

Publiek eindrapport – Dope4Heat

Dr. Henk Huinink¹, Prof. Olaf Adan², Prof. David Smeulders³

Contents

1	Project gegevens	2
2	Afkortingen.....	2
3	Inhoudelijk eindrapport.....	2
3.1	Samenvatting.....	2
3.2	Inleiding	3
3.3	Doelstelling.....	3
3.4	Werkwijze	3
3.5	Resultaten.....	5
3.5.1	Ion-substitutie	5
3.5.2	Modificatie met laag moleculaire stoffen	6
3.5.3	Nanodeeltjes	7
3.6	Conclusies en aanbevelingen	7
4	Uitvoering van het project	8
4.1	Technische en organisatorische problemen	8
4.2	Samenwerking.....	8
4.3	Wijzigingen ten opzichte van het projectplan.....	8
4.4	Kennisverspreiding	9
4.5	Vervolg.....	10
5	Financiële rapportage.....	10

¹ TU Eindhoven / email: h.p.huinink@tue.nl

² TU Eindhoven & TNO Materials & Solutions / email: olaf.adan@tno.nl

³ TU Eindhoven / email: d.m.j.smeulders@tue.nl

1 Project gegevens

Projecttitel: Dope4Heat - Doping thermochemical materials: improving performance

Budget: 1507201

Project thema: Warmte en koude installaties / flexibele energie-infrastructuur

Locatie: Technische Universiteit Eindhoven (TU/e) & TNO

Periode: 1 maart 2018 – 29 juni 2020

Het project is uitgevoerd met TKI toeslag subsidie van het Ministerie van Economische Zaken voor TKI Urban Energy, Topsector Energie. <http://www.tki-urbanenergy.nl>.

2 Afkortingen

IC	Ion Chromatography
TCM	Thermo-Chemical Material
TGA	Thermo-Gravimetric Analysis
TUE of TU/e	Technische Universiteit Eindhoven
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
RU	Radboud Universiteit
XRD	X-Ray Diffraction

3 Inhoudelijk eindrapport

3.1 Samenvatting

- Zout(hydraten) zijn veelbelovende materialen voor TCES (thermochemische energieopslag) toepassingen, omdat ze compact en verliesvrij warmte kunnen opslaan. Voor gebruik in een warmtebatterij is het belangrijk dat deze zouthydraten snel laden en ontladen. De (de)hydratiereacties dienen daartoe versneld te worden middels aanpassingen aan het materiaal. Een veel belovend materiaal is K_2CO_3 .
- In dit project zijn drie manieren van “doping” getest op K_2CO_3 : ion-substitutie (lijn I), modificatie m.b.v. laagmoleculaire stoffen (lijn II) en nano-deeltjes (lijn III). Er is een proces ontwikkeld om gemodificeerde K_2CO_3 materialen te verkrijgen.
- Ion-substitutie bleek succes te hebben in het geval van één bepaald type ion. De gemaakte materialen waren stabiel onder cycleren en de gemodificeerde K_2CO_3 -materialen bleken sneller te reageren. Op dit moment wordt onderzocht hoe de verkregen kennis beschermd kan worden.
- Modificatie via laagmoleculaire additieven bleek ook zeer goed te werken. De additieven beïnvloeden het K_2CO_3 -kristal zo, dat snellere kinetiek wordt

verkregen. De mogelijkheden voor patentering van de ontwikkelde materialen wordt onderzocht.

- TU/e & TNO ontwikkelen de vindingen van dit project verder uit richting een materiaal wat in een warmtebatterij gebruikt kan worden. Dit kan mogelijk leiden tot het patenteren van de vindingen van dit project.

