Molekulare Simulation von Aktivmaterialien für Redox-Flow-Batterien

Investigation of active material candidates for redox flow batteries using molecular dynamics simulations

***Miriam Sprick and Gabriele Raabe**, Institut für Thermodynamik der Technischen Universität Braunschweig*

Kurzgefasst

- Molekulardynamische Bestimmung der Löslichkeit von Aktivmaterialien der Redox-Flow-Batterie
- Untersuchung des Einflusses der Temperatur und Salzkonzentration auf drei ausgewählte Kandidaten
- Strukturelle Analyse des Agglomerations- und Diffusionsverhaltens

Eine der größten Herausforderungen bei der Integration erneuerbarer Energiequellen wie Wind- und Solarenergie ist die schwankende Leistung dieser Energiequellen. Redox-Flow-Batterien (RFB) bieten eine skalierbare Möglichkeit, überschüssige Energie, die in Zeiten hoher Verfügbarkeit erzeugt wird, zu speichern und bei Bedarf wieder abzugeben. Dies trägt dazu bei, die Zuverlässigkeit und Stabilität des Stromnetzes zu verbessern und den Anteil der erneuerbaren Energien zu erhöhen. Im Gegensatz zu Lithium-Ionen-Batterien, die meist für die kurzfristige Speicherung geeignet sind, können Redox-Flow-Batterien Energie für mehrere Stunden oder Tage speichern. Dies ist entscheidend, um Schwankungen in der Energieversorgung auszugleichen und eine kontinuierliche Stromversorgung zu gewährleisten. Zudem führt der modulare Aufbau der RFBs zu hoher Flexibilität und Anpassungsfähigkeit an unterschiedliche Anwendungen.

Um die Eignung eines Aktivmaterials für den Einsatz in einer RFB zu bewerten, ist es wichtig, seine physikalisch-chemischen Eigenschaften zu bestimmen. In diesem Projekt werden drei mögliche Aktivmaterialien von Redox-Flow-Batterien charakterisiert: 4-OH-TEMPO, Pentaerythrit-TEMPOL (s. Abb. 1) und Phenazin. Derivate von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl (TEMPO) stellen aufgrund ihres vergleichsweise hohen Redoxpotentials ein vielversprechendes Aktivmaterial für organische RFB-Systeme dar. Als weitere Klasse wird ein Phenazinderivat als potentieller Aktivmaterialkandidat für die Anodenseite einer Redox-Flow-Batterie charakterisiert.

Ein wichtiges Kriterium für die Eignung eines Aktivmaterials für den Einsatz in einer RFB ist seine Löslichkeit, die durch die freien Solvatationsenergie ΔG_{Solv} charakterisiert werden kann. ΔG_{Solv} Werte können mittels molekulardynamischer Simulationen ermittelt werden. Dabei wird die freie Enthalpiedifferenz beim Übergang vom Referenzzustand 0 im ungelösten Zustand zum vollständig gelösten Zustand I ermittelt. Der Übergang wird durch einen alchemistischen Pfad beschrieben, in dem ein Kopplungsparameter λ von 0 bis 1 variiert wird: Im ersten λ-Zustand sind die Wechselwirkungen zwischen Molekül und Lösungsmittelphase deaktiviert. In den weiteren λ-Zuständen wird der Anteil der Wechselwirkungen schrittweise erhöht, bis im letzten λ-Zustand die vollständigen Wechselwirkungen simuliert werden. Die Ermittlung der optimalen Verteilung der λ-Zwischenzustände erfolgt dabei mit einem Python basierten Tool aus vorangegangen Arbeiten [1]. Das Pathfinder Tool variiert dabei die λ-Zustände in ihrer Anzahl und Verteilung, um die statistischen Unsicherheiten der partiellen freien Energiedifferenzen zueinander zu reduzieren.

Die genaue Vorhersage der Löslichkeit und anderer molekularer Eigenschaften ist für die Entwicklung produktiver Redox-Flow-Batterien von entscheidender Bedeutung. Für die Vorhersage dieser molekularen Eigenschaften sind jedoch neben effizienten Simulationsalgorithmen auch zuverlässige molekulare Modelle erforderlich. Daher soll am Beispiel der drei Komponenten 4-OH-TEMPO, Pentaerythrit-TEMPOL und Phenazin die Eignung verschiedener molekularer Modelle für die Beschreibung von RFB Aktivmaterialien analysiert werden. Dabei soll zudem der Einfluss der Temperatur und verschiedener Leitsalzkonzentrationen auf die Löslichkeiten der Aktivmaterialien im wässrigen bzw. organischen Lösungsmittel untersucht werden.

