennächsten Kontrollvolumens und des Einflusses der Entdimensionalisierung dar. Er fällt größer aus als in Kapitel 6.5.3 angenommen. Er entspricht jedoch näherungsweise den approximierten Werten für  $\alpha_5^*$  bei der GB-Modellierung des Warburgelementes und des RC-Gliedes (siehe Tabelle 5.1). Der lernbare Parameter  $\omega_0^*$  dient zur Approximation der Batteriekapazität. Unter Berücksichtigung des in Kapitel 6.5.3 eingeführten Skalierungsfaktors ergibt sich eine approximierte Batteriekapazität von  $C_{bat} = 191,2 \text{ A h}$ . Diese stimmt näherungsweise mit dem in Kapitel 6.5.3 angenommenen Startwert überein. Der Parameter  $\omega_1^*$  stellt den skalierten Proportionalitätsfaktor zwischen der Diffusionsspannung und der Differenz zwischen dem SOC und der Oberflächenkonzentration dar. Er fällt geringfügig größer aus als der in Kapitel 6.5.3 gewählte Startwert.

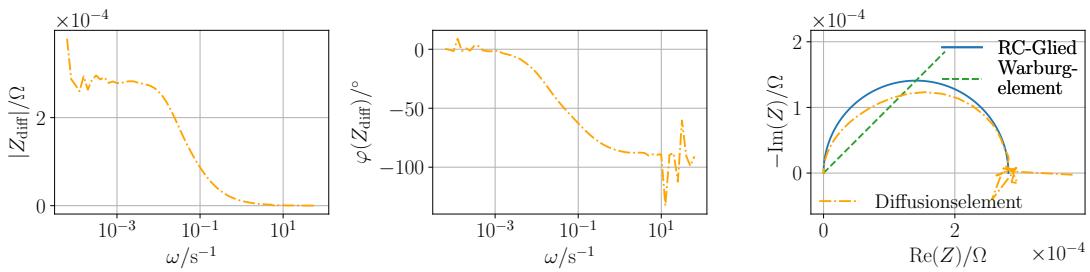


Abbildung 6.20: Simulationsergebnisse für das Grey-Box-Modell C. Die Abbildung zeigt das simulierte elektrochemische Impedanzspektrum des Diffusionselementes  $Z_{\text{diff}}$ . Die Impedanz wurde anhand der Spannungsantwort auf einen Stromsprung ermittelt. Links ist der Amplitudengang, in der Mitte der Phasengang und rechts das Nyquist-Diagramm im Vergleich zu einem idealen RC-Glied und zu einem idealen Warburgelement, das sich durch Diffusion im halbunendlichen Raum ergibt, dargestellt. Die Frequenzachse ist logarithmisch aufgetragen.

### 6.5.5.2 Modellverhalten

Um das finale GB-Modell besser beurteilen zu können, wurde das Verhalten im Frequenzbereich untersucht. Dabei wurde entsprechend den Ausführungen in Kapitel 3 vorgegangen. Das Diffusionselement  $Z_{\text{diff}}$  wurde betrachtet. Die durchschnittlichen entdimensionalisierten Konzentrationen in den Kontrollvolumen sowie der SOC wurden jeweils mit 0,6 initialisiert. Es wurde ein linearer Stromanstieg von  $I_{\text{bat}} = 0 \text{ A}$  auf  $I_{\text{bat}} = 1,8 \text{ A}$  innerhalb von  $10^{-5} \text{ s}$  simuliert. Insgesamt wurde eine Simulationszeit von 72000 s gewählt. Die Impedanz wurde für ein Frequenzband zwischen  $10^{-5} \text{ Hz}$  und  $10 \text{ Hz}$  berechnet.

In Abbildung 6.20 sind die Ergebnisse für das trainierte GB-Modell C dargestellt. Das linke Diagramm zeigt den Amplitudengang, das mittlere den Phasengang und das rechte das resultierende Nyquist-Diagramm. Zum Vergleich ist zusätzlich das Nyquist-Diagramm eines idealen Warburgelementes, das sich durch Diffusion im halbunendlichen Raum ergibt, und eines idealen RC-Gliedes dargestellt. Der ohmsche Widerstand des fiktiven RC-Gliedes wurde durch Auswertung der maximalen Diffusionsspannung, die auf den Stromsprung folgt, ermittelt. Das Nyquist-Diagramm des Diffusionselementes des GB-Modells stellt weder einen idealen Halbkreis noch eine Gerade dar. Es handelt sich eher um einen eingedrückten Halbkreis. Das Nyquist-Diagramm des Diffusionselementes ähnelt dem Nyquist-Diagramm eines ZARC-Elementes (vgl. [18]). ZARC-Elemente werden häufig zur Modellierung der Doppelschicht und des Ladungstransfers verwendet [18]. Der Betrag von  $Z_{\text{diff}}$  nimmt mit steigender Frequenz ab. Die Phase nimmt ebenfalls mit der Frequenz ab. Sie verringert sich von etwa  $0^\circ$  auf etwa  $-90^\circ$ .

Das Diffusionselement  $Z_{\text{diff}}$  basiert auf ficksscher Diffusion. An dieser Stelle ist es deshalb interessant, die Konzentrationsprofile in den Kontrollvolumen zu betrachten. Abbildung 6.21 zeigt exemplarisch den approximierten SOC der Batteriezelle sowie die Konzentrationen für die Ladung mit gepulstem Strom, die sich anhand der Auswertung des GB-Modells ergeben. Die Abbildung zeigt die Oberflächenkonzentration (in der Legende mit S bezeichnet) sowie die durchschnittlichen entdimensionalisierten Konzentrationen

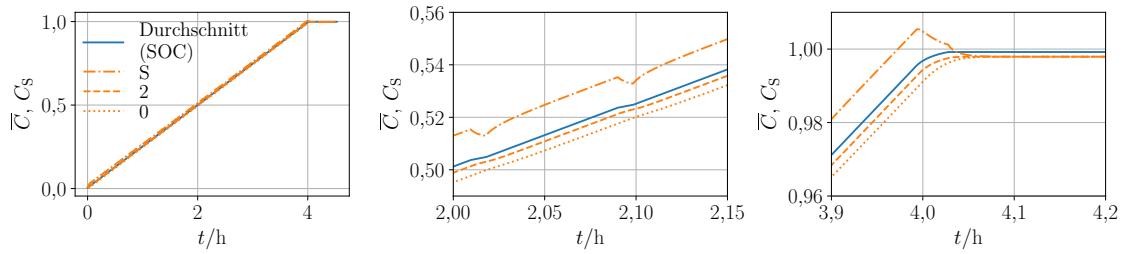


Abbildung 6.21: Simulationsergebnisse für das Grey-Box-Modell C. Die Abbildung zeigt den Konzentrationsverlauf, der sich anhand des Grey-Box-Modells für die Ladung mit gepulstem Strom ergibt. Das linke Diagramm zeigt die gesamte Zeitreihe, das mittlere zwei Pulse in der Mitte der Zeitreihe und das rechte das Ende der Ladephase inklusive Ruhephase. Die Legende gibt die Position entlang des Diffusionspfades an, wobei S die Oberfläche, 2 das mittlere und 0 das innerste Kontrollvolumen bezeichnet. Quelle: Fig. 5 in [34], angepasst und übersetzt, lizenziert unter CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>.

im mittleren Kontrollvolumen (in der Legende mit 2 bezeichnet) und im innersten Kontrollvolumen (in der Legende mit 0 bezeichnet). Die zugehörigen Stromverläufe können Abbildung 6.14 entnommen werden. Nach der Definition der entdimensionalisierten Konzentration entspricht der SOC der durchschnittlichen Konzentration im gesamten Partikel. Der SOC wird im GB-Modell jedoch nicht durch eine Mittelwertbildung, sondern durch die zeitliche Integration des Stromes nach Gleichung (6.15a) bestimmt. Der SOC liegt während der Ladephase zwischen der Oberflächenkonzentration und der Konzentration im innersten Kontrollvolumen. Während der Ruhephase nähern sich die Konzentrationen einander an. Der approximierte SOC fällt geringfügig höher aus als die vorhergesagten Konzentrationen. Die Modellvorhersage des SOC und/oder der Konzentrationen ist in diesem Fall mit einer geringen Ungenauigkeit behaftet.

Bei der Ladung mit gepulstem Strom ergeben sich die in Abbildung 6.22 dargestellten Verläufe der zeitlichen Änderungen der Durchschnittskonzentrationen innerhalb der einzelnen Kontrollvolumen. An der Oberfläche ist die Konzentrationsänderung am größten. Von dort breitet sich die Änderung deutlich in die inneren Kontrollvolumen aus. Es ergibt sich ein relativ gleichmäßiges Muster. Zwischen Beginn und Ende der Ladephase (ohne Ruhephase) ergeben sich kaum Unterschiede.

#### 6.5.5.3 Vergleich des Modells mit den Trainingsdaten

In Abbildung 6.23 sind die Trainingsergebnisse für die Messdaten, die nach dem CCCV-Protokoll aufgenommen wurden, dargestellt. Es wurde eine Darstellung über dem SOC gewählt, um einen besseren Vergleich der Ergebnisse bei unterschiedlichen C-Raten zu ermöglichen. Die linken Diagramme zeigen die gemessenen und die approximierten Batteriespannungen. Rechts ist der relative Approximationsfehler bezogen auf die gemessene Batteriespannung dargestellt. Die oberen Diagramme zeigen den gesamten SOC-Bereich, die unteren einen Ausschnitt bei mittlerem SOC. Aus Gründen der Übersichtlichkeit

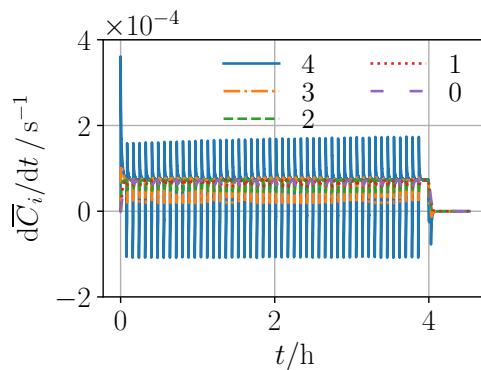


Abbildung 6.22: Simulationsergebnisse für das Grey-Box-Modell C. Die Abbildung zeigt die zeitliche Änderung der Konzentrationen, die sich anhand des Grey-Box-Modells für die Ladung mit gepulstem Strom ergibt. Die Legende gibt die Position entlang des Diffusionspfades an, wobei 4 das an der Oberfläche liegende und 0 das innerste Kontrollvolumen bezeichnet.

wurden im Diagramm links oben nicht alle Spannungsmesswerte dargestellt. Es wurde eine Interpolation mit anschließender Auswahl von 40 äquidistant verteilten Werten durchgeführt. Zur Erstellung des Diagramms rechts oben wurde nur jeder fünfte Wert verwendet.

Die Simulationsergebnisse zeigen im gesamten SOC-Bereich und für alle dargestellten Ströme eine gute Übereinstimmung mit den Messwerten. Der relative Approximationsfehler liegt in einem großen Bereich betragsmäßig unter 1 %. Lediglich bei sehr niedrigen und sehr hohen SOC-Werten erreicht der absolute Betrag des Fehlers Werte von bis zu 4 %. Die OCV-Kurve (in Abbildung 6.23 in grau dargestellt) verläuft bei niedrigen und hohen SOC-Werten sehr steil, weshalb in diesen Bereichen größere Modellierungsfehler erwartet wurden.

Zusätzlich zu den Messdaten, die nach dem CCCV-Protokoll aufgenommen wurden, standen Messreihen von einem Lade- und einem Entladevorgang mit gepulstem Strom zum Training zu Verfügung. Abbildung 6.24 zeigt exemplarisch die Ergebnisse für den Ladevorgang mit gepulstem Strom. Hier wurde eine zeitliche Darstellung gewählt. Oben ist jeweils die gesamte Zeitreihe, in der Mitte sind zwei Pulse bei mittlerem SOC und unten ist die Ruhephase dargestellt. Die linken Diagramme zeigen den Batteriestrom, in den mittleren Diagrammen ist die Spannung und rechts sind die jeweiligen Beiträge des ohmschen Widerstandes und des Diffusionselementes zur Gesamtspannung dargestellt.

Aus der Darstellung der gesamten Zeitreihe wird ersichtlich, dass die geschätzte Batteriespannung für einen Großteil des Ladeprozesses gut mit der gemessenen Batteriespannung übereinstimmt. Gegen Ende des Ladeprozesses weicht die Modellvorhersage stärker von den Messwerten ab. In diesem Bereich ist der SOC hoch. Ähnliche Resultate können beim Entladevorgang, der nicht dargestellt ist, festgestellt werden: Die Spannung kann für geringe SOC-Werte gegen Ende des Entladevorgangs nicht korrekt durch das GB-Modell wiedergegeben werden. Dies deckt sich mit den vergleichsweise großen Approximationsfehlern bei geringen und hohen SOC-Werten bei den Lade- und Entladevorgängen nach dem CCCV-Protokoll.

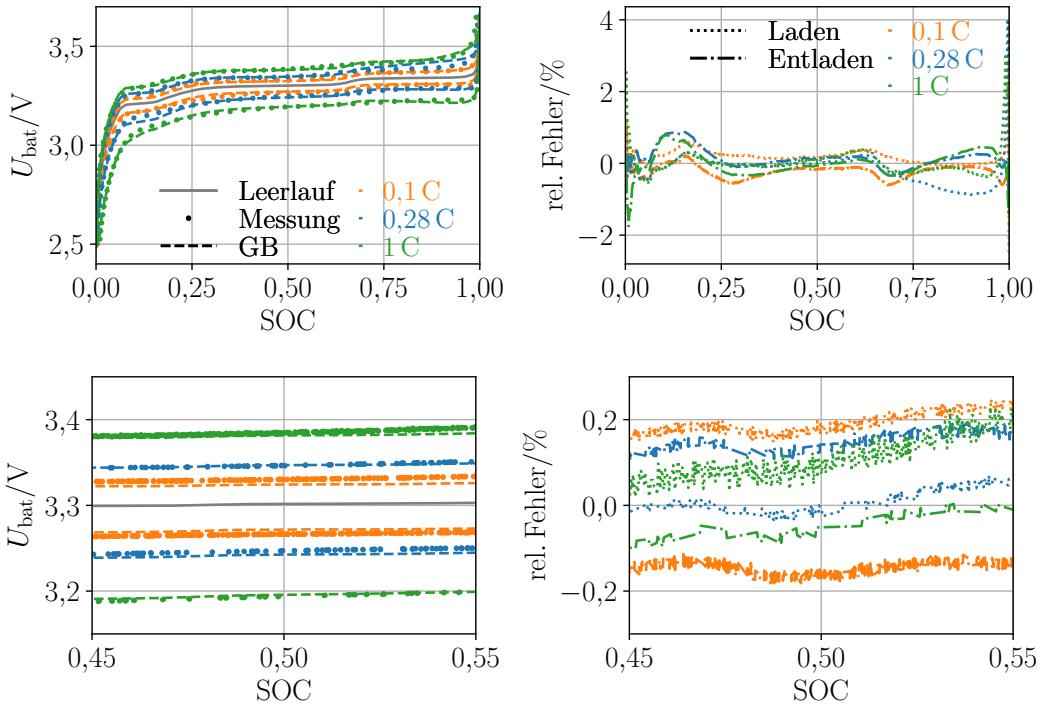


Abbildung 6.23: Trainingsergebnisse für das Grey-Box-Modell C. Die Abbildung stellt die Ergebnisse der Grey-Box-Modellierung (GB) und die experimentellen Daten für die Lade- und Entladevorgänge nach dem CCCV-Protokoll gegenüber. Links ist die Batteriespannung dargestellt. Die oberen Zweige repräsentieren Batterieladung (zeitlicher Verlauf von links nach rechts), die unteren Entladung (zeitlicher Verlauf von rechts nach links). Rechts ist der relative Approximationsfehler dargestellt. Die oberen Diagramme zeigen den gesamten Ladezustandsbereich, die unteren einen Ausschnitt bei mittlerem Ladezustand. Quelle: Fig. 2 in [34], angepasst, erweitert und übersetzt, lizenziert unter CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>.

Während der Pulse in der Mitte der Zeitreihe kann das Modell die Spannung qualitativ korrekt vorhersagen. Die Abweichung zwischen den Messdaten und der Modellvorhersage ist gering. Allerdings nimmt die Abweichung mit zunehmender Dauer einer konstanten Strombelastung zu, wie besonders gegen Ende des im mittleren Diagramm von Abbildung 6.24 dargestellten Zeitabschnitts sichtbar wird.

Das Modell kann die tatsächliche Batteriespannung gegen Ende der Ladephase einschließlich der Ruhephase nicht korrekt wiedergeben. Der Absolutwert des Spannungsfalls über dem ohmschen Widerstand  $R_S$  nimmt mit dem Betrag des Stromes ab. Während der Ruhephase ist er null. Dies ergibt sich durch die Anwendung des ohmschen Gesetzes im Modell. Der Betrag des Spannungsfalls über dem Diffusionselement nimmt mit abnehmendem Strombetrag ebenfalls ab. Zu Beginn der Ruhephase liegt jedoch weiterhin ein Spannungsbeitrag ungleich null vor. Der Batteriestrom ist null, somit ändert sich der

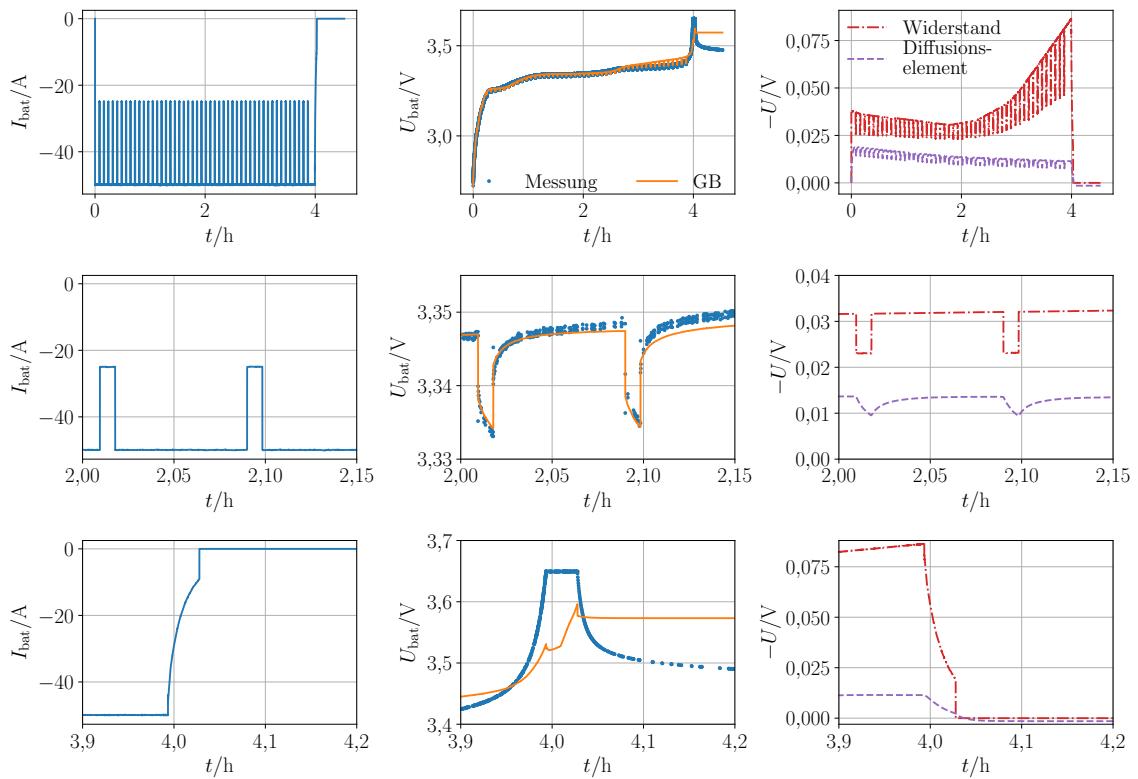


Abbildung 6.24: Trainingsergebnisse für das Grey-Box-Modell C. Die Abbildung stellt die Ergebnisse der Grey-Box-Modellierung (GB) und die experimentellen Daten für die Ladung mit gepulstem Strom gegenüber. Links ist der Batteriestrom dargestellt, in der Mitte die Batteriespannung und rechts sind die individuellen Spannungsbeiträge des seriellen ohmschen Widerstandes und des Diffusionselementes, die sich anhand der Auswertung des Grey-Box-Modells ergeben, dargestellt. Die oberen Diagramme zeigen die gesamte Zeitreihe, die mittleren zwei Pulse in der Mitte der Zeitreihe und die unteren das Ende der Ladephase inklusive Ruhephase. Quelle: Fig. 3 in [34], angepasst und übersetzt, lizenziert unter CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>.

approximierte SOC und damit auch die approximierte OCV nicht mehr. Zu Beginn der Ruhephase fällt die approximierte Batteriespannung wesentlich kleiner aus als der Messwert. Daraus lässt sich ableiten, dass der Betrag der approximierten Diffusionsspannung zu Beginn der Ruhephase zu klein ist. Außerdem zeigt der Vergleich der gemessenen und der approximierten Spannung, dass die Spannungsrelaxation während der Ruhephase im Modell zu schnell abläuft.

Gegen Ende der Zeitreihe verzeichnet die approximierte Diffusionsspannung einen Vorzeichenwechsel. Dieser lässt sich durch den Vergleich des SOC und der Oberflächenkonzentration anhand von Abbildung 6.21 erklären. Die approximierte Oberflächenkonzentration fällt zunächst höher aus als der geschätzte SOC. Während der CV-Phase nähern sich die beiden Werte einander an. Schließlich fällt die Oberflächenkonzentration im Modell sogar

niedriger aus als der SOC. Dies ist, wie bereits erläutert, auf Modellgenauigkeiten zurückzuführen. Nach Gleichung (6.15d) wirkt sich das Vorzeichen der Differenz zwischen dem SOC und der Oberflächenkonzentration direkt auf das Vorzeichen der Diffusionsspannung aus.