3.2 Inleiding

Hernieuwbare energiebronnen en energie-efficiëntiebeleid zullen de basis vormen van het toekomstige energiesysteemⁱ. In de gebouwde omgeving speelt thermisch energie (warmte en koude) een grote rolⁱⁱ. Voor verdere verduurzaming van de gebouwde omgeving is het van belang om de ongelijktijdigheid van vraag en aanbod op te vangen met energiebuffers. Daarmee kan ook de maximale piekbelasting van distributienetten sterk gereduceerd worden. Op gebied van opslag van thermische energie zijn de bodem en bovengrondse waterbuffers wel bekend. Relatief nieuw en nog volop in ontwikkeling zijn systemen met thermochemische materialen (TCM), die warmte vele malen compacter op kunnen slaan dan waterbuffers. Bovendien kan warmteopslag met TCM's zonder langdurig grote stilstand verliezen. Opslagdichtheden van tot nu toe bekende TCM's liggen momenteel tussen de 1–3 GJ/m³ op materiaalniveau. Daarmee komt, naast kort-cyclische tapwaterverwarming-opslagsystemen en warmte-gedreven koeling, seizoensmatige warmteopslag voor ruimte- en tapwaterverwarming in beeld. Zomerse zonnewarmte kan dan in TCM's opgeslagen worden en in het stookseizoen weer aangesproken worden. Een 100% zonne fractie voor het verwarmen van gebouwen en leveren van warm tapwater is de ultieme duurzaamheidsambitie. Het opslagmedium bestaat uit thermochemische materialen (zouthydraten). Deze kunnen water absorberen (hydratatie) onder afgifte van warmte en dehydrateren o.i.v. van warmte. Zo kan een warmtebatterij worden ontladen en geladen. De uitdaging is om dit materiaal beter te laten aansluiten op de gebruikseisen (b.v. het generen van warm tapwater: een ontladtemperatuur boven de 65°C en 3 kW ontladvermogen). Recente studies hebben aangetoond dat bijvoorbeeld K₂CO₃ een zeer stabiel functionerend materiaal is, maar de hierbij te ontwikkelen technologie is generiek toepasbaar voor alle TCM's.

3.3 Doelstelling

Het project had als doel om materialen ontwikkelen, waarvan de laad- en ontladkarakteristieken (druk, temperatuur en vermogen) gestuurd zouden kunnen worden middels 'dopants'. Dit zijn kleine hoeveelheden van een vreemde stof (moleculen of ionen) die ingebouwd worden in de vaste matrix van de TCM of het oppervlak decoreren. Dit is nodig om materialen voor compacte opslag van warmte te kunnen laden en ontladen bij de gewenste temperaturen en drukken; voor warm tapwater moet de ontladtemperatuur boven de 65°C liggen. Het project was een gezamenlijke inspanning van de TU Eindhoven en TNO.

3.4 Werkwijze

Centraal in dit project stond de synthese en onderzoek van TCM's met verschillende types en hoeveelheden dopants. Er is gekozen om het onderzoek te concentreren op een K₂CO₃ dat recent geïdentificeerd is als een veelbelovend basismateriaal voor TCM's. De uitdaging

in dit project was om het effect vast te stellen van dopants op de druk-temperatuur relaties en kinetiek van K_2CO_3 als TCMⁱⁱⁱ.

Recentelijk is aangetoond dat de reactiekinetiek van zouthydraten in het algemeen en K_2CO_3 in het bijzonder sterk bepaald worden door twee factoren^{iv}: a) nucleatie en b) mobiele tussentoestanden. Deze kennis vormde de basis voor de keuze van dopants in de onderhavige studie. In dit project zijn d.m.v. experimenten (o.a. TGA en XRD) de meest veelbelovende materialencombinaties (van K_2CO_3 met dopants) bestudeerd. De beoogde kennis heeft de basis gelegd voor verdere optimalisatie van het verdere syntheseproces.

Het project heeft parallel gelopen aan het TKI project Cap4Heat^v, dat zich richtte op een robuuste, lange termijn prestatie van hetzelfde zout. Beide projecten deelden niet alleen hetzelfde uitgangspunt – K_2CO_3 als geselecteerd, meest belovende zout voor deze toepassing-, maar kwamen ook tezamen omdat ze beide gericht waren op doorbraken in relatie tot de eindgebruikscondities.

Taak 1 / Literatuuronderzoek ter identificatie: Op basis van de literatuur is gekozen voor een drietal principes m.b.t. doping:

- I. Ion-substitutie om meer de dynamica in het kristalrooster te versnellen.
- II. Modificatie m.b.v. laagmoleculaire additieven voor het creëren van ion-mobiliteit aan het oppervlak.
- III. Nanodeeltjes om via heterogene nucleatie de reactiekinetiek te versnellen^{vi}.

Taak 2 / Synthese van materialen: in nauwe samenwerking tussen de TU/e en TNO is een portfolio van materialen ontwikkeld. Er is een labschaal proces gevonden om gemodificeerde K_2CO_3 kristallen te maken.

