



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO (UFMA)
Fundação Instituída nos termos da lei no 5.152, 21/10/1966 - São Luís -MA
Centro de Ciências Sociais, Saúde e Tecnologia - CCSST
Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM



JARDEL BRUNO DE OLIVEIRA LOPES

**SAIS DE TUTTON MISTOS $M^I M^{II} (SO_4)_2 (H_2O)_6$ ($M^I = NH_4, K$; $M^{II} = Co, Ni$) E
SUAS CORRESPONDENTES FASES LANGBEINITAS COMO MATERIAIS
DE ARMAZENAMENTO DE CALOR TERMOQUÍMICO**

Imperatriz - MA, 2024



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO (UFMA)
Fundação Instituída nos termos da lei no 5.152, 21/10/1966 - São Luís -MA
Centro de Ciências Sociais, Saúde e Tecnologia - CCSST
Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM



JARDEL BRUNO DE OLIVEIRA LOPES

SAIS DE TUTTON MISTOS $M^I M^{II}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ ($M^I = \text{NH}_4, \text{K}$; $M^{II} = \text{Co}, \text{Ni}$)
E SUAS CORRESPONDENTES FASES LANGBEINITAS COMO
MATERIAIS DE ARMAZENAMENTO DE CALOR TERMOQUÍMICO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, da Universidade Federal do Maranhão, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Área de concentração: Ciência Exatas e da Terra

Orientador: Prof. Dr. Rossano Lang Carvalho

Imperatriz - MA, 2024



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO (UFMA)
Fundação Instituída nos termos da lei no 5.152, 21/10/1966 - São Luís -MA
Centro de Ciências Sociais, Saúde e Tecnologia - CCSST
Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM



Membros da comissão julgadora da defesa da tese de doutorado do aluno Jardel Bruno de Oliveira Lopes apresentada e aprovada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM), em 13/11/2024.

COMISSÃO JULGADORA:

- Prof. Dr. Rossano Lang Carvalho (PPGCM/UFMA) - Presidente e Orientador.
- Prof. Dr. Eduardo Antonelli (UNIFESP) - Avaliador externo.
- Prof. Dr. Douglas Marcel Gonçalves Leite (ITA) - Avaliador externo.
- Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos (PPGCM/UFMA) - Avaliador interno.
- Prof. Dr. Pedro de Freitas Façanha Filho (PPGCM/UFMA) - Avaliador interno.

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Lopes, Jardel Bruno de Oliveira.

SAIS DE TUTTON MISTOS $M^I M^{II} (SO_4)_2 (H_2O)_6$ ($M^I = NH_4, K$; $M^{II} = Co, Ni$) E SUAS CORRESPONDENTES FASES LANGBEINITAS COMO MATERIAIS DE ARMAZENAMENTO DE CALOR TERMOQUÍMICO / Jardel Bruno de Oliveira Lopes. - 2024.
76 f.

Orientador(a): Rossano Lang Carvalho.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais/ccim, Universidade Federal do Maranhão, Imperatriz, 2024.

1. Sais de Tutton. 2. Fases Langbeinita. 3. Armazenamento de Calor. 4. Material Termoquímico. I. Carvalho, Rossano Lang. II. Título.

A toda minha família, que sempre me apoiou e incentivou a seguir em frente, mesmo nos momentos mais desafiadores. Todo o amor e apoio dedicados a mim são reflexos da minha resiliência. Este trabalho é tanto de vocês quanto meu. Obrigado por acreditarem em mim, sempre.

Agradecimentos

A Deus minha gratidão eterna, bendito seja o teu nome Senhor.

À minha querida família, em especial a meu pai, Luis Valdemir Lopes, a minha mãe, Carmelita Alves de O. Lopes, aos meus irmãos, Jammes Wilker de O. Lopes e Gilles Renner de O. Lopes, e a minha tia, Maria de Fátima Lopes, que sempre me apoiaram e são meus maiores incentivadores.

Ao meu orientador Prof. Dr. Rossano Lang, cuja presença e sabedoria transcendem a distância física, moldando minha trajetória acadêmica e me transformando não apenas num profissional mais competente, mas também num ser humano melhor. Sou eternamente grato por sua amizade, e principalmente por falar de Jesus para mim de uma forma tão necessária para minha vida.

Ao Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos, que tenho profunda admiração por sua capacidade intelectual, por sempre contribuir de forma pertinente em todos os trabalhos que se propõe.

À minha amada namorada, meu Amor, Sthela Sousa Nascimento, que esteve ao meu lado em todos os momentos, seja de felicidade ou angústia, mas sempre me dando forças para continuar e me incentivando quando mais precisei de apoio, principalmente nas horas mais difíceis.

À minha querida amiga, Profa. Dr. Ana Angélica Mathias Macêdo, que sempre se mostrou disponível e com sua sabedoria me auxiliou nas minhas maiores dificuldades.

Aos meus amigos, “*Roommates*”, Raychiman Santana e Danilo Luz, que sempre foram companheiros de todas as horas. Sou muito grato a Deus por tê-los em minha vida, levarei a amizade de vocês eternamente, são para mim como irmãos.

Ao meu amigo e primo, João Gomes de Oliveira Neto, por me ajudar antes mesmo do início e durante toda essa jornada, você é fora da curva, um exemplo para todos.

Aos membros do laboratório de difração de raios X, Jailton, Kamila, Jacivan, Jason, Beatriz, Danilo, Nathanael, Jade e Marinaldo pelas contribuições e convivência diária.

Um agradecimento especial aos meus amigos da pós-graduação, Jessica Kamilly, Otávio Cândido e Henrique Queiroz por toda ajuda e amizade ao longo desses anos.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da UFMA, pelos ensinamentos teóricos e práticos.

Aos órgãos de fomento brasileiros CNPq, FAPEMA e FINEP, e especialmente à Capes, pela bolsa de estudo que foi essencial para minha permanência no programa de pós-graduação.

Agradecimentos especiais a todos os laboratórios que me ajudaram na condução deste trabalho: Laboratório de difração de raios X (LDRX), Laboratório de análises térmicas (LAT), Instituto de Ciência e Tecnologia da UNIFESP, Laboratório de Cristalografia Estrutural da UFC e Laboratório de Plasmas e Processos (LPP) do Instituto Tecnológico da Aeronáutica.

"Na alquimia da ciência, a persistência é o elemento fundamental que transforma o fracasso em descoberta"

Resumo

Neste trabalho, os sais de Tutton mistos $M^I_2M^{II}(SO_4)_2(H_2O)_6$ (em que $M^I = NH_4, K$ e $M^{II} = Co, Ni$) e suas correspondentes fases Langbeinitas foram sintetizados e investigados como materiais de armazenamento de calor termoquímico. Os sais de Tutton precursores individuais também foram considerados para proposta de comparação. Composição elementar, propriedades térmicas e vibracionais e transformações/transições de fase foram características examinadas além dos parâmetros de aplicação termoquímica. Os sais $(NH_4)_{0,75}K_{1,25}Co(SO_4)_2(H_2O)_6 \equiv AKCoSH$, $(NH_4)_{0,85}K_{1,15}Ni(SO_4)_2(H_2O)_6 \equiv AKNiSH$ e $(NH_4)_{0,93}K_{1,07}Co_{0,31}Ni_{0,69}(SO_4)_2(H_2O)_6 \equiv AKCoNiSH$ exibiram temperaturas de carregamento entre 342-367 K e altas densidades de energia armazenada ($\sim 2,3$ - $2,6$ GJ/m³). As eficiências térmicas teóricas atingiram 48-53%. AKCoSH e AKNiSH desidratados mostraram completa reidratação e reversibilidade estrutural após 18 h sob condições de sistema aberto (299 K, H₂O atmosférico, e 58% UR). Os resultados sustentam que a introdução de diferentes cátions nos sítios monovalente ($[NH_4]^+$ e K^+) e divalente (Co^{2+} e Ni^{2+}) em uma estrutura do tipo Tutton produz um comportamento térmico intermediário, o que pode ser valioso para sintonizar parâmetros termoquímicos. Langbeinitas do tipo $K_2M^{II}_2(SO_4)_3$ derivadas de Tuttons mistos AKCoSH e AKNiSH por meio de tratamento térmico, também mostram sorções de H₂O (incorporada à estrutura) durante ensaios de reidratação em função do tempo. Apenas uma reversibilidade parcial foi demonstrada após 24 horas, formando predominantemente sais de Tutton $K_2M^{II}(SO_4)_2(H_2O)_6$ e hidratos de sulfato metálico $M^{II}(SO_4)(H_2O)_6$, uma vez que a amônia foi perdida durante o aquecimento. Por outro lado, AKCoNiSH mostrou uma alta ciclabilidade, isto é, uma elevada capacidade de desidratar e reidratar por pelo menos 10 ciclos sem sofrer degradação significativa. Os resultados obtidos aqui demonstram que os sais de Tutton mistos são potenciais candidatos para sistemas termoquímicos de armazenamento de energia, destinados a aplicações de pequeno porte.

Palavras-chave: Sais de Tutton; Langbeinitas; Crescimento de cristais; Transições e transformações de fase; Armazenamento de calor termoquímico.

Abstract

In this work, mixed Tutton salts $M^I_2M^{II}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ (where $M^I = \text{NH}_4, \text{K}$ and $M^{II} = \text{Co}, \text{Ni}$) and their corresponding Langbeinites phases were synthesized and investigated as thermochemical heat storage materials. Individual precursor Tutton salts have also been considered for comparison proposals. Elemental composition, thermal and vibrational properties, and phase transformations/transitions were features examined, along with thermochemical application parameters. The salts $(\text{NH}_4)_{0.75}\text{K}_{1.25}\text{Co}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6 \equiv \text{AKCoSH}$, $(\text{NH}_4)_{0.85}\text{K}_{1.15}\text{Ni}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6 \equiv \text{AKNiSH}$ and $(\text{NH}_4)_{0.93}\text{K}_{1.07}\text{Co}_{0.31}\text{Ni}_{0.69}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6 \equiv \text{AKCoNiSH}$ exhibited charging temperatures between 342-367 K and high energy storage densities ($\sim 2.3\text{-}2.6 \text{ GJ/m}^3$). The theoretical thermal efficiencies reached 48-53%. Dehydrated AKCoSH and AKNiSH showed complete rehydration and structural reversibility after 18 hours under open system conditions (299 K, atmospheric H_2O , and 58% RH). The results support that the introduction of different cations into the monovalent ($[\text{NH}_4]^+$ and K^+) and divalent (Co^{2+} and Ni^{2+}) sites in a Tutton-type structure produces intermediate thermal behavior, which may be valuable for tuning thermochemical parameters. $\text{K}_2\text{M}^{II}_2(\text{SO}_4)_3$ type Langbeinites, derived from the mixed Tutton salts AKCoSH and AKNiSH by thermal treatment, also show H_2O sorption (incorporated into the structure) during rehydration tests as a function of time. Only partial reversibility was demonstrated after 24 hours, predominantly forming Tutton salts $\text{K}_2\text{M}^{II}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ and metallic sulfate hydrates $\text{M}^{II}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_6$ since the ammonia was lost during heating. On the other hand, AKCoNiSH showed high cyclability, i.e., a high ability to dehydrate and rehydrate for at least 10 cycles without significant degradation. The results obtained here demonstrate that mixed Tutton salts are potential candidates for thermochemical energy storage systems intended for small-scale applications.

Keywords: Tutton Salts; Langbeinites; Crystal growth; Transitions and phase transformations; Thermochemical heat storage.

Produções científicas

Trabalhos apresentados em eventos científicos nacionais e internacionais

- ✓ **Lopes, J.B.O.**; Oliveira Neto, João G.; Marques, J.V.; Santos, A.O.; Lang, R.. Study vibrational and thermogravimetric of $\text{NH}_4\text{KCo}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ mixed Tutton salt for thermochemical energy storage systems. In: XXI B-MRS Meeting, 2023, Maceió. XXI B-MRS Meeting, 2023. v. 1.
- ✓ **Lopes, J.B.O.**; Oliveira Neto, João G.; Viana, J.R.; Pereira, W.O.; Santos, A.O.; Lang, R.. Growth, Structural and Thermal Properties of $((\text{NH}_4)_x\text{K}_{1-x})_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ ($x = 0.0, 0.5$, and 1.0) Tutton Salts. In: XX Brazil MRS Meeting 2022, Foz da Iguaçu. XX Brazil MRS Meeting, 2022. v. 1. p. 1.

Depósito de patente

- ✓ **LOPES, J.B.O.**; Neto, J.G.O.; Zavarize, D.G.; Viana, J.R.; Pereira, W.O.; Santos, A. O. dos S. Cristal ternário com potencial para aplicação antitumoral. 2022, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020220265917, Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 26/12/2022.

Artigos científicos

- ✓ **LOPES, J. B.O.**, Neto, J.G.O., dos Santos, A.O.; Lang, R. Evaluation of mixed Tutton salts $(\text{NH}_4\text{K})\text{M}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$, ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}$ or Ni) and their corresponding Langbeinite phases as thermochemical heat storage materials: Dehydration/hydration behavior and reversibility of structural phase transformation. *Journal of Energy Storage*, v. 98, p. 113114, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.113114>.
- ✓ de Oliveira Neto, J.G.; Viana, J.R.; Lima, A.D.d.S.G.; **Lopes, J.B.O.**; Ayala, A.P.; Lage, M.R.; Stoyanov, S.R.; dos Santos, A.O.; Lang, R. Assessing the Novel Mixed Tutton Salts $\text{K}_2\text{Mn}_{0.03}\text{Ni}_{0.97}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ and $\text{K}_2\text{Mn}_{0.18}\text{Cu}_{0.82}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ for Thermochemical Heat Storage Applications: An Experimental-Theoretical Study. *Molecules*. v. 28, p. 8058, 2023. <https://doi.org/10.3390/molecules28248058>.

Sumário

Resumo	9
Abstract	10
Produções científicas	11
CAPÍTULO I	14
1. Introdução e estado da arte	14
1.1. Estrutura e organização da tese	16
CAPÍTULO II	17
2. Armazenamento de calor termoquímico: referencial teórico	17
2.1. Parâmetros termoquímicos	17
2.2. Sais de Tutton como possíveis materiais termoquímicos	19
CAPÍTULO III	22
3. Objetivos	22
3.1. Geral	22
3.2. Específicos	22
CAPÍTULO IV	23
4. Materiais e métodos	23
4.1. Síntese dos cristais $\text{NH}_4\text{KCo}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ e $\text{NH}_4\text{KNi}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$	23
4.2. Síntese do cristal $\text{NH}_4\text{KCoNi}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$	24
4.3. Técnicas de caracterização material	24
4.3.1. PXRD a temperatura ambiente e em função da temperatura	25
4.3.2. SCXRD a temperatura ambiente	25
4.3.3. XRF por dispersão em energia	26
4.3.4. Espectroscopia FT-IR	26
4.3.5. Espectroscopia Raman	26
4.3.6. Termogramas de TG-DTA	27
4.3.7. Termogramas de DSC	27
CAPÍTULO V	28
5. Resultados e discussões	28
5.1. Os cristais $(\text{NH}_4)_{0,75}\text{K}_{1,25}\text{Co}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ e $(\text{NH}_4)_{0,85}\text{K}_{1,15}\text{Ni}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$	28
5.1.1. PXRD à temperatura ambiente e análise elementar por XRF	28
5.1.2. Espectroscopia FT-IR	33
5.1.3. Espectroscopia Raman	35
5.1.4. PXRD em função da temperatura - um estudo de transformação/transição de fase	36

5.1.5. Termogramas de TG-DTA	41
5.1.6. Termogramas de DSC	43
5.1.7. Parâmetros termoquímicos	45
5.1.8. Estudos de desidratação-reidratação da fase hexahidratada	47
5.1.9. Experimento de aquecimento-resfriamento e teste de reversibilidade das Langbeinitas .	52
5.2. O cristal $(\text{NH}_4)_{0,93}\text{K}_{1,07}\text{Co}_{0,31}\text{Ni}_{0,69}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$	54
5.2.1. SCXRD a temperatura ambiente e análise elementar	54
5.2.2. Espectroscopia FT-IR	56
5.2.3. PXRD em função da temperatura	57
5.2.4. Termogramas de TG-DTA	60
5.2.5. Teste de desidratação/reidratação - ciclabilidade	62
5.2.6. Termogramas de DSC	65
5.2.7. Parâmetros termoquímicos	65
CAPÍTULO VI	67
6.1. Conclusões	67
6.2. Perspectivas de continuações do trabalho	68
7. Referências bibliográficas	69

1. Introdução e estado da arte

Os combustíveis fósseis, especialmente o carvão e o petróleo, ocuparam uma posição dominante na configuração energética mundial durante muitos séculos. Contudo, trata-se de um recurso finito. O processo de combustão destes recursos produz gás carbônico (CO₂), considerado o principal poluente climático e responsável pelo efeito estufa, e consequentemente, pelo aquecimento global.