Darüber hinaus liegt eine große Diskrepanz zwischen der finalen gemessenen und modellierten Batteriespannung vor. Die approximierten Spannungsfälle über dem ohmschen Widerstand und dem Diffusionselement sind gegen Ende der Zeitreihe (nahezu) null. Die geschätzte Batteriespannung entspricht maßgeblich der OCV. Die OCV ergibt sich nach Gleichung (6.15b) durch Auswertung der entsprechenden Kennlinie anhand des SOC. Dies legt nahe, dass der geschätzte SOC der Batterie zu diesem Zeitpunkt ungenau ist. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die OCV-Kurve im Bereich hoher SOC-Werte sehr steil verläuft und sich geringfügige Ungenauigkeiten bei der SOC-Bestimmung deshalb in sichtbaren Abweichungen der OCV bemerkbar machen. Bei der Entladung, die nicht graphisch dargestellt ist, ergeben sich ähnliche Ergebnisse für die fast leere Batterie.

Abschließend kann festgehalten werden, dass das GB-Modell die Trainingsdaten im Bereich mittlerer SOC-Werte gut nachbilden kann. Bei geringen und hohen SOC-Werten sind die Modellvorhersagen ungenau. Insbesondere die CV-Phase und die Ruhephase können nicht korrekt vom Modell wiedergegeben werden.

### 6.5.5.4 Vergleich des Modells mit den Testdaten

Das finale GB-Modell wurde anhand des synthetischen Lastprofils der Heimspeicherbatterie getestet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.25 dargestellt.

In der Übersichtsdarstellung oben zeigt die simulierte Batteriespannung eine gute Übereinstimmung mit den Messwerten. Die größten Approximationsfehler ergeben sich bei hoher gemessener Batteriespannung. In den unteren Diagrammen von Abbildung 6.25 ist ein dynamischer Ausschnitt aus der Mitte der Zeitreihe dargestellt. Bei der Betrachtung dieses Ausschnittes wird deutlich, dass die Modellvorhersage Abweichungen von den Messwerten aufweist. Sowohl der Spannungsbetrag als auch die Dynamik wird ungenau durch das Modell wiedergegeben. Insbesondere während Ladephassen mit betragsmäßig geringem Strom (negative Ströme bei etwa 31,9 h, 32,0 h und 32,2 h) ist der Approximationsfehler groß. Aus den Spannungsbeiträgen des ohmschen Widerstandes und des Diffusionselementes lässt sich ableiten, dass hauptsächlich der ohmsche Widerstand für diese Modellabweichungen verantwortlich ist. Es ist zu erwähnen, dass der Trainingsdatensatz keine Lade- und Entladephassen mit kleinen Strombeträgen bei mittlerem SOC enthält.

Zu Beginn der Ruhephase bei etwa 31,2 h wird deutlich, dass die Relaxation im Modell zu schnell abläuft. Dies deckt sich mit den schlechten Ergebnissen bei der Modellierung der Ruhephase nach der Ladung mit gepulstem Strom. An dieser Stelle ist unklar, ob die Abweichungen aufgrund der gewählten Modellstruktur oder aufgrund der geringen Trainingsdatenmenge zustande kommen.

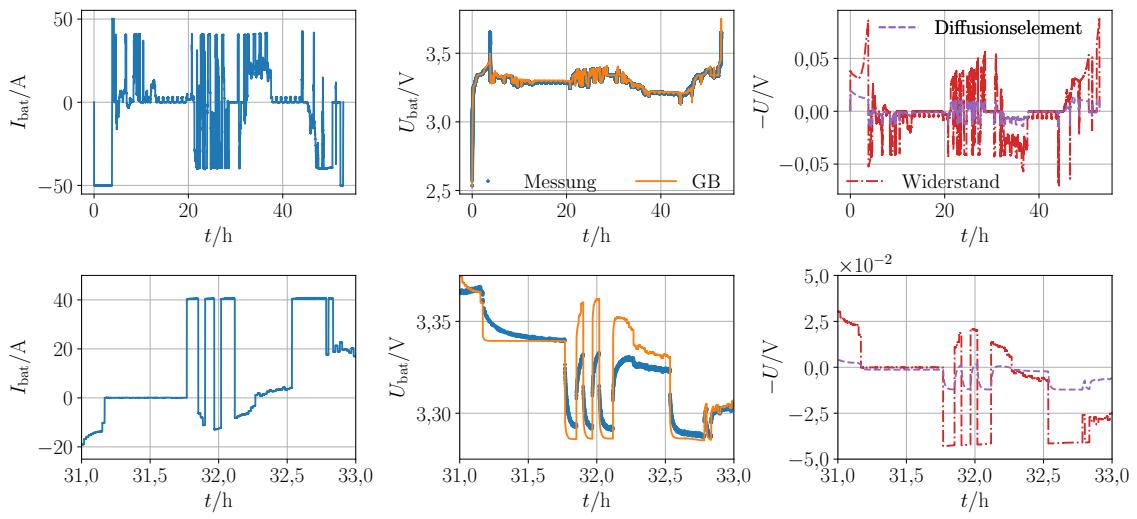


Abbildung 6.25: Testergebnisse für das Grey-Box-Modell C. Die Abbildung stellt die Ergebnisse der Grey-Box-Modellierung (GB) und die experimentellen Daten für das synthetische Lastprofil gegenüber. Links ist der Batteriestrom dargestellt, in der Mitte die Batteriespannung und rechts sind die individuellen Spannungsbeiträge des seriellen ohmschen Widerstandes und des Diffusionselementes, die sich anhand der Auswertung des Grey-Box-Modells ergeben, dargestellt. Die oberen Diagramme zeigen die gesamte Zeitreihe, die unteren einen dynamischen Ausschnitt aus der Mitte der Zeitreihe. Quelle: Fig. 7 in [34], angepasst und übersetzt, lizenziert unter CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>

### 6.5.6 Kurzzusammenfassung

In diesem Kapitel wurde das GB-Modell C eingeführt. Im Gegensatz zu den vorherigen Modellen enthält das zugrundeliegende ESB-Modell kein RC-Glied. Stattdessen wurde das erweiterte GB-Diffusionselement aus Kapitel 5.3 zur Modellierung der Batteriedynamik verwendet. Es konnte gezeigt werden, dass das finale GB-Modell das Spannungsverhalten der betrachteten Batteriezelle gut wiedergeben kann. Besonderes Augenmerk wurde auf die Modellierung der langsamen Batteriedynamik nach Stromänderungen gelegt. Das GB-Modell kann den zeitlichen Verlauf der gemessenen Batteriespannung während der Strompulse gut wiedergeben. Insgesamt fallen die Ergebnisse bezogen auf die Trainings- und Testdaten gut aus. Dennoch ist das Modell nicht in der Lage, das Batterieverhalten komplett richtig wiederzugeben. Bei geringen und hohen SOC-Werten kommt es auch hier zu Abweichungen von den Messwerten. Insbesondere die Relaxation während Ruhephasen verläuft im Modell zu schnell.

## 6.6 Modell D: Grey-Box-Modell mit Diffusionselement mit Stromabhängigkeit

Aufbauend auf den Erkenntnissen aus dem vorangehenden Kapitel wurde das dort eingeführte GB-Modell nach Gleichungssystem (6.15) erweitert und neu trainiert. Ruhephasen wurden stärker gewichtet, um eine bessere Vorhersage zu erhalten. Schematisch entspricht das neue Modell D dem Vorgängermodell C. Es ist graphisch in Abbildung 6.1c dargestellt. Der grundlegende Modellierungsansatz blieb gegenüber Modell C unverändert.

### 6.6.1 Modellbildung

Das skalierte GB-Modell C nach Gleichungssystem (6.15) diente als Ausgangsbasis für das Modell D. Zur Modellierung der Batteriedynamik wurde in Modell C das erweiterte GB-Diffusionsmodell aus Kapitel 5.3 verwendet. Dort wurde gezeigt, dass das erweiterte GB-Diffusionsmodell sowohl zur Modellierung von Warburg- als auch von RC-Verhalten geeignet ist. Der Ladungstransferwiderstand wird als Bestandteil eines RC-Gliedes häufig in Abhängigkeit des Batteriestromes und des SOC betrachtet [91]. Beim erweiterten GB-Diffusionsmodell wird die Abhängigkeit vom SOC indirekt durch die Konzentrationsabhängigkeit berücksichtigt. Der Strom wurde bisher lediglich als externe Eingangsvariable verwendet. Im neuen Modell wurde eine zusätzliche Stromabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten berücksichtigt. Beim Ladungstransferwiderstand kann eine Asymmetrie zwischen Lade- und Entladevorgängen berücksichtigt werden (vgl. [91, 159]). Um das Modell möglichst einfach zu halten, wurde angenommen, dass der Diffusionskoeffizient sich symmetrisch bezogen auf die entdimensionalisierte Konzentration 0,5 zwischen Lade- und Entladevorgängen verhält.

Der Diffusionskoeffizient wird in Gleichung (6.15g) durch das neuronale Netz  $f^*$  repräsentiert. In Modell D wurde eine zusätzliche Abhängigkeit vom Vorzeichen des Stromes berücksichtigt: Bei einem negativen Strom ( $I_{\text{bat}} < 0 \text{ A}$ ) wird das neuronale Netz anhand der aktuellen Durchschnittskonzentration  $\bar{C}_i + \bar{C}_{i-1}/2$  ausgewertet. Bei einem positiven Batteriestrom ( $I_{\text{bat}} > 0 \text{ A}$ ) wird hingegen  $1 - \bar{C}_i + \bar{C}_{i-1}/2$  als Eingabewert für das neuronale Netz verwendet. Das bedeutet, dass der approximierte Diffusionskoeffizient bezogen auf die entdimensionalisierte Durchschnittskonzentration 0,5 gespiegelt wird. Während Ruhephasen ( $I_{\text{bat}} = 0$ ) erfolgt die Auswahl anhand des letzten vorausgehenden Stromwertes ungleich null. Als zusätzlicher Freiheitsgrad wurde die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom Strombetrag berücksichtigt. Das erweiterte neuronale Netz wird im Folgenden mit  $f_2^*$  bezeichnet. Die entsprechenden Schwellenwerte und Gewichte sind im Parametervektor  $\theta_{f_2^*}$  zusammengefasst. Im Gegensatz zu  $f^*$  besitzt  $f_2^*$  zwei Eingänge. Es hat eine versteckte Schicht mit zehn Neuronen und einen Ausgang. Als Aktivierungsfunktion wurde wie

zuvor die ReLU-Funktion verwendet. Die Ausgabe  $F_2^*$  des erweiterten neuronalen Netzes ergibt sich entsprechend zu

$$F_2^* = \begin{cases} f_2^* \left( \frac{\bar{C}_i + \bar{C}_{i-1}}{2}, \frac{|I_{\text{bat}}|}{180}, \boldsymbol{\theta}_{f_2^*} \right), & \text{für } I_{\text{bat}} < 0, \\ f_2^* \left( 1 - \frac{\bar{C}_i + \bar{C}_{i-1}}{2}, \frac{|I_{\text{bat}}|}{180}, \boldsymbol{\theta}_{f_2^*} \right), & \text{für } I_{\text{bat}} > 0, \\ \text{entsprechend vorangehendem } I_{\text{bat}} \neq 0, & \text{für } I_{\text{bat}} = 0. \end{cases} \quad (6.16)$$

Insgesamt lässt sich das GB-Modell D durch folgendes Gleichungssystem beschreiben:

$$\frac{d\text{SOC}}{dt} = -\frac{1}{10 \cdot \omega_0^* \cdot 3600 \text{ s h}^{-1}} \cdot I_{\text{bat}}, \quad (6.17a)$$

$$U_{\text{bat}} = U_{\text{OC}}(\text{SOC}) - R_S(\text{SOC}, I_{\text{bat}}) \cdot I_{\text{bat}} - U_{\text{diff}}, \quad (6.17b)$$

$$R_S(\text{SOC}, I_{\text{bat}}) = \begin{cases} 10^{-3} \cdot g^* \left( \text{SOC}, \frac{I_{\text{bat}}}{180}, \boldsymbol{\theta}_{g^*} \right), & \text{für } I_{\text{bat}} < 0, \\ 10^{-3} \cdot h^* \left( \text{SOC}, \frac{I_{\text{bat}}}{180}, \boldsymbol{\theta}_{h^*} \right), & \text{für } I_{\text{bat}} \geq 0, \end{cases} \quad (6.17c)$$

$$U_{\text{diff}} = 10 \cdot \omega_1^* \cdot (\text{SOC} - C_S), \quad (6.17d)$$

$$\frac{\partial \bar{C}_i}{\partial t} = \gamma_{i+1} - \gamma_i, \quad 0 \leq i \leq 4, \quad (6.17e)$$

$$\gamma_0 = 0, \quad (6.17f)$$

$$\gamma_i = 0,1 \cdot |F_2^*| \cdot \alpha_i^* \cdot \left( \bar{C}_i - \bar{C}_{i-1} \right), \quad 1 \leq i \leq 4, \quad (6.17g)$$

$$F_2^* = \begin{cases} f_2^* \left( \frac{\bar{C}_i + \bar{C}_{i-1}}{2}, \frac{|I_{\text{bat}}|}{180}, \boldsymbol{\theta}_{f_2^*} \right), & \text{für } I_{\text{bat}} < 0, \\ f_2^* \left( 1 - \frac{\bar{C}_i + \bar{C}_{i-1}}{2}, \frac{|I_{\text{bat}}|}{180}, \boldsymbol{\theta}_{f_2^*} \right), & \text{für } I_{\text{bat}} > 0, \\ \text{entsprechend vorangehendem } I_{\text{bat}} \neq 0, & \text{für } I_{\text{bat}} = 0. \end{cases} \quad (6.17h)$$

$$\gamma_5 = -10^{-5} \cdot \alpha_5^* \cdot I_{\text{bat}}, \quad (6.17i)$$

$$C_S = \frac{3 \cdot \bar{C}_4 - \bar{C}_3}{2}, \quad (6.17j)$$

## 6.6.2 Skalierung und Initialisierung

Das skalierte Modell aus Kapitel 6.5.3 wurde übernommen und erweitert. Es wurden folglich die dort eingeführten Skalierungsfaktoren verwendet. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass der Strom als Eingabewert für  $f_2^*$  direkt skaliert wurde. Die lernbaren Parameter wurden wie zuvor in Kapitel 6.5.3 initialisiert.

## 6.6.3 Training und Test

Die Anzahl der zu optimierenden Parameter hat sich gegenüber dem GB-Modell C erhöht: Das neuronale Netz  $f_2^*$  hat 10 Parameter mehr als  $f^*$ . Ansonsten blieb die Zahl der Parameter unverändert. Das GB-Modell D hat insgesamt 850 Parameter.

Erneut wurden die Lade- und Entladekurven, die nach dem CCCV-Protokoll aufgenommen wurden, sowie die Messdaten der Ladung und der Entladung mit gepulstem Strom zum Trainieren des Modells verwendet. Zur Lösung der DGL nach Gleichung (6.17a) und der NODE nach den Gleichungen (6.17e) bis (6.17i) wurde das adaptive Verfahren nach Dormand und Prince der Ordnung 5(4) mit Schrittweitensteuerung verwendet.

Das Training wurde erneut in mehreren Schritten vollzogen. Dabei wurden Ruhephase bzw. Phasen mit geringer Strombelastung stärker gewichtet. Eine genauere Beschreibung des Trainingsprozesses erfolgt in Anhang A.3.

Insgesamt wurden 500 Trainingsepochen durchgeführt. Die Zeitreihen des Trainingsdatensatzes wurden in zufälliger Reihenfolge verwendet. Zur Minimierung des Trainingsfehlers wurde ein Adam-Optimierer mit einer abnehmenden Lernrate zwischen  $\eta = 0,01$  und  $\eta = 10^{-4}$  genutzt. Die lernbaren Parameter wurden gespeichert, wenn sich der gesamte Trainingsfehler während einer Trainingsepoke verringerte.

Da insgesamt nur eine geringe Datengrundlage vorhanden war, wurde keine Validierung durchgeführt. Das synthetische Lastprofil wurde zum Testen des Modells verwendet.

## 6.6.4 Ergebnisse und Diskussion

### 6.6.4.1 Ausgabe der trainierten neuronalen Netze und der lernbaren Parameter

Die neuronalen Netze  $g^*$  und  $h^*$  wurden zur Approximation der Abhängigkeit des seriellen ohmschen Widerstandes  $R_S$  vom Batteriestrom und vom SOC verwendet. Die Trainingsergebnisse für  $R_S$  sind in Abbildung 6.26 für unterschiedliche Batterieströme über den kompletten SOC-Bereich dargestellt. Links sind die Ergebnisse für Ladevorgänge ( $I_{bat} < 0 \text{ A}$ ), die sich anhand der Auswertung von  $g^*$  unter Berücksichtigung der Skalierungsfaktoren ergeben, dargestellt. Die rechte Abbildung zeigt die entsprechenden Ergebnisse für Entladevorgänge ( $I_{bat} > 0 \text{ A}$ ) nach Auswertung von  $h^*$ . Der ohmsche Widerstand nimmt Werte von bis zu einigen Milliohm an. Die Größenordnung des seriellen ohmschen Widerstandes entspricht der Größenordnung des in Kapitel 6.2 angenommenen Wertes. Er nimmt für einen großen SOC-Bereich mit zunehmendem Strombetrag ab. Beim Laden fällt der ohmsche Widerstand bei (fast) leerer Batterie am größten aus. Beim Entladen fällt der ohmsche Widerstand für einen Strom von  $I_{bat} = 180 \text{ A}$  ebenfalls bei (fast) leerer Batterie am größten aus. Bei den anderen betrachteten Strömen fällt er hingegen bei (beinahe) vollständig geladener Batterie am größten aus. Dieses Ergebnis weicht deutlich von den Ergebnissen für das Modell C in Abbildung 6.18 ab.

Abbildung 6.27 zeigt die Ausgabe des skalierten neuronalen Netzes  $f_2^*$  nach Beenden des Trainings. Das neuronale Netz  $f_2^*$  repräsentiert den skalierten, teilweise entdimensionalisierten, konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten. Im linken Diagramm sind die Ergebnisse für negative Batterieströme und im rechten Diagramm für positive Batterieströme dargestellt.

Mit zunehmendem Betrag des Batteriestromes nimmt der skalierte, entdimensionalisierte Diffusionskoeffizient zu. Es zeigt sich eine näherungsweise lineare Abhängigkeit von der entdimensionalisierten Konzentration. Die Ausgabe des neuronalen Netzes nimmt für negative Batterieströme mit zunehmender Konzentration ab. Bei positiven Strömen erfolgt entsprechend Gleichung (6.16) eine Spiegelung bezogen auf die entdimensionalisierte

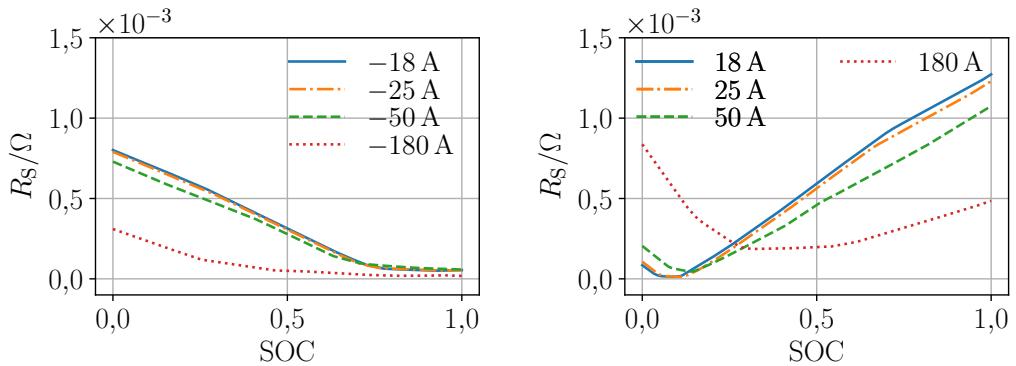


Abbildung 6.26: Simulationsergebnisse für das Grey-Box-Modell D. Die Abbildung zeigt den seriellen ohmschen Widerstand  $R_S$  als Funktion des Ladezustandes für unterschiedliche Batterieströme. Links sind die Ergebnisse für die Batterieladung, rechts für die Batterieentladung dargestellt.

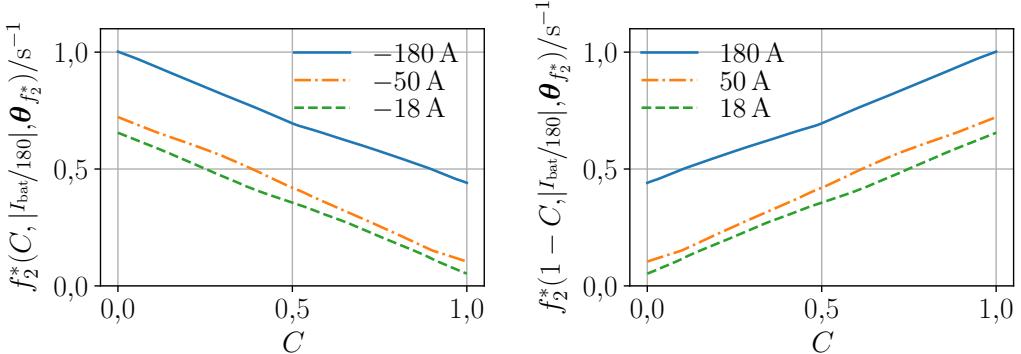


Abbildung 6.27: Simulationsergebnisse für das Grey-Box-Modell D. Die Abbildung zeigt die Ausgabe des neuronalen Netzes  $f_2^*$ , das den skalierten, teilweise entdimensionalisierten Diffusionskoeffizienten als Funktion der entdimensionalisierten Konzentration repräsentiert, für unterschiedliche Batterieströme. Links sind die Ergebnisse für die Batterieladung, rechts für die Batterieentladung dargestellt.

Konzentration 0,5. Ein hoher Diffusionskoeffizient weist auf eine schnelle Diffusion hin. Bei einer schnellen Diffusion breitet sich die Konzentrationsänderung schnell ins Innere des Partikels aus. Die Diffusionsspannung hängt im Modell direkt von der Differenz zwischen der Oberflächenkonzentration und der Durchschnittskonzentration im Partikel ab. Eine schnelle Diffusion führt daher tendenziell zu niedrigeren Diffusionsspannungen. Wie bereits erläutert, nimmt der Diffusionskoeffizient mit zunehmendem Strombetrag zu. Im Vergleich zu einem stromunabhängigen Diffusionskoeffizienten führt dies bei großen Strömen zu tendenziell niedrigeren Diffusionsspannungen.