- I. Ion-substitutie: Op basis van ioneigenschappen is een serie van 4 gemodificeerde- K_2CO_3 materialen gemaakt. In al deze materialen was een vreemd dopant-ion aanwezig. De vier materialen zullen aangeduid worden als iA – iD.
- II. Modificatie middels laagmoleculaire additieven: Een reeks van 5 materialen m.b.v. laagmoleculaire additieven. Deze materialen zullen in het vervolg van dit rapport aangeduid worden als aA – aE.
- III. Nanodeeltjes: In samenwerking met een onderzoeksgroep van de Universitat Jaume I (Castellon, Spanje) zijn ook TCM's gesynthetiseerd met nanodeeltjes.

Taak 3 / Karakterisatie van materialen: De volgende hydratatie/dehydratatie karakteristieken van de gesynthetiseerde materialen zijn bestudeerd:

- Reactiekaracteristieken: Hydratatie- en dehydratietemperaturen bij een gegeven waterdampdruk: dit bepaalt of een materiaal past bij gebruikscondities. Dit is gedaan met behulp van TGA. De reactiekinetiek, die het vermogen bepaalt, is ook gemeten m.b.v. TGA.

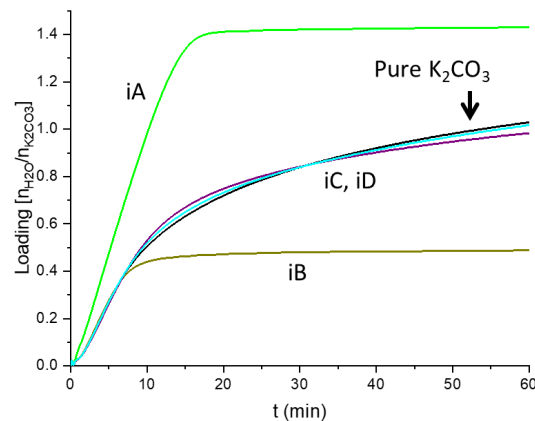
- **Materiaal structuur:** De invloed van de dopants op de interne structuur van het materiaal is gemeten m.b.v. XRD en NMR. De invloed op de morfologie is bestudeerd m.b.v. SEM.
- **Compositie:** Om de werking van ‘dopants’ te begrijpen is het nodig om te weten waar het ‘dopant’ in het materiaal zit. Hiervoor zijn studies met IC en SEM-EDX uitgevoerd. op hydratatie-temperatuur en reactie kinetiek m.b.v. TGA. Structuur en compositie zijn geanalyseerd door middel van IC, XRD en SEM.

Vanwege het succes van de gekozen synthese routes, en de omvang van het daaruit volgende experimentele onderzoek is in overleg met de partners besloten om de onderzoeksactiviteiten te focuseren op de experimentele activiteiten. De oorspronkelijke geplande modelleeractiviteiten (taak 4 & 5) konden daardoor niet binnen het kader van Dope4Heat uitgevoerd worden.

3.5 Resultaten

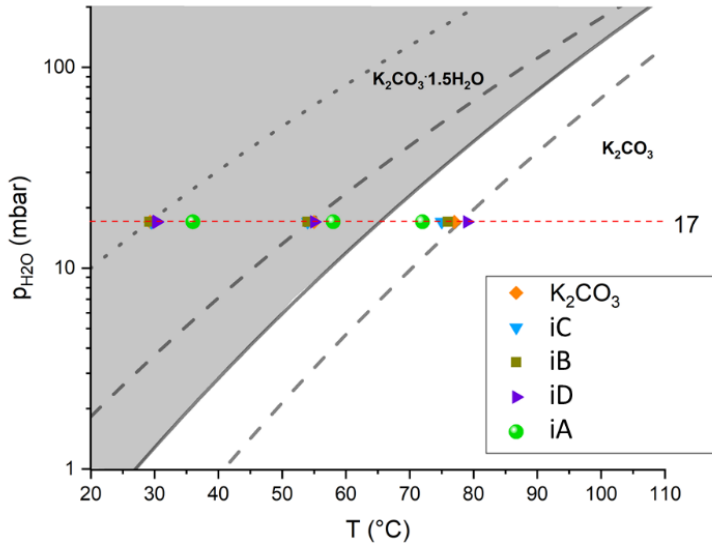
3.5.1 Ion-substitutie

De hydratatie snelheid van de gesynthetiseerde TCM materialen is onderzocht met TGA bij een waterdampdruk $p=12$ mbar en een temperatuur van 40°C . De resultaten zijn weergegeven in Figuur 2. Uit deze data blijkt dat het iA-materiaal een veel snellere reactie-kinetiek heeft dan het pure K_2CO_3 .