Uma série de problemas de saúde pública tem sido associada a poluição do ar decorrente da queima dessas fontes de energia, tornando-se um problema mundial grave. Neste cenário, é fundamental a busca por fontes renováveis e sustentáveis, além de técnicas inovadoras de armazenamento de energia a fim de maximizar a captação energética disponível [1-8].

Dentre a gama de fontes de energias renováveis existentes, a solar (fotovoltaica e térmica) é reconhecida como a mais promissora. Essa fonte energética é bastante explorada no meio científico e comercial. A maior percentagem de seu uso fotovoltaico está voltada aos setores residencial e industrial, sendo aplicada no fornecimento de energia elétrica para equipamentos eletrônicos e eletromecânicos. Em contraste, a energia solar térmica é geralmente empregada para aquecimento de ambientes e de água encanada doméstica.

Entretanto, existe um ponto negativo na captação de energia solar tanto fotovoltaica quanto térmica: sua característica intermitente (descontínua) e dependente de tempo e espaço. Com isso, é tida como uma fonte renovável variável e imprevisível, de modo que não garante um uso constante, principalmente nos períodos noturnos, acarretando um descompasso entre a demanda e a oferta de energia. O desenvolvimento de sistemas com tecnologia de armazenamento de energia surge então como uma necessidade [9-13].

O armazenamento de energia térmica - TES (*Thermal Energy Storage*) têm atraído bastante a atenção da comunidade científica devido a possibilidade de transformar energia temporariamente disponível em energia permanentemente disponível, contribuindo para o problema da demanda energética, i.e., uma contribuição para mitigar o gap temporal entre oferta e procura de energia. O estudo e exploração de materiais com capacidade de armazenar energia na forma de calor, podendo liberá-la quando necessário, é um dos campos de pesquisa dessa área em ascensão.

A tecnologia de TES pode ser utilizada em conjunto com a captação e geração fotovoltaica, armazenando energia térmica por meio de coletores específicos, elevando consideravelmente a eficiência da captação de energia solar [6,8,14-21]. A recuperação/reciclagem de calor residual

provenientes de processos industriais é um outro caminho para o TES. O calor residual pode ser coletado, armazenado e usados posteriormente.

O armazenamento de energia térmica pode ser realizado em três diferentes formas [22]: (i) armazenamento de calor sensível - SHS (*Sensible Heat Storage*), que armazena energia usando a diferença de temperatura, mas possui a desvantagem de baixa densidade de armazenamento; (ii) armazenamento de calor latente - LHS (*Latent Heat Storage*), em que a energia é armazenada através do processo de fusão de materiais de mudança de fase, porém sua limitação é devido à baixa condutividade térmica e a separação de fases dos materiais; e (iii) armazenamento de calor termoquímico - TCHS (*Thermochemical Heat Storage*), o foco deste trabalho [8,18,20,23,24].

Nas últimas duas décadas, têm sido publicados vários artigos de revisão sobre hidratos de sal para aplicação em sistemas TCHS [6,7,20,25-37]. Estes sistemas operam com base no princípio de uma reação química reversível que envolve o consumo de energia sob a forma de calor durante a desidratação (dessorção de H₂O) de um sal hidratado, seguida da liberação de calor armazenado (energia útil) quando o sal sofre hidratação (sorção de H₂O) [38].

Altas densidades de energia ($\geq 1,3 \text{ GJ/m}^3$) por longos períodos, temperaturas de sorção ($\geq 283 \text{ K}$) e dessorção de H₂O ($\leq 393 \text{ K}$) e elevada estabilidade de multiciclos de sorção/dessorção (≥ 10 ciclos) são alguns dos critérios de seleção aplicados para triagem de potenciais materiais destinados ao armazenamento de calor principalmente a nível residencial. A entalpia e cinética das reações de hidratação/desidratação, ponto de fusão e deliquescência são filtros também considerados [32]. A grande maioria dos hidratos de sal avaliados até o momento não atendeu a todas as expectativas.

Recentemente, sais de Tutton (sais duplos hexahidratados) tem sido considerado com sucesso para TCHS, dada a variação significativa de entalpia alcançada durante os processos de desidratação/reidratação e ciclabilidade total [35,39-41]. Um extenso conjunto destes sais duplos foi estudado nestes termos [35]. No entanto, tal como outros hidratos de sal, alguns sais de Tutton também não cumprem os critérios estabelecidos para utilização de pequeno porte (ambientes domésticos). Alguns pesquisadores sugeriram então a investigação de sais mistos de Tutton devido ao seu isomorfismo estrutural [42-48], abrindo um conjunto de novos compostos que podem ser desenvolvidos e testados como materiais termoquímicos (TCM). Espera-se que a propriedade térmica de um Tutton possa ser alterada pela mistura de componentes catiônicos [41].

Neste trabalho, sais de Tutton mistos $M^I_2M^{II}(SO_4)_2(H_2O)_6$ ($M^I = NH_4, K$; $M^{II} = Co, Ni$) foram explorados como potenciais candidatos para aplicação em TCHS. A singularidade da pesquisa reside no estudo da substituição parcial do cátion monovalente ($M^I = NH_4, K$) e do cátion divalente ($M^{II} = Co, Ni$) na estrutura hexahidratada. A mistura é um meio de melhorar as propriedades dos sais

individuais. O objetivo é então avaliar quão significativa pode ser esta melhoria e como os sais mistos se comparam com os seus sais de Tutton precursores. Até o momento, nenhuma investigação sistemática anterior relatou o efeito da mistura de diferentes cátions monovalentes e divalentes nas propriedades termoquímicas desses materiais.

1.1. Estrutura e organização da tese

Este trabalho está organizado em seis capítulos que contemplam desde os princípios fundamentais e teóricos necessários para embasar esta pesquisa até uma análise minuciosa dos resultados alcançados. No capítulo I, é apresentada uma introdução ampla, abrangendo desde a utilização de fontes de energia fósseis até a necessidade atual de explorar alternativas sustentáveis, com ênfase na importância do armazenamento de energia termoquímica como uma contribuição para mitigar os problemas associados à intermitência de fontes de energia renováveis.

O segundo capítulo abordará de forma detalhada o referencial teórico sobre o armazenamento de calor termoquímico e seus parâmetros de aplicação em baterias de calor, processo de armazenamento e liberação de energia, bem como o desenvolvimento de sais hidratados, como os sais de Tutton, para essa finalidade.

No capítulo III, serão delineados os objetivos gerais e específicos da pesquisa. O objetivo geral destacará a contribuição pretendida para o avanço do conhecimento científico no campo do armazenamento de calor termoquímico. Por outro lado, os objetivos específicos definirão as metas concretas a serem alcançadas para atingir o objetivo geral proposto. No quarto capítulo, serão descritos detalhadamente os materiais e métodos utilizados, focando principalmente na síntese de cristais e técnicas de caracterização material usadas.

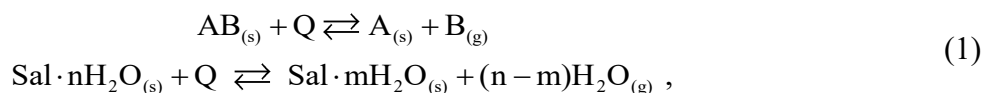
O capítulo V consiste na apresentação, análise e discussão dos resultados experimentais subdivididos em duas partes. A primeira abrange os resultados dos cristais mistos $(\text{NH}_4)\text{KCo}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ e $(\text{NH}_4)\text{KNi}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$; e a segunda trata do cristal da bi-mistura $(\text{NH}_4)\text{KCoNi}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$. A discussão permitirá a identificação de tendências e a avaliação do impacto dos resultados no contexto da pesquisa em armazenamento de calor termoquímico.

As conclusões serão apresentadas no capítulo VI, onde serão resumidos os principais achados, destacando as contribuições para o avanço das baterias de calor. O capítulo VI também será dedicado às perspectivas mostrando as lacunas do conhecimento identificadas durante a pesquisa em materiais para sistemas de armazenamento de energia termoquímica, bem como apontadas possíveis direções futuras.

2. Armazenamento de calor termoquímico: referencial teórico

2.1. Parâmetros termoquímicos

O princípio do armazenamento de calor termoquímico é baseado em reações químicas reversíveis, mais comumente vindas de uma fase anidra de um hidrato de sal [6,32,49]. Uma reação gás-sólido reversível pode ser representada por:



onde $(n-m)$ é o número de mols de H_2O envolvidos na reação. H_2O é o gás reativo nesse caso. No estado inicial, o material tem n mols de água por mol de sal ($n > 0$), no qual pode evoluir de um estado hidratado n para m ($n > m$). Quando calor suficiente é fornecido a um hidrato AB (período de carga $\equiv$ carregamento), o sal absorve o calor - uma reação endotérmica que consome energia. O sal então se decompõe em dois produtos, A e B (Eq. (1)), onde A é um sólido desidratado ($m < n$) ou totalmente seco ($m = 0$), e B são $(n-m)$ moléculas de H_2O liberadas na forma de vapor. Aqui, o calor Q necessário para um carregamento é fornecido por uma bomba de aquecimento externa, como coletores solares térmicos ou calor residual de uma máquina. A Figura 1 (da esquerda para a direita) ilustra uma reação de desidratação correspondente a um carregamento.

Por outro lado, quando vapor de H_2O é incorporado ao sólido desidratado (período de descarga $\equiv$ descarregamento), ou seja, os reagentes A e B são colocados em contato, um hidrato AB ($n > m$) é regenerado a partir de uma reação exotérmica [50]. O calor então gerado/recuperado pode ser coletado por dispositivos trocadores de calor.

A captação de H_2O pode ocorrer em uma ou várias etapas, dependendo do sólido. Cada etapa corresponde a um estado de hidratação bem definido antes que o sal atinja sua carga máxima - uma quantidade de gás reativo dentro dele. No cenário de um sistema fechado, que será abordado mais adiante, um reservatório de água subterrâneo, no caso de aplicação residencial, pode ser usado para fornecer o ar úmido necessário durante os ciclos de descarga. Uma reação de hidratação representando um estágio de descarga é imaginada da direita para a esquerda na Figura 1.

Em resumo, os benefícios do fenômeno termoquímico incluem alta densidade de energia e tempo de armazenamento quase sem perdas. A quebra e a formação de ligações químicas reversíveis entre os compostos A e B e a respectiva energia envolvida nas reações permitem o armazenamento de calor.

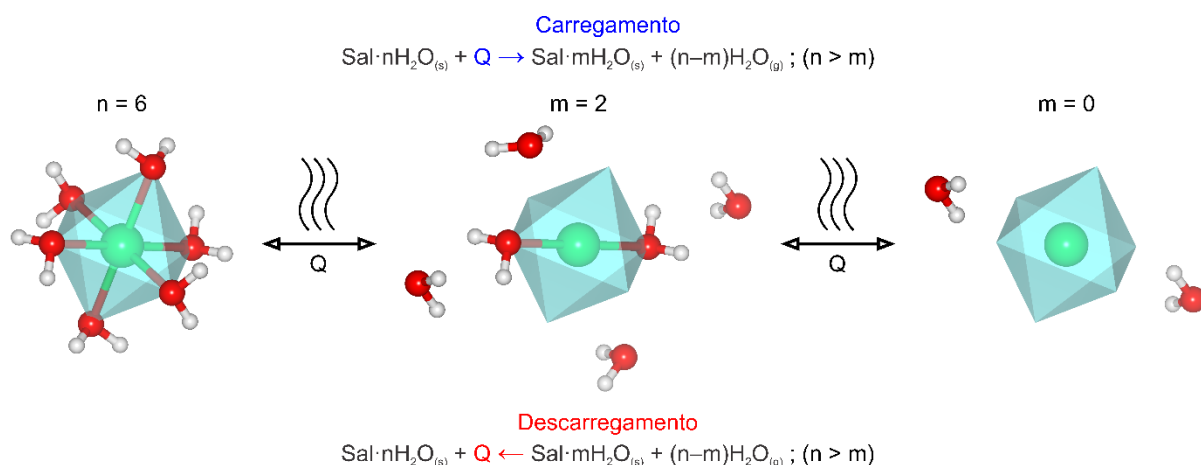


Figura 1. Reações reversíveis de desidratação/hidratação envolvidas durante os estágios de carregamento e descarregamento de um TCM. No caso de desidratação (período de carga), uma certa quantidade de calor (Q) é fornecida ao sal $n\text{H}_2\text{O}_{(s)}$, liberando um sal desidratado $m\text{H}_2\text{O}$ e moléculas $(n-m)\text{H}_2\text{O}_{(g)}$. Ao contrário, calor é liberado quando vapor de H_2O é adicionado ao sal $m\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ (período de descarga), e o sal original $n\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ é recuperado. Observe que a entalpia da reação de desidratação é definida de um estado inicial (n) para um final (m), onde $n > m$. O esquema mostra duas reações consecutivas para o fragmento $[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]$ de um sal hexahidratado, um sal de Tutton neste caso. Fonte: autor.

Dois conceitos principais de vasos reator (baterias) são destacados na literatura para armazenamento de calor: fechado e aberto [32,36,51-53]. Em um sistema fechado, compartimentos separados preenchidos com um material termoquímico e H_2O necessário para a reação de hidratação são componentes interconectados por tubos e válvulas. Este tipo de sistema geralmente opera em baixa pressão de vapor de água $\sim 12\text{-}23$ mbar ($T_{\text{banho}} \approx 283\text{-}293$ K). Em contraste, nenhuma água é armazenada em um reator aberto; em vez disso, ela é fornecida externamente ao sistema por meio da umidade na atmosfera.

A entalpia de reação (ΔH_r em J/mol) é então correlacionada com a quantidade de energia armazenada através dos processos reversíveis de desidratação/hidratação descritos na Fig. 1. Ao considerar um sistema aberto sem vapor de água incluído no sistema, a quantidade de calor necessária para a reação de desidratação pode ser usada para calcular a densidade de armazenamento em massa ($\Delta H_{r,m}$ em J/kg) e a densidade de armazenamento de energia por volume do material ($\Delta H_{r,v}$ em J/m³), de acordo com as seguintes equações:

$$\Delta H_{r,m} = \frac{\Delta H_r}{MM_s}, \quad \Delta H_{r,v} = \Delta H_{r,m} \rho_s . \quad (2)$$

MM_s (kg/mol) e ρ_s (kg/m³) são a massa molar e a densidade (massa volumétrica) de um sal, respectivamente. Portanto, a massa molar e a densidade de massa volumétrica de qualquer hidrato de sal são cruciais. A entalpia experimental por mol de sal pode ser obtida a partir de dados de calorimetria exploratória diferencial - DSC [27,39].

Se considerarmos um sistema fechado (água é armazenada dentro do sistema) durante um estágio de descarga (processo de hidratação), a densidade líquida de armazenamento de energia

(ΔH_{net} em J/mol) pode ser estimada. Neste caso, a energia necessária para a reação de vaporização da água (ΔH_{vap}) durante a hidratação, onde o dispositivo evaporador fornece a energia, deve ser levada em consideração:

$$\Delta H_{\text{net}} = \Delta H_r - n \cdot \Delta H_{\text{vap}}, \quad (3)$$

onde n é o número estequiométrico de moles do hidrato. Como os sais a serem estudados aqui são hexahidratados, então $n = 6$. Portanto, ΔH_{net} corresponde a um potencial real de armazenamento de energia. Para esses estudos, uma entalpia de vaporização da água de $\Delta H_{\text{vap}} \approx 40,67$ kJ/mol foi usada nas avaliações. Claramente, a densidade de energia a ser estimada para ambos os sistemas aberto e fechado depende fortemente da precisão da massa volumétrica e da entalpia medida. A densidade de armazenamento de energia líquida por volume ($\Delta H_{\text{net,V}}$ em J/m³) é dada por:

$$\Delta H_{\text{net,V}} = \frac{\Delta H_{\text{net}}}{MM_s} \rho_s. \quad (4)$$

Já a eficiência térmica teórica em % do calor termoquímico armazenado pode ser calculada da seguinte forma:

$$\eta = \frac{\Delta H_{\text{net}}}{\Delta H_r} \times 100 \quad (5)$$

2.2. Sais de Tutton como possíveis materiais termoquímicos

Os sais de Tutton são representados pela fórmula química geral $M^I_2M^{II}(XO_4)_2(H_2O)_6$, onde M^I é um grande cátion monovalente (K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , NH_4^+ , ou ND_4^+), M^{II} é um cátion divalente menor, tal como um metal de transição da primeira série (V^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , ou Cu^{2+}) ou espécie de camada fechada (Mg^{2+} , Zn^{2+} ou Cd^{2+}), e X é um átomo hexavalente (S, Se ou Cr), respectivamente [54-57]. O grupo XO_4 também pode ser substituído por ânions (BeF_4)²⁻, (PO_3F)²⁻, e (HPO_4)²⁻, assim como o deutério (D_2O) pode substituir as moléculas de H_2O . Portanto, vários compostos pertencentes à família Tutton podem ser sintetizados usando diferentes combinações nos sítios M^I , M^{II} e X .