Die skalierten lernbaren Parameter  $\alpha_1^*$  bis  $\alpha_5^*$ ,  $\omega_0^*$  und  $\omega_1^*$  sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst. Die Parameter  $\alpha_1^*$  bis  $\alpha_4^*$  stellen ein Maß für die Länge der Kontrollvolumen entlang des Diffusionspfades dar. Wie bei der GB-Modellierung mit Diffusionsmodell ohne Stromabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten (siehe Tabelle 6.2) nehmen die Werte geringfügig

Tabelle 6.3: Simulationsergebnisse für das Grey-Box-Modell D. Die Tabelle enthält die skalierten lernbaren Parameter nach Beenden des Trainingsprozesses.

$\alpha_1^*/-$	$\alpha_2^*/-$	$\alpha_3^*/-$	$\alpha_4^*/-$	$\alpha_5^*/(\text{A}^{-1} \text{s}^{-1})$	$\omega_0^*/\text{A h}$	$\omega_1^*/\text{V}$
1,273	1,112	1,007	0,946	0,7285	19,16	0,2038

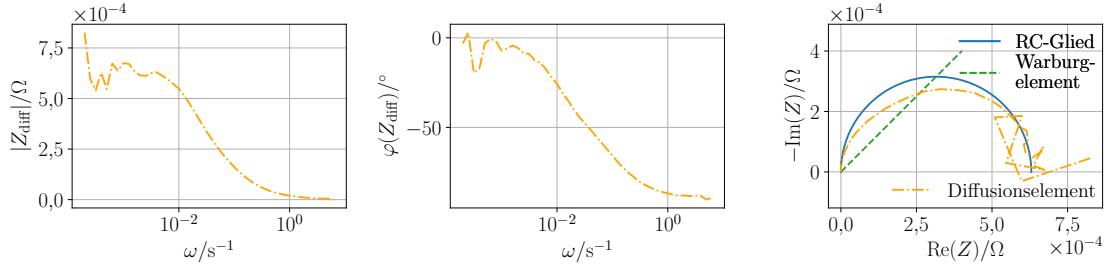


Abbildung 6.28: Simulationsergebnisse für das Grey-Box-Modell D. Die Abbildung zeigt das simulierte elektrochemische Impedanzspektrum des Diffusionselementes  $Z_{\text{diff}}$ . Die Impedanz wurde anhand der Spannungsantwort auf einen Stromsprung ermittelt. Links ist der Amplitudengang, in der Mitte der Phasengang und rechts das Nyquist-Diagramm im Vergleich zu einem idealen RC-Glied und zu einem idealen Warburgelement, das sich durch Diffusion im halbunendlichen Raum ergibt, dargestellt. Die Frequenzachse ist logarithmisch aufgetragen.

mit zunehmendem  $i$  ab. Die Kontrollvolumen werden entsprechend zur Partikeloberfläche hin länger. Der Parameter  $\alpha_5^*$  wurde wie in Kapitel 6.5.3 initialisiert. Der finale Wert fällt deutlich größer aus als der gewählte Startwert. Er entspricht jedoch näherungsweise den approximierten Werten für  $\alpha_5^*$  bei der GB-Modellierung des Warburgelementes und des RC-Gliedes (siehe Tabelle 5.1) und in Batteriemodell C (siehe Tabelle 6.2). Der skalierte Parameter  $\omega_0^*$  dient zur Approximation der Batteriekapazität. Unter Berücksichtigung des Skalierungsfaktors ergibt sich eine Batteriekapazität von  $C_{\text{bat}} = 191,6 \text{ A h}$ . Diese entspricht in etwa der berechneten Batteriekapazität. Der Parameter  $\omega_1^*$  fällt in etwa doppelt so hoch aus wie der in Kapitel 6.5.3 gewählte Startwert. Der Startwert basiert auf den Annahmen aus Kapitel 5.3.2.2. Die Abschätzung gestaltete sich schwierig.

#### 6.6.4.2 Modellverhalten

Erneut wurde das Verhalten des Diffusionselementes  $Z_{\text{diff}}$ , wie in Kapitel 3 beschrieben, im Frequenzbereich untersucht. Die entsprechende Simulation wurde in Analogie zur Vorgehensweise bei Modell C in Kapitel 6.5.5.2 durchgeführt. Die Impedanz wurde für ein Frequenzband zwischen  $10^{-4,5} \text{ Hz}$  und  $10 \text{ Hz}$  berechnet.

Abbildung 6.28 zeigt die Ergebnisse für das Diffusionselement des trainierten GB-Modells. Links ist der Amplitudengang, in der Mitte der Phasengang und rechts das resultierende Nyquist-Diagramm dargestellt. Zum Vergleich ist zusätzlich das Nyquist-Diagramm eines idealen Warburgelementes, das sich durch Diffusion im halbunendlichen

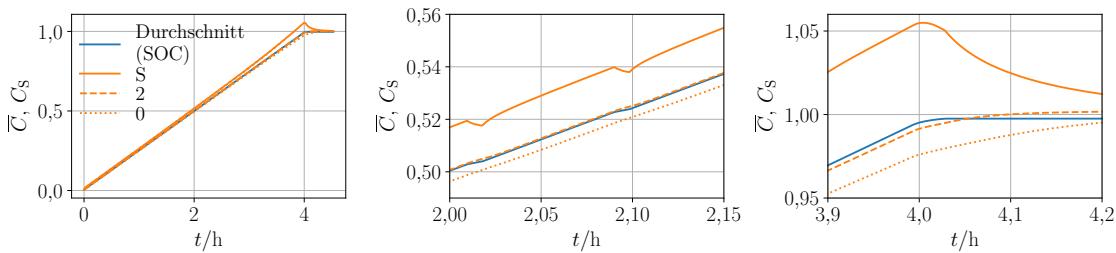


Abbildung 6.29: Simulationsergebnisse für das Grey-Box-Modell D. Die Abbildung zeigt den Konzentrationsverlauf, der sich anhand des Grey-Box-Modells für die Ladung mit gepulstem Strom ergibt. Das linke Diagramm zeigt die gesamte Zeitreihe, das mittlere zwei Pulse in der Mitte der Zeitreihe und das rechte das Ende der Ladephase inklusive Ruhephase. Die Legende gibt die Position entlang des Diffusionspfades an, wobei S die Oberfläche, 2 das mittlere und 0 das innerste Kontrollvolumen bezeichnet.

Raum ergibt, und eines idealen RC-Gliedes dargestellt. Das Nyquist-Diagramm des Diffusionselementes des trainierten GB-Modells stellt weder einen Halbkreis noch eine Gerade dar. Es handelt sich eher um einen eingedrückten Halbkreis. Das GB-Diffusionsmodell bildet also weder ein ideales RC-Glied noch ein ideales Warburgelement nach. Das Nyquist-Diagramm des Diffusionselementes erinnert eher an ein ZARC-Element (vgl. [18]). Der Betrag von  $Z_{\text{diff}}$  nimmt mit steigender Frequenz ab. Die Phase verringert sich gleichzeitig von etwa  $0^\circ$  auf etwa  $-90^\circ$ .

In Abbildung 6.29 sind exemplarisch der approximierte SOC der Batteriezelle, die durchschnittlichen entdimensionalisierten Konzentrationen im mittleren und im innersten Kontrollvolumen sowie die Oberflächenkonzentration für die Ladung mit gepulstem Strom dargestellt. Die entsprechenden Stromverläufe sind Abbildung 6.24 zu entnehmen. Der SOC liegt während der gesamten Ladephase zwischen der Oberflächenkonzentration und der Konzentration im innersten Kontrollvolumen. Während der Ruhephase findet eine Angleichung der Konzentrationen statt. Die Ruhephase reicht nicht für eine vollständige Relaxation aus. Der SOC fällt gegen Ende der Ladephase geringfügig höher aus als die approximierte Durchschnittskonzentration im mittleren Kontrollvolumen. Gegen Ende der Ruhephase ist der SOC hingegen niedriger. Dies deutet darauf hin, dass der approximierte SOC bei vollständiger Relaxation niedriger ausfallen würde als die approximierten Konzentrationen. Nach der Definition der entdimensionalisierten Konzentration entspricht der SOC der durchschnittlichen Konzentration im gesamten Partikel. Die Modellvorhersage des SOC und/oder der Konzentrationen ist im finalen GB-Modell ungenau.

Des Weiteren fällt auf, dass die Oberflächenkonzentration mit zunehmender Ladedauer insbesondere vor Erreichen der CV-Phase stärker zunimmt als die Durchschnittskonzentrationen im mittleren und im innersten Kontrollvolumen. Dies lässt sich durch den niedrigen Diffusionskoeffizienten bei hohen Konzentrationen entsprechend Abbildung 6.27 begründen.

Abbildung 6.30 zeigt den zeitlichen Verlauf der Konzentrationsänderung innerhalb der einzelnen Kontrollvolumen für die Ladung mit gepulstem Strom. An der Oberfläche ist die Konzentrationsänderung am größten. Von dort breitet sich die Änderung deutlich in die

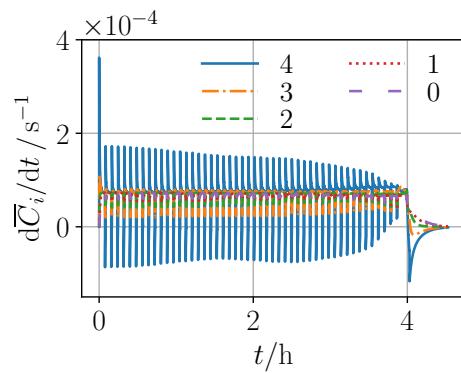


Abbildung 6.30: Simulationsergebnisse für das Grey-Box-Modell D. Die Abbildung zeigt die zeitliche Änderung der Konzentrationen, die sich anhand des Grey-Box-Modells für die Ladung mit gepulstem Strom ergibt. Die Legende gibt die Position entlang des Diffusionspfades an, wobei 4 das an der Oberfläche liegende und 0 das innerste Kontrollvolumen bezeichnet.

inneren Kontrollvolumen aus. Zu Beginn der Ladephase ergibt sich beim Sprung auf einen Strombetrag von  $|I_{\text{bat}}| = 50 \text{ A}$  jeweils eine positive Änderungsrate der Durchschnittskonzentration des Kontrollvolumens, das an der Oberfläche liegt. Beim Sprung auf  $|I_{\text{bat}}| = 25 \text{ A}$  fällt die approximierte Änderungsrate negativ aus. Gegen Ende der Ladephase (ohne Ruhephase) nimmt die Änderungsrate der Konzentration im äußeren Kontrollvolumen jeweils betragsmäßig ab. Beim Stromsprung auf  $|I_{\text{bat}}| = 25 \text{ A}$  ergeben sich bei den letzten beiden Strompulsen sogar positive Werte. Dies ist auf die starke Konzentrationsabhängigkeit des approximierten Diffusionskoeffizienten bzw. die Ausgabe des neuronalen Netzes  $f_2^*$  entsprechend Abbildung 6.27 zurückzuführen.

#### 6.6.4.3 Vergleich des Modells mit den Trainingsdaten

Abbildung 6.31 zeigt die Ergebnisse für die Trainingsdaten, die nach dem CCCV-Protokoll aufgenommen wurden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde eine Darstellung über dem SOC gewählt. Das Layout der Abbildung stimmt mit dem Layout von Abbildung 6.23 überein. Im Diagramm links oben wurden nicht alle Messwerte dargestellt. Es erfolgte eine Interpolation mit anschließender Auswahl von 40 äquidistant verteilten Werten. Aus Darstellungsgründen wurde für das obere rechte Diagramm nur jeder fünfte Wert verwendet.

Die Trainingsergebnisse stimmen für alle betrachteten Ströme gut mit den Messwerten überein. Der Betrag des relativen Approximationsfehlers ist mit weniger als 1 % in vielen Bereichen klein. Bei niedrigen und hohen SOC-Werten fällt der Betrag des Fehlers mit Werten von bis zu 5 % größer aus. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die OCV-Kurve (in Abbildung 6.31 in grau dargestellt) bei niedrigen und hohen SOC-Werten sehr steil verläuft. Deshalb wurden in diesen Bereichen größere Abweichungen zwischen der Modellvorhersage und den Messwerten erwartet.

In Abbildung 6.32 sind exemplarisch die Simulationsergebnisse für den Ladevorgang mit gepulstem Strom dargestellt. Es wurde eine zeitliche Darstellung in Analogie zu Ab-

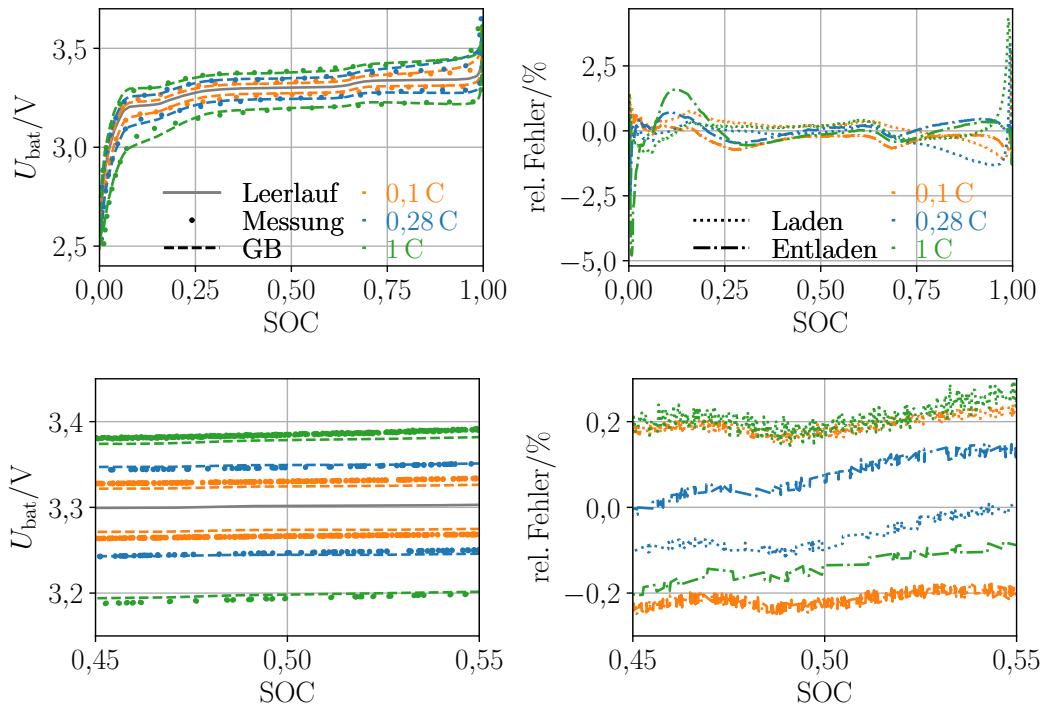


Abbildung 6.31: Trainingsergebnisse für das Grey-Box-Modell D. Die Abbildung stellt die Ergebnisse der Grey-Box-Modellierung (GB) und die experimentellen Daten für die Lade- und Entladevorgänge nach dem CCCV-Protokoll gegenüber. Links ist die Batteriespannung dargestellt. Die oberen Zweige repräsentieren Batterieladung (zeitlicher Verlauf von links nach rechts), die unteren Entladung (zeitlicher Verlauf von rechts nach links). Rechts ist der relative Approximationsfehler dargestellt. Die oberen Diagramme zeigen den gesamten Ladezustandsbereich, die unteren einen Ausschnitt bei mittlerem Ladezustand.

bildung 6.24 gewählt. Die geschätzte Batteriespannung stimmt für einen Großteil des Ladeprozesses gut mit der gemessenen Batteriespannung überein. Gegen Ende des Ladeprozesses, wenn der SOC hoch ist, kommt es zu größeren Abweichungen zwischen der Modellvorhersage und der gemessenen Batteriespannung. Der absolute Wert des Spannungsbeitrags  $U_S$  durch den ohmschen Widerstand nimmt mit zunehmender Ladedauer sowohl bei einem Strom von  $-25 \text{ A}$  als auch bei einem Strom von  $-50 \text{ A}$  ab. Der absolute Spannungsbeitrag  $U_{\text{diff}}$  des Diffusionselementes nimmt während des Ladevorgangs und somit mit zunehmendem SOC stark zu. In der Ruhephase fällt der Betrag der Diffusionsspannung dann schnell ab.

Während der Pulse in der Mitte der Zeitreihe kommt es zu einer absoluten Abweichung zwischen den vorhergesagten und den gemessenen Spannungswerten. Der zeitliche Verlauf der Spannungsantwort, die auf einen Strompuls folgt, wird jedoch korrekt wiedergegeben.

Die gemessene Batteriespannung kann gegen Ende der Ladephase einschließlich der Ruhephase nicht korrekt vom GB-Modell wiedergegeben werden. Die approximierte

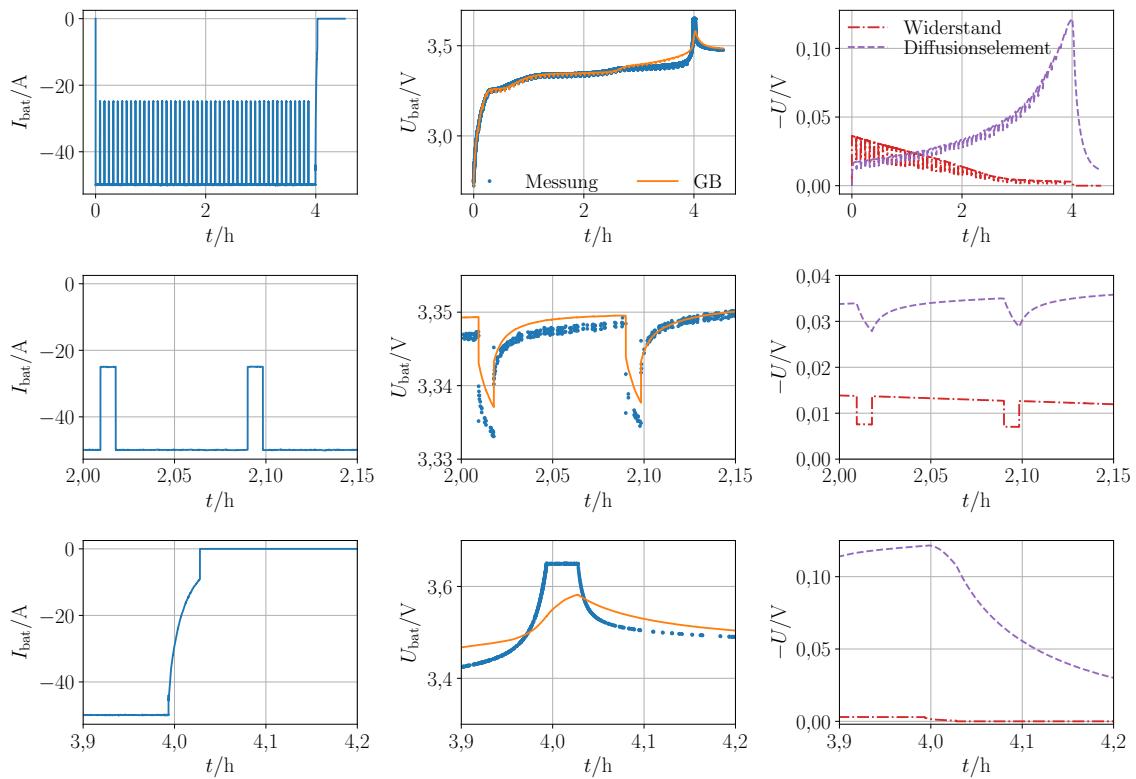


Abbildung 6.32: Trainingsergebnisse für das Grey-Box-Modell D. Die Abbildung stellt die Ergebnisse der Grey-Box-Modellierung (GB) und die experimentellen Daten für die Ladung mit gepulstem Strom gegenüber. Links ist der Batteriestrom dargestellt, in der Mitte die Batteriespannung und rechts sind die individuellen Spannungsbeiträge des seriellen ohmschen Widerstandes und des Diffusionselementes, die sich anhand der Auswertung des Grey-Box-Modells ergeben, dargestellt. Die oberen Diagramme zeigen die gesamte Zeitreihe, die mittleren zwei Pulse in der Mitte der Zeitreihe und die unteren das Ende der Ladephase inklusive Ruhephase.

Spannung nimmt gegen Ende der Ladephase zu langsam zu und erreicht den gemessenen Maximalwert nicht. Insbesondere der Spanningsverlauf während der CV-Phase kann nicht richtig vom Modell wiedergegeben werden. In der Ruhephase nimmt die approximierte Spannung zu langsam ab.

Abschließend kann festgehalten werden, dass das GB-Modell die Trainingsdaten im Bereich mittlerer SOC-Werte gut nachbilden kann. Bei niedrigen und hohen SOC-Werten sind die Modellvorhersagen ungenau. Der zeitliche Verlauf dynamischer Spannungsänderungen kann gut vorhergesagt werden. Die Spannung weicht jedoch geringfügig von den tatsächlich gemessenen Spannungswerten ab. Insbesondere die Modellierung der CV-Phase ist ungenau.

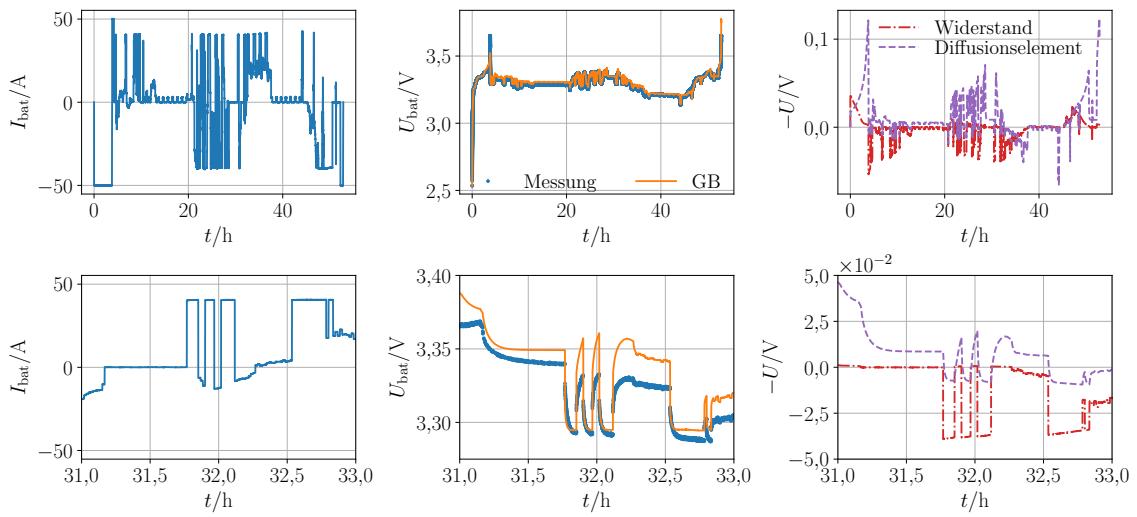


Abbildung 6.33: Testergebnisse für das Grey-Box-Modell D. Die Abbildung stellt die Ergebnisse der Grey-Box-Modellierung (GB) und die experimentellen Daten für das synthetische Lastprofil gegenüber. Links ist der Batteriestrom dargestellt, in der Mitte die Batteriespannung und rechts sind die individuellen Spannungsbeiträge des seriellen ohmschen Widerstandes und des Diffusionselementes, die sich anhand der Auswertung des Grey-Box-Modells ergeben, dargestellt. Die oberen Diagramme zeigen die gesamte Zeitreihe, die unteren einen dynamischen Ausschnitt aus der Mitte der Zeitreihe.

