

# Multi-scale modeling of layered double hydroxides for active corrosion protection

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Dr.-Ing.

der Christian-Albrechts-Universität

vorgelegt von

Xuejiao Li

aus

Hebei, VR China

2023



# Prüfungskommission

Vorsitz: Prof. Dr. Lorenz Kienle

Betreuung: Prof. Dr. Mikhail Zheludkevich

der Zweitgutachter: Prof. Dr. Pascal Friederich

weitere Mitglieder: Prof. Dr.-Ing. Robert Meißner

Prof. Dr.-Ing. Stephan Wulfinghoff

Tag der mündlichen Prüfung: 16th October 2023



# Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass die beigefügte Dissertation, abgesehen von der Beratung durch die Betreuerin, nach Inhalt und Form meine eigene Arbeit ist.

Die Arbeit, ganz oder zum Teil, wurde nie schon einer anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegt und ist abgesehen, von den im Anhang angegebenen Veröffentlichungen, nicht anderweitig zur Veröffentlichung vorgelegt worden.

Außerdem ist die Arbeit unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft entstanden.

Hiermit erkläre ich, dass mir noch nie ein akademischer Grad entzogen wurde.

*Unterschrift:* Xuejiao Li

*Geesthacht, October 27, 2023*



# Abstract

Corrosion protection is critical in almost all engineering applications whereas chromium(VI)-based solutions have been used to ensure structural integrity in light metal engineering in the last decades. The urgent need to eliminate this highly effective but equally toxic approach remains one of the major challenges that industry faces to-date, despite decades of efforts to identify environmentally benign alternatives. A promising strategy is based on the application of layered double hydroxides (LDHs) intercalated with potent corrosion inhibitors, which have shown a great potential to control the corrosion rates of aluminium and magnesium-based materials. However, the possible compositions to realize an LDH-based corrosion protection systems are essentially infinite and cannot be evaluated by experimental techniques alone because the space of possible materials is too vast to be explored, even by the most optimistic projections of high-throughput experimental methods alone. This thesis lays the foundation for a computational workflow based on atomistic simulation techniques and machine learning to accelerate the development and evaluation of LDH-based corrosion inhibition systems. The atomistic simulation results shed more light on the anion exchange mechanism and demonstrate how the water content in the interlayer region affects the structure and stability of LDHs. The results show that the initially intercalated anions are released first during the anion exchange process, followed by new anion intercalation, and finally the change in water content stabilizes the LDH system. Furthermore, the mobility of the intercalated anions may be an intrinsic factor influencing their release during anion exchange. In addition to the atomistic simulations, machine learning techniques were used to create a machine-learned force field (ML-FF) for LDH system with almost *ab initio* accuracy. Despite being trained on small size LDH structures, this ML-FF has demonstrated the ability to scale up to investigate large LDH systems, providing a powerful and accurate force field for further computer-assisted design of LDH-based systems. Another aspect of the presented work is the development of a quantitative structure-property relationship (QSPR) model for the pre-selection of effective corrosion inhibitors that extends the computer-aided LDH design by another element to render it more versatile. The QSPR-based models provided robust estimates for the majority of the blindly tested compounds and the used techniques provide a framework to increase the domain of applicability of the models by increasing the size and versatility of the underlying training datasets following an active learning approach. This thesis provides a proof of concept on how atomic simulations that provide detailed information on the underlying mechanism can be synergistically combined with machine learning techniques to speed up the development of novel LDHs in future research.





# Zusammenfassung

Effektiver Korrosionsschutz ist bei fast allen technischen Anwendungen und insbesondere beim Einsatz von metallischen Leichtbauwerkstoffen von entscheidender Bedeutung. Dabei bleibt der vielseitige Schutz durch Anwendung von Chrom(VI)-haltige Schutzsystemen seit langer Zeit unübertroffen. Die dringende Notwendigkeit, diesen hochwirksamen, aber ebenso toxischen Ansatz zu eliminieren, ist nach wie vor eine der größten Herausforderungen für die Industrie, trotz jahrzehntelanger Bemühungen, umweltfreundliche Alternativen zu finden. Eine vielversprechende Alternative basiert auf der Anwendung von in Schichtdoppelhydroxiden (LDH) intakalierten Korrosionsinhibitoren, welche bereits ein großes Potenzial zur Kontrolle der Korrosionsraten von Aluminium- und Magnesiumwerkstoffen gezeigt haben. Die möglichen Zusammensetzungen zur Realisierung von Korrosionsschutzsystemen auf LDH-Basis sind jedoch im Grunde unendlich und können nicht allein durch experimentelle Ansätze evaluiert werden. Die vorliegende Arbeit legt den Grundstein für einen rechnergestützten Arbeitsablauf, der auf atomistischen Simulationstechniken und maschinellem Lernen basiert, um die Entwicklung und Bewertung von LDH-basierten Systemen nachhaltig zu beschleunigen. Die durchgeführten atomistischen Simulationen konnten dazu eingesetzt werden, bisher unbekannte Aspekte des Anionenaustauschprozesses aufzudecken. Die Ergebnisse zeigen, dass die ursprünglich eingelagerten Anionen während des Anionenaustauschs zuerst freigesetzt werden und das Gesamtsystem nach der Einlagerung eines anderen Anions durch die Veränderung des relativen Wassergehalts stabilisiert wird. Darüber hinaus kann die Mobilität der interkalierten Anionen ein wesentlicher Faktor sein, der ihre Freisetzung beim Anionenaustausch beeinflusst. Zusätzlich zu den atomistischen Simulationen wurden Techniken des maschinellen Lernens eingesetzt, um ein rechenzeiteffizientes Kraftfeld (ML-FF) für LDHs mit nahezu *ab initio* Genauigkeit zu erstellen. Es konnte gezeigt werden, dass das entwickelte ML-FF die akkurate Berechnung großer Systeme erlaubt. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung eines quantitativen Struktur-Eigenschafts-Beziehungsmodells (QSPR) zur Vorauswahl effektiver Korrosionsinhibitoren, das das computergestützte LDH-Design um ein weiteres Element erweitert. Die QSPR-basierten Modelle lieferten eine angemessene Vorhersagegenauigkeit. Darüber hinaus schaffen die verwendeten Techniken die Grundlage, um den Anwendungsbereich der Modelle zu erweitern, indem die Größe und Vielseitigkeit der zugrunde liegenden Trainingsdatensätze durch Ansätze aus dem aktiven Lernen erhöht wird. In dieser Arbeit wurde gezeigt, wie atomistische Simulationen, die detaillierte Informationen über den zugrunde liegenden Mechanismen liefern, synergetisch mit Techniken des maschinellen Lernens kombiniert werden können, um die Entwicklung neuartiger LDHs zu

## Zusammenfassung

---

beschleunigen.