Esses inorgânicos contêm duas unidades de fórmula ($Z = 2$) na célula unitária, de onde são considerados sais duplos, que cristalizam em um sistema monoclinico de grupo espacial n° 14 - configuração $P2_1/a$ [58]. Alguns autores consideram $P2_1/c$ devido a troca dos parâmetros cristalográficos a e c). Cada célula unitária do cristal contém dois complexos aqua-metálicos $[M^{II}(H_2O)_6]^{2+}$ com geometria octaédrica levemente distorcida devido ao efeito Jahn-Teller [59-61], onde o cátion M^{II} está situado num centro de inversão e coordenado por átomos de O das seis moléculas de H_2O . Cada $[M^{II}(H_2O)_6]^{2+}$ está conectado a uma unidade oxianion tetraédrica $[XO_4]^{2-}$, e a um poliedro distorcido $M^I O_8$ -octacoordenado. Portanto, os sais de Tutton configuram estruturas

hidratadas que podem libertar até seis mols de H₂O, oferecendo, a priori, elevadas densidades energéticas.

A Figura 2 ilustra um exemplo de célula unitária de um sal de Tutton, neste caso K₂Ni(SO₄)₂(H₂O)₆. A estabilidade e robustez da estrutura monoclinica surge dos dois complexos [Ni(H₂O)₆] conectados a quatro unidades poliédricas KO₈ por meio de átomos de O equatoriais pertencentes as moléculas de H₂O, e a quatro grupos tetraédricos [SO₄] via ligações de hidrogênio, formando uma estrutura de ligação tridimensional rígida.

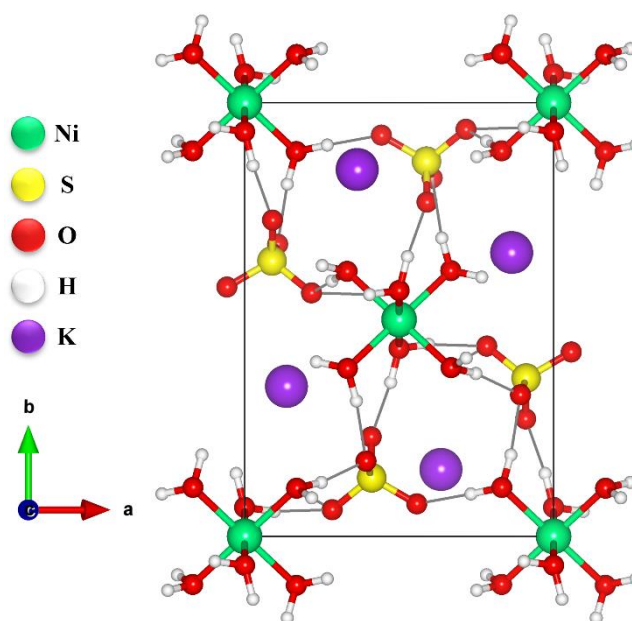


Figura 2. Célula unitária representativa de um sal de Tutton, neste caso o K₂Ni(SO₄)₂(H₂O)₆.

Foi o cristalógrafo Alfred Edwin Howard Tutton que desempenhou um papel crucial na síntese em larga escala e na pesquisa de uma variedade de sais duplos baseados em sulfatos e selenatos no início do século XX [62-64]. Em sua homenagem, esses cristais ficaram conhecidos como "sais de Tutton". Suas pesquisas científicas forneceram uma análise abrangente e objetiva dos aspectos cristalográficos desses inorgânicos.

Outros pesquisadores iniciaram estudos mais abrangentes, explorando análises físico-químicas desses sais, descobrindo propriedades promissoras para aplicações em diversas áreas, que vai desde a sua utilização como filtros de luz UV e sensores UV [44], ao uso em sistemas de armazenamento de energia termoquímica [35]. Com relação ao último, os sais de Tutton têm sido explorados como TCM devido à elevada variação de entalpia envolvida em processos de desidratação/reidratação, bem como alta ciclabilidade [35,39-41]. Em particular, Kooijman *et al.* conduziram uma triagem com 24 desses sais [35]. Os autores demonstraram que (NH₄)₂Zn(SO₄)₂(H₂O)₆ é um candidato promissor devido à sua alta densidade energética e estabilidade térmica, atendendo a todos os critérios estabelecidos no artigo visando aplicações

domésticas. $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ foi também classificado como um bom candidato devido ao seu desempenho em testes de ciclagem, porém o material apresentou alta temperatura de desidratação para uso residencial.

3. Objetivos

3.1. Geral

Síntese e estudo de cristais de sais de Tutton mistos $M^I_2M^{II}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ ($M^I = \text{NH}_4, \text{K}$; $M^{II} = \text{Co}, \text{Ni}$) e de suas correspondentes fases Langbeinitas $M^I_2M^{II}_2(\text{SO}_4)_3$ visando aplicações de armazenamento de calor termoquímico.

3.2. Específicos

- ✓ Síntese de cristais mistos de sais de Tutton baseados na série $((\text{NH}_4)_x\text{K}_{1-x})_2\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$, por meio do método da evaporação lenta do solvente;
- ✓ Investigação estrutural dos cristais $\text{NH}_4\text{KCo}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ e $\text{NH}_4\text{KNi}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ por difração de raios X de pó (temperatura ambiente e em função da temperatura) e determinação de estrutura cristalográfica via método de Rietveld;
- ✓ Determinação da estrutura do cristal bi-misto $\text{NH}_4\text{KCoNi}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ por difração de raios X de monocristal;
- ✓ Avaliação da introdução de diferentes cátions em sítios monovalente e divalente na estrutura Tutton;
- ✓ Estudo da composição química elementar por fluorescência de raios X;
- ✓ Estudo da propriedade vibracional por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia Raman;
- ✓ Estudos das propriedades térmicas e parâmetros termoquímicos por termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial;
- ✓ Estudo da densidade de energia armazenada;
- ✓ Estudo do nível de reidratação em função do tempo;
- ✓ Estudo da reversibilidade da transformação de fase estrutural em função do tempo de reidratação para as amostras $\text{NH}_4\text{KCo}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ e $\text{NH}_4\text{KNi}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$;
- ✓ Estudo do número de ciclos de desidratação/reidratação do cristal $\text{NH}_4\text{KCoNi}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ mantendo a estrutura original;
- ✓ Avaliação da implementação dos materiais em baterias de armazenamento de calor.

4. Materiais e métodos

4.1. Síntese dos cristais $\text{NH}_4\text{KCo}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ e $\text{NH}_4\text{KNi}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$

O método de evaporação lenta do solvente foi usado para o crescimento dos cristais. Sulfato de potássio (K_2SO_4 , Sigma-Aldrich, grau de pureza 99%), sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Sigma-Aldrich, grau de pureza 99%), sulfato de níquel ($\text{NiSO}_4(\text{H}_2\text{O})_7$, Sigma-Aldrich, grau de pureza 99%) e sulfato de cobalto (CoSO_4 , Sigma-Aldrich, grau de pureza 99%) foram os reagentes usados na síntese.

Quatro soluções precursoras de 30 ml de água deionizada cada, foram preparadas com razões equimolares (0,01:0,01) de reagentes: (1) $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{CoSO}_4 \equiv \text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$; (2) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{CoSO}_4 \equiv (\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$; (3) $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NiSO}_4(\text{H}_2\text{O})_7 \equiv \text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$; (4) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NiSO}_4(\text{H}_2\text{O})_7 \equiv (\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$. As massas de cada composto adicionada a água deionizada são dados na Tabela 1. As soluções precursoras foram usadas para crescer dois cristais mistos inéditos a saber: (i) $(\text{NH}_4\text{K})\text{Co}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ nominal, rotulado como AKCoSH e preparado da mistura das soluções (1) e (2) com razão volumétrica 1:1; (ii) $(\text{NH}_4\text{K})\text{Ni}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ nominal, rotulado como AKNiSH foi obtido em um caminho similar pela mistura das soluções (3) e (4).

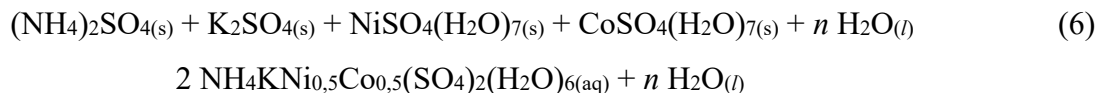
As soluções aquosas saturadas foram mantidas sob agitação magnética (360 RPM) por 5 horas (a 323 K) até que os reagentes fossem diluídos e totalmente homogeneizados. Em seguida, as soluções foram filtradas e os béqueres que as continham foram cobertos com filme plástico de 15 furos. As soluções finais foram então deixadas para evaporar lentamente em uma estufa com temperatura controlada de 308 K. Os cristais foram coletados após 7 dias, e para reduzir o risco de serem dissolvidos ou reagirem com a água, foram lavados com acetona e secos ao ar a temperatura ambiente. Para as análises, estes cristais foram pulverizados em um pilão e almofariz de ágata. Antes da pulverização, os cristais apresentavam morfologia prismática com formas bem definidas em uma escala milimétrica. Os detalhes das sínteses são fornecidos na Tabela 1.

Tabela 1. Massas de reagentes baseadas na relação equimolar (0,01:0,01) para a preparação de soluções de crescimento.

Reagentes [g]				Solução precursora	Solução mista nominal
K_2SO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	CoSO_4	$\text{NiSO}_4(\text{H}_2\text{O})_7$		
1.7426	-	2.8110	-	(1) $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$	$(\text{NH}_4\text{K})\text{Co}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$
-	1.3214	2.8110	-	(2) $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$	
1.7426	-	-	2.8086	(3) $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$	$(\text{NH}_4\text{K})\text{Ni}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$
-	1.3214	-	2.8086	(4) $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$	

4.2. Síntese do cristal $\text{NH}_4\text{KCoNi}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$

$\text{NH}_4\text{KCoNi}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6 \equiv \text{AKCoNiSH}$ foi sintetizado pelo método de evaporação lenta do solvente a partir de solução saturada utilizando os mesmos reagentes precursores listados na Tabela 1. Neste caso, a equação química nominal é dada por:



Inicialmente uma solução de cada um dos reagentes foi preparada com massa correspondente a 0,01 mol, que foram dissolvidos em 30 ml de água deionizada. Estas quatro soluções foram homogeneizadas e em seguida misturadas em proporção volumétrica. A solução mista foi mantida sob agitação magnética (360 RPM) por 5 horas a uma temperatura de 348 K, a fim de favorecer a solubilização dos compostos. Posteriormente, a solução final foi filtrada, coberta com filme plástico e deixada em estufa com temperatura controlada de 308 K para nucleação da fase sólida. Os monocristais foram coletados após um período de 7 dias, lavados com cetona e secos ao ar.

4.3. Técnicas de caracterização material

Parte importante deste projeto englobou as caracterizações estruturais, vibracionais, térmicas e termoquímicas. Para isto, as amostras foram investigadas pelas técnicas de difração de raios X (XRD), fluorescência de raios X (XRF), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia Raman, termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA), e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

A técnica de XRD a 300 K foi empregada para as determinações das estruturas cristalográficas das fases termodinamicamente estáveis. Em particular, algumas amostras analisadas estavam na forma de pó - PXRD (*Powder X-ray Diffraction*). Outras, foram estudadas diretamente no formato de monocristal - SCXRD (*Single Crystal X-ray Diffraction*). Por outro lado, a realização de medidas de PXRD em função da temperatura visou um estudo aprofundado da estabilidade térmica da fase desejada, bem como a determinação (juntamente com dados de DTA e DSC) das eventuais transformações e transições de fase quando os materiais foram submetidos a variações de temperatura.

As análises dos padrões PXRD advindo de amostras em pó foram alcançadas usando o método de Rietveld. Nesse método, os parâmetros de uma estrutura cristalina já conhecida são ajustados para reproduzir os resultados obtidos pela difratometria. Várias informações estruturais de amostras cristalinas podem ser obtidas tais como, coordenadas atômicas, parâmetros de rede, coeficientes de expansão térmica, estequiometria da amostra, dentre outras. Aqui, o método de Rietveld foi crucial para obtenção de parâmetros de rede e estabilidade estrutural e, principalmente no estudo da formação de cristais mistos e possíveis novas fases com aumento de temperatura.

As composições químicas elementares (a 300 K) foram determinadas usando fluorescência de raios X por dispersão de energia em condições de não-vácuo para não forçar a saída de moléculas de H₂O. A técnica de XRF é não destrutiva e identifica elementos com número atômico $Z > 11$. Já os impactos da introdução de diferentes cátions monovalentes e divalentes nos modos normais de vibração dos cristais mistos foram investigadas por espectroscopias FT-IR e Raman, utilizando espectros comparativos para tal análise.

Os eventos térmicos e parâmetros termoquímicos foram investigados por TG, DTA e DSC. Esses estudos foram importantes para definição do intervalo de temperatura de operação de baterias de calor referente a estabilidade térmica dos materiais. Termogramas acoplados TG-DTA forneceram a perda de massa com aumento da temperatura, indicando a perda de moléculas de H₂O pela estrutura cristalina, além dos eventos endotérmicos e exotérmicos sofridos pelos cristais, auxiliando na discussão das possíveis transformações e transições de fase. As medidas de DSC além de corroborar eventos térmicos associados a alterações de fase, determinaram a entalpia da reação de desidratação, um importante parâmetro termoquímico para o cálculo da densidade de energia armazenada. Temperaturas de sorção e dessorção de H₂O; nível de reidratação em função do tempo; reversibilidade da transformação de fase estrutural em função do tempo de reidratação; e o número de ciclos de desidratação/reidratação foram quantificados usando análises combinadas de difração de raios X com as técnicas térmicas.

4.3.1. PXRD a temperatura ambiente e em função da temperatura

As medições de PXRD a 300 K e em altas temperaturas (300-630 K), para as amostras AKCoSH e AKNiSH, foram realizadas usando um difratômetro de pó (PANalytical, modelo Empyrean) com radiação Cu K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), detector rápido PIXcel 1D e uma câmara de temperatura Anton-Paar TTK450 acoplada ao sistema. Os dados foram coletados na geometria de Bragg-Brentano no intervalo angular $10^\circ < 2\theta < 50^\circ$, com um passo de $0,02^\circ$ e tempo de aquisição de 2 s por passo. Os padrões PXRD foram identificados usando o *software* X'Pert HighScore e o banco de dados cristalográficos *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). O método de Rietveld [65] foi aplicado para análise estrutural usando o *software* GSAS-EXPGUI [66,67]. O segundo íon monovalente foi inserido no procedimento de refinamento, e o correspondente fator de ocupação de moles adicionados foi modificado. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Difração de Raio X (LDRX), localizado na Universidade Federal do Maranhão (UFMA) - Imperatriz, sob a coordenação do Prof. Dr. Adenilson O. dos Santos.

4.3.2. SCXRD a temperatura ambiente

Um monocristal AKCoNiSH com tamanho, morfologia e pureza adequados foi selecionado para medida de difração de raios X de monocristal. Os dados foram coletados a 302.15 K usando

um difratômetro Bruker (modelo D8 Venture microsource). A estrutura foi resolvida com o programa de solução de estrutura XT, com uso do método de solução *Intrinsic Phasing* sob Olex2. O pacote de refinamento XL usando o método de mínimos quadrados também foi aplicado. A determinação estrutural foi realizada no Laboratório de Cristalografia Estrutural da Universidade Federal do Ceará (UFC) - Campus Pici, coordenado pelo Prof. Dr. Alejandro P. Ayala.