#### 6.6.4.4 Vergleich des Modells mit den Testdaten

Abbildung 6.33 zeigt die Ergebnisse für das synthetische Lastprofil, das zum Testen des GB-Modells verwendet wurde. In der Darstellung der gesamten Zeitreihe oben stimmt die approximierte Batteriespannung gut mit der gemessenen Spannung überein. Die größten Abweichungen ergeben sich bei hohen Spannungen.

In den unteren Diagrammen von Abbildung 6.33 ist ein dynamischer Ausschnitt aus der Mitte des Lastprofils dargestellt. Hier wird deutlich, dass die Modellvorhersage von den Messwerten abweicht. Insbesondere bei Ladung mit betragsmäßig kleinem Strom (negative Ströme bei etwa 31,9 h, 32,0 h und 32,2 h) weichen die Simulationsergebnisse deutlich von den Messwerten ab. An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, dass im Trainingsdatensatz keine Lade- und Entladephasen mit geringen Strombeträgen bei mittlerem SOC enthalten waren. Der zeitliche Verlauf der Batteriespannung wird vom Modell relativ gut wiedergegeben. Auch der Spannungsverlauf während der Ruhephase, die bei etwa 31,2 h beginnt, stimmt gut mit dem gemessenen Verlauf überein. Es liegt jedoch auch hier eine Abweichung zur gemessenen Spannung vor.

#### 6.6.5 Kurzzusammenfassung

In diesem Kapitel wurde mit dem GB-Modell D eine Erweiterung von Modell C eingeführt. Der Fokus lag dabei auf der Modellierung dynamischer Vorgänge. Bei der datengetrieb-

nen Beschreibung des Diffusionskoeffizienten wurde eine zusätzliche Stromabhängigkeit berücksichtigt. Außerdem wurde eine Symmetrie des Diffusionskoeffizienten bezogen auf die entdimensionalisierte Konzentration 0,5 zwischen Lade- und Entladevorgängen angenommen. Das finale GB-Modell kann die Trainings- und Testdaten gut nachbilden. Wie bei den vorherigen Modellen treten bei niedrigen und hohen SOC-Werten die größten Abweichungen zu den Messwerten auf. Der zeitliche Verlauf der Batteriespannung während dynamischer Phasen und Ruhephasen kann durch das Modell gut wiedergegeben werden. Allerdings tritt häufig eine Abweichung zwischen der approximierten und der gemessenen Spannung auf.

## 6.7 Vergleich der unterschiedlichen Modellvarianten

### 6.7.1 Allgemeines

Insgesamt wurden vier unterschiedliche GB-Modelle entwickelt, die in diesem Kapitel miteinander verglichen werden.

Das Modell A wurde in Kapitel 6.3 hergeleitet, trainiert und getestet. Es basiert auf einem einfachen ESB mit einer OCV-Quelle, einem seriellen ohmschen Widerstand und einem RC-Glied. Das Modell enthält insgesamt 503 Parameter. Beim zweiten GB-Modell handelt es sich um das in Kapitel 6.4 eingeführte Modell B. Auch hier diente ein relativ einfaches ESB-Modell als Ausgangsbasis. Im Gegensatz zu Modell A wurde der WB-Anteil erhöht. Das GB-Modell enthält in der gewählten Variante mit jeweils  $Q = 100$  versteckten Neuronen in  $g^*$  und  $h^*$  806 Parameter. In Kapitel 6.5 wurde das GB-Modell C eingeführt. Im Gegensatz zu den vorherigen Modellen enthält das zugrundeliegende ESB kein RC-Glied. Stattdessen wurde ein Diffusionselement zur Modellierung der Batteriedynamik verwendet. Das GB-Modell C fällt deshalb komplexer aus. Das Modell enthält drei neuronale Netze und sieben lernbare Parameter. Insgesamt mussten 840 Parameter optimiert werden. Abschließend wurde in Kapitel 6.6 das GB-Modell D eingeführt. Es basiert auf Modell C und berücksichtigt eine zusätzliche Stromabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten. Das GB-Modell enthält ebenfalls drei neuronale Netze und sieben lernbare Parameter. Insgesamt enthält es 10 Parameter mehr als das Modell C.

Die Verwendung desselben Datensatzes zum Trainieren und Testen der unterschiedlichen Modellvarianten ermöglicht einen direkten Vergleich der Ergebnisse.

### 6.7.2 Rechenzeit

Tabelle 6.4 enthält die Rechenzeiten, die sich für die unterschiedlichen Modelle für die Trainings- und Testdaten bei der Berechnung auf der CPU eines Laptops mit einer Taktfrequenz von 2,60 GHz ergeben haben. Die fertig trainierten Modelle wurden zur Auswertung verwendet. Die Rechenzeit nimmt bezogen auf die Lade- und Entladevorgänge nach dem CCCV-Protokoll mit zunehmender Zeitdauer des Lade- bzw. Entladevorgangs (siehe Tabelle 6.1) zu. Bei der Ladung und der Entladung mit gepulstem Strom ergibt sich eine längere Rechenzeit als bei Lade- und Entladevorgängen, die mit einer C-Rate von 0,28 C während der CC-Phase nach dem CCCV-Verfahren aufgenommen wurden, obwohl die

Tabelle 6.4: Vergleich der unterschiedlichen Grey-Box-Batteriemodelle. Die Tabelle enthält die Rechenzeiten für einmaliges Auswerten der Zeitreihen bei der Berechnung auf der CPU eines Laptops mit einer Taktfrequenz von 2,60 GHz.

Zeit/s	Modell A	Modell B	Modell C	Modell D
Entladung mit 0,1 C	1,3	2,85	12,0	11,8
Ladung mit 0,1 C	1,2	3,3	11,1	10,3
Entladung mit 0,28 C	0,6	1,4	4,6	4,3
Ladung mit 0,28 C	0,5	1,6	4,9	4,3
Entladung mit 1 C	0,2	0,7	1,8	1,9
Ladung mit 1 C	0,7	4,5	5,0	5,3
Entladung mit gepulstem Strom	2,0	4,9	12,7	13,7
Ladung mit gepulstem Strom	1,8	4,6	11,8	12,6
Synthetisches Lastprofil	11,1	43,6	73,3	77,6

simulierte Zeitdauer ähnlich ausfällt. Es wurde jeweils ein adaptives Verfahren zur Lösung der DGL und der NODE verwendet. Dadurch ergeben sich bei höherer Dynamik längere Rechenzeiten. Insgesamt ergeben sich für das Modell A die kürzesten Rechenzeiten. Das Modell B zeichnet sich im Vergleich zu Modell A durch eine komplexere Struktur aus. Außerdem wurde mit dem Verfahren nach Dormand und Prince der Ordnung 8(7) ein komplexeres Verfahren zur Lösung der DGL und NODE verwendet. Dies wirkt sich auf die Rechenzeit aus, die bei Modell B deutlich länger ausfällt. Die Rechenzeiten für die Modelle C und D fallen ähnlich aus. Sie sind wesentlich länger als für die Modelle A und B. Aufgrund der höheren Komplexität der Modelle C und D gegenüber den Modellen A und B war eine längere Rechenzeit zu erwarten.

### 6.7.3 Vorhersagegenauigkeit

Tabelle 6.5 vergleicht den mittleren absoluten Fehler (MAE) für die Trainings- und Testdaten bei Verwendung der unterschiedlichen Modelle. Es fällt auf, dass das Modell B insgesamt am besten abschneidet. Lediglich bei der Entladung mit 1 C fällt der MAE bei Modell C geringfügig kleiner aus. Bei Modell A ergibt sich mit Ausnahme der Ladung mit gepulstem Strom und des synthetischen Lastprofils jeweils der größte MAE. Die Modelle C und D unterscheiden sich nur geringfügig. Tendenziell schneidet das Modell C bezüglich des MAE jedoch besser ab.

### 6.7.4 Ergebnisse für die Trainingsdaten

Die Ergebnisse, die sich für die Lade- und Entladevorgänge nach dem CCCV-Verfahren ergeben, sind für die unterschiedlichen Modellvarianten in den Abbildungen 6.7, 6.13, 6.23 und 6.31 dargestellt. Sie fallen bei allen betrachteten Modellen ähnlich aus. Insgesamt schneidet das Modell A im Vergleich jedoch am schlechtesten ab. Für große Bereiche

Tabelle 6.5: Vergleich der unterschiedlichen Grey-Box-Batteriemodelle. Die Tabelle enthält den mittleren absoluten Fehler (MAE) zwischen der tatsächlichen und der approximierten Batteriespannung für die Trainings- und Testdaten.

MAE/V	Modell A	Modell B	Modell C	Modell D
Entladung mit 0,1 C	0,0134	0,0056	0,0082	0,0106
Ladung mit 0,1 C	0,0469	0,0087	0,0142	0,0130
Entladung mit 0,28 C	0,0316	0,0061	0,0062	0,0087
Ladung mit 0,28 C	0,0282	0,0132	0,0157	0,0136
Entladung mit 1 C	0,0647	0,0160	0,0101	0,0236
Ladung mit 1 C	0,0302	0,0058	0,0086	0,0131
Entladung mit gepulstem Strom	0,0152	0,0061	0,0075	0,0093
Ladung mit gepulstem Strom	0,0125	0,0113	0,0116	0,0127
Synthetisches Lastprofil	0,0141	0,0082	0,0097	0,0142

des SOC und für alle betrachteten Ströme ergeben sich kleine Approximationsfehler. Bei niedrigen und hohen SOC-Werten kommt es zu größeren Abweichungen. Exemplarisch vergleicht Abbildung 6.34 die Ergebnisse des Ladevorgangs mit einer C-Rate von 0,1 C, des Entladevorgangs mit einer C-Rate von 0,28 C und des Ladevorgangs mit einer C-Rate von 1 C während der CC-Phase für die unterschiedlichen Modelle. Es wurde eine Darstellung über der Zeit gewählt. Die oberen Diagramme zeigen jeweils die gesamte Zeitreihe, die unteren einen Ausschnitt aus der Mitte der Zeitreihe. Die Ausschnitte wurden so gewählt, dass sie ungefähr den gezeigten Ausschnitten in den unteren Diagrammen der Abbildungen 6.7, 6.13, 6.23 und 6.31 entsprechen. Dort wurde eine Darstellung über dem SOC gewählt.

Bei der Darstellung der Ergebnisse für die Ladung mit einer C-Rate von 0,1 C während der CC-Phase unterscheiden sich die Ergebnisse für die Modelle B, C und D über einen langen Zeitraum nur geringfügig voneinander und von den Messwerten. Gegen Ende der Ladephase einschließlich der CV- und der Ruhephase weichen die Ergebnisse stärker voneinander ab. Im vergrößerten Ausschnitt ist die Spannungsvorhersage für das Modell C zu niedrig. Für das Modell A ergeben sich größere Abweichungen zu den anderen Modellen und zu den Messwerten.

In den mittleren Diagrammen sind die Ergebnisse für die Entladung mit einer C-Rate von 0,28 C während der CC-Phase dargestellt. In der Übersichtsdarstellung oben lassen sich kaum Unterschiede zwischen den Modellen feststellen. Bei genauerer Betrachtung des Ausschnittes aus der Mitte der Zeitreihe wird deutlich, dass das Modell A auch hier die größten Abweichungen zu den Messwerten aufweist. Das Modell C schneidet ähnlich schlecht ab. Hier fällt die approximierte Batteriespannung niedriger aus als die gemessene Spannung. Bei Modell A wird hingegen eine zu hohe Spannung vorhergesagt. Bei der Verwendung von Modell B ergeben sich für den dargestellten Ausschnitt die besten Ergebnisse.

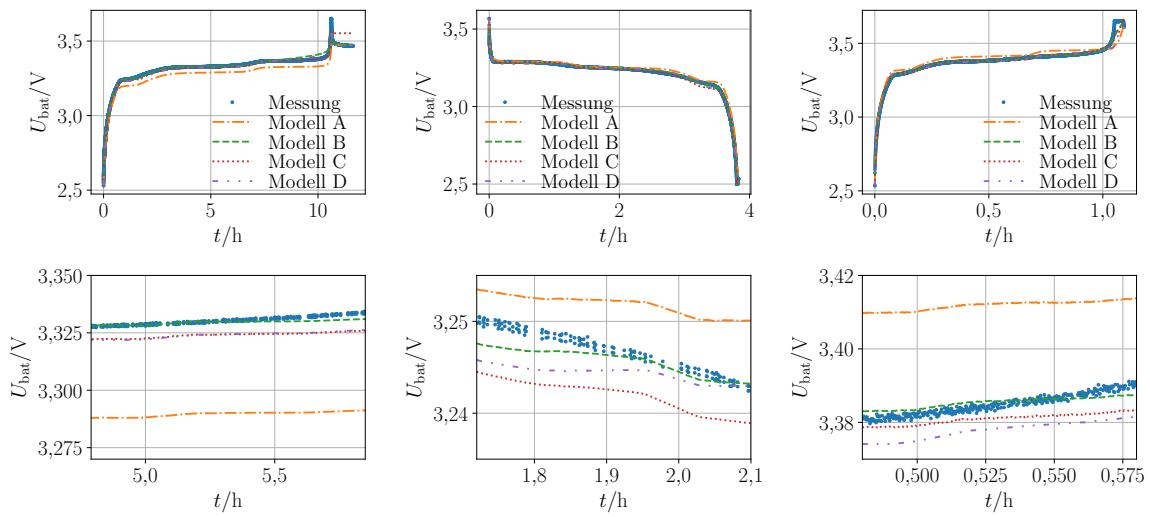


Abbildung 6.34: Vergleich der Trainingsergebnisse für die unterschiedlichen Grey-Box-Batteriemodelle. Die Abbildung stellt die Ergebnisse der Grey-Box-Modellierung und die experimentellen Daten für Lade- und Entladevorgänge, die mit unterschiedlichen C-Raten nach dem CCCV-Protokoll aufgenommen wurden, gegenüber. Links sind die Ergebnisse für die Batterieladung mit einer C-Rate von 0,1 C, in der Mitte für die Entladung mit 0,28 C und rechts für die Ladung mit 1 C während der CC-Phase dargestellt. Die oberen Diagramme zeigen die gesamte Zeitreihe, die unteren einen Ausschnitt aus der Mitte der Zeitreihe.

Die rechten Diagramme von Abbildung 6.34 vergleichen die Ergebnisse für die Ladung mit einer C-Rate von 1 C. Es wird erneut deutlich, dass die Batteriespannung bei der Verwendung von Modell A weniger genau vorhergesagt wird als bei den anderen Modellen. Für die Modelle B, C und D ergeben sich relativ ähnliche Ergebnisse. Gegen Ende der Ladephase einschließlich der CV- und der Ruhephase kommt es auch hier zu größeren Abweichungen zwischen den Modellvorhersagen.

Insgesamt lässt sich festhalten, dass die Lade- und Entladevorgänge, die nach dem CCCV-Protokoll aufgenommen wurden, durch das Modell A am schlechtesten nachgebildet werden. Bei den Modellen B, C und D ergeben sich nur geringe Unterschiede. Das GB-Modell B schneidet tendenziell am besten ab. Dies deckt sich mit den Ergebnissen aus Tabelle 6.5, die den MAE für die Trainings- und Testdaten enthält.

Die Batteriedynamik wird in den Batteriemodellen unterschiedlich modelliert. Abbildung 6.35 vergleicht exemplarisch die Trainingsergebnisse der GB-Modelle für die Ladung mit gepulstem Strom mit den Messwerten. Es sind die gleichen Zeitabschnitte dargestellt wie in den ursprünglichen Darstellungen der Trainingsergebnisse für die Ladung mit gepulstem Strom der einzelnen Modelle. Diese sind den Abbildungen 6.8, 6.14, 6.24 und 6.32 zu entnehmen. Die genannten Abbildungen zeigen auch den Verlauf des Batteriestromes.

In der Übersichtsdarstellung links wird deutlich, dass alle vier Modelle die Batteriespannung während des Ladevorgangs relativ gut wiedergeben können.

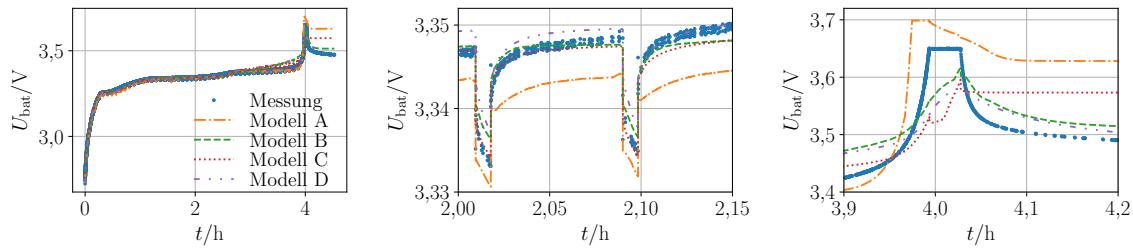


Abbildung 6.35: Vergleich der Trainingsergebnisse für die unterschiedlichen Grey-Box-Batteriemodelle. Die Abbildung stellt die Ergebnisse der Grey-Box-Modellierung und die experimentellen Daten für die Ladung mit gepulstem Strom gegenüber. Das linke Diagramm zeigt die gesamte Zeitreihe, das mittlere zwei Pulse in der Mitte der Zeitreihe und das rechte das Ende der Ladephase inklusive Ruhephase.

Im mittleren Diagramm liegt der Fokus auf zwei Pulsen in der Mitte der Zeitreihe. Das Modell A schneidet hier deutlich schlechter ab als die anderen Modelle. Es liegt eine große Abweichung zwischen den approximierten und der gemessenen Batteriespannung vor. Bei den Modellen B und D liegt ebenfalls eine absolute Abweichung zwischen der approximierten und der gemessenen Spannung während der Strompulse vor. Das Modell C schneidet hier besser ab. Es ist allerdings zu beachten, dass die absoluten Abweichungen relativ gering sind. Der zeitliche Verlauf der Spannung nach den Stromsprüngen kann nicht korrekt von Modell A wiedergegeben werden. Auch bei GB-Modell B unterscheidet sich der zeitliche Verlauf der Spannung deutlich von den Messwerten. Die beiden Modelle C und D können den exakten zeitlichen Verlauf der Spannung besser wiedergeben.

Bei der Betrachtung des rechten Diagramms wird deutlich, dass es gegen Ende der Ladephase einschließlich der Ruhephase zu deutlichen Abweichungen zwischen den Modellen kommt. Keines der Modelle kann den Verlauf der gemessenen Batteriespannung wiedergeben. Zu Beginn des dargestellten Ausschnittes schneidet das Modell C geringfügig besser ab als die anderen Modelle. Das Batteriemodell A gibt hier eine zu niedrige und die Modelle B und C geben eine zu hohe Batteriespannung aus. Die CV-Phase, die bei etwa 3,99 h beginnt, kann von keinem der Modelle korrekt vorhergesagt werden. Bei Modell A beginnt die CV-Phase zu früh. Außerdem fällt sie zu kurz aus. Das Modell A gibt im Gegensatz zu den anderen Modellen jedoch einen konstanten Spannungsverlauf aus. Bei den Modellen B, C und D ist die approximierte Batteriespannung während der CV-Phase zu niedrig. Auch die anschließende Ruhephase wird von keinem der betrachteten Modelle korrekt dargestellt. Bei der Verwendung von Modell A ergibt sich ein nahezu linearer Spannungsabfall, bevor die Spannung auf einem konstanten, aber deutlich vom Messwert abweichenden Niveau verharrt. Bei Modell C fällt die Relaxationsphase deutlich zu kurz aus. Der finale approximierte Spannungswert ist hier ebenfalls wesentlich größer als die gemessene Spannung. Die beiden Modelle B und D schneiden diesbezüglich geringfügig besser ab.

Der Vergleich der unterschiedlichen GB-Modelle anhand der Trainingsergebnisse für die Ladung mit gepulstem Strom macht deutlich, dass keines der betrachteten Modelle die gesamte Ladephase inklusive Ruhephase exakt wiedergeben kann. Der genaue zeitliche

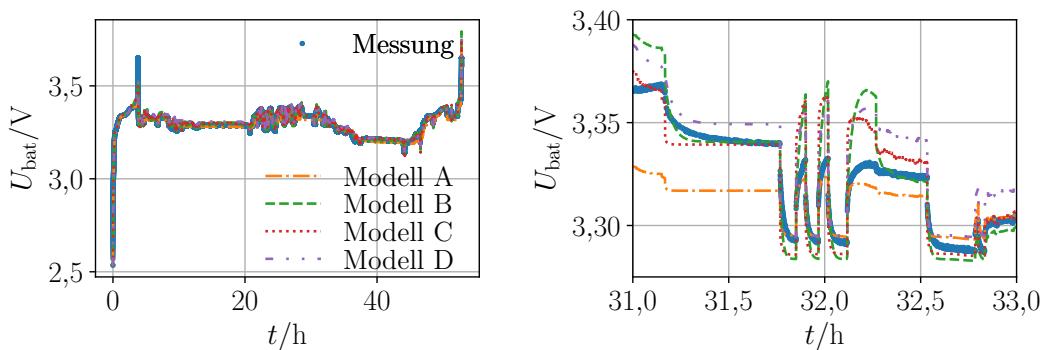


Abbildung 6.36: Vergleich der Testergebnisse für die unterschiedlichen Grey-Box-Batteriemodelle. Die Abbildung stellt die Ergebnisse der Grey-Box-Modellierung und die experimentellen Daten für das synthetische Lastprofil gegenüber. Das linke Diagramm zeigt die gesamte Zeitreihe, das rechte einen dynamischen Ausschnitt aus der Mitte der Zeitreihe.