Figuur 1 Hydratatiegraad als functie van de tijd gemeten voor de verschillende TCM's. Puur K_2CO_3 en de composieten iA-iD. De reactie is uitgevoerd bij 12 mbar (waterdampdruk) en 40°C .

Vervolgens zijn ook de start-temperaturen van hydratatie en dehydratiereacties bepaald door bij $p=12$ mbar de temperatuur te variëren. Ook in dit experiment bleek iA-doping effectief, waar de andere ‘dopants’ nauwelijks effect bleken te hebben. Uitgebreide screening bij verschillende waterdampdrukken heeft aangetoond, dat ook bij deze condities het dopant in het geval het iA-composiet een positief effect heeft op start-temperaturen.



Figuur 2 Onset temperaturen voor hydratatie en dehydratatie voor de verschillende ‘dopants’.

Op basis van deze vindingen is ervoor gekozen om uitgebreider onderzoek te verrichten naar de plek van het ‘dopant’ in het succesvolle iA-materiaal. Het toegevoegde ion blijkt inderdaad in het kristalrooster ingebouwd te worden. Additionele XRD metingen hebben aangetoond dat de kristalstructuur nauwelijks beïnvloed wordt door de aanwezigheid van de vreemde ionen. Op het moment van schrijven van dit rapport loopt er nog een NMR studie in samenwerking met de RU (Radboud Universiteit) die

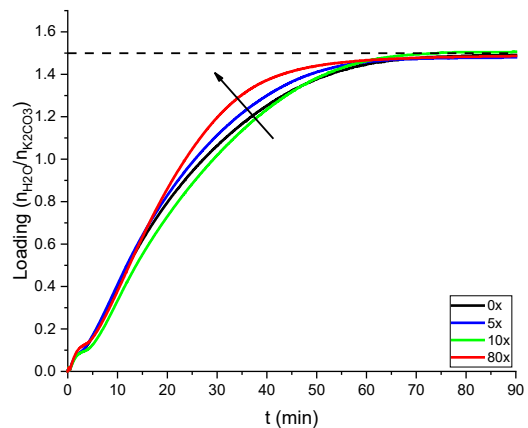
informatie gaan verschaffen over de watermobiliteit in het kristalrooster.

De stabiliteit van het iA-materiaals is getest door het materiaal ex-situ te cycleren in een reactor opstelling. Vervolgens wordt de hydratatie kinetiek gemeten na 5, 10 en 80 cycli in de TGA. De resultaten worden getoond in Figuur 5. Hoewel de kinetiek licht lijkt te versnellen over de cycli, kan geconcludeerd worden dat het composiet zich stabiel gedraagt.

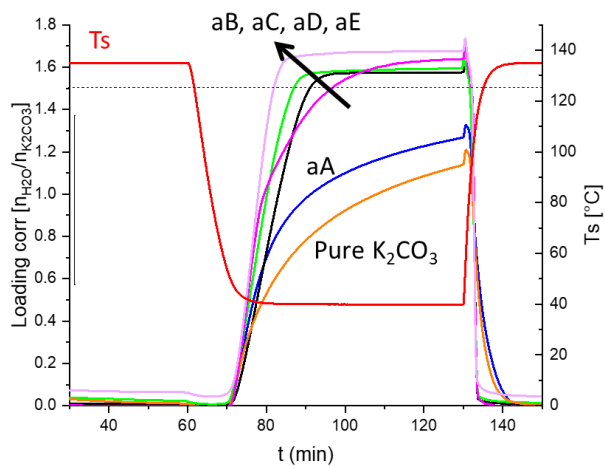
3.5.2 Modificatie met laag moleculaire stoffen

Met behulp van TGA metingen zijn de ‘onset’ temperaturen voor hydratatie en dehydratatie gemeten van de composieten aA – aE. Geen van de addities bleek de starttemperaturen van K_2CO_3 te verschuiven.