4.3.3. XRF por dispersão em energia

Espectros de XRF a 300 K em pellets prensados (círculo irradiado de 0,8 cm de diâmetro) e em condições de não-vácuo, foram obtidos usando um espectrômetro WD-XRF (modelo S8 TIGER - Bruker AXS) equipado com um tubo de raios X de 4 kW de potência (170 mA) com ânodo de ródio, sistema ótico Soller, janela de berílio com 50 μm , colimador e trocador de máscara automáticos. Essa medida foi realizada pelo prof. Dr. Rossano Lang no Campus Diadema da Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP).

4.3.4. Espectroscopia FT-IR

Os espectros de FT-IR a 300 K das amostras em pó foram obtidos por um espectrômetro PerkinElmer (modelo Frontier) usando um acessório universal de refletância total atenuada (UATR) que consiste em um cristal de diamante/ZnSe (1 reflexão). Um total de 30 varreduras foi adquirido para cada amostra. Os dados foram registrados no intervalo de número de onda entre 400 e 4.000 cm^{-1} , com uma resolução espectral de 4 cm^{-1} . As medidas foram realizadas pelo prof. Dr. Rossano Lang no Laboratório de Plasmas e Processos do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA).

4.3.5. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman em temperatura ambiente foram obtidos na região espectral de 50-3600 cm^{-1} usando um espectrômetro Horiba LabRAM Raman (modelo HR Evolution equipado com grade holográfica de 1800 g/mm) conectado a um sistema de dispositivo de carga acoplado resfriado por Peltier. Um laser de estado sólido ($\lambda = 532 \text{ nm}$) foi usado como fonte de excitação. A potência média do laser sobre as superfícies das amostras foi de $\approx 5 \text{ mW}$ usando uma objetiva acromática de 20x (abertura de 0,25). A baixa potência do laser evitou qualquer efeito de aquecimento ou desidratação das amostras em pó. Os espectros foram registrados com uma média de 5 acumulações e um tempo de contagem de 60 s para cada espectro. Essas medidas foram realizadas pelo prof. Dr. Rossano Lang no Laboratório de Plasmas e Processos do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA).

4.3.6. Termogramas de TG-DTA

As análises térmicas de TG-DTA de todas as amostras foram realizadas de 300 a 823 K com uma taxa de aquecimento de 10 K/min sob atmosfera de N₂ seco (taxa de fluxo de 100 mL/min) usando um analisador térmico simultâneo Shimadzu (modelo DTG-60). Essas condições foram aplicadas em amostras na forma de pó fino (passado em peneira de 360 mesh $\equiv$ orifícios de 40 μ m de diâmetro) colocadas uniformemente em cadinhos de platina abertos (110 μ L).

4.3.7. Termogramas de DSC

As análises por DSC foram obtidas usando um analisador térmico Shimadzu (modelo DSC-60). Amostras moídas e peneiradas (mesma peneira usada nas medidas de TG-DTA), carregadas em cadinhos de alumínio abertos (40 μ L), foram aquecidas a 10 K/min no intervalo de 300 a 823 K, sob fluxo de N₂ de 100 mL/min. Foi aplicado um tempo de permanência inicial de 20 min a 298 K para todas as medições. Todas as análises térmicas (incluindo TG-DTA) foram realizadas no Laboratório de Análises Térmicas (LAT) localizado na UFMA - Imperatriz sob coordenação do Prof. Dr. Paulo R. S. Ribeiro.

5. Resultados e discussões

Foram obtidos sete cristais de sais de Tutton, dentre eles, quatro precursores individuais e três mistos inéditos. Todos os cristais foram sintetizados com sucesso pelo método de evaporação lenta do solvente e coletados da solução mãe num período médio de 7 dias. A fotografia de cada cristal é apresentada na Figura 3. Algumas características físicas são listadas na Tabela 2. A composição elementar obtida por XRF para os cristais mistos será discutida mais adiante.

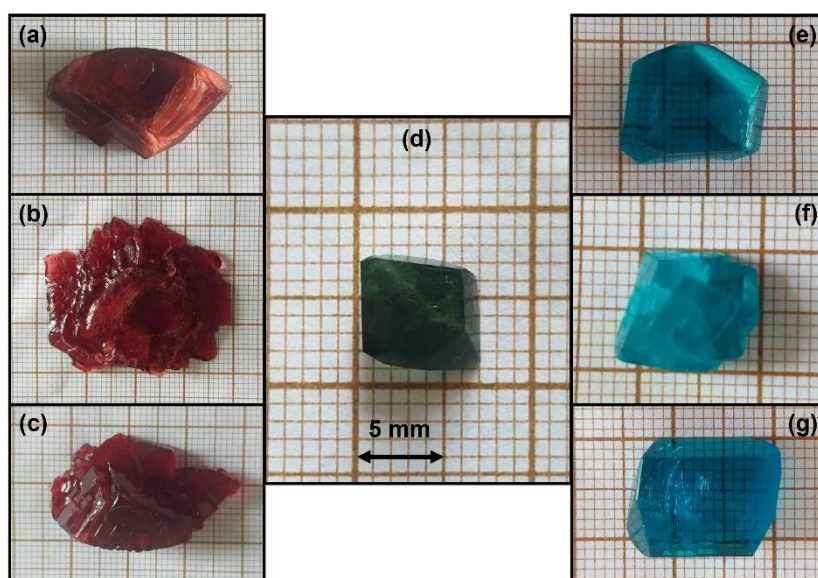


Figura 3. Fotografias dos cristais obtidos pelo método de evaporação lenta do solvente: (a) ACoSH; (b) AKCoSH; (c) KCoSH; (d) AKCoNiSH; (e) ANiSH; (f) AKNiSH e (g) KNiSH.

Tabela 2. Características físicas dos cristais de sais de Tutton.

Amostra	Rótulo	Cor	Dimensões aproximadas CxLxA [cm]
$(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$	ACoSH	Vermelho	3,1×1,8×0,7
$(\text{NH}_4)_{0,75}\text{K}_{1,25}\text{Co}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$	AKCoSH	Vermelho	3,8×3,2×0,4
$\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$	KCoSH	Vermelho	3,4×2,1×0,7
$(\text{NH}_4)_{0,93}\text{K}_{1,07}\text{Co}_{0,31}\text{Ni}_{0,69}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$	AKCoNiSH	Verde	0,7×0,7×0,3
$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$	ANiSH	Azul	1,5×1,2×0,5
$(\text{NH}_4)_{0,85}\text{K}_{1,15}\text{Ni}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$	AKNiSH	Azul	1,2×1,0×0,5
$\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$	KNiSH	Azul	1,7×1,4×0,4

5.1. Os cristais $(\text{NH}_4)_{0,75}\text{K}_{1,25}\text{Co}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ e $(\text{NH}_4)_{0,85}\text{K}_{1,15}\text{Ni}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$

5.1.1. PXRD à temperatura ambiente e análise elementar por XRF

As Figuras 4(a-b) mostram os padrões PXRD experimentais (círculos pretos) e calculados (padrões refinados pelo método Rietveld - linhas verdes) bem como a diferença entre ambos (linhas

cinzas) para os cristais mistos AKCoSH e AKNiSH. Os padrões experimentais foram refinados usando informações cristalográficas (CIFs) de sais de Tutton individuais $K_2Co(SO_4)_2(H_2O)_6$ [57] e $K_2Ni(SO_4)_2(H_2O)_6$ [68] sob os códigos 162315 e 239300, respectivamente. Esses CIFs foram modificados pela adição de NH_4^+ nas mesmas posições atômicas do K^+ , como condição de refinamento para o sítio monovalente. Os padrões calculados mostram uma boa correlação com as estruturas precursoras creditadas às características isoestruturais desses compostos. Os sais mistos cristalizaram em simetria monoclinica com grupo espacial $P2_1/a$ ($n^\circ 14$) (C_{2h}^5), contendo duas fórmulas por célula unitária ($Z = 2$), como esperado. Os parâmetros de célula refinados estão resumidos na Tabela 3. Os fatores de refinamento R_{wp} (resíduo ponderado), R_p (resíduo do refinamento pelo método de mínimos quadrados) e S (qualidade do ajuste) são mostrados nas Figuras 4(a-b).

A Figura 4(c) exibe uma representação da célula unitária. O metal de transição divalente ($M^{II} = Co^{2+}$ ou Ni^{2+}) forma octaedros distorcidos $[M^{II}(H_2O)_6]^{2+}$ coordenados por seis moléculas de H_2O e localizados em um centro de inversão. Esses complexos aqua-metálicos estão ligados a grupos aceptores de ânions (unidades tetraédricas $[SO_4]^{2-}$). Por outro lado, os tetraedros SO_4 fazem ligações com grupos doadores de cátions (íons NH_4^+ ou K^+). É importante saber que os contra cátions podem assumir posições cristalográficas ligeiramente diferentes na estrutura devido aos diferentes raios atômicos e interações vizinhas, que causam um aumento ou diminuição nas dimensões da célula unitária e, conseqüentemente, alterações de volume.

Nessa primeira análise, foi possível detectar deslocamentos de picos de difração no padrão AKCoSH para ângulos mais baixos em comparação com o padrão AKNiSH, determinando parâmetros de rede levemente maiores para o cristal AKCoSH em relação ao AKNiSH (ver Tabela 3). Um dos principais motivos é que o raio iônico do cobalto (0,75 Å) é maior do que o do níquel (~ 0,69 Å) [69].

Tabela 3. Dados cristalográficos dos cristais mistos AKCoSH e AKNiSH estimados pelo refinamento Rietveld.

Parâmetros	Cristal	
	AKCoSH	AKNiSH
Sistema cristalino	monoclinico	monoclinico
Grupo espacial	$P2_1/a$	$P2_1/a$
a [Å]	9,170(4)	9,087(3)
b [Å]	12,395(4)	12,319(3)
c [Å]	6,201(2)	6,178(1)
V [Å ³]	677,175(3)	665,004(2)
$\alpha = \gamma \neq \beta$ [°]	106,100(4)	105,936(2)

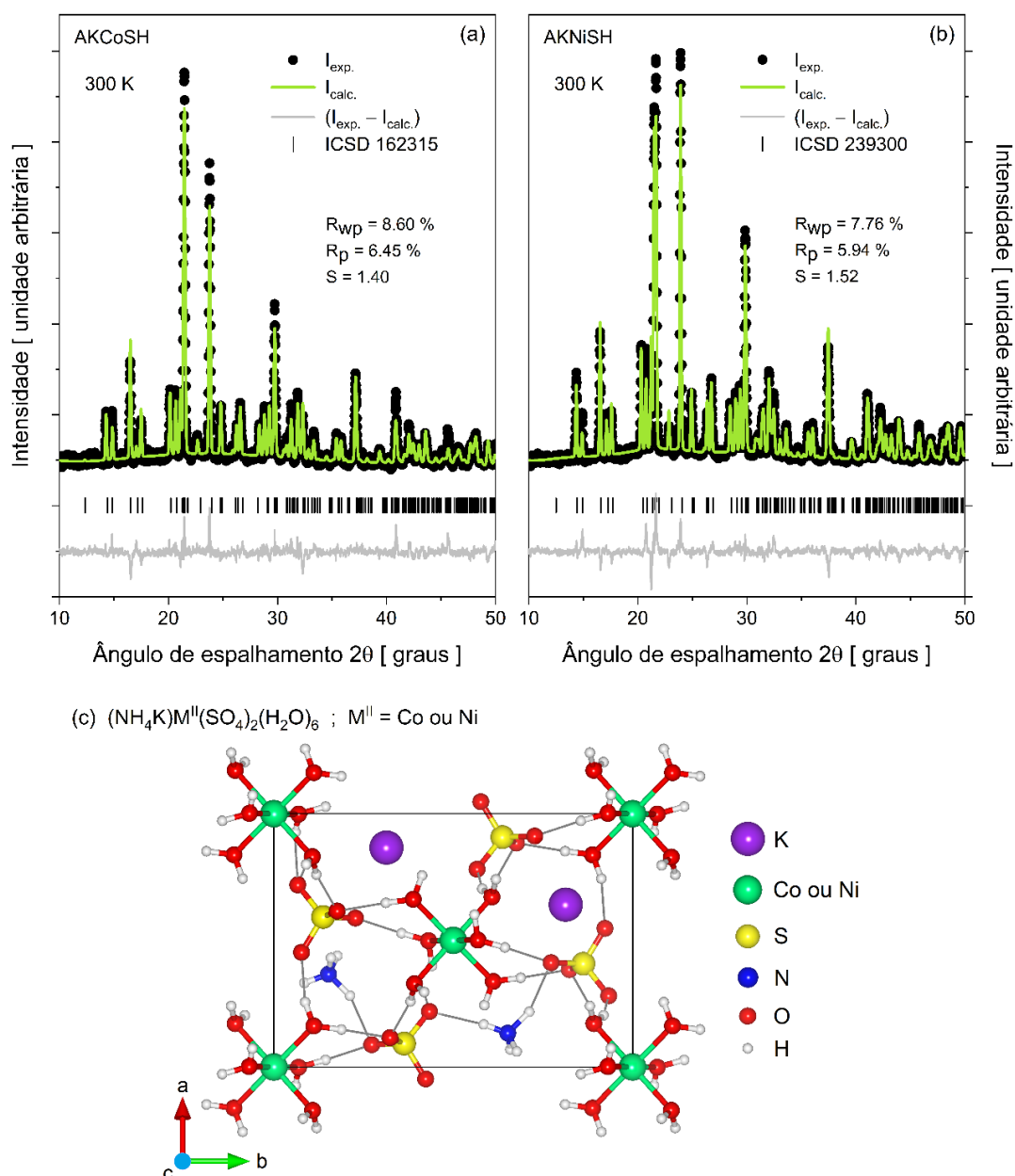


Figura 4. Padrões de PXRD à temperatura ambiente de cristais mistos: (a) AKCoSH e (b) AKNiSH, juntamente com as análises de refinamento Rietveld correspondentes. (c) Uma célula unitária de um sistema monoclinico ao longo do eixo c mostrando algumas ligações formadas entre os fragmentos moleculares.

Ghosh *et al.* [44] investigaram uma série de sais de Tutton à base de amônio com diferentes concentrações de Ni e Co, e também observaram deslocamentos nos picos de difração e pequenas variações nos parâmetros da célula. De fato, um aumento no raio iônico ($Co^{2+} > Ni^{2+}$) resulta em alongamentos nos comprimentos de ligações pertencentes ao fragmento molecular $[M^{II}(H_2O)_6]$, conforme verificado por Filep *et al.* em uma série de Tutton baseado em potássio com Ni e Co [48].

Um resultado semelhante foi relatado por Zhokhov *et al.* [45]. Em seus estudos de Tutton de potássio com Ni e Co, os autores mostraram que os parâmetros de rede aumentaram linearmente à medida que o Ni foi substituído por Co, exceto o ângulo β da célula unitária que apresentou o

inverso. Consistentemente, para essa mesma série de Tutton verificou-se que a substituição de Ni por Co leva a uma diminuição de todas as distâncias interatômicas no complexo metálico [70]. Entretanto, as unidades octaédricas $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]$ mostraram-se mais distorcidas do que as unidades $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]$.

Uma forma de avaliar a contribuição das espécies NH_4^+ e K^+ nas células unitárias dos cristais mistos é comparar seus parâmetros de rede com os dos cristais precursores. Os respectivos refinamentos de estruturas e os fatores de qualidade obtidos pelo método Rietveld são mostrados na Figuras 5 e 6. Os parâmetros de rede refinados para os sais de Tutton individuais estão de acordo com a literatura [57,68,71,72]. (ver Tabelas 4 e 5).