Verlauf der Spannung während der Pulse kann durch die beiden Modelle C und D besser wiedergegeben werden als durch die Modelle A und B. Das Modell B schneidet während der Ruhephase jedoch ähnlich gut ab wie das deutlich komplexere Modell D. Die Ruhephase wird durch das Modell A am schlechtesten wiedergegeben.

### 6.7.5 Ergebnisse für die Testdaten

Abschließend werden auch die Simulationsergebnisse für das synthetische Lastprofil, die sich anhand der vier betrachteten Modelle ergeben, verglichen. Diese sind den Abbildungen 6.9, 6.15, 6.25 und 6.33 zu entnehmen. Für einen besseren Vergleich sind die approximierten Spannungen sowie die tatsächlich gemessene Spannung in Abbildung 6.36 dargestellt. Der Stromverlauf ist den zuvor genannten Abbildungen zu entnehmen.

In der Übersichtsdarstellung links wird ersichtlich, dass alle GB-Modelle den gesamten Spannungsverlauf gut wiedergeben können. Bei hohen Spannungen kommt es bei allen Modellen zu Abweichungen von den Messwerten.

Bei der Betrachtung des dynamischen Ausschnittes aus der Mitte der Zeitreihe wird deutlich, dass keines der betrachteten Modelle den exakten zeitlichen Verlauf der Batteriespannung wiedergeben kann. Sowohl der Spannungsbetrag als auch die Dynamik wird ungenau durch die Modelle wiedergegeben. Modell A schneidet insbesondere zu Beginn des dynamischen Ausschnittes schlecht ab. Die approximierte Spannung fällt deutlich geringer aus als die gemessene Batteriespannung. Außerdem kann die Ruhephase, die bei etwa 31,2 h beginnt, nicht korrekt vom Modell wiedergegeben werden. Auch das GB-Modell C schneidet bezüglich der Modellierung der Ruhephase schlecht ab. Wie bei Modell A läuft die Spannungsrelaxation hier deutlich zu schnell ab. Bei Modell B wird die Spannung, die zu Beginn der Ruhephase vorliegt, deutlich überschätzt. Die Relaxation verläuft deutlich langsamer als bei der Verwendung von Modell C. Das Modell D kann den zeitlichen Verlauf der Spannung während der Relaxationsphase am besten wiedergeben.

Die Spannungswerte zu Beginn und gegen Ende der Relaxationsphase fallen bei diesem GB-Modell allerdings zu hoch aus.

Während Ladephasen mit betragsmäßig kleinem Strom (negative Ströme bei etwa 31,9 h, 32,0 h und 32,2 h) ist der Approximationsfehler bei den Modellen B, C und D groß. Lediglich das Modell A liefert hier gute Ergebnisse. An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, dass der Trainingsdatensatz keine Lade- und Entladephasen mit kleinen Strombeträgen bei mittlerem SOC enthält.

Insgesamt wird der prinzipielle zeitliche Verlauf der Batteriespannung durch das komplexe GB-Modell D am besten wiedergegeben. Allerdings besteht zu fast allen Zeitpunkten eine absolute Abweichung zwischen der approximierten und der gemessenen Batteriespannung. Diesbezüglich schneidet das GB-Modell B besser ab. Das Modell A zeigt während Ladephasen mit betragsmäßig geringen Strömen die besten Ergebnisse.

Beim Vergleich der Spannungsvorhersage für das dynamische Lastprofil sind Unterschiede zwischen den betrachteten GB-Modellen sichtbar. Der genaue zeitliche Verlauf der Spannung kann durch das Modell D am besten wiedergegeben werden. Allerdings liegt hier im betrachteten dynamischen Abschnitt in der Mitte des Lastprofils fast durchgängig eine absolute Spannungsabweichung zu den Messwerten vor. Die absolute Batteriespannung wird im betrachteten Ausschnitt am besten durch das GB-Modell B wiedergegeben. Deutliche Abweichungen liegen hier lediglich bei Strombelastungen mit kleinem Strombetrag vor.

### 6.7.6 Kurzzusammenfassung

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass alle betrachteten Modelle gute Ergebnisse liefern. Im Detail gibt es jedoch Unterschiede. Das Modell A schneidet insbesondere bei den Lade- und Entladevorgängen nach dem CCCV-Protokoll am schlechtesten ab. Auch der dynamische Spannungsverlauf während Strompulsen kann nicht korrekt von Modell A wiedergegeben werden. Beim dynamischen Lastprofil ergeben sich für Ladephasen mit kleinem Strombetrag jedoch gute Ergebnisse. Das GB-Modell B liefert gute Ergebnisse in Bezug auf den Absolutwert der Batteriespannung. Allerdings kann der exakte zeitliche Verlauf der Batteriespannung nicht korrekt durch das Modell wiedergegeben werden. Das GB-Modell C liefert insbesondere bei Strompulsen gute Ergebnisse. Ruhephasen können jedoch nicht gut durch das Modell approximiert werden. Hinsichtlich des zeitlichen Verlaufs der Spannung während dynamischer Phasen und Ruhephasen schneidet das komplexeste Modell, das GB-Modell D, am besten ab. Allerdings liegt hier häufig eine absolute Abweichung zwischen der Modellvorhersage und der gemessenen Batteriespannung vor.

# 7 Zusammenfassung und Ausblick

## 7.1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden GB-Modelle zur Vorhersage des Strom-Spannungs-Verhaltens von Lithium-Ionen-Batterien mit besonderem Fokus auf die Spannungsdynamik entwickelt. Es wurden verschiedene Möglichkeiten zur Modellierung der Spannungsdynamik von Lithium-Ionen-Batterien aufgezeigt. Bei der Modellierung wurde besonderes Augenmerk auf die Skalierung und Initialisierung der eingeführten lernbaren Parameter und neuronalen Netze gelegt.

Lithium-Ionen-Batterien sind komplexe dynamische Systeme. Um sie sicher und effizient betreiben zu können, ist ein umfassendes Verständnis ihrer Funktionsweise und der intern ablaufenden Prozesse erforderlich. Die Modellierung von Lithium-Ionen-Batterien ist kompliziert und die Parametrierung ist aufwändig. In dieser Arbeit wurden deshalb verschiedene GB-Ansätze zur Modellierung von Lithium-Ionen-Batterien mit NODE eingeführt. Durch den Einsatz von künstlicher Intelligenz kann die Modellbildung vereinfacht und der Parametrierungsaufwand verringert werden.

Im Grundlagenkapitel wurde in die Modellierung dynamischer Systeme eingeführt. Außerdem wurde eine Einführung in neuronale Netze, insbesondere NODE, gegeben. NODE stellen eine spezielle Form von neuronalen Netzen dar. Bei NODE wird die Änderung der Zustände innerhalb eines neuronalen Netzes als kontinuierlich und nicht in Form diskreter Schichten betrachtet [13]. Die parametrische Funktion stellt also die rechte Seite einer ODE dar [13, 14, 15]. Im Gegensatz zu anderen neuronalen Netzen wie beispielsweise RNN oder ResNet ermöglichen NODE die direkte Verwendung von unregelmäßig abgetasteten Werten bei der Zeitreihenvorhersage [13]. Des Weiteren wurden im Grundlagenkapitel der Aufbau und die Funktionsweise von Lithium-Ionen-Batterien erläutert. Es wurde auf die ESB-Modellierung eingegangen und abschließend wurde der aktuelle Forschungsstand zur Modellierung der langsamen Spannungsdynamik von Batterien und zur BB- und GB-Modellierung von Batterien dargestellt.

In Kapitel 4 wurde gezeigt, wie NODE bei der Modellierung dynamischer Systeme eingesetzt werden können. Anhand des Beispiels eines RC-Gliedes wurden NODE zur BB- und zur GB-Modellierung verwendet. Dabei diente der Strom als externe Eingangsvariable. Anhand des einfachen Beispiels konnte gezeigt werden, dass externe Größen bei der BB- und der GB-Modellierung dynamischer Systeme mit NODE berücksichtigt werden können.

Darauf aufbauend wurde ein GB-Ansatz zur Modellierung der Spannungsdynamik von Lithium-Ionen-Batterien mit Fokus auf lange Zeitskalen entwickelt und validiert. In ESB wird die langsame Spannungsdynamik häufig durch Warburgelemente beschrieben. Diese führen im Zeitbereich zu einer DGL fraktionaler Ordnung [31], deren numerische Lösung kompliziert ist. In dieser Arbeit wurde deshalb ein neuer GB-Ansatz zur Modellierung

des Spannungsfalls über einem Warburgelement im Zeitbereich entwickelt. Ausgehend von der Finite-Volumen-Diskretisierung des zweiten fickschen Gesetzes wurde zunächst ein GB-Diffusionsmodell zur Beschreibung des Verlaufs der Lithiumkonzentration an der Oberfläche eines Aktivmaterialpartikels eingeführt. Die zeitliche Konzentrationsänderung innerhalb der Kontrollvolumen wurde in Form von NODE mit Vorwissen modelliert.

Im zweiten Schritt wurde das GB-Diffusionsmodell erweitert, um den resultierenden Spannungsfall vorherzusagen. Dieser leitet sich im Modell aus dem Unterschied zwischen der Oberflächenkonzentration und der Durchschnittskonzentration im betrachteten Partikel ab. Das erweiterte GB-Diffusionsmodell wurde zur Modellierung der langsamem Zeidynamiken, die sich für ein Warburgelement und für ein RC-Glied ergeben, verwendet. Sowohl die Spannungsdynamik des Warburgelementes als auch des RC-Gliedes, die sich qualitativ von der eines Warburgelementes unterscheidet, kann gut durch das erweiterte GB-Diffusionsmodell wiedergegeben werden. Aufgrund der guten Ergebnisse bei der Modellierung der unterschiedlichen Spannungsverläufe ist davon auszugehen, dass das erweiterte GB-Diffusionsmodell zur Beschreibung realer dynamischer Vorgänge eingesetzt werden kann, auch wenn kein ideales Warburg- oder RC-Verhalten vorliegt. Mit dem erweiterten GB-Diffusionsmodell wurde ein flexibles Modell zur Beschreibung der langsamten Spannungsdynamik von Batterien eingeführt.

Im Hauptteil der Arbeit wurde die GB-Modellierung von Lithium-Ionen-Batterien mit NODE genauer betrachtet. Batteriemodelle unterschiedlicher Komplexität wurden entwickelt, trainiert, getestet und miteinander verglichen. Dabei kamen experimentelle Daten einer LFP/Graphit-Batteriezelle zum Einsatz. Der verwendete Messdatensatz enthält Lade- und Entladevorgänge, die nach dem CCCV-Verfahren für unterschiedliche C-Raten aufgenommen wurden, sowie je einen Lade- und einen Entladevorgang mit gepulstem Strom. Außerdem enthält der Datensatz ein synthetisches Lastprofil, das den Betrieb einer Heimspeicherbatterie abbildet. Die Batteriemodelle basieren auf ESB unterschiedlicher Komplexität. Unbekannte oder nur unzureichend bekannte Bestandteile und Abhängigkeiten wurden durch lernbare Parameter und neuronale Netze ersetzt.

Zunächst diente ein ESB bestehend aus einer OCV-Quelle, einem seriellen ohmschen Widerstand und einem RC-Glied als Ausgangsbasis für die GB-Modellierung. Das abgeleitete GB-Modell A weist eine einfache Struktur mit relativ geringem WB-Anteil auf. Im Allgemeinen können die Lade- und Entladevorgänge, die nach dem CCCV-Protokoll aufgenommen wurden, gut durch das Modell wiedergegeben werden. Beim Ladevorgang mit einer C-Rate von 0,1 C während der CC-Phase ergeben sich größere Abweichungen zwischen der Modellvorhersage und den Messwerten. Der dynamische Spannungsverlauf während des Lade- und des Entladevorgangs mit gepulstem Strom kann nicht korrekt vom Modell wiedergegeben werden. Eine physikalische Interpretation der Ausgabe des neuronalen Netzes, das zur Vorhersage der zeitlichen Änderung des Spannungsfalls über dem RC-Glied eingeführt wurde, ist schwierig. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde deshalb der WB-Anteil erhöht.

Das GB-Modell B basiert ebenfalls auf einem einfachen ESB. Es enthält zusätzlich einen konstanten Hysteresespannungsbeitrag. Der WB-Anteil wurde erhöht, indem die Struktur der DGL zur Beschreibung des Spannungsfalls über dem RC-Glied im GB-Modell fest vorgegeben wurde. Das finale GB-Modell kann die Trainings- und Testdaten im

Allgemeinen gut nachbilden. Der exakte zeitliche Verlauf der Spannung während der Pulstests wird jedoch nicht korrekt durch das Modell wiedergegeben.

Um die Batteriedynamik besser nachbilden zu können, wurde das RC-Glied im GB-Modell C durch das bereits zuvor eingeführte erweiterte GB-Diffusionselement ersetzt. Die Trainings- und Testdaten können gut vom GB-Modell wiedergegeben werden. Insbesondere hinsichtlich des Verlaufs der Batteriespannung während der Pulstests ergeben sich gute Ergebnisse. Der Spannungsverlauf während Ruhephasen kann allerdings nicht korrekt vom Modell vorhergesagt werden.

Das GB-Modell D stellt eine Erweiterung von Modell C dar. Neben der Konzentrationsabhängigkeit wurde zusätzlich eine Stromabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten berücksichtigt. Außerdem wurde eine Symmetrie des Diffusionskoeffizienten bezogen auf die entdimensionalisierte Konzentration 0,5 zwischen Lade- und Entladevorgängen angenommen. Das GB-Modell kann die Trainings- und Testdaten gut nachbilden. Der zeitliche Verlauf der Batteriespannung während dynamischer Phasen und Ruhephasen kann durch das Modell gut wiedergegeben werden. Allerdings tritt häufig eine absolute Abweichung zwischen den approximierten und den gemessenen Spannung auf.

Der abschließende Vergleich der Ergebnisse hat gezeigt, dass die eingeführten GB-Batteriemodelle das Strom-Spannungs-Verhalten der betrachteten Batteriezelle gut wiedergeben können. Mit zunehmender Komplexität des Modells verbessern sich die Ergebnisse insbesondere hinsichtlich der Modellierung der Spannungsdynamik nach Stromsprüngen und in Ruhephasen. Gleichzeitig nimmt die Rechenzeit zu. In dieser Arbeit wurden vier leistungsfähige Batteriemodelle entwickelt. Je nach Anforderungen kann zwischen den vier eingeführten Modellvarianten gewählt werden.

Es wurde Schritt für Schritt gezeigt, wie NODE bei der GB-Modellierung verwendet werden können. Die Vorgehensweise bei der Skalierung und Initialisierung der lernbaren Parameter und neuronalen Netze wurde ausführlich diskutiert, sodass die Modellierung mit NODE leicht auf andere Batteriezellen oder allgemein auf andere dynamische Systeme übertragen werden kann. Die Verwendung von NODE stellt eine leistungsfähige Methode zur GB-Modellierung dynamischer Systeme dar.

## 7.2 Ausblick

Eine Kombination der eingeführten Modellierungsansätze in zukünftigen Arbeiten erscheint sinnvoll. Die Untersuchung der Ergebnisse bei der Verwendung eines GB-Modells mit einem RC-Glied und einem Diffusionselement eröffnet ein interessantes Forschungsfeld. Eine Variation der Komplexität des gewählten Diffusionselementes bietet zusätzliche Untersuchungsschwerpunkte.

Bei geringen und hohen SOC-Werten treten bei allen Batteriemodellen Abweichungen von den Messwerten auf. Die GB-Modelle verwenden eine Stromintegration („Coulomb Counter“) zur Bestimmung des SOC. In Bereichen mit niedrigem und hohem SOC verläuft die OCV-Kurve steil. Bereits geringe Ungenauigkeiten bei der Bestimmung des SOC führen zu einer signifikanten Abweichung der approximierten OCV vom tatsächlichen Wert. Es ist derzeit unklar, ob die Abweichungen zwischen der Modellvorhersage und den

## *7 Zusammenfassung und Ausblick*

---

Messwerten auf die Modellstruktur oder auf unzureichendes Training zurückzuführen sind. Die Verwendung einer anderen Methode zur Bestimmung des SOC ist zu prüfen.

Die Trainingsdatengrundlage war bei allen Modellen gering. Es wäre daher sinnvoll, bei zukünftigen Arbeiten einen größeren Trainingsdatensatz zu verwenden. Insbesondere sollten mehr Daten von Pulttests mit Stromsprüngen unterschiedlicher Höhe sowie mit mehr Ruhephasen auch während des Lade- und des Entladevorgangs einbezogen werden, um die Batteriedynamik besser abbilden zu können. Auch die Verwendung realer Betriebsdaten für das Training stellt eine interessante Option für zukünftige Untersuchungen dar.

Die Anwendbarkeit der GB-Batteriemodelle auf andere Zellchemien muss noch gezeigt werden. Außerdem stehen Vergleiche mit den Ergebnissen einer reinen WB- und einer reinen BB-Modellierung von Batterien aus. Ein direkter Vergleich der GB-Batteriemodelle mit anderen Modellen aus der aktuellen Forschung ist schwierig, da unterschiedliche Batteriezellen und unterschiedliche Messdaten verwendet werden. Der Vergleich verschiedener Modellierungsmethoden, die auf dieselben experimentellen Daten angewendet werden, bleibt zukünftigen Studien überlassen. Es wurden weder Temperaturabhängigkeiten noch Alterungseffekte berücksichtigt. Auch hier ergeben sich interessante Forschungsfelder.

# Literatur

- [1] G. E. Blomgren. „The development and future of lithium ion batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 164.1 (2017), A5019–A5025. doi: 10.1149/2.0251701jes.
- [2] K.-C. Möller. „Übersicht über die Speichersysteme/Batteriesysteme“. In: *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. Hrsg. von R. Korthauer. Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg, 2013, S. 3–9. doi: 10.1007/978-3-642-30653-2\_1.
- [3] K. Brandt. „Einsatzfelder für Lithium-Ionen-Batterien“. In: *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. Hrsg. von R. Korthauer. Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg, 2013, S. 383–391. doi: 10.1007/978-3-642-30653-2\_31.
- [4] F. Heinrich, P. Klapper und M. Pruckner. „A comprehensive study on battery electric modeling approaches based on machine learning“. In: *Energy Informatics* 4. Suppl. 3 (2021), 17. doi: 10.1186/s42162-021-00171-7.
- [5] A. A. Franco, M. L. Doublet und W. G. Bessler, Hrsg. *Physical multiscale modeling and numerical simulation of electrochemical devices for energy conversion and storage. From theory to engineering to practice*. 1. Aufl. Green Energy and Technology. London: Springer, 2016. doi: 10.1007/978-1-4471-5677-2.
- [6] A. Seaman, T.-S. Dao und J. McPhee. „A survey of mathematics-based equivalent-circuit and electrochemical battery models for hybrid and electric vehicle simulation“. In: *Journal of Power Sources* 256 (2014), S. 410–423. doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.01.057.
- [7] S. Estrada-Flores, I. Merts, B. de Ketelaere und J. Lammertyn. „Development and validation of “grey-box” models for refrigeration applications: a review of key concepts“. In: *International Journal of Refrigeration* 29.6 (2006), S. 931–946. doi: 10.1016/j.ijrefrig.2006.03.018.
- [8] Y. Oussar und G. Dreyfus. „How to be a gray box: dynamic semi-physical modeling“. In: *Neural Networks* 14.9 (2001), S. 1161–1172. doi: 10.1016/S0893-6080(01)00096-X.
- [9] J. Carstensen, P. Vanrolleghem, W. Rauch und P. Reichert. „Terminology and methodology in modelling for water quality management – a discussion starter“. In: *Water Science and Technology* 36.5 (1997), S. 157–168. doi: 10.1016/S0273-1223(97)00470-8.
- [10] B. Sohlberg. „Grey box modelling for model predictive control of a heating process“. In: *Journal of Process Control* 13.3 (2003), S. 225–238. doi: 10.1016/S0959-1524(02)00030-6.