Vervolgens is de hydratatiekinetiek van de verschillende materialen bestudeerd met TGA. De metingen werden uitgevoerd bij $p=12$ mbar en $T= 40^\circ C$. In Figuur 6 worden de resultaten van deze metingen getoond. Op het aA-composiet na blijken alle addities de reactiekinetiek van K_2CO_3 significant te versnellen.



Figuur 3 Hydratatie kinetiek na 5, 10 en 80 cycli van de iA variant van K_2CO_3 .



Figuur 4 De hydratatiegraad van K_2CO_3 in de aanwezigheid van verschillende laagmoleculaire additieven. De reactie is uitgevoerd bij een waterdamp druk van 12 mbar en een temperatuur van $40^\circ C$.

M.b.v. cyclische metingen zijn de vermogens van de verschillende materialen (aA – aE) bepaald en vergeleken met puur K_2CO_3 . Opvallend is dat bijna alle additieven de reactiekinetiek significant versnellen. Verder gedragen de materialen zich stabiel over opeenvolgende cycli.

Op het moment van verschijnen van dit rapport voeren de TU/e en TNO gezamenlijke een vervolgstudie uit om beter te begrijpen hoe de additieven de reactiesnelheid van K_2CO_3 verhogen.

3.5.3 Nanodeeltjes

Onderzoekers van de Universitat Jaume I (Castellon, Spanje) hebben TCM's gesynthetiseerd met nano-deeltjes. Met deze composieten zijn gedetailleerde kinetiek studies uitgevoerd aan de TU/e. De reproduceerbaarheid van de materialen m.b.t. samenstelling en gedrag lijkt echter nog zeer onduidelijk, waardoor deze lijn nog niet tot concrete resultaten heeft geleid.

3.6 Conclusies en aanbevelingen

In Dope4Heat zijn drie verschillende lijnen voor doping zijn toegepast voor de verbeteringen van de prestaties (kinetiek) van het basis zout K_2CO_3 met het oog op TCES in de gebouwde omgeving: ion-substitutie (lijn I), modificatie via laagmoleculaire additieven (lijn II) en nano-deeltjes (lijn III). Zowel het gebruik van ion-substitutie als modificatie middels laagmoleculaire additieven lijkt de kinetiek van het basismateriaal significant te versnellen. Hiermee heeft het onderzoek aan Dope4Heat een weg geopend om het vermogen van een zout-gebaseerde warmtebatterij te verhogen.

Conform het FO karakter van het Dope4Heat project zijn er materialen ontwikkeld met een TRL-niveau 2: kristallen met hogere kinetiek. In een warmtebatterij zal echter geen poeder van kristallen gebruikt worden, maar zullen mm-grote deeltjes gemaakt worden. Een logisch vervolg van dit project zal dus het vervaardigen van dergelijke deeltjes zijn op basis van de binnen Dope4Heat gesynthetiseerde kristallen. De kinetiekverbetering van t.g.v. 'dopants' zal vervolgens in een lab-schaalreactor gedemonstreerd dienen te worden.

TNO en TU/e hebben reeds een vervolgtraject afgesproken dat loopt tot maart 2022, waarin de materialen verkregen binnen Dope4Heat verder ontwikkeld zullen worden.

4 Uitvoering van het project

4.1 Technische en organisatorische problemen

Er hebben zich tijdens het project geen noemenswaardige problemen van technische of organisatorische aard voorgedaan.

4.2 Samenwerking

Er zijn gedurende het project een viertal review-meetings geweest, waarbij het consortium (CRUX, TU/e en TNO) bij elkaar kwam om samen met een vertegenwoordiger van de TKI Urban Energy de voortgang, richting en prioritering van het project vast te stellen. Daarnaast waren twee wekelijkse voortgangsbesprekingen met een informeel karakter waarin de details van het onderzoek besproken werd.

TU/e: De groep TPM van de faculteit Technische Natuurkunde richt zich op het ontwikkelen van een warmtebatterij in het algemeen en warmteopslagmaterialen in het bijzonder. De groep is actief in een cluster van nationale (TKI, NWO) en Europese projecten. De groep is de ontdekker van K_2CO_3 als warmteopslagmateriaal en patenthouder van een warmtebatterijconcept. In Dope4Heat nam de groep het leeuwendeel van het onderzoekswerk voor haar rekening. Dit werk bestond uit literatuurstudie, synthese, karakterisatie en mechanistisch onderzoek van dopants in TCM-gebaseerde zouthydraten.