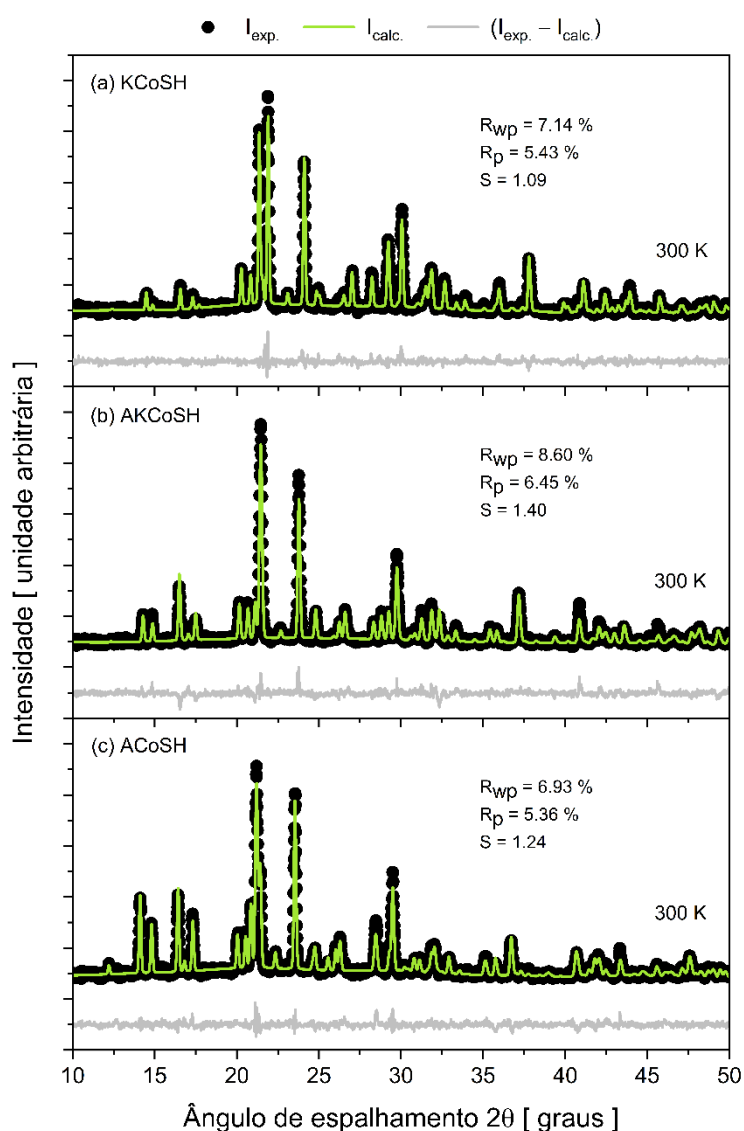


Figura 5. Padrões PXRD à 300 K dos cristais: (a) KCoSH, (b) AKCoSH e (c) ACoSH, juntamente com as análises de refinamento Rietveld correspondentes.

Tabela 4. Dados cristalográficos (fornecidos pelos refinamentos) dos sais precursores ACoSH e KCoSH (comparados com a literatura) e do sal misto AKCoSH.

Parâmetro	Cristal				
	KCoSH [57]	KCoSH [esse trabalho]	AKCoSH [esse trabalho]	ACoSH [esse trabalho]	ACoSH [72]
Sistema cristalino	monoclínico	monoclínico	monoclínico	monoclínico	monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/a$	$P2_1/a$	$P2_1/a$	$P2_1/a$	$P2_1/a$
a [Å]	9,061(4)	9,052(2)	9,170(4)	9,254(9)	9,255(19)
b [Å]	12,216(6)	12,205(3)	12,395(4)	12,520(1)	12,521(3)
c [Å]	6,159(4)	6,151(1)	6,201(2)	6,242(6)	6,236(13)
V [Å ³]	658,998(6)	656,893(2)	677,175(3)	691,421(1)	690,923(2)
$\alpha = \gamma \neq \beta$ [°]	104,839(4)	104,840(2)	106,100(4)	107,048(3)	107,038(4)

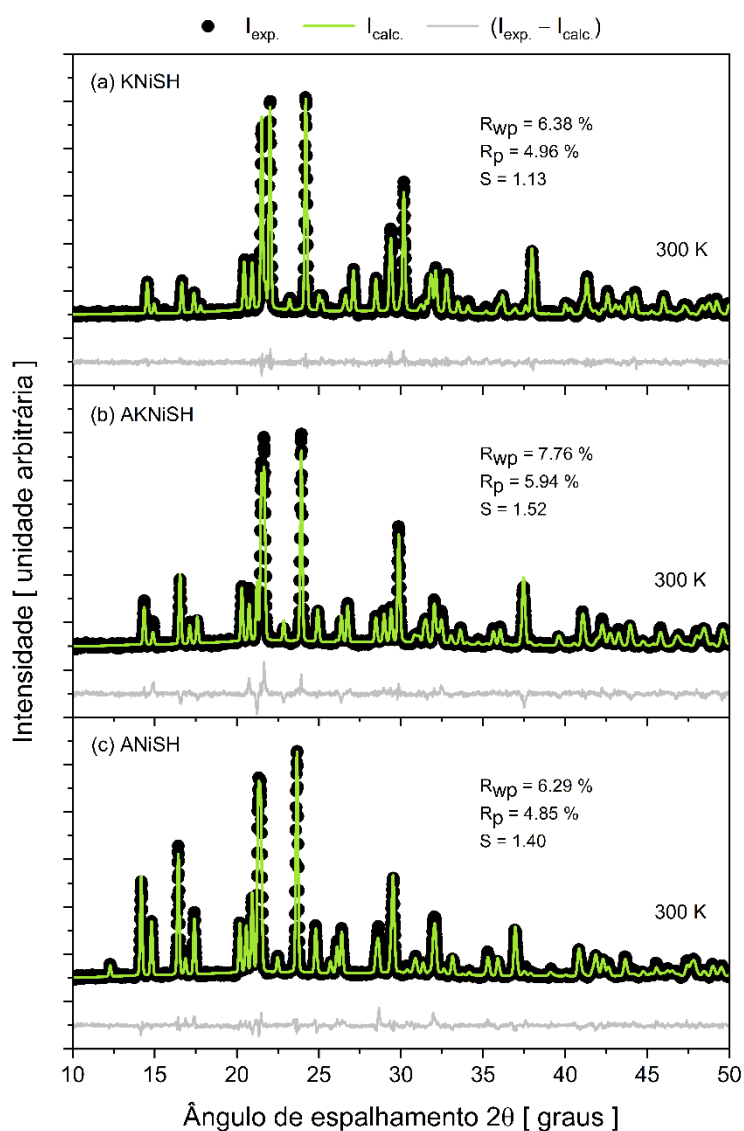


Figura 6. Padrões de PXRD à 300 K dos cristais: (a) KNiSH, (b) AKNiSH e (c) ANiSH, juntamente com as análises de refinamento Rietveld correspondentes.

Tabela 5. Dados cristalográficos (fornecidos pelos refinamentos) dos sais precursores ANiSH e KNiSH (comparados com a literatura) e do sal misto AKNiSH.

Parâmetro	Cristal				
	KNiSH [68]	KNiSH [esse trabalho]	AKNiSH [esse trabalho]	ANiSH [esse trabalho]	ANiSH [71]
Sistema cristalino	monoclínico	monoclínico	monoclínico	monoclínico	monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/a$	$P2_1/a$	$P2_1/a$	$P2_1/a$	$P2_1/a$
a [Å]	9,008(10)	8,996(2)	9,087(3)	9,186(2)	9,195(3)
b [Å]	12,186(14)	12,181(2)	12,319(3)	12,466(2)	12,469(4)
c [Å]	6,131(7)	6,130(1)	6,178(1)	6,241(1)	6,244(2)
V [Å ³]	649,936	648,693(2)	665,004(2)	683,704(3)	684,682
$\alpha = \gamma \neq \beta$ [°]	105,045(2)	105,048(2)	105,936(2)	106,929(2)	106,98(3)

Em todas as amostras contendo NH_4^+ , houve deslocamentos dos picos de difração para ângulos mais baixos e aumento nos parâmetros de rede, conseqüentemente aumento do volume da célula monoclinica, quando comparados com as amostras homólogas que contém íons K^+ . Isso se deve à diferença no tamanho do raio atômico do cátion monovalente, já que o raio do íon amônio é maior do que o do íon potássio [73].

Análises XRF semiquantitativa foram usadas para estimar as composições elementares. Conforme mencionado, os cristais mistos foram obtidos pela mistura de soluções precursoras equimolares em uma proporção volumétrica de 1:1. No crescimento dos cristais, os íons NH_4^+ e K^+ ocupam aleatoriamente o mesmo tipo sítio (monovalente) na célula unitária. Os resultados mostram que as razões estequiométricas estabelecidas nas sínteses não foram alcançadas nos cristais. Os elementos faltantes permaneceram nas soluções-mãe. As medições de XRF permitiram a quantificação de elementos mais pesados com números atômicos altos, incluindo Ni, Co, S e K. No entanto, elementos mais leves como H, N e O não foram detectados, devido aos seus pesos atômicos mais baixos e à sensibilidade reduzida do método para esses espécimes. Os dados foram então normalizados usando a porcentagem de enxofre, considerando que todos os íons vêm de matrizes sulfatadas. A partir da porcentagem de K, a proporção atômica entre K e NH_4 foi determinada. Assim, as estequiometrias das amostras foram identificadas: $\text{AKCoSH} \equiv (\text{NH}_4)_{0,75}\text{K}_{1,25}\text{Co}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ e $\text{AKNiSH} \equiv (\text{NH}_4)_{0,85}\text{K}_{1,15}\text{Ni}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$. Em ambas as amostras o teor de K é maior. Esses resultados são semelhantes aos relatados por El-Fadl *et al.* [74] para um Tutton misto de amônio-potássio com zinco, em que o fator de ocupação entre N e K foi refinado, encontrando uma proporção atômica de 40:60.

5.1.2. Espectroscopia FT-IR

Espectros de FT-IR comparativos dos Tuttons mistos AKCoSH e AKNiSH a 300 K, no intervalo de número de onda de 400-4.000 cm^{-1} , são ilustrados na Figura 7. As contribuições de vibração dos complexos octaédricos $[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]$, tetraédricos $[\text{SO}_4]$ e $[\text{NH}_4]$, e molécula de

coordenação H₂O são bem descritas na literatura para sais de Tutton puros [44,74-81]. As posições de bandas IR e suas correspondentes atribuições são apresentadas Tabela 6.

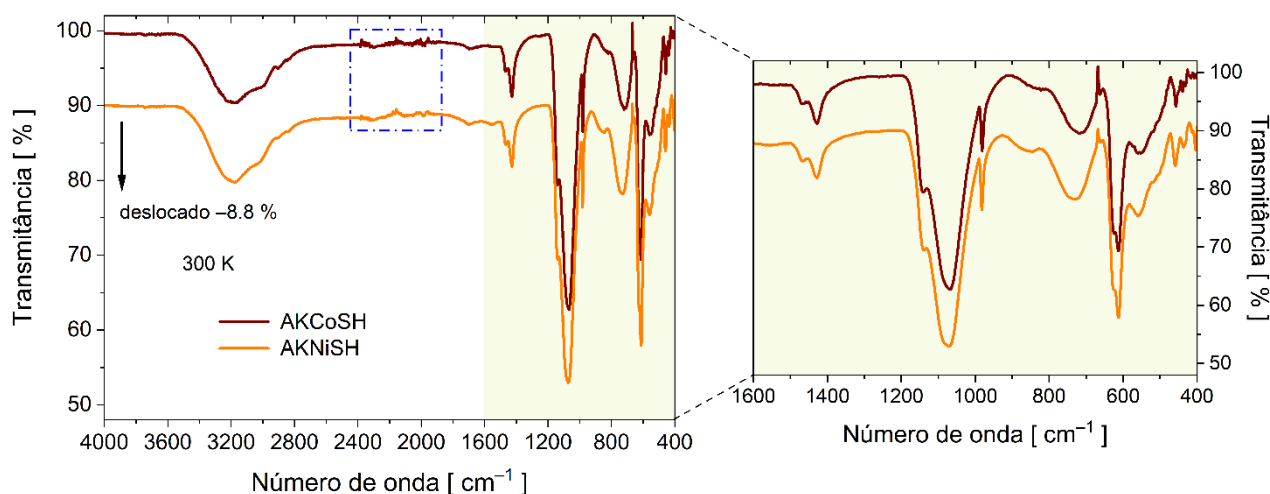


Figura 7. Espectros FT-IR a 300 K dos cristais mistos AKCoSH e AKNiSH no intervalo de número de onda de 400-4.000 cm⁻¹. A região destacada em azul é atribuída ao acessório UATR.

Tabela 6. Análises do modo de vibração para os cristais mistos AKCoSH e AKNiSH: modos IR experimentais (ω_{IR}), modos Raman experimentais (ω_R) e suas respectivas atribuições.

ω_{IR} [cm ⁻¹]		ω_R [cm ⁻¹]		Atribuições *
AKCoSH	AKNiSH	AKCoSH	AKNiSH	
-	-	72	67	trans[SO ₄] ²⁻ + trans[M ^{II} (H ₂ O) ₆] ²⁺
-	-	106	108	δ [SO ₄] ²⁻
-	-	132	141	
-	-	168	177	δ [NH ₄] ⁺ + δ [M ^{II} (H ₂ O) ₆] ²⁺
-	-	206	231	
-	-	254	265	δ_s [M ^{II} (H ₂ O) ₆] ²⁺
-	-	302	314	
-	-	386	401	ν_s [M ^{II} (H ₂ O) ₆] ²⁺
459	460	450	450	δ_s [SO ₄] ²⁻
		459	458	
567	572	-	-	ω [H ₂ O]
613	613	612	612	δ_{as} [SO ₄] ²⁻
624	624	629	630	
715	730	754	774	τ [H ₂ O]
848	848	830	861	ρ [H ₂ O]
981	982	983	983	ν_s [SO ₄] ²⁻
1.068 1.140	1.072 1.138	1.073	1.077	ν_{as} [SO ₄] ²⁻
		1.103	1.106	
		1.128	1.126	
		1.151	1.151	
1.428	1.428	1.430	1.428	δ_{as} [NH ₄] ⁺
1.466	1.466			
1.548	1.555	1.677	1.676	δ_s [H ₂ O]
1.697	1.700	1.706	1.703	δ_s [H ₂ O] + δ_s [NH ₄] ⁺
2.840	2.837	2.851	2.844	ν_s [N-H]
2.903	2.903	2.917	2.915	
2.977	3.018	3.292	3.289	ν_s [H ₂ O] + ν_{as} [H ₂ O] + ν_{as} (N-H)
3.244	3.178			

*Nomenclatura: trans = translation; τ = twisting; ω = wagging; ρ = rocking; δ_{as} = anti-symmetric bending; δ_s = symmetric bending; ν_{as} = anti-symmetric stretching; ν_s = symmetric stretching.

Os espectros são quase indistinguíveis, exceto pela ligeira diferença em intensidade e posições de número de onda. Isso se deve à sua natureza isoestrutural e aos osciladores de sulfato semelhantes. As contribuições das vibrações metal-ligante podem ser observadas no intervalo 400-500 cm^{-1} . A região destacada em azul (1900-2400 cm^{-1}) é atribuída ao acessório UATR. As bandas largas entre 2800 e 3600 cm^{-1} são típicas de ligações O–H (moléculas de H_2O). Também há contribuições de N–H (moléculas de NH_4) neste intervalo. Modos de H_2O também são detectados entre 500 e 900 cm^{-1} .

Os espectros FT-IR dos sais de Tutton precursores são adicionalmente mostrados na Figura 8 para confrontação. As diferenças entre os sais precursores de Tutton estão principalmente em dois intervalos de número de onda devido à presença ou ausência de grupos NH_4^+ : 1300-1800 e 2800-3125 cm^{-1} (áreas destacadas na Figura 8 para maior clareza). Os sais mistos então exibem características vibracionais intermediárias em relação aos seus sais precursores.

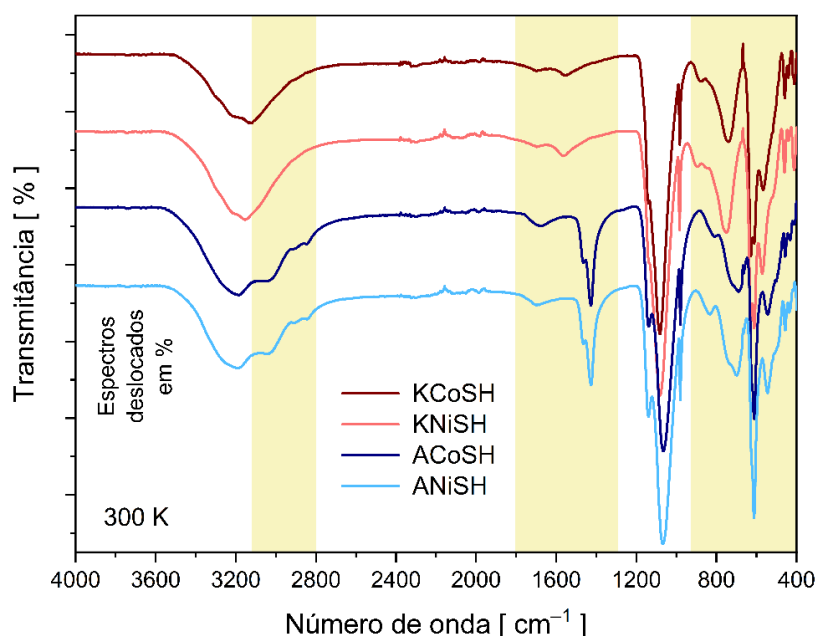


Figura 8. Espectros FT-IR a 300 K dos Tutttons precursores: KCoSH, KNiSH, ACoSH e ANiSH.