- [11] B. Duarte, P. M. Saraiva und C. C. Pantelides. „Combined mechanistic and empirical modelling“. In: *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 2.1 (2004), A3. doi: [10.2202/1542-6580.1128](https://doi.org/10.2202/1542-6580.1128).
- [12] F. Hamilton, A. L. Lloyd und K. B. Flores. „Hybrid modeling and prediction of dynamical systems“. In: *PLoS computational biology* 13.7 (2017), e1005655. doi: [10.1371/journal.pcbi.1005655](https://doi.org/10.1371/journal.pcbi.1005655).
- [13] R. T. Q. Chen, Y. Rubanova, J. Bettencourt und D. Duvenaud. *Neural ordinary differential equations*. 2019. arXiv: [1806.07366v5](https://arxiv.org/abs/1806.07366v5) [cs.LG].
- [14] T. Zhang, Z. Yao, A. Gholami, K. Keutzer, J. Gonzalez, G. Biros und M. W. Mahoney. *ANODEV2: a coupled neural ODE evolution framework*. 2019. arXiv: [1906.04596v1](https://arxiv.org/abs/1906.04596v1) [cs.LG].
- [15] A. Gholaminejad, K. Keutzer und G. Biros. „ANODE: unconditionally accurate memory-efficient gradients for neural ODEs“. In: *Proceedings of the Twenty-Eighth International Joint Conference on Artificial Intelligence (IJCAI-19)*. Hrsg. von S. Kraus. California: International Joint Conferences on Artificial Intelligence, 2019, S. 730–736. doi: [10.24963/ijcai.2019/103](https://doi.org/10.24963/ijcai.2019/103).
- [16] C. Rackauckas, Y. Ma, J. Martensen, C. Warner, K. Zubov, R. Supekar, D. Skinner, A. Ramadhan und A. Edelman. *Universal differential equations for scientific machine learning*. 2020. arXiv: [2001.04385v3](https://arxiv.org/abs/2001.04385v3) [cs.LG].
- [17] J. Brucker, W. G. Bessler und R. Gasper. „Grey-box modelling of lithium-ion batteries using neural ordinary differential equations“. In: *Energy Informatics* 4. Suppl. 3 (2021), 15. doi: [10.1186/s42162-021-00170-8](https://doi.org/10.1186/s42162-021-00170-8).
- [18] U. Krewer, F. Röder, E. Harinath, R. D. Braatz, B. Bedürftig und R. Findeisen. „Review—Dynamic models of li-ion batteries for diagnosis and operation: a review and perspective“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 165.16 (2018), A3656–A3673. doi: [10.1149/2.1061814jes](https://doi.org/10.1149/2.1061814jes).
- [19] E. Goldammer und J. Kowal. „Determination of the distribution of relaxation times by means of pulse evaluation for offline and online diagnosis of lithium-ion batteries“. In: *Batteries* 7.2 (2021), 36. doi: [10.3390/batteries7020036](https://doi.org/10.3390/batteries7020036).
- [20] M. Schönleber, C. Uhlmann, P. Braun, A. Weber und E. Ivers-Tiffée. „A consistent derivation of the impedance of a lithium-ion battery electrode and its dependency on the state-of-charge“. In: *Electrochimica Acta* 243 (2017), S. 250–259. doi: [10.1016/j.electacta.2017.05.009](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.009).
- [21] M. Quarti und W. G. Bessler. „Model-based overpotential deconvolution, partial impedance spectroscopy, and sensitivity analysis of a lithium-ion cell with blend cathode“. In: *Energy Technology* 9.6 (2021), 2001122. doi: [10.1002/ente.202001122](https://doi.org/10.1002/ente.202001122).
- [22] A. Jossen. „Fundamentals of battery dynamics“. In: *Journal of Power Sources* 154.2 (2006), S. 530–538. doi: [10.1016/j.jpowsour.2005.10.041](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.10.041).
- [23] L. O. Valøen und J. N. Reimers. „Transport properties of LiPF<sub>6</sub>-based li-ion battery electrolytes“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 152.5 (2005), A882–A891. doi: [10.1149/1.1872737](https://doi.org/10.1149/1.1872737).

- 
- [24] S. Paarmann, L. Cloos, J. Technau und T. Wetzel. „Measurement of the temperature influence on the current distribution in lithium-ion batteries“. In: *Energy Technology* 9.6 (2021), 2000862. doi: [10.1002/ente.202000862](https://doi.org/10.1002/ente.202000862).
- [25] J. P. Fath, L. Alsheimer, M. Storch, J. Stadler, J. Bandlow, S. Hahn, R. Riedel und T. Wetzel. „The influence of the anode overhang effect on the capacity of lithium-ion cells – a 0D-modeling approach“. In: *Journal of Energy Storage* 29 (2020), 101344. doi: [10.1016/j.est.2020.101344](https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101344).
- [26] C. Kupper und W. G. Bessler. „Multi-scale thermo-electrochemical modeling of performance and aging of a LiFePO<sub>4</sub>/graphite lithium-ion cell“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 164.2 (2017), A304–A320. doi: [10.1149/2.0761702jes](https://doi.org/10.1149/2.0761702jes).
- [27] M. Petzl und M. A. Danzer. „Advancements in OCV measurement and analysis for lithium-ion batteries“. In: *IEEE Transactions on Energy Conversion* 28.3 (2013), S. 675–681. doi: [10.1109/TEC.2013.2259490](https://doi.org/10.1109/TEC.2013.2259490).
- [28] M. S. Hosen, R. Gopalakrishnan, T. Kalogiannis, J. Jaguemont, J. Van Mierlo und M. Berecibar. „Impact of relaxation time on electrochemical impedance spectroscopy characterization of the most common lithium battery technologies—experimental study and chemistry-neutral modeling“. In: *World Electric Vehicle Journal* 12.2 (2021), 77. doi: [10.3390/wevj12020077](https://doi.org/10.3390/wevj12020077).
- [29] L. Pei, R. Lu und C. Zhu. „Relaxation model of the open-circuit voltage for state-of-charge estimation in lithium-ion batteries“. In: *IET Electrical Systems in Transportation* 3.4 (2013), S. 112–117. doi: [10.1049/iet-est.2013.0020](https://doi.org/10.1049/iet-est.2013.0020).
- [30] L. Pei, T. Wang, R. Lu und C. Zhu. „Development of a voltage relaxation model for rapid open-circuit voltage prediction in lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 253 (2014), S. 412–418. doi: [10.1016/j.jpowsour.2013.12.083](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.12.083).
- [31] M. Hu, Y. Li, S. Li, C. Fu, D. Qin und Z. Li. „Lithium-ion battery modeling and parameter identification based on fractional theory“. In: *Energy* 165. Part B (2018), S. 153–163. doi: [10.1016/j.energy.2018.09.101](https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.09.101).
- [32] J. Brucker, R. Behmann, W. G. Bessler und R. Gasper. „Neural ordinary differential equations for grey-box modelling of lithium-ion batteries on the basis of an equivalent circuit model“. In: *Energies* 15.7 (2022), 2661. doi: [10.3390/en15072661](https://doi.org/10.3390/en15072661).
- [33] J. Brucker, W. G. Bessler und R. Gasper. „A grey-box model with neural ordinary differential equations for the slow voltage dynamics of lithium-ion batteries: model development and training“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 170.12 (2023), 120537. doi: [10.1149/1945-7111/ad14cd](https://doi.org/10.1149/1945-7111/ad14cd).
- [34] J. Brucker, R. Gasper und W. G. Bessler. „A grey-box model with neural ordinary differential equations for the slow voltage dynamics of lithium-ion batteries: application to single-cell experiments“. In: *Journal of Power Sources* 614 (2024), 234918. doi: [10.1016/j.jpowsour.2024.234918](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.234918).

- [35] I. Döbel, M. Leis, M. M. Vogelsang, D. Neustroev, P. Henning, A. Riemer, S. Rüping, A. Voss, M. Wegele und J. Welz. *Maschinelles Lernen. Eine Analyse zu Kompetenzen, Forschung und Anwendung*. München, 2018. URL: <https://publica.fraunhofer.de/handle/publica/299081> (besucht am 29. 10. 2024).
- [36] K. L. Priddy und P. E. Keller. *Artificial neural networks. An introduction*. Bd. TT68. Tutorial texts in optical engineering. Bellingham, Washington: SPIE Press, 2005. DOI: [10.1117/3.633187](https://doi.org/10.1117/3.633187).
- [37] Chrislb (URL: <https://commons.wikimedia.org/wiki/User:Chrislb>). *NeuronModel deutsch*. 1. Apr. 2006. URL: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:NeuronModel\\_deutsch.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:NeuronModel_deutsch.svg) (besucht am 29. 10. 2024).
- [38] I. Goodfellow, Y. Bengio und A. Courville. *Deep learning*. Adaptive Computation and Machine Learning. Cambridge, Massachusetts: MIT Press, 2016. ISBN: 9780262337373.
- [39] K. Hornik, M. Stinchcombe und H. White. „Multilayer feedforward networks are universal approximators“. In: *Neural Networks* 2.5 (1989), S. 359–366. DOI: [10.1016/0893-6080\(89\)90020-8](https://doi.org/10.1016/0893-6080(89)90020-8).
- [40] I. Goodfellow, Y. Bengio und A. Courville. *Deep Learning. Das umfassende Handbuch. Grundlagen, aktuelle Verfahren und Algorithmen, neue Forschungsansätze*. 1. Aufl. mitp Business. Frechen: mitp, 2018. ISBN: 3958457002.
- [41] fde洛che (URL: <https://commons.wikimedia.org/wiki/User:Ixnay>). *Recurrent neural network unfold*. 19. Juni 2017. URL: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Recurrent\\_neural\\_network\\_unfold.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Recurrent_neural_network_unfold.svg) (besucht am 29. 10. 2024).
- [42] S. K. Kumar. *On weight initialization in deep neural networks*. 2017. arXiv: 1704.08863v2 [cs.LG].
- [43] Y. LeCun, L. Bottou, G. B. Orr und K.-R. Müller. „Efficient backprop“. In: *Neural Networks: Tricks of the Trade*. Hrsg. von G. B. Orr und K.-R. Müller. Bd. 1524. Lecture Notes in Computer Science. Berlin, Heidelberg: Springer, 1998, S. 9–50. DOI: [10.1007/3-540-49430-8\\_2](https://doi.org/10.1007/3-540-49430-8_2).
- [44] F. Günther und S. Fritsch. „Neuralnet: training of neural networks“. In: *The R Journal* 2.1 (2010), S. 30–38. DOI: [10.32614/rj-2010-006](https://doi.org/10.32614/rj-2010-006).
- [45] N. Ketkar. „Stochastic gradient descent“. In: *Deep Learning with Python. A hands-on introduction*. Hrsg. von N. Ketkar. Berkeley, CA: Apress, 2017, S. 113–132. DOI: [10.1007/978-1-4842-2766-4\\_8](https://doi.org/10.1007/978-1-4842-2766-4_8).
- [46] A. A. Lydia und F. S. Francis. „Adagrad – an optimizer for stochastic gradient descent“. In: *International Journal of Information and Computing Science* 6.5 (2019), S. 566–568.
- [47] D. P. Kingma und J. Ba. *Adam: a method for stochastic optimization*. 2014. arXiv: 1412.6980v1 [cs.LG].
- [48] M. Claesen und B. De Moor. *Hyperparameter search in machine learning*. 2015. arXiv: 1502.02127v2 [cs.LG].

- 
- [49] L. Zahedi, F. G. Mohammadi, S. Rezapour, M. W. Ohland und M. H. Amini. *Search algorithms for automated hyper-parameter tuning*. 2021. arXiv: 2104.14677v1 [cs.LG].
  - [50] G. E. Hinton. „A practical guide to training restricted Boltzmann machines“. In: *Neural Networks: Tricks of the Trade*. Hrsg. von G. Montavon, G. B. Orr und K.-R. Müller. Bd. 7700. Lecture Notes in Computer Science. Berlin, Heidelberg: Springer, 2012, S. 599–619. DOI: 10.1007/978-3-642-35289-8\_32.
  - [51] P. Liashchynskyi und P. Liashchynskyi. *Grid search, random search, genetic algorithm: a big comparison for NAS*. 2019. arXiv: 1912.06059v1 [cs.LG].
  - [52] M. Claesen, J. Simm, D. Popovic, Y. Moreau und B. De Moor. *Easy hyperparameter search using Optunity*. 2014. arXiv: 1412.1114v1 [cs.LG].
  - [53] B. D. Ripley. *Pattern recognition and neural networks*. Cambridge: Cambridge University Press, 1996. DOI: 10.1017/CBO9780511812651.
  - [54] S. J. Russell und P. Norvig. *Artificial intelligence. A modern approach*. 4. Aufl. Harlow: Pearson, 2021. ISBN: 9781292401133.
  - [55] K. He, X. Zhang, S. Ren und J. Sun. *Deep residual learning for image recognition*. 2015. arXiv: 1512.03385v1 [cs.CV].
  - [56] S. Hochreiter. „The vanishing gradient problem during learning recurrent neural nets and problem solutions“. In: *International Journal of Uncertainty, Fuzziness and Knowledge-Based Systems* 6.2 (1998), S. 107–116. DOI: 10.1142/S0218488598000094.
  - [57] B. Hanin. *Which neural net architectures give rise to exploding and vanishing gradients?* 2018. arXiv: 1801.03744v3 [stat.ML].
  - [58] D. Mishkin und J. Matas. *All you need is a good init*. 2016. arXiv: 1511.06422v7 [cs.LG].
  - [59] Q. Liao und T. Poggio. *Bridging the gaps between residual learning, recurrent neural networks and visual cortex*. 2016. arXiv: 1604.03640v1 [cs.LG].
  - [60] E. Haber, L. Ruthotto, E. Holtham und S.-H. Jun. „Learning across scales—multiscale methods for convolution neural networks“. In: *Proceedings of the AAAI Conference on Artificial Intelligence*. Bd. 32. Palo Alto, California: AAAI Press, 2018. DOI: 10.1609/aaai.v32i1.11680.
  - [61] L. Ruthotto und E. Haber. „Deep neural networks motivated by partial differential equations“. In: *Journal of Mathematical Imaging and Vision* 62 (2020), S. 352–364. DOI: 10.1007/s10851-019-00903-1.
  - [62] E. Dupont, A. Doucet und Y. W. Teh. „Augmented neural ODEs“. In: *Proceedings of the 33rd International Conference on Neural Information Processing Systems*. Red Hook, NY: Curran Associates, Inc., 2019, S. 3140–3150.
  - [63] J. Gusak, L. Markeeva, T. Daulbaev, A. Katrutsa, A. Cichocki und I. Oseledets. *Towards understanding normalization in neural ODEs*. 2020. arXiv: 2004.09222v2 [cs.LG].

- [64] R. M. Errico. „What is an adjoint model?“ In: *Bulletin of the American Meteorological Society* 78.11 (1997), S. 2577–2592. doi: [10.1175/1520-0477\(1997\)078<2577:WIAAM>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0477(1997)078<2577:WIAAM>2.0.CO;2).
- [65] S. Leuthner. „Übersicht zu Lithium-Ionen-Batterien“. In: *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. Hrsg. von R. Korthauer. Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg, 2013, S. 13–19. doi: [10.1007/978-3-642-30653-2\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-642-30653-2_2).
- [66] M. Winter und R. J. Brodd. „What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?“ In: *Chemical reviews* 104.10 (2004), S. 4245–4269. doi: [10.1021/cr020730k](https://doi.org/10.1021/cr020730k).
- [67] P. Kurzweil. „Lithiumionen-Batterien“. In: *Elektrochemische Speicher*. Hrsg. von P. Kurzweil und O. K. Dietlmeier. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2018, S. 165–263. doi: [10.1007/978-3-658-21829-4\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-658-21829-4_3).
- [68] M. Ender. „Mikrostrukturelle Charakterisierung, Modellentwicklung und Simulation poröser Elektroden für Lithiumionenzellen“. Dissertation. Karlsruher Institut für Technologie, 2014. doi: [10.5445/KSP/1000040284](https://doi.org/10.5445/KSP/1000040284).
- [69] C. Wurm, O. Öttinger, S. Wittkämper, R. Zauter und K. Vuorilehto. „Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien“. In: *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. Hrsg. von R. Korthauer. Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg, 2013, S. 45–60. doi: [10.1007/978-3-642-30653-2\\_5](https://doi.org/10.1007/978-3-642-30653-2_5).
- [70] C. Graf. „Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien“. In: *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. Hrsg. von R. Korthauer. Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg, 2013, S. 31–44. doi: [10.1007/978-3-642-30653-2\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-642-30653-2_4).
- [71] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy und J. B. Goodenough. „Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 144.4 (1997), S. 1188–1194. doi: [10.1149/1.1837571](https://doi.org/10.1149/1.1837571).
- [72] W. Dreyer, J. Jamnik, C. Guhlke, R. Huth, J. Moškon und M. Gaberšček. „The thermodynamic origin of hysteresis in insertion batteries“. In: *Nature Materials* 9.5 (2010), S. 448–453. doi: [10.1038/nmat2730](https://doi.org/10.1038/nmat2730).
- [73] Y. Wang, H. Fang, L. Zhou und T. Wada. „Revisiting the state-of-charge estimation for lithium-ion batteries: a methodical investigation of the extended Kalman filter approach“. In: *IEEE Control Systems Magazine* 37.4 (2017), S. 73–96. doi: [10.1109/MCS.2017.2696761](https://doi.org/10.1109/MCS.2017.2696761).
- [74] H. He, R. Xiong und J. Fan. „Evaluation of lithium-ion battery equivalent circuit models for state of charge estimation by an experimental approach“. In: *Energies* 4.4 (2011), S. 582–598. doi: [10.3390/en4040582](https://doi.org/10.3390/en4040582).
- [75] R. Scholz. *Grundlagen der Elektrotechnik. Eine Einführung in die Gleich- und Wechselstromtechnik*. 2. Aufl. München: Hanser, 2024. doi: [10.3139/9783446481213](https://doi.org/10.3139/9783446481213).
- [76] J. Illig. „Physically based impedance modelling of lithium-ion cells“. Dissertation. Karlsruher Institut für Technologie, 2014. doi: [10.5445/KSP/1000042281](https://doi.org/10.5445/KSP/1000042281).
- [77] E. Barsoukov und J. R. Macdonald. *Impedance spectroscopy. Theory, experiment, and applications*. 2. Aufl. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005. doi: [10.1002/0471716243](https://doi.org/10.1002/0471716243).

- 
- [78] T. Jacobsen und K. West. „Diffusion impedance in planar, cylindrical and spherical symmetry“. In: *Electrochimica Acta* 40.2 (1995), S. 255–262. DOI: 10.1016/0013-4686(94)E0192-3.
- [79] C. Fleischer, W. Waag, H.-M. Heyn und D. U. Sauer. „On-line adaptive battery impedance parameter and state estimation considering physical principles in reduced order equivalent circuit battery models: part 1. Requirements, critical review of methods and modeling“. In: *Journal of Power Sources* 260 (2014), S. 276–291. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.01.129.
- [80] M. E. Fouad, A. S. Elwakil, A. G. Radwan und A. Allagui. „Power and energy analysis of fractional-order electrical energy storage devices“. In: *Energy* 111 (2016), S. 785–792. DOI: 10.1016/j.energy.2016.05.104.
- [81] S. M. Rezaei Niya und M. Hoorfar. „On a possible physical origin of the constant phase element“. In: *Electrochimica Acta* 188 (2016), S. 98–102. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.11.142.
- [82] M.-S. Abdelouahab, R. Lozi und L. Chua. „Memfractance: a mathematical paradigm for circuit elements with memory“. In: *International Journal of Bifurcation and Chaos* 24.9 (2014), 1430023. DOI: 10.1142/S0218127414300237.
- [83] T. J. Heil. „Ersatzschaltbild-basierte Modellierung der Diffusion und des Ladungsdurchtritts in Lithium-Ionen-Zellen“. Dissertation. 2020. URL: <https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bvb:91-diss-20201217-1575045-1-4>.
- [84] S. Holm, T. Holm und Ø. G. Martinsen. „Simple circuit equivalents for the constant phase element“. In: *PLoS ONE* 16.3 (2021), e0248786. DOI: 10.1371/journal.pone.0248786.
- [85] J. Valsa und J. Vlach. „RC models of a constant phase element“. In: *International Journal of Circuit Theory and Applications* 41.1 (2011), S. 59–67. DOI: 10.1002/cta.785.
- [86] Y. Hu, S. Yurkovich, Y. Guezennec und B. J. Yurkovich. „A technique for dynamic battery model identification in automotive applications using linear parameter varying structures“. In: *Control Engineering Practice* 17.10 (2009), S. 1190–1201. DOI: 10.1016/j.conengprac.2009.05.002.
- [87] H. He, R. Xiong, H. Guo und S. Li. „Comparison study on the battery models used for the energy management of batteries in electric vehicles“. In: *Energy Conversion and Management* 64 (2012), S. 113–121. DOI: 10.1016/j.enconman.2012.04.014.
- [88] A. Fotouhi, D. J. Auger, K. Propp und S. Longo. „A study on battery model parametrisation problem – application-oriented trade-offs between accuracy and simplicity“. In: *IFAC-PapersOnLine* 49.11 (2016), S. 48–53. DOI: 10.1016/j.ifacol.2016.08.008.
- [89] G. L. Plett. „Extended Kalman filtering for battery management systems of LiPB-based HEV battery packs: part 2. Modeling and identification“. In: *Journal of Power Sources* 134.2 (2004), S. 262–276. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.02.032.

- [90] S. Tong, M. P. Klein und J. W. Park. „On-line optimization of battery open circuit voltage for improved state-of-charge and state-of-health estimation“. In: *Journal of Power Sources* 293 (2015), S. 416–428. doi: [10.1016/j.jpowsour.2015.03.157](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.157).
- [91] M. Dubarry und B. Y. Liaw. „Development of a universal modeling tool for rechargeable lithium batteries“. In: *Journal of Power Sources* 174.2 (2007), S. 856–860. doi: [10.1016/j.jpowsour.2007.06.157](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.157).
- [92] X. Hu, S. Li und H. Peng. „A comparative study of equivalent circuit models for li-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 198 (2012), S. 359–367. doi: [10.1016/j.jpowsour.2011.10.013](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.10.013).
- [93] M.-K. Tran, A. DaCosta, A. Mevawalla, S. Panchal und M. Fowler. „Comparative study of equivalent circuit models performance in four common lithium-ion batteries: LFP, NMC, LMO, NCA“. In: *Batteries* 7.3 (2021), 51. doi: [10.3390/batteries7030051](https://doi.org/10.3390/batteries7030051).
- [94] M. Doyle, T. F. Fuller und J. Newman. „Modeling of galvanostatic charge and discharge of the lithium/polymer/insertion cell“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 140.6 (1993), S. 1526–1533. doi: [10.1149/1.2221597](https://doi.org/10.1149/1.2221597).
- [95] I. Podlubny. *Fractional differential equations. An introduction to fractional derivatives, fractional differential equations, to methods of their solution and some of their applications.* Bd. 198. Mathematics in Science and Engineering. San Diego, California, London: Academic Press, 1999. ISBN: 9780125588409.
- [96] A. G. Li, K. Mayilvahanan, A. C. West und M. Preindl. „Discrete-time modeling of li-ion batteries with electrochemical overpotentials including diffusion“. In: *Journal of Power Sources* 500 (2021), 229991. doi: [10.1016/j.jpowsour.2021.229991](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229991).
- [97] W. Weppner und R. A. Huggins. „Determination of the kinetic parameters of mixed-conducting electrodes and application to the system Li<sub>3</sub>Sb“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 124.10 (1977), S. 1569–1578. doi: [10.1149/1.2133112](https://doi.org/10.1149/1.2133112).
- [98] J. A. Braun, R. Behmann, D. Schmider und W. G. Bessler. „State of charge and state of health diagnosis of batteries with voltage-controlled models“. In: *Journal of Power Sources* 544 (2022), 231828. doi: [10.1016/j.jpowsour.2022.231828](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231828).
- [99] M. Mayur, S. C. DeCaluwe, B. L. Kee und W. G. Bessler. „Modeling and simulation of the thermodynamics of lithium-ion battery intercalation materials in the open-source software Cantera“. In: *Electrochimica Acta* 323 (2019), 134797. doi: [10.1016/j.electacta.2019.134797](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134797).
- [100] S. Santhanagopalan, Q. Guo, P. Ramadass und R. E. White. „Review of models for predicting the cycling performance of lithium ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 156.2 (2006), S. 620–628. doi: [10.1016/j.jpowsour.2005.05.070](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.070).
- [101] A. Jokar, B. Rajabloo, M. Désilets und M. Lacroix. „Review of simplified pseudo-two-dimensional models of lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 327 (2016), S. 44–55. doi: [10.1016/j.jpowsour.2016.07.036](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.07.036).