TNO: De afdeling Materials Solutions van TNO heeft een belangrijke activiteit op het gebied van modificatie en stabilisatie van warmteopslagmaterialen. De afdeling heeft een langlopende samenwerking met de groep TPM van de TU/e op dit vlak, welke vorm krijgt binnen verschillende TKI en Europese projecten. TNO heeft in Dope4Heat medesturing gegeven aan de richting van het onderzoek via de eerder genoemde review meetings. Daarnaast zijn er labfaciliteiten beschikbaar gesteld en is er technische ondersteuning geleverd om 'dopant'-TCM combinaties te synthetiseren. TNO onderzoekers hebben op twee wekelijkse basis met het TU/e team naar de details van het technische werk gekeken.

CRUX: Crux engineering BV is als private partij betrokken bij de ontwikkeling en toepassing van hoogwaardige en duurzame technieken. Met name in de civiele engineering van gebouwfunderingen, kademuren en infra projecten. De inpassing van duurzame energieoplossingen is één van de speerpunten. Het project Dope4Heat is een schakel in het ontwikkelen van praktijktoepassingen waar verschillende energiebronnen en energiegebruikers aan elkaar geschakeld dienen te worden in ruimte en tijd. Meedenken in het fundamenteel wetenschappelijke onderzoek Dope4Heat had als doel de kruisbestuiving tussen de praktijk van het ontwerpen en onderzoek naar compleet nieuwe technieken te bevorderen. De bijdrage van Crux Engineering bestond afgelopen jaren uit het actief meedenken en discussiëren in een multidisciplinair team onder leiding van de TU/e over de tussentijdse onderzoeksresultaten van het Dope4Heat. Deze bijeenkomsten zijn periodiek gehouden op de TU/e.

4.3 Wijzigingen ten opzichte van het projectplan

Vanwege het succes van de gekozen synthese routes, en de omvang van het daaruit volgende experimentele onderzoek, is gedurende de eerder genoemde reviewmeetings in

overleg met de partners CRUX en TNO besloten om de onderzoeksactiviteiten te focuseren op de experimentele activiteiten. Dankzij deze keuze heeft het consortium gedurende dit project een portfolio van werkende dopants kunnen identificeren wat de technologie veel flexibeler en dus robuster maakt. De oorspronkelijke geplande modelleeractiviteiten zijn ingebed in een lopende samenwerking tussen de faculteiten Technische Natuurkunde en de Werktuigbouwkunde van de TU/e.

4.4 Kennisverspreiding

Het project had een zogenaamd FO (= Fundamenteel Onderzoek) karakter. De kennisverspreiding loopt daarom o.a. via de wetenschappelijke kanalen: publicaties in vakbladen en presentaties tijdens wetenschappelijke conferenties.

De volgende publicaties zijn in voorbereiding:

- Houben J, Huinink H.P., Fischer H, Adan O.C.G. *Why doping improves the hydration of potassium carbonate as thermochemical storage material*. In preparation.
- Houben, J., Sögütöglü, L., Donkers, P.A.J., Huinink, H.P., Adan, O.C.G., *K₂CO₃ a Suitable Material for Closed Heat Storage Systems*, submitted to Renewable Energy.

Het werk is reeds op een wetenschappelijk congres middels presentaties besproken:

- Eurotherm seminar #112 - Advances in Thermal Energy Storage, 15-17 May 2019, Lleida, Spain (Oral presentation)

Naast deze publicaties (in voorbereiding) zal Jelle Houben ook nog een proefschrift schrijven, waarin de Dope4Heat resultaten opgenomen zullen worden. Tevens zullen er nog tweetal publicaties over “laagmoleculaire additieven” en het “mechanisme van hydratatie” geschreven worden.

Naast de kennisverspreiding via de wetenschappelijke kanalen (publicaties in vakbladen en presentaties tijdens wetenschappelijke conferenties) zijn en worden er ook andere kanalen voor disseminatie bewandeld. Dope4Heat is bewust ingebed in een portfolio van (deel publiek gefinancierde) projecten die tot doel hebben om in 2024 een eerste generatie Warmtebatterij op de markt te brengen. Dit collectief aan projectinitiatieven wordt gedragen door een kern van Nederlandse partijen (industrie en kennisinstellingen), die daarmee tevens invulling willen geven aan ambities neergelegd in het Klimaatakkoord.