5.1.3. Espectroscopia Raman

Complementarmente, a propriedade vibracional foi verificada por espectroscopia Raman. Os espectros dos cristais mistos no intervalo 50-3600 cm^{-1} são mostrados na Figura 9. As características espectrais para números de onda maiores que 400 cm^{-1} correspondem àquelas já observadas nos espectros FT-IR e confirmam ainda mais os resultados [39,44,79,82-84]. Os impactos da introdução dos diferentes íons monovalentes (NH_4^+ , K^+) e divalentes (Co^{2+} , Ni^{2+}) nos modos normais de

vibração são mais bem observados para números de onda menores que 300 cm^{-1} , cobrindo a região dos modos de rede. Oito modos foram identificados para ambos os cristais (ver Tabela 6).

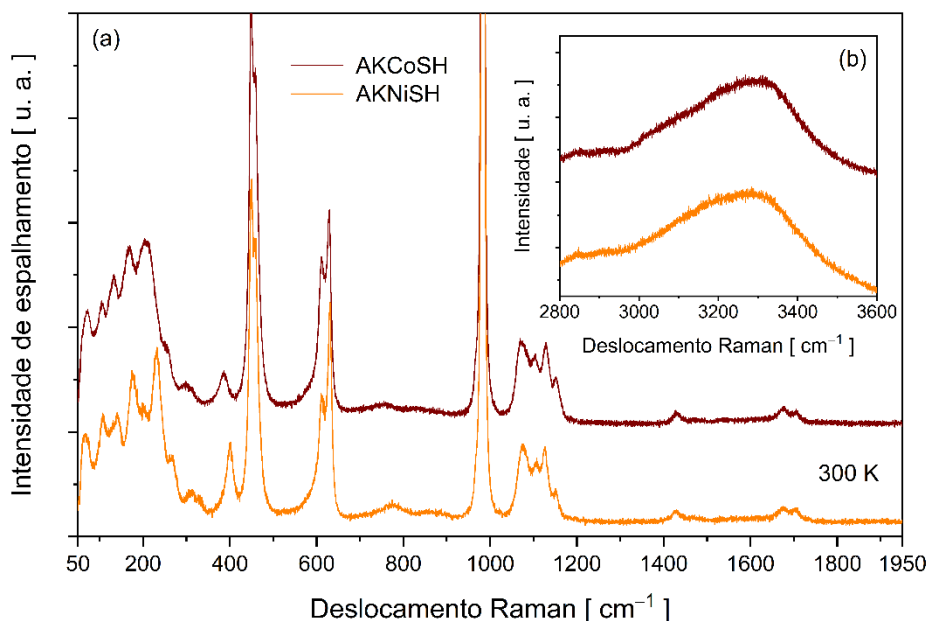


Figura 9. (a) Espectros Raman a 300 K dos cristais mistos AKCoSH e AKNiSH no intervalo de número de onda $50\text{--}1950\text{ cm}^{-1}$. (b) Espectros no intervalo $2800\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$.

5.1.4. PXRD em função da temperatura - um estudo de transformação/transição de fase

As análises de PXRD em função da temperatura foram realizadas para identificar possíveis transformações/transições de fase e investigar a estabilidade estrutural para aplicações abaixo e acima de 420 K. Os padrões PXRD na faixa entre 300 e 630 K para as amostras AKCoSH e AKNiSH são mostrados nas Figuras 10(a) e 11(a), respectivamente. O difratograma de AKCoSH permanece estável entre 300 e 350 K, enquanto para AKNiSH, nenhuma mudança ocorre até pelo menos 370 K, indicando uma maior estabilidade térmica. Perda de intensidade e deslocamentos dos picos de difração para ângulos maiores são detectados de 360 a 390 K (Figura 10(b)) para AKCoSH e igualmente de 380 a 420 K (Figura 11(b)) para a amostra AKNiSH, embora as estruturas tenham permanecido na simetria monoclinica. Em ambos os casos, os deslocamentos na posição dos picos estão associados a reduções no volume da célula unitária, inerentes ao processo de desidratação das amostras, conforme também revelado pela perda de cristalinidade (declínio monotônico na intensidade dos picos de difração).

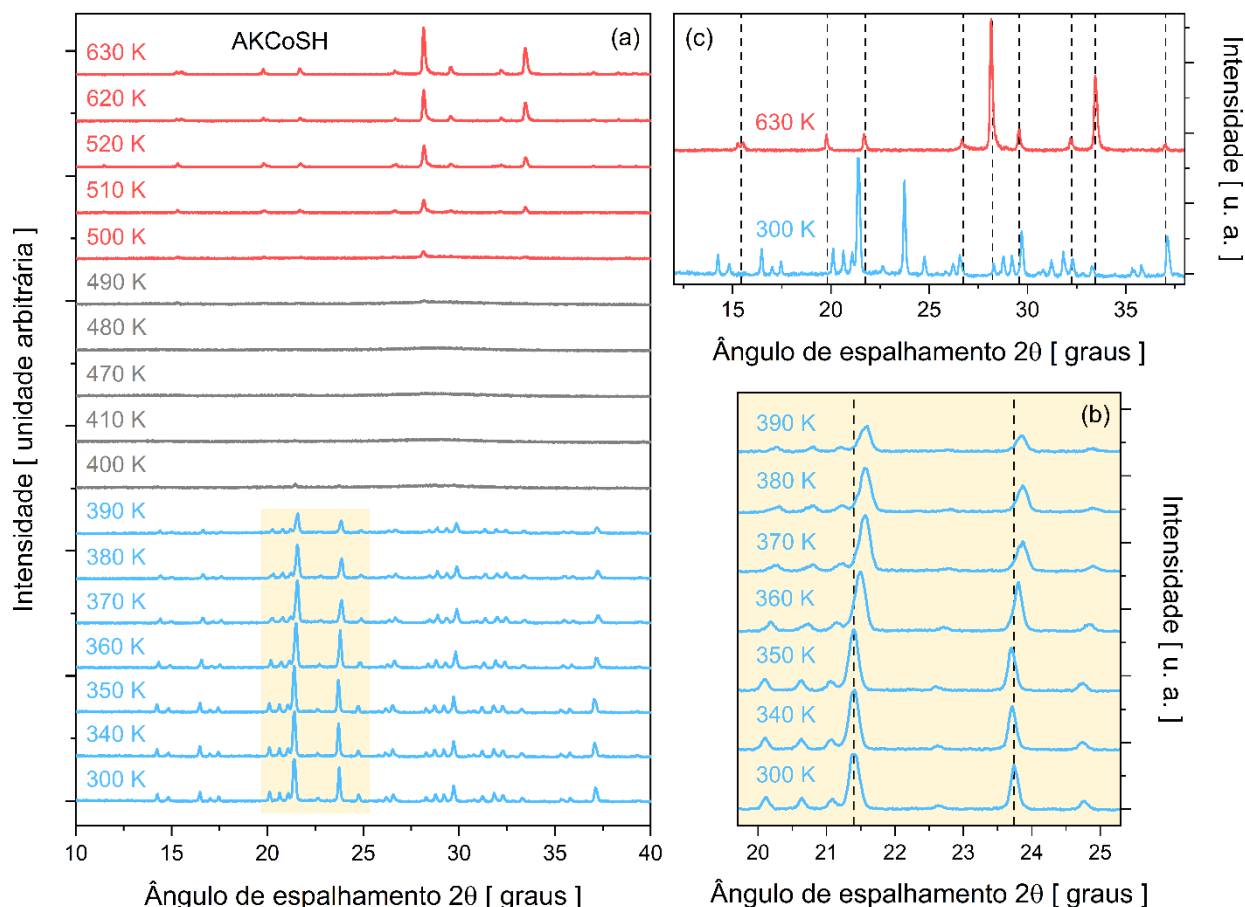


Figura 10. (a) PXRd em função da temperatura no intervalo 300-630 K para o cristal misto AKCoSH. (b) Detalhes dos deslocamentos dos picos de difração para ângulos maiores à medida que a temperatura aumenta. (c) Comparação entre os padrões de difração obtidos a 300 e 630 K.

A perda total de cristalinidade é observada através da mudança notável nos padrões: o desaparecimento dos picos de difração em ≈ 400 e 430 K para AKCoSH e AKNiSH, respectivamente. Tal característica indica que os materiais sofreram amorfização após a liberação das moléculas de H_2O . A desordem estrutural persistiu até $\approx 495(550)$ K para a amostra AKCoSH (AKNiSH). Em temperaturas mais altas, outras fases cristalinas surgem. À medida que a temperatura aumenta, os picos de difração tornam-se mais intensos, demonstrando um aumento na cristalinidade da fase recém-formada, que permanece estável por pelo menos até ≈ 630 K em ambas as amostras. A comparação entre os padrões a 300 e 630 K é mostrada nas Figuras 10(c) e 11(c). As fases de alta temperatura têm, sem dúvida, simetria diferente das fases à temperatura ambiente.

Uma visão geral da evolução estrutural pode ser visualizada nos mapeamentos (Figuras 12(a) e 12(b)) estabelecidos a partir das posições 2θ e das intensidades de difração em função da temperatura. AKCoSH e AKNiSH iniciam com a mesma simetria cristalina a 300 K. Durante o processo de aquecimento, ambas as amostras passam por uma zona de amorfização (desidratação total), seguida pela cristalização de outra fase estável até a última temperatura medida de 630 K.

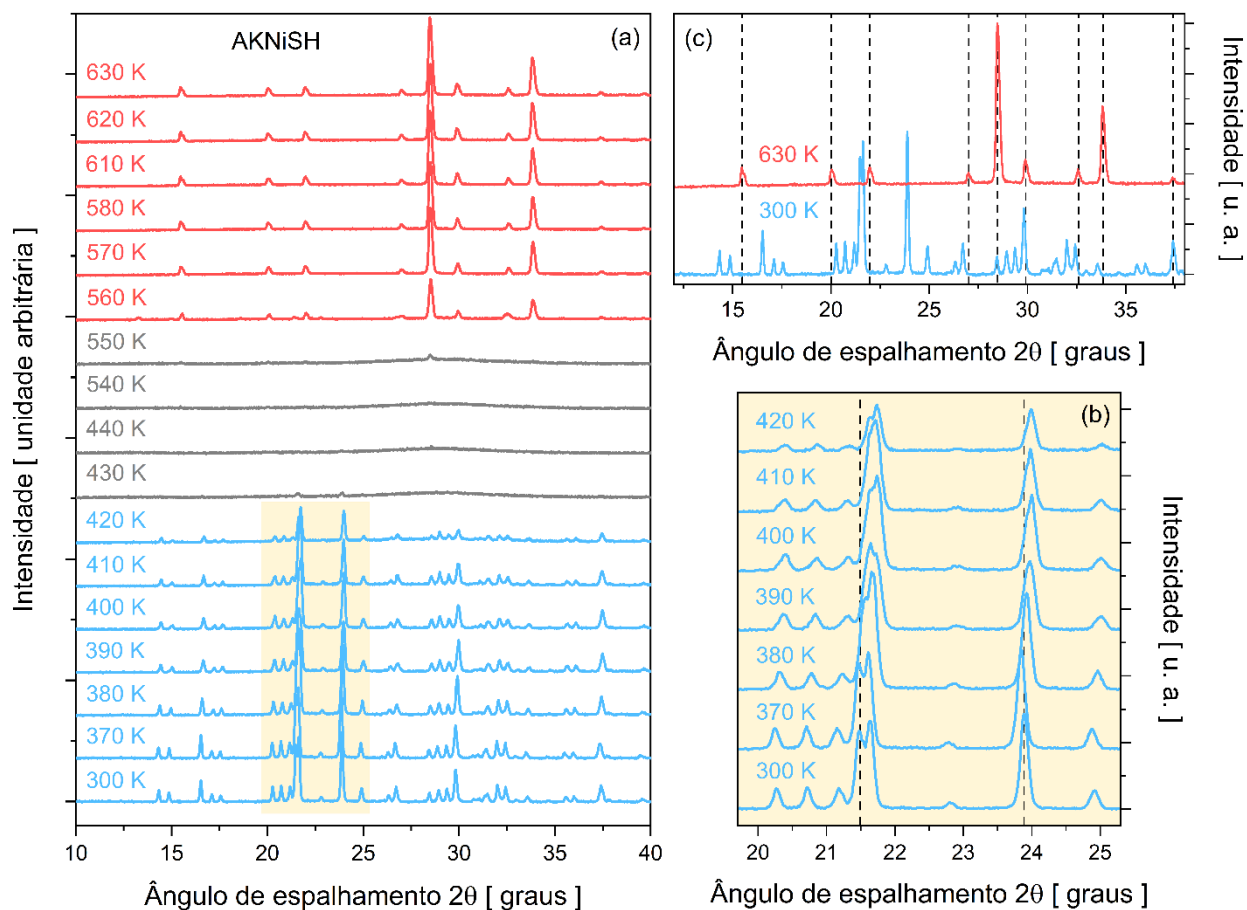


Figura 11. (a) PXRd em função da temperatura no intervalo 300-630 K para o cristal misto AKNiSH. (b) Detalhes dos deslocamentos dos picos de difração para ângulos maiores à medida que a temperatura aumenta. (c) Comparação entre os padrões de difração obtidos a 300 e 630 K.

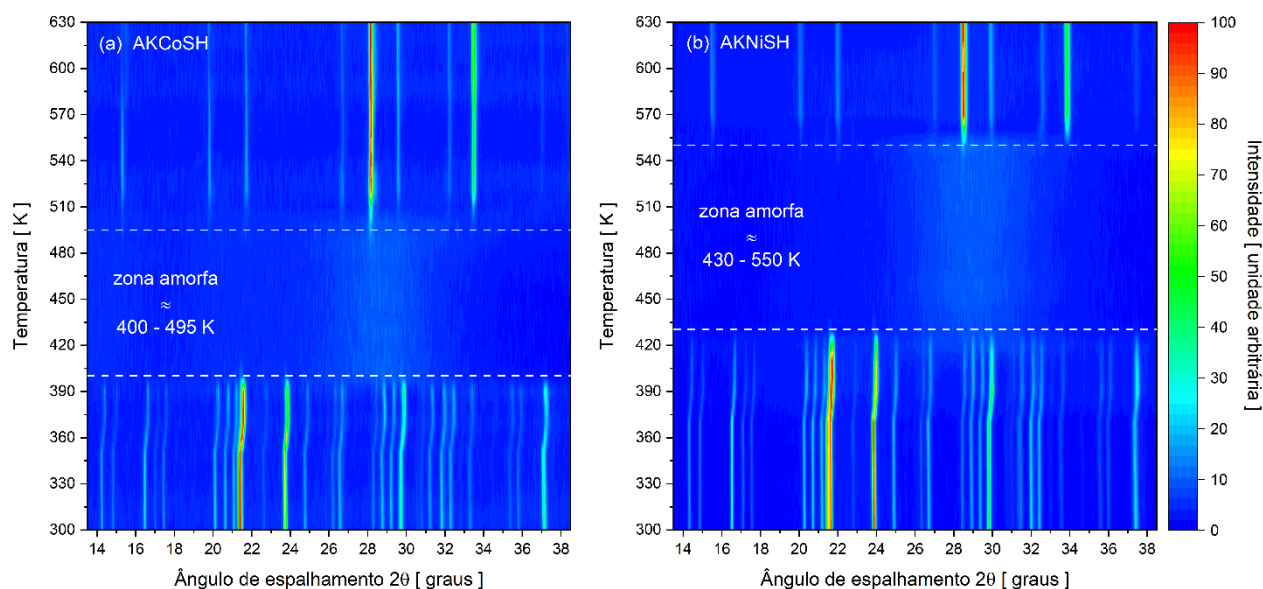


Figura 12. Mapeamento das intensidades de difração em função da temperatura para os cristais mistos: (a) AKCoSH e (b) AKNiSH.

Os padrões PXRD refinados para as fases de alta temperatura são mostrados nas Figuras 13(a-b). A temperatura de 570 K foi selecionada devido à diferença na estabilidade térmica dos materiais. Para a amostra AKCoSH, a nova fase começa a cristalizar em ≈ 510 K, enquanto a AKNiSH começa em 560 K, uma diferença de pelo menos 50 K. Assim, o efeito da expansão térmica, que resultará na dilatação dos parâmetros de rede, também deve ser levado em consideração.