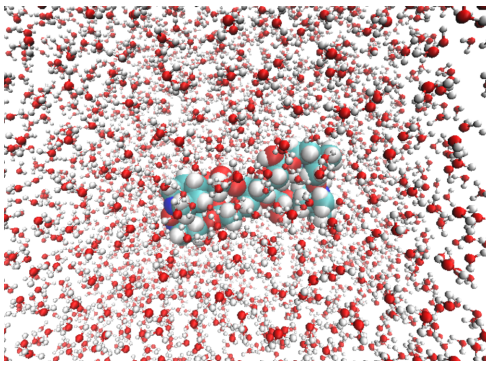

***Abbildung 1:** Ausschnitt der Initialkonfiguration von Pentaerythrit-TEMPOL in Wasser.*

Als molekulare Modelle werden GAFF2/RESP [2], GAFF/IPolQ-Mod+LJ-fit [3] und polarisierbare Kraftmodelle angewendet und anhand ihrer Wiedergabe der Löslichkeiten verglichen. Das General AMBER Force Field GAFF2 mit der restrained electrostatic potential (RESP) [4] Ladungsberechnung werden häufig zur Modellierung von Biomolekülen verwendet. Um der Änderung der Ladungsverteilung im Molekül beim Übergang von der Vakuumphase ins Lösungsmittel implizit berücksichtigen zu können verwendet die IPolQ-Mod-Methode einen Mittelwert der partiellen atomaren Ladungen zwischen Vakuum und gelöstem Zustand. Sie kann eine energetische Annäherung an den Polarisierungszustand des Moleküls während der Löslichkeitssimulation liefern. Aufgrund der Änderung der Ladungen und des damit einhergehenden Bruchs der Selbstkonsistenz wurden die Lennard-Jones-Parameter (LJ) im GAFF/IPolQ-Mod+LJ-fit Modell für die IPolQ-Mod-Methode neu optimiert [3]. Polarisierbare Kraftfelder (FF) berücksichtigen explizit die Polarisierung von Molekülen und ermöglichen eine genauere Darstellung von intermolekularen Wechselwirkungen. Dies führt zu realistischeren Simulationen molekularer Systeme mit besonders großen elektrostatischen Effekten, jedoch verbunden mit einem deutlich höheren Rechenaufwand.

Neben der Charakterisierung der Aktivmaterialien anhand ihres Lösungsverhaltens werden molekulardynamische Simulationen durchgeführt, um anhand der Trajektorien die Solvatationsstrukturen analysieren zu können. Die Analysen geben Einblicke in das Wechselwirkungsverhalten, sowie das Agglomerations- und Diffusionsverhalten auf molekularer Ebene. Ein gutes Aktivmaterial zeichnet sich durch geringe Agglomeration und gute Diffusion aus, um einen möglichst hohen Wirkungsgrad der Redox-Flow-Batterie zu gewährleisten. Diese Ergebnisse werden mit den experimentellen Ergebnissen des Kooperationspartners verglichen.

Die Analyse der Trajektorien wird mit TRAVIS [5] durchgeführt. Das Evaluationstool wird verwendet, um die Cluster des jeweiligen Aktivmaterialen in den unterschiedlichen Lösungsmitteln mit der Voronoi-basierten domain analysis und der void analysis zu analysieren. Der Diffusionskoeffizient kann sowohl mit einem integrierten GROMACS-Befehl als auch mit der TRAVIS-Option bestimmt werden. Beide Methoden werden durchgeführt und verglichen. Eine Strukturanalyse der Lösungsmittelorientierung wird mit der Plane Projection Analysis durchgeführt, bei der ein Vektorfeld die Orientierung der Lösungsmittelmoleküle um das Molekül des Aktivmaterials aufzeigt. Um Wasserstoffbrückenbindungen zu identifizieren, wird die kombinierte Verteilungsfunktion des Abstands und des Winkels zwischen einem ausgewählten Paar durchgeführt. Diese Analysen ermöglichen, wichtige molekulare Details zu identifizieren und Rückschlüsse auf das Aggregationsverhalten zu ziehen. Anhand der Ergebnisse sollen Zusammenhänge zwischen der Molekülstruktur und relevanten Eigenschaften für die Anwendung in Redox-Flow-Batterien analysiert und Optimierungspotenziale für die verwendeten molekuaren Modelle (Force Fields) identifiziert werden. Die gewonnenen Erkenntnisse werden zur systematischen Verbesserung der molekularen Modelle und Simulationstechniken sowie zur Planung neuer Experimente für die Entwicklung neuartiger organischer Aktivmaterialien genutzt.

Internetpräsenz des Instituts

https://www.tu-braunschweig.de/ift/institut/arbeitsgruppen/arbeitsgruppe-molekulare-thermodynamik

Weitere Informationen

[1] A. Mecklenfeld, G. Raabe, *Mol. Phys.* **115**, 9-12, 1322-1334 (2017). doi: doi.org/10.1080/00268976.2017.12920087

[2] J. Wang, R.M Wolf, J.W. Caldwell, P.A. Kollman, D. A. Case, *Journal of comp. chem.* **25**, 9, 1157-1174 (2004). doi: doi.org/10.1002/jcc.20035

[3] A. Mecklenfeld, G. Raabe, *ADMET and DMPK* **8**, 3, 274-296 (2020). doi: doi.org/10.5599/admet.837

[4] R.J. Woods, R. Chappelle *J. of mol. structures: THEOCHEM* **527**, 1-3, 149-156 (2000). doi: doi.org/10.1016/S0166-1280(00)00487-5

[5] M. Brehm, M. Thomas, S. Gehrke, B. Kirchner, *J. of chem. phys.* **152**, 16, 164105 (2020). doi: doi.org/10.1063/5.0005078

Projektpartner

Arbeitsgruppe Elektroorganische Technologie, Prof. Dr.-Ing. Daniel Schröder, Institut für Energie- und Systemverfahrenstechnik der Technische Universität Brauschweig