- 
- [102] F. Hall, J. Touzri, S. Wußler, H. Buqa und W. G. Bessler. „Experimental investigation of the thermal and cycling behavior of a lithium titanate-based lithium-ion pouch cell“. In: *Journal of Energy Storage* 17 (2018), S. 109–117. doi: [10.1016/j.est.2018.02.012](https://doi.org/10.1016/j.est.2018.02.012).
- [103] Z. Cui, L. Wang, Q. Li und K. Wang. „A comprehensive review on the state of charge estimation for lithium-ion battery based on neural network“. In: *International Journal of Energy Research* 46.5 (2021), S. 5423–5440. doi: [10.1002/er.7545](https://doi.org/10.1002/er.7545).
- [104] A. G. Olabi, A. A. Abdelghafar, B. Soudan, A. H. Alami, C. Semeraro, M. Al Radi, M. Al-Murisi und M. A. Abdelkareem. „Artificial neural network driven prognosis and estimation of lithium-ion battery states: current insights and future perspectives“. In: *Ain Shams Engineering Journal* 15.2 (2024), 102429. doi: [10.1016/j.asej.2023.102429](https://doi.org/10.1016/j.asej.2023.102429).
- [105] G. C. S. Almeida, A. C. Z. de Souza und P. F. Ribeiro. „A neural network application for a lithium-ion battery pack state-of-charge estimator with enhanced accuracy“. In: *Proceedings* 58.1 (2020), 33. doi: [10.3390/WEF-06915](https://doi.org/10.3390/WEF-06915).
- [106] M. A. Hoque, M. K. Hassan, A. Hajjo und M. O. Tokhi. „Neural network-based li-ion battery aging model at accelerated C-rate“. In: *Batteries* 9.2 (2023), 93. doi: [10.3390/batteries9020093](https://doi.org/10.3390/batteries9020093).
- [107] D. Jiménez-Bermejo, J. Fraile-Ardanuy, S. Castaño-Solis, J. Merino und R. Álvaro-Hermana. „Using dynamic neural networks for battery state of charge estimation in electric vehicles“. In: *Procedia Computer Science* 130 (2018), S. 533–540. doi: [10.1016/j.procs.2018.04.077](https://doi.org/10.1016/j.procs.2018.04.077).
- [108] W. Li, N. Sengupta, P. Dechent, D. Howey, A. Annaswamy und D. U. Sauer. „Online capacity estimation of lithium-ion batteries with deep long short-term memory networks“. In: *Journal of Power Sources* 482 (2021), 228863. doi: [10.1016/j.jpowsour.2020.228863](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228863).
- [109] B. Wu, S. Han, K. G. Shin und W. Lu. „Application of artificial neural networks in design of lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 395 (2018), S. 128–136. doi: [10.1016/j.jpowsour.2018.05.040](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.05.040).
- [110] T. F. Fuller, M. Doyle und J. Newman. „Simulation and optimization of the dual lithium ion insertion cell“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 141.1 (1994), S. 1–10. doi: [10.1149/1.2054684](https://doi.org/10.1149/1.2054684).
- [111] A. Turetskyy, V. Laue, R. Lamprecht, S. Thiede, U. Krewer und C. Herrmann. „Artificial neural network enabled P2D model deployment for end-of-line battery cell characterization“. In: *2019 IEEE 17th International Conference on Industrial Informatics (INDIN)*. Helsinki, Finland, 2019, S. 53–58. doi: [10.1109/INDIN41052.2019.8972181](https://doi.org/10.1109/INDIN41052.2019.8972181).
- [112] D. Zhu, J. J. Campbell und G. Cho. „Battery voltage prediction using neural networks“. In: *2021 IEEE Transportation Electrification Conference & Expo (ITEC)*. Chicago, IL, USA, 2021, S. 807–812. doi: [10.1109/ITEC51675.2021.9490081](https://doi.org/10.1109/ITEC51675.2021.9490081).

- [113] S. Pepe, J. Liu, E. Quattrocchi und F. Ciucci. „Neural ordinary differential equations and recurrent neural networks for predicting the state of health of batteries“. In: *Journal of Energy Storage* 50 (2022), 104209. doi: [10.1016/j.est.2022.104209](https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104209).
- [114] S. Park, D. Zhang und S. Moura. „Hybrid electrochemical modeling with recurrent neural networks for li-ion batteries“. In: *2017 American Control Conference (ACC)*. Seattle, WA, USA, 2017, S. 3777–3782. doi: [10.23919/ACC.2017.7963533](https://doi.org/10.23919/ACC.2017.7963533).
- [115] S. Ramasubramanian, F. Schomburg und F. Röder. „Modelling of solid electrolyte interphase growth using neural ordinary differential equations“. In: *Electrochimica Acta* 473 (2024), 143479. doi: [10.1016/j.electacta.2023.143479](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.143479).
- [116] H. Tu, S. Moura, Y. Wang und H. Fang. „Integrating physics-based modeling with machine learning for lithium-ion batteries“. In: *Applied Energy* 329 (2023), 120289. doi: [10.1016/j.apenergy.2022.120289](https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.120289).
- [117] Q.-K. Wang, Y.-J. He, J.-N. Shen, Z.-F. Ma und G.-B. Zhong. „A unified modeling framework for lithium-ion batteries: an artificial neural network based thermal coupled equivalent circuit model approach“. In: *Energy* 138 (2017), S. 118–132. doi: [10.1016/j.energy.2017.07.035](https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.07.035).
- [118] D. Yang, Y. Wang, R. Pan, R. Chen und Z. Chen. „A neural network based state-of-health estimation of lithium-ion battery in electric vehicles“. In: *Energy Procedia* 105 (2017), S. 2059–2064. doi: [10.1016/j.egypro.2017.03.583](https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.583).
- [119] W. Li, J. Zhang, F. Ringbeck, D. Jöst, L. Zhang, Z. Wei und D. U. Sauer. „Physics-informed neural networks for electrode-level state estimation in lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 506 (2021), 230034. doi: [10.1016/j.jpowsour.2021.230034](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230034).
- [120] M. Torchio, L. Magni, R. B. Gopaluni, R. D. Braatz und D. M. Raimondo. „LIONSIM-BA: a Matlab framework based on a finite volume model suitable for li-ion battery design, simulation, and control“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 163.7 (2016), A1192–A1205. doi: [10.1149/2.0291607jes](https://doi.org/10.1149/2.0291607jes).
- [121] M. Guo, G. Sikha und R. E. White. „Single-particle model for a lithium-ion cell: thermal behavior“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 158.2 (2011), A122–A132. doi: [10.1149/1.3521314](https://doi.org/10.1149/1.3521314).
- [122] N. Tian, H. Fang, J. Chen und Y. Wang. „Nonlinear double-capacitor model for rechargeable batteries: modeling, identification, and validation“. In: *IEEE Transactions on Control Systems Technology* 29.1 (2021), S. 370–384. doi: [10.1109/TCST.2020.2976036](https://doi.org/10.1109/TCST.2020.2976036).
- [123] M. Luzi, M. Paschero, A. Rizzi, E. Maiorino und F. M. Frattale Mascioli. „A novel neural networks ensemble approach for modeling electrochemical cells“. In: *IEEE Transactions on Neural Networks and Learning Systems* 30.2 (2019), S. 343–354. doi: [10.1109/TNNLS.2018.2827307](https://doi.org/10.1109/TNNLS.2018.2827307).

- 
- [124] M. Luzi, F. M. Frattale Mascioli, M. Paschero und A. Rizzi. „A white-box equivalent neural network circuit model for SoC estimation of electrochemical cells“. In: *IEEE Transactions on Neural Networks and Learning Systems* 31.2 (2020), S. 371–382. doi: [10.1109/TNNLS.2019.2901062](https://doi.org/10.1109/TNNLS.2019.2901062).
- [125] S. Leonori, L. Baldini, A. Rizzi und F. M. Frattale Mascioli. „A physically inspired equivalent neural network circuit model for SoC estimation of electrochemical cells“. In: *Energies* 14.21 (2021), 7386. doi: [10.3390/en14217386](https://doi.org/10.3390/en14217386).
- [126] G. Fan, K. Pan, M. Canova, J. Marcicki und X. G. Yang. „Modeling of li-ion cells for fast simulation of high C-rate and low temperature operations“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 163.5 (2016), A666–A676. doi: [10.1149/2.0761605jes](https://doi.org/10.1149/2.0761605jes).
- [127] J. Marcicki, M. Canova, A. T. Conlisk und G. Rizzoni. „Design and parametrization analysis of a reduced-order electrochemical model of graphite/LiFePO<sub>4</sub> cells for SOC/SOH estimation“. In: *Journal of Power Sources* 237 (2013), S. 310–324. doi: [10.1016/j.jpowsour.2012.12.120](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.12.120).
- [128] W. Luo, C. Lyu, L. Wang und L. Zhang. „An approximate solution for electrolyte concentration distribution in physics-based lithium-ion cell models“. In: *Microelectronics Reliability* 53.6 (2013), S. 797–804. doi: [10.1016/j.microrel.2012.11.002](https://doi.org/10.1016/j.microrel.2012.11.002).
- [129] X. Li, G. Fan, K. Pan, G. Wei, C. Zhu, G. Rizzoni und M. Canova. „A physics-based fractional order model and state of energy estimation for lithium ion batteries. Part I: model development and observability analysis“. In: *Journal of Power Sources* 367 (2017), S. 187–201. doi: [10.1016/j.jpowsour.2017.09.049](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.09.049).
- [130] A. Bills, S. Sripad, W. L. Fredericks, M. Guttenberg, D. Charles, E. Frank und V. Viswanathan. „Universal battery performance and degradation model for electric aircraft“. In: *ChemRxiv* (2020). Preprint. doi: [10.26434/chemrxiv.12616169.v1](https://doi.org/10.26434/chemrxiv.12616169.v1).
- [131] M. Daigle und C. S. Kulkarni. „Electrochemistry-based battery modeling for prognostics“. In: *Annual Conference of the PHM Society* 5.1 (2013). doi: [10.36001/phmconf.2013.v5i1.2252](https://doi.org/10.36001/phmconf.2013.v5i1.2252).
- [132] G. Van Rossum und F. L. Drake. *Python 3 reference manual*. Scotts Valley, California: CreateSpace, 2009. ISBN: 1441412697.
- [133] A. Paszke, S. Gross, F. Massa, A. Lerer, J. Bradbury et al. „PyTorch: an imperative style, high-performance deep learning library“. In: *Proceedings of the 33rd International Conference on Neural Information Processing Systems*. Red Hook, NY: Curran Associates, Inc., 2019, S. 8026–8037.
- [134] R. T. Q. Chen. *Torchdiffeq*. GitHub. 2021. URL: <https://github.com/rtqichen/torchdiffeq> (besucht am 29. 10. 2024).
- [135] L. Petzold. „Automatic selection of methods for solving stiff and nonstiff systems of ordinary differential equations“. In: *SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing* 4.1 (1983), S. 136–148. doi: [10.1137/0904010](https://doi.org/10.1137/0904010).
- [136] P. Virtanen, R. Gommers, T. E. Oliphant, M. Haberland, T. Reddy et al. „SciPy 1.0: fundamental algorithms for scientific computing in Python“. In: *Nature Methods* 17.3 (2020), S. 261–272. doi: [10.1038/s41592-019-0686-2](https://doi.org/10.1038/s41592-019-0686-2).

- [137] A. C. Hindmarsh. „ODEPACK, a systematized collection of ODE solvers“. In: *Scientific computing*. Hrsg. von R. S. Stepleman, M. Carver, R. Peskin, W. F. Ames und R. Vichnevetsky. Bd. 1. IMACS Transactions on Scientific Computation. Amsterdam: North-Holland, 1983, S. 55–64. ISBN: 0444866078.
- [138] E. Hairer, S. P. Nørsett und G. Wanner. *Solving ordinary differential equations I. Nonstiff problems*. 2. Aufl. Springer Series in Computational Mathematics. Berlin, Heidelberg: Springer, 1993. doi: 10.1007/978-3-540-78862-1.
- [139] The MathWorks Inc. *MATLAB version: 9.8.0 (R2020a)*. Natick, Massachusetts, United States, 2020. URL: <https://www.mathworks.com> (besucht am 29. 10. 2024).
- [140] The MathWorks Inc. *Simulink version: 10.1 (R2020a)*. Natick, Massachusetts, United States, 2019. URL: <https://www.mathworks.com> (besucht am 29. 10. 2024).
- [141] W. G. Bessler. „Rapid impedance modeling via potential step and current relaxation simulations“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 154.11 (2007), B1186–B1191. doi: 10.1149/1.2772092.
- [142] C. Finlay, J.-H. Jacobsen, L. Nurbekyan und A. M. Oberman. *How to train your neural ODE: the world of Jacobian and kinetic regularization*. 2020. arXiv: 2002.02798v3 [stat.ML].
- [143] Y. Rubanova, R. T. Q. Chen und D. Duvenaud. *Latent ODEs for irregularly-sampled time series*. 2019. arXiv: 1907.03907v1 [cs.LG].
- [144] W. Dahmen und A. Reusken. *Numerik für Ingenieure und Naturwissenschaftler*. Springer Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer, 2006. doi: 10.1007/3-540-29883-5.
- [145] Y. Zeng, P. Albertus, R. Klein, N. Chaturvedi, A. Kojic, M. Z. Bazant und J. Christensen. „Efficient conservative numerical schemes for 1D nonlinear spherical diffusion equations with applications in battery modeling“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 160.9 (2013), A1565–A1571. doi: 10.1149/2.102309jes.
- [146] V. R. Subramanian, J. A. Ritter und R. E. White. „Approximate solutions for galvanostatic discharge of spherical particles: I. constant diffusion coefficient“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 148.11 (2001), E444–E449. doi: 10.1149/1.1409397.
- [147] M. Guo und R. E. White. „An approximate solution for solid-phase diffusion in a spherical particle in physics-based li-ion cell models“. In: *Journal of Power Sources* 198 (2012), S. 322–328. doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.08.096.
- [148] S. Liu. „An analytical solution to Li/Li<sup>+</sup> insertion into a porous electrode“. In: *Solid State Ionics* 177.1-2 (2006), S. 53–58. doi: 10.1016/j.ssi.2005.09.053.
- [149] A. M. Bizeray, J.-H. Kim, S. R. Duncan und D. A. Howey. „Identifiability and parameter estimation of the single particle lithium-ion battery model“. In: *IEEE Transactions on Control Systems Technology* 27.5 (2019), S. 1862–1877. doi: 10.1109/TCST.2018.2838097.

- 
- [150] M. C. Yagci, R. Behmann, V. Daubert, J. A. Braun, D. Velten und W. G. Bessler. „Electrical and structural characterization of large-format lithium iron phosphate cells used in home-storage systems“. In: *Energy Technology* 9.6 (2021), 2000911. DOI: [10.1002/ente.202000911](https://doi.org/10.1002/ente.202000911).
- [151] J. H. Park, H. Yoon, Y. Cho und C.-Y. Yoo. „Investigation of lithium ion diffusion of graphite anode by the galvanostatic intermittent titration technique“. In: *Materials* 14.16 (2021), 4683. DOI: [10.3390/ma14164683](https://doi.org/10.3390/ma14164683).
- [152] P. Ramadass, B. Haran, P. M. Gomadam, R. White und B. N. Popov. „Development of first principles capacity fade model for li-ion cells“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 151.2 (2004), A196–A203. DOI: [10.1149/1.1634273](https://doi.org/10.1149/1.1634273).
- [153] A. Tepljakov, E. Petlenkov und J. Belikov. „FOMCON: a MATLAB toolbox for fractional-order system identification and control“. In: *International Journal of Microelectronics and Computer Science* 2.2 (2011), S. 51–62.
- [154] A. Oustaloup, F. Levron, B. Mathieu und F. M. Nanot. „Frequency-band complex noninteger differentiator: characterization and synthesis“. In: *IEEE Transactions on Circuits and Systems I: Fundamental Theory and Applications* 47.1 (2000), S. 25–39. DOI: [10.1109/81.817385](https://doi.org/10.1109/81.817385).
- [155] S. Das, I. Pan, S. Saha, A. Kumar, S. Das und A. Gupta. „Revisiting Oustaloup’s recursive filter for analog realization of fractional order differintegrators“. In: *2011 International Conference on Energy, Automation and Signal*. Bhubaneswar, India, 2011, S. 1–6. DOI: [10.1109/ICEAS.2011.6147190](https://doi.org/10.1109/ICEAS.2011.6147190).
- [156] J. Brucker, R. Behmann, W. G. Bessler und R. Gasper. *Code and measurement data - neural ordinary differential equations for grey-box modelling of lithium-ion batteries on the basis of an equivalent circuit model*. Zenodo. 2022. DOI: [10.5281/zenodo.6138075](https://doi.org/10.5281/zenodo.6138075).
- [157] B. Weißhar und W. G. Bessler. „Model-based lifetime prediction of an LFP/graphite lithium-ion battery in a stationary photovoltaic battery system“. In: *Journal of Energy Storage* 14. Part 1 (2017), S. 179–191. DOI: [10.1016/j.est.2017.10.002](https://doi.org/10.1016/j.est.2017.10.002).
- [158] N. Pflugradt und B. Platzer. „Verhaltensbasierter Lastprofilgenerator für Strom- und Warmwasser-Profile“. In: *22. Symposium Thermische Solarenergie*. Regensburg: Ostbayerisches Technologie-Transfer-Institut e.V. (OTTI), 2012, S. 250–251. ISBN: 9783941785892.
- [159] J. A. Braun, R. Behmann, D. Chabrol, F. Fuchs und W. G. Bessler. „Single-cell operando SOC and SOH diagnosis in a 24 V lithium iron phosphate battery with a voltage-controlled model“. In: *Journal of Energy Storage* 85 (2024), 110986. DOI: [10.1016/j.est.2024.110986](https://doi.org/10.1016/j.est.2024.110986).
- [160] P. J. Prince und J. R. Dormand. „High order embedded Runge-Kutta formulae“. In: *Journal of Computational and Applied Mathematics* 7.1 (1981), S. 67–75. DOI: [10.1016/0771-050X\(81\)90010-3](https://doi.org/10.1016/0771-050X(81)90010-3).



# A Detaillierte Beschreibung der Trainingsprozesse der Grey-Box-Modelle

## A.1 Modell B

Eine kurze Beschreibung des Trainingsprozesses des GB-Modells B erfolgte bereits in Kapitel 6.4.3. An dieser Stelle wird das Training ausführlicher beschrieben. Die Inhalte dieses Kapitels wurden bereits in [32] veröffentlicht.

Das Training erfolgte in zwei Schritten. Im ersten Trainingsschritt wurde die Doppelschichtkapazität vernachlässigt. Aus der DGL bzw. NODE nach Gleichung (6.10b) wurde eine algebraische Gleichung:

$$U_{RC} = R(\text{SOC}, I_{\text{bat}}) \cdot I_{\text{bat}} . \quad (\text{A-1})$$

Das resultierende vereinfachte GB-Modell wurde mit den sechs Trainingsdatensätzen mit CCCV-Ladung und -Entladung mit unterschiedlichen C-Raten trainiert. Die Parameter  $\omega_0$ ,  $\omega_2^*$  und  $\omega_3^*$  sowie die neuronalen Netze  $g^*$  und  $h^*$  des vereinfachten Modells wurden wie in Kapitel 6.4.2 beschrieben initialisiert.

Ein Adam-Optimierer mit fallender Lernrate zwischen  $\eta = 0,01$  und  $\eta = 10^{-3}$  wurde zur Minimierung des Trainingsfehlers verwendet. Dieser ergab sich aus der Wurzel des mittleren quadratischen Fehlers (RMSE) zwischen der simulierten und der gemessenen Batteriespannung. Darüber hinaus wurde ein zusätzlicher Strafterm berücksichtigt. SOC-Werte außerhalb des zulässigen Wertebereichs  $[0; 1]$  wurden bestraft. Insgesamt lässt sich die Verlustfunktion für eine Zeitreihe des Trainingsdatensatzes wie folgt beschreiben:

$$L = \sqrt{\frac{1}{\tau} \cdot \sum_{j=1}^{\tau} \left( \frac{U_{\text{bat,GB}}(t_j)}{V} - \frac{U_{\text{bat,mess}}(t_j)}{V} \right)^2} , \quad (\text{A-2a})$$

**for**  $j = 0$  **to**  $\tau$  **step** 1 :

$$\quad \quad \quad \text{if } \text{SOC}(t_j) < 0 : \quad (\text{A-2b})$$

$$\quad \quad \quad L = L - 100 \cdot \text{SOC}(t_j) ,$$

$$\quad \quad \quad \text{if } \text{SOC}(t_j) > 1 :$$

$$\quad \quad \quad L = L + 100 \cdot (\text{SOC}(t_j) - 1) . \quad (\text{A-2c})$$

Da die anderen Parameter bereits anhand von Schätzwerten initialisiert wurden (siehe Kapitel 6.4.2), wurden in den ersten 50 Trainingsepochen nur die Parameter  $\theta_{g^*}$  und  $\theta_{h^*}$  optimiert. Die Anzahl der Trainingsepochen wurde als Hyperparameter zwischen 100 und

1000 variiert. Da kein Validierungsdatensatz zur Verfügung stand, wurden die Parameter gespeichert, wenn sich der gesamte Trainingsfehler verringert hat.

Im zweiten Trainingsschritt wurde das komplette GB-Modell nach Gleichungssystem (6.10) verwendet. Der Parameter  $\omega_1^*$  wurde dazu wie in Kapitel 6.4.2 beschrieben initialisiert. Die anderen Parameter wurden aus dem vortrainierten vereinfachten Modell übernommen.