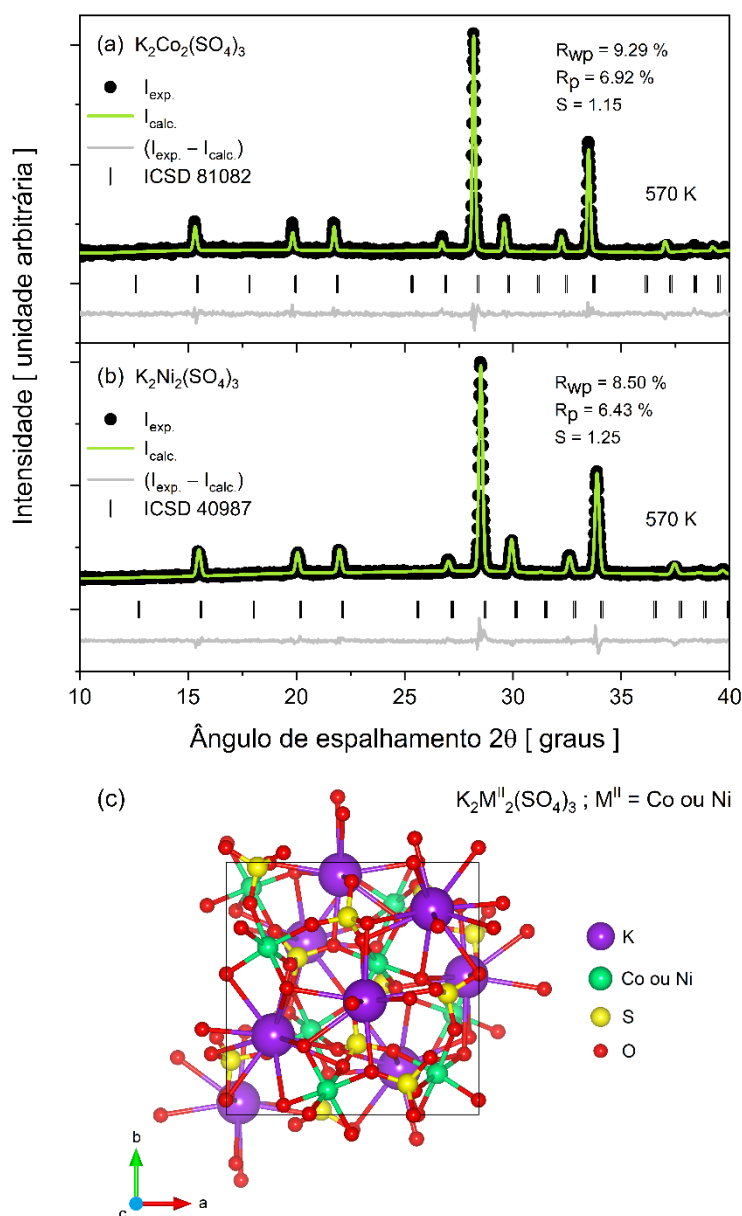


Figura 13. Padrões PXRD de Langbeinitas a 570 K e refinados pelo método de Rietveld: (a) $K_2Co_2(SO_4)_3$ e (b) $K_2Ni_2(SO_4)_3$. (c) Célula unitária de Langbeinitas pertencentes a um sistema cúbico ao longo do eixo c , mostrando algumas ligações formadas entre os fragmentos moleculares.

A similaridade entre os padrões de difração é evidente, diferenciando-se apenas na intensidade e em pequenos deslocamentos na posição dos picos. Portanto, as células unitárias

exibem isomorfismo estrutural. A identificação da fase pelo método de Rietveld sugere que as fases de alta temperatura correspondem a estruturas de Langbeinitas (Figura 13(c)), $K_2Co_2(SO_4)_3$ e $K_2Ni_2(SO_4)_3$, com simetria cúbica de grupo espacial $P2_13$, contendo quatro unidades de fórmula por célula unitária ($Z = 4$) [85,86]. Os padrões medidos concordam com aqueles disponíveis no banco de dados ICSD (CIFs 81082 [85] e 40987 [86]).

As vias de decomposição térmica de três diferentes Tutton de potássio, alterando apenas o metal divalente ($M^{II} = Mg, Co \text{ e } Cu$), foram investigadas por Souamti *et al.* [87]. A formação de Langbeinitas $K_2M^{II}_2(SO_4)_3$ tem sido observada em temperaturas excedendo 593 K, acompanhado pelo surgimento de uma fase adicional, β - K_2SO_4 . Em Tutton de potássio contendo Ni, ambas as fases $K_2Ni_2(SO_4)_3$ e β - K_2SO_4 foram identificadas [78].

O não aparecimento da fase secundária β - K_2SO_4 nas amostras investigadas aqui, pode ser devido à existência inicial de $[NH_4]^+$ sobre sítios monovalentes. Como a amônia é totalmente liberada na forma gasosa à medida que a temperatura aumenta, diferentes rearranjos estruturais são esperados em altas temperaturas, em comparação aos sais de Tutton precursores contendo apenas K^+ . A Tabela 7 traz os dados cristalográficos refinados das Langbeinitas $K_2Co_2(SO_4)_3$ e $K_2Ni_2(SO_4)_3$ a 570 K. O efeito da expansão térmica deve ser considerado, pois os padrões PXRD analisados vieram de medições em temperaturas muito altas, afetando diretamente os valores dos parâmetros da célula unitária.

Tabela 7. Dados cristalográficos refinados das Langbeinitas $K_2Co_2(SO_4)_3$ e $K_2Ni_2(SO_4)_3$ formadas a partir dos cristais mistos AKCoSH e AKNiSH, respectivamente.

Parâmetros cristalográficos	$K_2Co_2(SO_4)_3$ [85]	$K_2Co_2(SO_4)_3$ [esse trabalho]	$K_2Ni_2(SO_4)_3$ [esse trabalho]	$K_2Ni_2(SO_4)_3$ [86]
Simetria cristalina	cúbica	cúbica	cúbica	cúbica
Grupo espacial	$P2_13$	$P2_13$	$P2_13$	$P2_13$
$a = b = c$ [Å]	9,923	10,009(1)	9,899(1)	9,843
V [Å ³]	977,077	1.002,702(4)	970,005(4)	953,636
$\alpha = \beta = \gamma$	90°	90°	90°	90°

Resumindo, os cristais mistos AKCoSH e AKNiSH, quando submetidos a um aumento de temperatura, passam por processos de transformação/transição estrutural, inicialmente de sua fase cristalina hexahidratada (sistema monoclinico $P2_1/a$) para uma forma anidra encontrada como amorfa, e subsequentemente para uma estrutura cristalina de Langbeinita (sistema cúbico $P2_13$). Mudanças, além de simetria e grupo espacial, também ocorreram na estabilidade térmica e nos arranjos moleculares.

5.1.5. Termogramas de TG-DTA

Além de informações complementares sobre a evolução das transformações/transições de fase identificadas por PXRD em diferentes temperaturas, os estudos termoanalíticos fornecem dados cruciais sobre o processo de desidratação, incluindo a temperatura de início (*onset*), mudança de massa, temperatura de pico da reação de desidratação e mudança de entalpia. Todas as análises térmicas foram realizadas sob as mesmas condições de medição para validar as comparações (veja a seção de caracterização do material) e com massas de amostras similares usadas em cada técnica (TG-DTA $\approx$ 4,5 mg e DSC $\approx$ 2,5 mg).

Os termogramas de TG-DTA acoplados, no intervalo de temperatura 303-823 K, são exibidos na Figura 14. Seguindo as curvas TG, a amostra AKCoSH (AKNiSH) é termicamente estável desde a temperatura ambiente até $T_{\text{início}} \approx 342$ K (367 K). Portanto, o cristal misto AKNiSH é mais estável. O tamanho da primeira esfera de coordenação, i.e., o campo ligante do M^{II} no octaedro $[M^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ refletido pelos tamanhos dos comprimentos de ligação e pelas forças de ligação $M^{\text{II}}-\text{OH}_2$, influenciam diretamente na propriedade térmica de um sal de Tutton. Como o raio iônico do Ni^{2+} é menor do que o do Co^{2+} , a energia de ligação das moléculas de H_2O com o metal na unidade $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ é menor (comprimentos de ligação mais longos) em comparação com os do $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [44]. Logo, para a amostra AKCoSH, é necessário menos energia para quebrar as ligações entre o metal e as moléculas de H_2O . No entanto, a ideia de que a estabilidade térmica e a entalpia de reação de desidratação dos sais de Tutton aumentam à medida que os raios dos íons metálicos divalentes diminuem nem sempre é válida [88]. O Tutton de amônio com cobre é considerado uma exceção e se desvia da tendência predita [39].

Os primeiros eventos de perda de massa (estágios I, ver Tabela 8) marcantes na Figura 14(a-b) estão associados com processos de desidratação de cada sal, e ambos ocorrem em uma única etapa, formando fases anidras. Portanto, uma transformação de fase ocorre durante o estágio de carregamento (reação de desidratação). Picos endotérmicos bem definidos nas curvas de DTA acompanham esses eventos. Para AKCoSH, a desidratação acontece no intervalo 342-425 K com uma $\Delta m_{\text{exp}} = 26,12\% = 110,11$ g/mol. Tal valor é consistente com a perda de massa esperada de seis moléculas de H_2O (perda de massa teórica $\equiv 108,09$ g/mol). A desidratação do AKNiSH ocorre entre 367 e 450 K, com uma $\Delta m_{\text{exp}} = 25,86\% = 108,41$ g/mol ($\Delta m_{\text{teor}} \equiv 25,78\% = 108,09$ g/mol). Dessa forma, as desidratações implicam em transformações de fase das estruturas cristalinas hexahidratadas para estruturas amorfas anidras, de acordo com os dados de PXRD e a reação (7).



Uma nota aqui é importante, desde que os parâmetros térmicos são cruciais para aplicações de calor termoquímico. Morales *et al.* [89] observaram que as seis moléculas de H_2O de hidratação,

pertencentes a um Tutton de potássio com níquel são liberadas em uma única transição endotérmica, mesmo alterando a condição experimental de cadinhos de alumina: tampados ou destampados. Por outro lado, os autores enfatizaram que a resposta térmica do sal de Tutton de potássio com cobalto depende da condição experimental. A desidratação total em uma única etapa ocorre quando a análise é realizada em cadinhos abertos, ao passo que, em cadinhos fechados, o processo acontece em três estágios. É por isso que os estudos aqui foram realizados usando cadinhos descobertos.

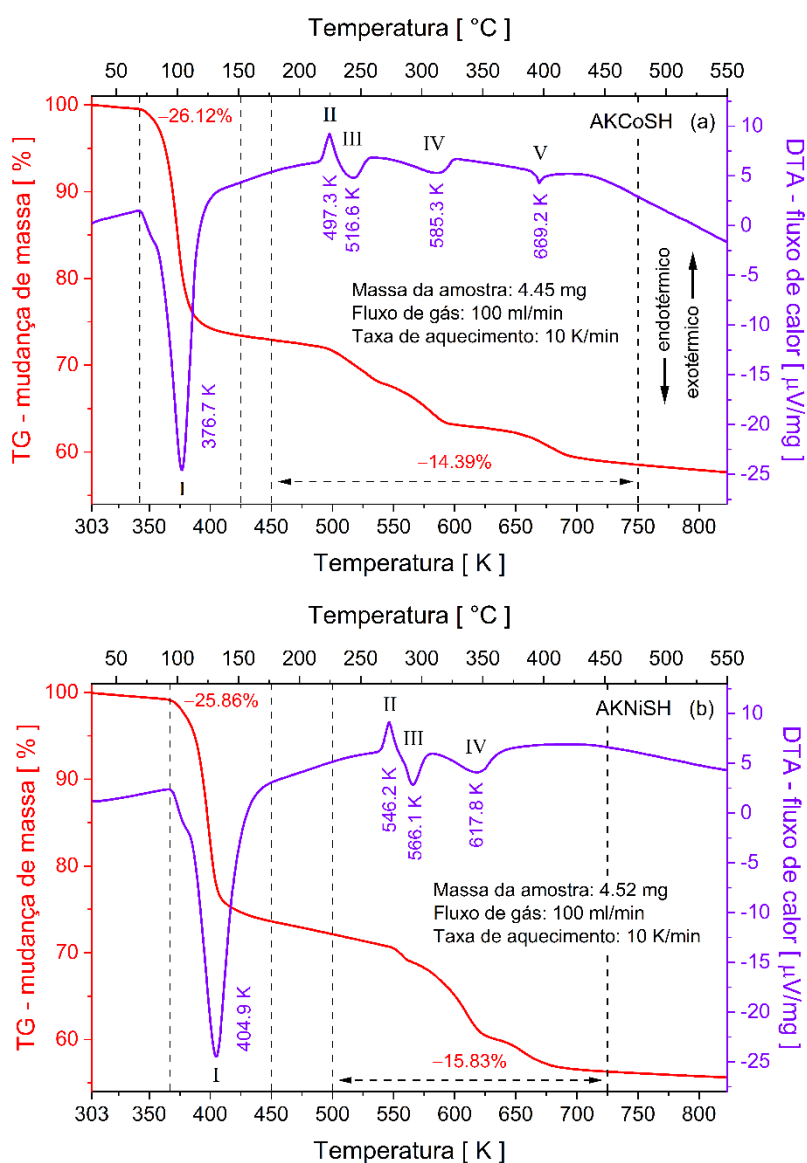


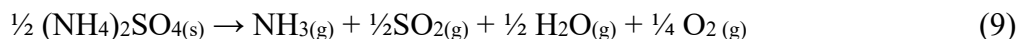
Figura 14. Termogramas de TG-DTA dos Tutttons mistos: (a) AKCoSH e (b) AKNiSH. As condições experimentais usadas são mostradas em cada termograma.

Os picos exotérmicos (II) seguidos por três eventos endotérmicos (III, IV e V - esse último apenas em AKCoSH, mesmo com medições em triplicata) marcados nas curvas DTA são atribuídos como cristalizações das fases amorfas anidras (transições sem quaisquer perdas de massa correspondentes no TG) e suas decomposições subsequentes em temperaturas mais altas,

respectivamente. Os eventos endotérmicos com perdas de massa caracterizam os estágios de decomposição: 14,39% (60,66 g/mol) entre 450 e 750 K para AKCoSH e 15,83% (66,36 g/mol) no intervalo 500-725 K para a amostra AKNiSH. Ambas as perdas são devidas às liberações de 1,0 mol de NH₃, 0,5 mol de SO₂, 0,5 mol de H₂O e 0,25 mol de O₂ ($\Delta m_{\text{teor}} \equiv 15,67\%$ (66,07 g/mol) para AKCoSH e $\Delta m_{\text{teor}} \equiv 15,76\%$ (66,07 g/mol) para AKNiSH), de acordo com as seguintes reações de decomposição:



A decomposição térmica de $\frac{1}{2} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_{4(\text{s})}$ é sugerida ser:



Tais decomposições concordam com aquelas propostas para Tutttons individuais baseados em amônio [80,83,88].

Tabela 8. Intervalo de desidratação dos sais de Tutton mistos detectados nos termogramas de TG-DTA. Os dados são comparados com aqueles disponíveis na literatura para Tutttons precursores individuais.

Sal de Tutton	Intervalo de desidratação TG-DTA [K]	Taxa de aquecimento [K/min]	Atmosfera	Fluxo de gás [ml/min]
AKCoSH [esse trabalho]	342 - 425	10	N ₂	100
AKNiSH [esse trabalho]	367 - 450	10	N ₂	100
K ₂ Co(SO ₄) ₂ (H ₂ O) ₆ [87]	374 - 471	5	N ₂	100
K ₂ Ni(SO ₄) ₂ (H ₂ O) ₆ [78]	370 - 500	10	N ₂	-
(NH ₄) ₂ Co(SO ₄) ₂ (H ₂ O) ₆ [80]	352 - 410	5	N ₂	100
(NH ₄) ₂ Ni(SO ₄) ₂ (H ₂ O) ₆ [80]	368 - 435	5	N ₂	100

5.1.6. Termogramas de DSC

As medidas de DSC executadas usando condições experimentais idênticas às da análise TG-DTA (taxa de aquecimento e fluxo de gás) são mostradas na Figura 15. Consistentemente, as mesmas transições térmicas descritas e discutidas nos termogramas TG-DTA foram identificadas nas curvas de DSC. A entalpia de reação ΔH_r pode oferecer uma medição quantitativa da estabilidade térmica, enquanto a temperatura do pico endotérmico (T_{pico}) pode fornecer uma avaliação qualitativa. A mudança de entalpia de ambos os cristais foi calculada a partir do pico endotérmico intenso relacionado ao estágio de desidratação usando o *software* TA-60WS na região destacada na Figura 15(a-b).