Het projectenportfolio omvat een recent gestart EC H2020 project (HEAT INSYDE), projecten in de context van het MMIP programma (gestart eind 2019, alsmede de nieuwe initiatieven Via BTIC in 2020), een funderend NWO programma (Mat4Heat), en diverse andere TKI gefinancierde projecten. De projectresultaten van ons project zijn inherent verbonden met/ en zijn en worden ingebracht in dit portfolio van projecten in de context van het collectieve doel. Onderstaand worden voorbeelden gegeven.

Bovendien is door de TU/e en betrokken partijen een tech transfer traject ingezet om een vehikel te introduceren voor de uiteindelijke marktintroductie van een warmtebatterij. In de aanloopfase van dit traject is een serie van een-op-een gesprekken met bedrijven (voorbeelden: VDL, Sabic, Evonik, Caldic, ...), die interesse tonen in deze technologie.

De kennis zal ook nog gedeeld worden via een presentatie op de Strategic Energy Days van de TU Eindhoven die zeer goed bezocht worden door Nederlandse MKB's op het gebied van energietechnologie.

4.5 Vervolg

De resultaten van het project Dope4Heat project worden in 2020-2022 in een samenwerking tussen de TU/e en TNO verder uitgewerkt. Dit dient een tweetal doelen:

- Het succesvol afronden van het promotietraject van onderzoeker Jelle Houben in 2022. De resultaten van het project Dope4Heat vormen de basis voor het proefschrift dat hij aan het schrijven is.
- Verdere ontwikkeling van de materialen zoals gemaakt en gekarakteriseerd binnen het project Dope4Heat. In dit kader zal gekeken worden naar de mogelijkheden om de resultaten te beschermen middels patenten.

5 Financiële rapportage

In de onderstaande tabel volgt een kort overzicht met afgeronde bedragen. Onder de tabel volgt een toelichting op de verschillen tussen de oorspronkelijke begroting en de werkelijk gemaakte kosten.

	Begroting (€)	Werkelijke kosten (€)
TU Eindhoven	247300	287804
TNO	40000	32451
Totaal	287300	320255

Het bedrijf CRUX is als consortium partner actief betrokken geweest in het sturen van het project, het analyseren van de resultaten en het bestuderen van de opties om de warmtebatterijtechnologie te integreren in warmtesystemen, zoals door CRUX worden ontwikkeld. Ondanks het feit dat het bedrijf geen inkind bijdrage had toegezegd bij de start, heeft CRUX €4312,- bijgedragen middels manuren van een senior adviseur.

ⁱ World Energy Outlook 2018 n.d. <https://www.iea.org/weo2018/> (accessed January 18, 2019).

ⁱⁱ Belaïd F. Understanding the spectrum of domestic energy consumption: Empirical evidence from France. *Energy Policy* 2016;92:220–33. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2016.02.015>.

ⁱⁱⁱ Donkers, P. A. J., Sögütoglu, L. C., Huinink, H. P., Fischer, H. R., & Adan, O. C. G. (2017). A review of salt hydrates for seasonal heat storage in domestic applications. *Applied Energy*, 199, 45–68. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.04.080>

^{iv} Sögütoglu, L.C., M. Steiger, Houben, J., Biemans, D., Fischer, H.R., Donkers, P.A.J., Huinink, H.P., and Adan, O.C.G., (2019). Understanding the hydration process of salts: The impact of a nucleation barrier. *Crystal Growth & Design*, 19(4), 2279–2288. DOI: 10.1021/acs.cgd.8b01908

^v Huinink, H.P., O.C.G. Adan, D.M.J. Smeulders, Eindrapport Cap4Heat, TKI Urban Energy, <https://projecten.topsectorenergie.nl/storage/app/uploads/public/5e5/380/492/5e5380492fcc6030337063.pdf>

f

^{vi} Schauermaun, S., Nilius, N., Shaiklutdinov, S., & Freund, H. J. (2013). Nanoparticles for heterogeneous catalysis: New mechanistic insights. *Accounts of Chemical Research*, 46(8), 1673–1681.
<https://doi.org/10.1021/ar300225s>