Wie zuvor wurde die Verlustfunktion als Summe der RMSE der approximierten und der gemessenen Batteriespannung und des Strafterms nach Gleichungssystem (A-2) definiert. Die sich ergebenden Fehler für die unterschiedlichen Zeitreihen des Trainingsdatensatzes wurden zu einem Gesamtfehler addiert. Die Optimierung erfolgte mit einem Adam-Optimierer mit einer Lernrate von  $\eta = 10^{-3}$ . In den ersten zehn Trainingsepochen wurden nur die Messdaten des Lade- und Entladevorgangs mit gepulstem Strom berücksichtigt. Im weiteren Verlauf wurden auch die anderen Trainingsdaten hinzugezogen. In den ersten 20 Epochen wurden darüber hinaus mit Ausnahme von  $\omega_1^*$  alle Parameter eingefroren, um eine zügige Anpassung von  $\omega_1^*$  und damit indirekt der Zeitkonstante des RC-Gliedes zu ermöglichen. Insgesamt wurden 30 Epochen durchgeführt.

Die Anzahl der versteckten Neuronen in  $g^*$  und  $h^*$  wurde als Hyperparameter zwischen 10 und 300 variiert. Zusätzlich wurde die Anzahl der Trainingsepochen in Trainingsschritt 1 zwischen 100 und 1000 variiert. Die Durchführung von Trainingsschritt 2 blieb mit 30 Trainingsepochen unverändert.

## A.2 Modell C

Eine kurze Beschreibung des Trainingsprozesses des GB-Modells C erfolgte bereits in Kapitel 6.5.4. Im Folgenden wird der Trainingsprozess genauer beschrieben. Die Vorgehensweise beim Training, die in diesem Kapitel erläutert wird, wurde bereits in [34] beschrieben.

Aufgrund der geringen Datenbasis wurde das Training in mehrere Schritte unterteilt. In den ersten 49 Trainingsepochen wurde nur Gleichung (6.15c) für das Training herangezogen. Die Parameter  $\theta_{g^*}$  und  $\theta_{h^*}$  wurden optimiert. Es wurde gefordert, dass  $R_S = 2,8 \cdot 10^{-4} \Omega$  bei einem absoluten Strom von  $|I_{bat}| = 25 \text{ A}$  und  $|I_{bat}| = 50 \text{ A}$  gilt. Der geforderte Wert entspricht dem Schätzwert für den seriellen ohmschen Widerstand nach Kapitel 6.2. Ein Vielfaches der MSE zwischen dem geforderten seriellen ohmschen Widerstand  $R_{S,\text{gefordert}}$  und dem geschätzten seriellen ohmschen Widerstand  $R_{S,\text{GB}}$  wurde zur Definition der Verlustfunktion verwendet. Die Widerstandswerte, die sich mit dem Modell ergeben, wurden für alle betrachteten SOC-Werte mit dem geforderten Widerstandswert verglichen:

$$L = 10^3 \cdot \frac{1}{1,001 \cdot 10^3} \cdot \sum_{s=0}^{10^3} \left( 10^3 \cdot R_{S,\text{GB}} \left( \frac{s}{10^3}, I_{bat} \right) - 10^3 \cdot R_{S,\text{gefordert}} \left( \frac{s}{10^3}, I_{bat} \right) \right)^2. \quad (\text{A-3})$$

Darin bezeichnet  $s$  den Index über die betrachteten SOC-Werte. In jeder Trainingsepoke wurden zwei der vier betrachteten Stromstärken zufällig gewählt.

Ab Trainingsepoke 50 wurde das gesamte GB-Modell für den weiteren Verlauf des Trainings herangezogen. Die approximierte und die gemessene Batteriespannung wurden

zur Definition des Trainingsfehlers verwendet. Die Abweichungen zwischen der gemessenen und der approximierten Spannung bei einem absoluten Strom von etwa 25 A wurden stärker gewichtet, um die geringere Datenmenge bei diesem Strombetrag auszugleichen. Darüber hinaus wurden negative Werte für den seriellen ohmschen Widerstand und negative Ausgaben des neuronalen Netzes  $f^*$  bestraft. Dazu wurde die Ausgabe von  $f^*$  für Eingabewerte im Bereich zwischen minus eins und zwei in Schritten von 0,1 berechnet. Dieser große Wertebereich wurde gewählt, da aufgrund der gewählten Definition der entdimensionalisierten Konzentration auch negative Werte oder Werte größer eins als Eingabewerte für  $f^*$  möglich sind. Insgesamt wurde die Verlustfunktion wie folgt definiert:

$$L = 100 \cdot \frac{1}{\tau} \cdot \sum_{j=1}^{\tau} \left( 100 \cdot \frac{U_{\text{bat},\text{GB}}(t_j)}{V} - 100 \cdot \frac{U_{\text{bat},\text{mess}}(t_j)}{V} \right)^2, \quad (\text{A-4a})$$

**for**  $j = 0$  **to**  $\tau$  **step** 1 :

**if**  $22 \text{ A} < |I_{\text{bat}}(t_j)| < 28 \text{ A}$  :

$$L = L + \left( 100 \cdot \frac{U_{\text{bat},\text{GB}}(t_j)}{V} - 100 \cdot \frac{U_{\text{bat},\text{mess}}(t_j)}{V} \right)^2, \quad (\text{A-4b})$$

**if**  $R_{S,\text{GB}}(t_j) < 0 \Omega$  :

$$L = L - 10^6 \cdot \frac{R_{S,\text{GB}}(t_j)}{\Omega}, \quad (\text{A-4c})$$

**for**  $x = -1$  **to**  $2$  **step** 0,1 :

**if**  $f^*(x, \theta_{f^*}) < 0 \text{ s}^{-1}$  :

$$L = L - 10^4 \cdot \frac{f^*(x, \theta_{f^*})}{\text{s}^{-1}}. \quad (\text{A-4d})$$

In den Trainingsepochen 50 bis 74 wurden die Trainingsdaten, die nach dem CCCV-Protokoll aufgenommen wurden, verwendet. Dabei wurde in den Epochen 50 bis 59 lediglich eine Anpassung der Parameter  $\theta_{f^*}$  und  $\alpha_i^*$  erlaubt. Im Anschluss wurden zusätzlich die Parameter  $\theta_{g^*}$  und  $\theta_{h^*}$  zur Optimierung freigegeben. Aufgrund der Ruhephase am Ende jeder Zeitreihe des Trainingsdatensatzes sollte sich die Batterie am Ende der Messreihen (nahezu) im Gleichgewichtszustand befinden. Die Konzentrationen  $\bar{C}_0$  bis  $\bar{C}_4$  sollten zu diesen Zeitpunkten dem SOC der Batterie entsprechen. Ein zusätzlicher Strafterm wurde zur Verlustfunktion hinzugefügt. Dieser beinhaltet die jeweilige Abweichung der geschätzten Werte für den SOC, die entdimensionalisierte Durchschnittskonzentration im innersten Kontrollvolumen und die Oberflächenkonzentration vom berechneten SOC, der sich für die gemessene Batteriespannung am Ende der Zeitreihe anhand der invertierten OCV-Kurve ergibt.

In den Trainingsepochen 75 bis 149 lag der Fokus auf dem dynamischen Batterieverhalten. Lediglich die Trainingsdaten des Lade- und des Entladevorgangs mit gepulstem Strom wurden zum Training herangezogen. Zusätzlich zu den Parametern  $\theta_{f^*}$ ,  $\theta_{g^*}$ ,  $\theta_{h^*}$  und  $\alpha_i^*$  wurde eine Anpassung des Parameters  $\omega_1^*$  zugelassen. In den Epochen 75 bis 99 wurden ausschließlich die ersten 6000 Datenpunkte der betrachteten Zeitreihen berücksichtigt. Anschließend wurde die Anzahl der einbezogenen Datenpunkte auf 10000 erhöht. Ab

Epoche 125 wurden die gesamten Zeitreihen für das Training verwendet und der Parameter  $\omega_0^*$  wurde zur Optimierung freigegeben. Darüber hinaus wurde der zusätzliche Strafterm bei der Berechnung des Trainingsfehlers berücksichtigt.

Ab Epoche 150 wurden die gesamten Trainingsdaten herangezogen. Bis Epoche 199 wurde das Training ansonsten unverändert fortgeführt. Beginnend mit Epoche 200 wurden in den folgenden 250 Trainingsepochen ausschließlich die Parameter  $\theta_g^*$  und  $\theta_h^*$  optimiert. Dies ermöglichte eine bessere Abschätzung des seriellen ohmschen Widerstandes.

Im Anschluss wurden in den letzten 51 Trainingsepochen erneut alle Parameter des GB-Modells optimiert. Der zusätzliche Strafterm wurde bei der Berechnung des Trainingsfehlers berücksichtigt. Allerdings wurde der Strafterm nur auf die Zeitreihen für den Ladevorgang mit gepulstem Strom und für die Ladevorgänge nach dem CCCV-Protokoll mit Strömen von  $-18\text{ A}$  und  $-50\text{ A}$  während der CC-Phase angewendet. Diese Zeitreihen wurden gewählt, da sie sich durch lange Ruhephasen nach der Strombelastung auszeichnen. Insgesamt wurden 500 Trainingsepochen durchgeführt.

### A.3 Modell D

Der Trainingsprozess des GB-Modells D wurde bereits kurz in Kapitel 6.6.3 erläutert. An dieser Stelle erfolgt eine genauere Beschreibung des Vorgehens beim Training.

Das Training wurde in mehreren Schritten vollzogen. In den ersten 49 Trainingsepochen wurde in Analogie zur Vorgehensweise bei Modell C in Kapitel A.2 nur Gleichung (6.17c) betrachtet. Dadurch konnten die Parameter  $\theta_g^*$  und  $\theta_h^*$  optimiert werden. Bei einem absoluten Strom von  $|I_{\text{bat}}| = 25\text{ A}$  und  $|I_{\text{bat}}| = 50\text{ A}$  wurde für alle SOC-Werte  $R_S = 2,8 \cdot 10^{-4}\Omega$  gefordert. Der Trainingsfehler wurde wie zuvor beim Training des Modells C in Kapitel A.2 nach Gleichung (A-3) bestimmt:

$$L = 10^3 \cdot \frac{1}{1,001 \cdot 10^3} \cdot \sum_{s=0}^{10^3} \left( 10^3 \cdot R_{S,\text{GB}} \left( \frac{s}{10^3}, I_{\text{bat}} \right) - 10^3 \cdot R_{S,\text{gefordert}} \left( \frac{s}{10^3}, I_{\text{bat}} \right) \right)^2 .$$

Ab Trainingsepoke 50 wurde das komplette GB-Modell nach Gleichungssystem (6.17) verwendet. Allerdings wurde für die folgenden 25 Trainingsepochen anstelle des neuronalen Netzes  $f_2^*$  ein konstanter Parameter  $\omega_f^*$  verwendet, der mit  $0,3\text{ s}^{-1}$  initialisiert wurde. Die approximierte und die gemessene Batteriespannung wurden zur Definition des Trainingsfehlers herangezogen. Bei einem absoluten Strom von  $25\text{ A}$  wurde die Abweichung zwischen der gemessenen und der approximierten Spannung stärker gewichtet. Zusätzlich

wurden negative Werte für den seriellen ohmschen Widerstand bestraft. Insgesamt wurde die Verlustfunktion wie folgt definiert:

$$L = 100 \cdot \frac{1}{\tau} \cdot \sum_{j=1}^{\tau} \left( 100 \cdot \frac{U_{\text{bat,GB}}(t_j)}{V} - 100 \cdot \frac{U_{\text{bat,mess}}(t_j)}{V} \right)^2 , \quad (\text{A-5a})$$

**for**  $j = 0$  **to**  $\tau$  **step** 1 :

**if**  $22 \text{ A} < |I_{\text{bat}}(t_j)| < 28 \text{ A}$  :

$$L = L + \left( 100 \cdot \frac{U_{\text{bat,GB}}(t_j)}{V} - 100 \cdot \frac{U_{\text{bat,mess}}(t_j)}{V} \right)^2 , \quad (\text{A-5b})$$

**if**  $R_{S,\text{GB}}(t_j) < 0 \Omega$  :

$$L = L - 10^6 \cdot \frac{R_{S,\text{GB}}(t_j)}{\Omega} . \quad (\text{A-5c})$$

Die Trainingsdaten, die nach dem CCCV-Protokoll aufgenommen wurden, wurden verwendet. In den Epochen 50 bis 59 wurden ausschließlich die Parameter  $\omega_f^*$  und  $\alpha_i^*$  angepasst. Im Anschluss wurden zusätzlich die Parameter  $\theta_{g^*}$  und  $\theta_{h^*}$  zur Optimierung freigegeben. Es wurde wie zuvor in Kapitel A.2 ein zusätzlicher Strafterm zur Verlustfunktion hinzugefügt. Dieser basiert auf der jeweiligen Abweichung der approximierten Werte für den SOC, die entdimensionalisierte Durchschnittskonzentration im innersten Kontrollvolumen und die Oberflächenkonzentration vom berechneten SOC, der sich anhand des Messwertes der Batteriespannung am Ende der Zeitreihe aus der invertierten OCV-Kurve ergibt.

Ab Trainingsepoke 75 wurde dann das vollständige GB-Modell mit dem neuronalen Netz  $f_2^*$  verwendet. Zu Beginn von Trainingsepoke 75 wurden die Parameter  $\theta_{f_2^*}$  des neuronalen Netzes  $f_2^*$  anhand des Betrages von  $\omega_f^*$  für Konzentrationen im Bereich zwischen null und eins und für Strombelastungen mit  $I_{\text{bat}} = 18 \text{ A}$ ,  $I_{\text{bat}} = 50 \text{ A}$  und  $I_{\text{bat}} = 180 \text{ A}$  vortrainiert.

In den Trainingsepochen 75 bis 149 wurden die Trainingsdaten des Lade- und des Entladevorgangs mit gepulstem Strom zum Training herangezogen. Die Anpassung der Parameter  $\theta_{f_2^*}$ ,  $\theta_{g^*}$ ,  $\theta_{h^*}$ ,  $\alpha_i^*$  sowie  $\omega_1^*$  wurde erlaubt. In den Epochen 75 bis 99 wurden ausschließlich die ersten 6000 Datenpunkte, anschließend 10000 Datenpunkte der jeweiligen Zeitreihen berücksichtigt. Ab Epoche 125 wurden die gesamten Zeitreihen für das Training verwendet. Zusätzlich wurde ab Epoche 125 der Parameter  $\omega_0^*$  bei der Optimierung berücksichtigt und die Verlustfunktion wurde angepasst. Zur Verlustfunktion nach Gleichungssystem (A-5) wurde ein Term zur stärkeren Berücksichtigung von Ruhephasen bzw. von Phasen mit Strombelastungen mit  $|I_{\text{bat}}| < 0,25 \text{ A}$  addiert. Nach Gleichung (6.17b) entspricht die Diffusionsspannung  $U_{\text{diff}}$  bei einem Strom von 0 A der Differenz zwischen der Leerlaufspannung und der Batteriespannung. Deshalb wurde ein Vielfaches der quadratischen Abweichung zwischen der Diffusionsspannung und der Differenz zwischen der approximierten Leerlaufspannung und der gemessenen Batteriespannung zur Fehlerfunk-

tion addiert. Außerdem wurden negative Ausgabewerte von  $f_2^*$  für Batterieströme von  $I_{\text{bat}} = 18 \text{ A}$  und  $I_{\text{bat}} = 180 \text{ A}$  bestraft. Die Verlustfunktion wurde wie folgt definiert:

$$L = 100 \cdot \frac{1}{\tau} \cdot \sum_{j=1}^{\tau} \left( 100 \cdot \frac{U_{\text{bat,GB}}(t_j)}{V} - 100 \cdot \frac{U_{\text{bat,mess}}(t_j)}{V} \right)^2 , \quad (\text{A-6a})$$

**for**  $j = 0$  **to**  $\tau$  **step** 1 :

**if**  $22 \text{ A} < |I_{\text{bat}}(t_j)| < 28 \text{ A}$  :

$$L = L + \left( 100 \cdot \frac{U_{\text{bat,GB}}(t_j)}{V} - 100 \cdot \frac{U_{\text{bat,mess}}(t_j)}{V} \right)^2 , \quad (\text{A-6b})$$

**if**  $R_{\text{S,GB}}(t_j) < 0 \Omega$  :

$$L = L - 10^6 \cdot \frac{R_{\text{S,GB}}(t_j)}{\Omega} , \quad (\text{A-6c})$$

**if**  $|I_{\text{bat}}(t_j)| < 0,25 \text{ A}$  :

$$L = L + 100 \cdot \left( 100 \cdot \frac{U_{\text{diff}}(t_j)}{V} - 100 \cdot \frac{(U_{\text{OC}}(t_j) - U_{\text{bat,mess}}(t_j))}{V} \right)^2 , \quad (\text{A-6d})$$

**for**  $x = -1$  **to** 2 **step** 0,1 :

$$\begin{aligned} &\text{    }\mathbf{if} f_2^* \left( x, \frac{18 \text{ A}}{180}, \theta_{f_2^*} \right) < 0 \text{ s}^{-1} : \\ &\qquad L = L - 10^4 \cdot \frac{f_2^* \left( x, \frac{18 \text{ A}}{180}, \theta_{f_2^*} \right)}{\text{s}^{-1}} , \end{aligned} \quad (\text{A-6e})$$

$$\mathbf{if} f_2^* \left( x, \frac{180 \text{ A}}{180}, \theta_{f_2^*} \right) < 0 \text{ s}^{-1} :$$

$$L = L - 10^4 \cdot \frac{f_2^* \left( x, \frac{180 \text{ A}}{180}, \theta_{f_2^*} \right)}{\text{s}^{-1}} .$$

Darüber hinaus wurde der zusätzliche Strafterm berücksichtigt.

Ab Epoche 150 wurden die gesamten Trainingsdaten verwendet. Ansonsten wurde das Training bis einschließlich Epoche 199 unverändert fortgeführt. Beginnend mit Epoche 200 wurden nur noch die Parameter  $\theta_{g^*}$  und  $\theta_{h^*}$  optimiert, um den seriellen ohmschen Widerstand besser abschätzen zu können.

In den letzten 51 Trainingsepochen wurden erneut alle Parameter des GB-Modells angepasst. Zusätzlich zum Trainingsfehler nach Gleichungssystem (A-6) wurde der Strafterm berücksichtigt. Allerdings wurde er nur bei den Zeitreihen für den Ladevorgang mit gepulstem Strom sowie für die Ladevorgänge nach dem CCCV-Protokoll mit einem Strom von  $-18 \text{ A}$  und  $-50 \text{ A}$  während der CC-Phase verwendet. Bei den anderen Zeitreihen wurde auf die Anwendung des zusätzlichen Strafterms verzichtet, da die Ruhephase nach der Strombelastung bei diesen relativ kurz ist. Insgesamt wurden 500 Trainingsepochen durchgeführt.

# **Publikationsliste**

## **Arbeiten in Publikationsorganen mit wissenschaftlicher Qualitätssicherung**

- J. Brucker, R. Gasper und W. G. Bessler. „A grey-box model with neural ordinary differential equations for the slow voltage dynamics of lithium-ion batteries: application to single-cell experiments“. In: *Journal of Power Sources* 614 (2024), 234918. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2024.234918 .
- J. Brucker, W. G. Bessler und R. Gasper. „A grey-box model with neural ordinary differential equations for the slow voltage dynamics of lithium-ion batteries: model development and training“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 170.12 (2023), 120537. DOI: 10.1149/1945-7111/ad14cd.
- J. Brucker, R. Behmann, W. G. Bessler und R. Gasper. „Neural ordinary differential equations for grey-box modelling of lithium-ion batteries on the basis of an equivalent circuit model“. In: *Energies* 15.7 (2022), 2661. DOI: 10.3390/en15072661.
- J. Brucker, W. G. Bessler und R. Gasper. „Grey-box modelling of lithium-ion batteries using neural ordinary differential equations“. In: *Energy Informatics* 4. Suppl. 3 (2021), 15. DOI:10.1186/s42162-021-00170-8.

## **Konferenzbeiträge**

- J. Brucker, W. G. Bessler und R. Gasper. *Grey-box modelling of lithium-ion batteries and their slow voltage dynamics with neural ordinary differential equations*. Poster. ModVal 2024, 13.–14.03.2024, Baden (CH). 2024.
- J. Brucker, W. G. Bessler und R. Gasper. *A grey-box model for lithium-ion batteries including longtimescale dynamics with neural ordinary differential equations*. Poster. ModVal 2023, 21.–23.03.2023, Duisburg. 2023.
- J. Brucker, W. G. Bessler und R. Gasper. *Using neural ordinary differential equations for grey-box modelling of lithium-ion batteries*. Poster. Kraftwerk Batterie 2022, 29.–30.03.2022, Münster. 2022.
- J. Brucker, W. G. Bessler und R. Gasper. *Modelling of a large-format lithium-iron-phosphate-based lithium-ion battery cell with neural ordinary differential equations*. Vortrag. URAI-2022: Upper Rhine Artificial Intelligence Symposium 2022, 19.10.2022, Schwenningen.

- J. Brucker, W. G. Bessler und R. Gasper. *Grey-box modelling of lithium-ion batteries using neural ordinary differential equations*. Vortrag. Energy Informatics 2021, 13.–17.09.2021, Freiburg (online). 2021.

## Sonstiges

- J. Brucker, W. G. Bessler und R. Gasper. „P42. Grey-box modelling of lithium-ion batteries and their slow voltage dynamics with neural ordinary differential equations“. In: *20th Symposium on Modeling and Experimental Validation of Electrochemical Energy Technologies. ModVal 2024*. Hrsg. von P. Boillat, F. N. Büchi, M. El Kazzi, J. Eller, C. Gloor, L. Gubler, J. Herranz und S. Trabesinger. Villigen: Electrochemistry Laboratory Paul Scherrer Institut, 2024, S. 126.
- J. Brucker, W. G. Bessler und R. Gasper. „Modelling of a large-format lithium-ironphosphate-based lithium-ion battery cell with neural ordinary differential equations“. In: *Artificial Intelligence: The Upper Rhine Artificial Intelligence Symposium UR-AI 2022*. Hrsg. von C. Reich und U. Mescheder. Furtwangen: Furtwangen University, 2022, S. 41–50. ISBN: 9783000736377 .
- J. Brucker, R. Behmann, W. G. Bessler und R. Gasper. *Code and measurement data - neural ordinary differential equations for grey-box modelling of lithium-ion batteries on the basis of an equivalent circuit model*. Zenodo. 2022. DOI: 10.5281/zenodo.6138075.