O ΔH_r envolvido na reação de desidratação da amostra AKCoSH foi de 467,5 kJ/mol, enquanto para AKNiSH foi cerca de 518,6 kJ/mol. Um ΔH_r maior (+ 51,1 kJ/mol) e T_{pico} (+ 27,9 K) são notados para AKNiSH em relação ao AKCoSH, confirmando a estabilidade superior de AKNiSH - mais alta temperatura e mais energia são necessárias para quebrar ligações e liberar suas moléculas de H₂O. Além disso, ΔH_r e T_{pico} podem fornecer *insights* sobre os efeitos da mistura dos

compostos. ΔH_r dos sais mistos são maiores do que aqueles de seus sais precursores correspondentes: $\text{AKCoSH} = 467,5 \text{ kJ/mol} > \text{KCoSH} = 449,5 \text{ kJ/mol} > \text{ACoSH} = 437,8 \text{ kJ/mol}$; e $\text{AKNiSH} = 518,6 \text{ kJ/mol} > \text{KNiSH} = 455,7 \text{ kJ/mol} > \text{ANiSH} = 431,4 \text{ kJ/mol}$ (ver Tabelas 8 e 9). Por outro lado, T_{pico} dos sais mistos foram estabelecidos entre aqueles dos precursores: $\text{KCoSH} \approx 377 \text{ K} > \text{AKCoSH} \approx 373 \text{ K} > \text{ACoSH} \approx 369 \text{ K}$, e $\text{KNiSH} \approx 405 \text{ K} > \text{AKNiSH} \approx 401 \text{ K} > \text{ANiSH} \approx 398 \text{ K}$, corroborando a propriedade térmica mista. Assim, os sais mistos assumem temperatura de desidratação intermediária.

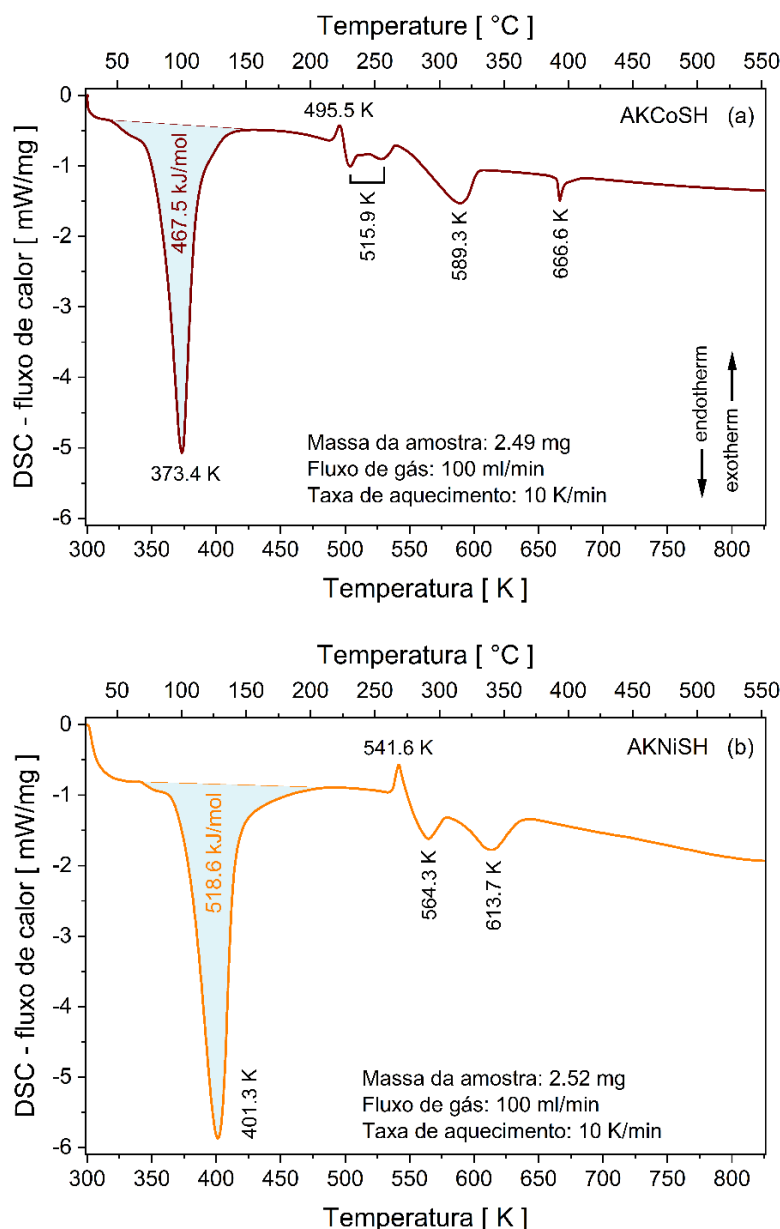


Figura 15. Análises de DSC dos Tuttons mistos: (a) AKCoSH e (b) AKNiSH. As condições experimentais usadas são mostradas em cada termograma.

Estudos anteriores de Tuttons individuais também identificaram eventos de cristalização via DSC, mas $\approx 50\text{-}65 \text{ K}$ acima das temperaturas inferidas para os sais mistos aqui. Picos exotérmicos,

em torno de 545 e 605 K, foram atribuídos à transição amorfa-cristalina de $K_2Co(SO_4)_2$ e $K_2Ni(SO_4)_2$, desidratados, respectivamente [89].

5.1.7. Parâmetros termoquímicos

A temperatura de carregamento (T_{carga}), densidade de armazenamento de energia por volume ($\Delta H_{r,v}$) e eficiência térmica (η) são alguns dos critérios a serem avaliados para uma aplicação termoquímica. Os valores foram estimados medindo-se a temperatura de início da desidratação ($T_{início} \equiv T_{carga}$), a entalpia da reação de desidratação (ΔH_r), e usando a massa molar (MMs) e a massa volumétrica (ρ_s) de cada Tutton misto. Os dados de massa molar foram calculados com base na porcentagem elementar obtida por XRF. As massas volumétricas (densidades) foram extraídas do refinamento de Rietveld, considerando um erro percentual de no máximo 5%. Os resultados do AKCoSH e do AKNiSH são exibidos na Tabela 9, e são comparados com aqueles relatos para os sais de Tutton precursores da literatura (ver Tabela 10).

Tabela 9. Parâmetros avaliados e considerados para aplicações em baterias de calor termoquímico.

Parâmetros	$(NH_4)_{0.75}K_{1.25}Co(SO_4)_2(H_2O)_6$	$(NH_4)_{0.85}K_{1.15}Ni(SO_4)_2(H_2O)_6$
T_{carga} [K] *	342	367
T_{pico} [K] **	373	401
ρ_s [kg/m ³]	2067	2088
MMs [kg/mol]	0,42155	0,41921
ΔH_r [J/mol] †	$467,5 \times 10^3$	$518,6 \times 10^3$
$\Delta H_r/n$ [J/mol]	$77,92 \times 10^3$	$86,43 \times 10^3$
$\Delta H_{r,m}$ [J/kg]	$1.109,0 \times 10^3$	$1.237,1 \times 10^3$
$\Delta H_{r,v}$ [J/m ³]	$2,292 \times 10^9$	$2,583 \times 10^9$
ΔH_{net} [J/mol] ††	$223,5 \times 10^3$	$274,6 \times 10^3$
$\Delta H_{net,v}$ [J/m ³]	$1,096 \times 10^9$	$1,368 \times 10^9$
η [%]	47,8	53,0

* $T_{carga} = T_{início}$ a partir dos dados TG, ** T_{pico} = temperatura do pico endotérmico de desidratação a partir das curvas DSC, † ΔH_r = entalpia total de desidratação do pico endotérmico DSC. A incerteza em $T_{início}$ e T_{pico} é da ordem de 1-2 K. †† Assumiu-se um sistema fechado, em que a entalpia ΔH_r é reduzida pela energia necessária no dispositivo do evaporador para a reação de vaporização da água (ΔH_{vap}) durante a hidratação.

A densidade de energia armazenada foi $2,292 \text{ GJ/m}^3$ para AKCoSH e $2,583 \text{ GJ/m}^3$ para AKNiSH. Ambos são ligeiramente superiores aos valores dos sais precursores: $2,096(2,254) \text{ GJ/m}^3$ para ACoSH(KCoSH) e $2,090(2,336) \text{ GJ/m}^3$ para ANiSH(KNiSH). De um ponto de vista termodinâmico, isso não está claro, mas pode ser endereçado pelas forças de ligação M–OH₂ da matriz sulfatada. De qualquer forma, as densidades de energia estão bem acima do critério definido por Donkers *et al.* [32] ($> 1,3 \text{ GJ/m}^3$ no nível material) para um ambiente doméstico. O intervalo de temperatura de carregamento dos cristais mistos, ocorrendo entre 342 e 367 K, também se mostrou adequada para uma implementação residencial, alinhando-se bem com a faixa ótima de temperatura de 333 a 393 K [32].

Tabela 10. Temperatura de desidratação (considerando o pico endotérmico DSC) e densidade de armazenamento de energia por volume (considerando as entalpias de reação de desidratação via DSC) dos sais precursores sintetizados aqui. Os valores são comparados com aqueles disponíveis na literatura.

Sal de Tutton	MM _s [kg/mol]	ρ _s [kg/m ³]	T _{pico} [K]	ΔH _r [J/mol]	ΔH _{r,v} [J/m ³]
K ₂ Co(SO ₄) ₂ (H ₂ O) ₆ [esse trabalho]	0,43735	2.193	377	449,5 x 10 ³	2,254 x 10 ⁹
K ₂ Co(SO ₄) ₂ (H ₂ O) ₆ [35]	-	-	381*	-	1,85 x 10 ⁹
K ₂ Ni(SO ₄) ₂ (H ₂ O) ₆ [esse trabalho]	0,43711	2.241	405	455,7 x 10 ³	2,336 x 10 ⁹
K ₂ Ni(SO ₄) ₂ (H ₂ O) ₆ [35]	-	-	410*	-	1,78 x 10 ⁹
(NH ₄) ₂ Co(SO ₄) ₂ (H ₂ O) ₆ [esse trabalho]	0,39523	1.892	369	437,8 x 10 ³	2,096 x 10 ⁹
(NH ₄) ₂ Co(SO ₄) ₂ (H ₂ O) ₆ [35]	-	-	379*	-	1,63 x 10 ⁹
(NH ₄) ₂ Ni(SO ₄) ₂ (H ₂ O) ₆ [esse trabalho]	0,39499	1.914	398	431,4 x 10 ³	2,090 x 10 ⁹
(NH ₄) ₂ Ni(SO ₄) ₂ (H ₂ O) ₆ [35]	-	-	405*	-	1,80 x 10 ⁹

* Reportado como T_{início}. Condições das medidas [35]: massas das amostras = 5 mg, cadinhos de alumina selados, taxa de aquecimento de 5 K/min e fluxo de N₂ de 20 ml/min.

Por outro lado, os Tuttons mistos exibem eficiências de armazenamento (teóricas) de cerca de 48-53% considerando um eventual sistema fechado, sendo aceitáveis em comparação com sais de sulfato puros, como MgSO₄(H₂O)₇ [27]. No caso presente, a composição da mistura, sem dúvida, afeta facilmente a eficiência. Este parâmetro não é controlável com o método de evaporação lenta do solvente usado para os crescimentos dos cristais.

Outro ponto a ser observado é que os valores de entalpia de reação e, consequentemente, as densidades de energia calculadas de Tuttons individuais sintetizados são significativamente maiores (> 2 GJ/m³) do que aqueles encontrados na literatura (ver Tabela 10). A incerteza experimental nos valores de entalpia medidos foi de ± 10 kJ/mol no máximo, lembrando que a entalpia de reação depende apenas da diferença de entalpia entre os produtos e os reagentes da reação. No entanto, as diferenças nos valores medidos são causadas por artefatos experimentais, como o fluxo de gás (N₂ ou Ar₂) resfriando a amostra e soprando gotículas de H₂O da superfície da amostra antes que elas vaporizem, alterando efetivamente as reações que estão sendo medidas. As condições experimentais (e.g., massa da amostra, tamanho de partícula, cadinhos selados/não selados, taxa de aquecimento e fluxo de gás) podem então reduzir o fluxo de calor. Os perfis de desidratação de sais precursores individuais, aplicando configurações de medição análogas aos Tuttons mistos, são ilustrados na Figura 16.

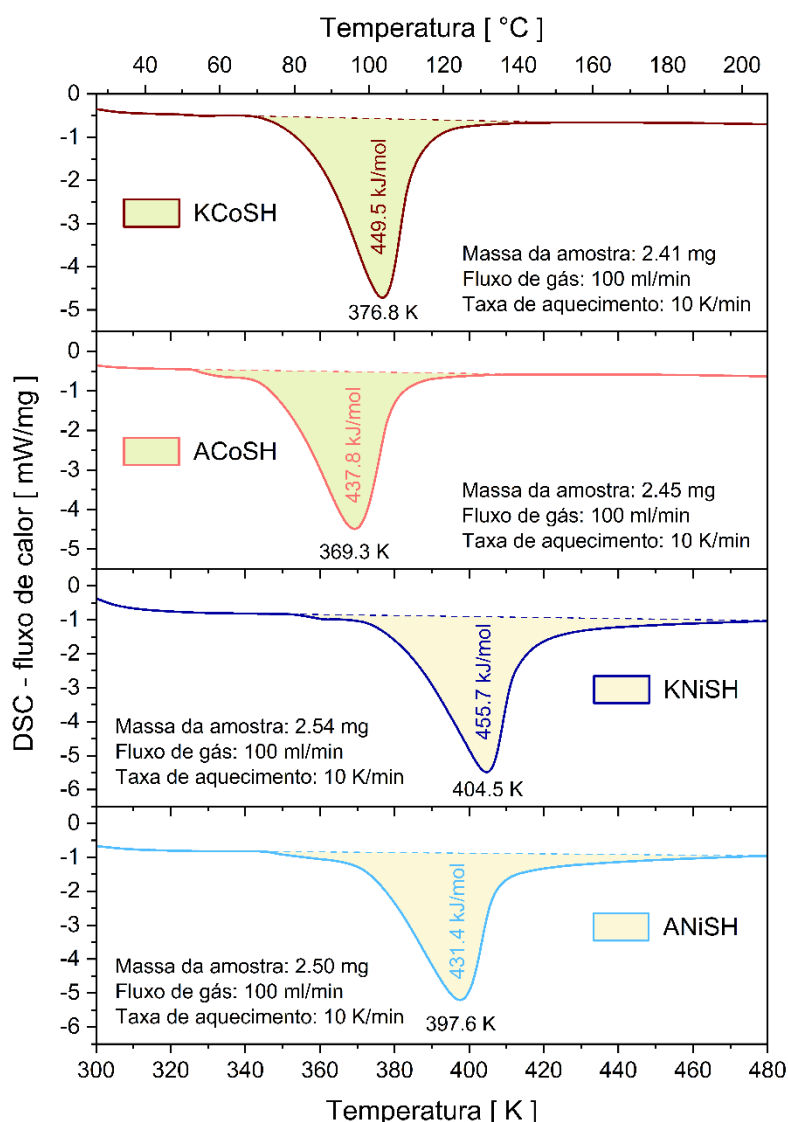


Figura 16. Análises DSC dos sais de Tutton precursores: KCoSH, ACoSH, KNiSH e ANiSH. As condições experimentais utilizadas estão descritas em cada termograma.

5.1.8. Estudos de desidratação-reidratação da fase hexahidratada

A ciclabilidade é um critério fundamental na aplicação TCHS baseada sobre a reversibilidade de reações de desidratação/hidratação. O estudo de vários ciclos não foi explorado para os sais AKCoSH e AKNiSH, somente para o cristal da bi-mistura. Em vez disso, uma investigação dependente do tempo foi realizada para avaliar o potencial de reidratação durante o período necessário para que as amostras de AKCoSH e AKNiSH se reidratassem (descarga não acelerada) e retornassem à fase Tutton hexahidratada (um ciclo) após passarem por desidratação completa. As condições ambientais de exposição foram 58% UR (umidade relativa), pressão atmosférica e temperatura de 299 K, simulando uma configuração de sistema aberto. A umidade, a pressão e a

temperatura do ambiente da reação de hidratação são parâmetros que afetam severamente a reversibilidade.

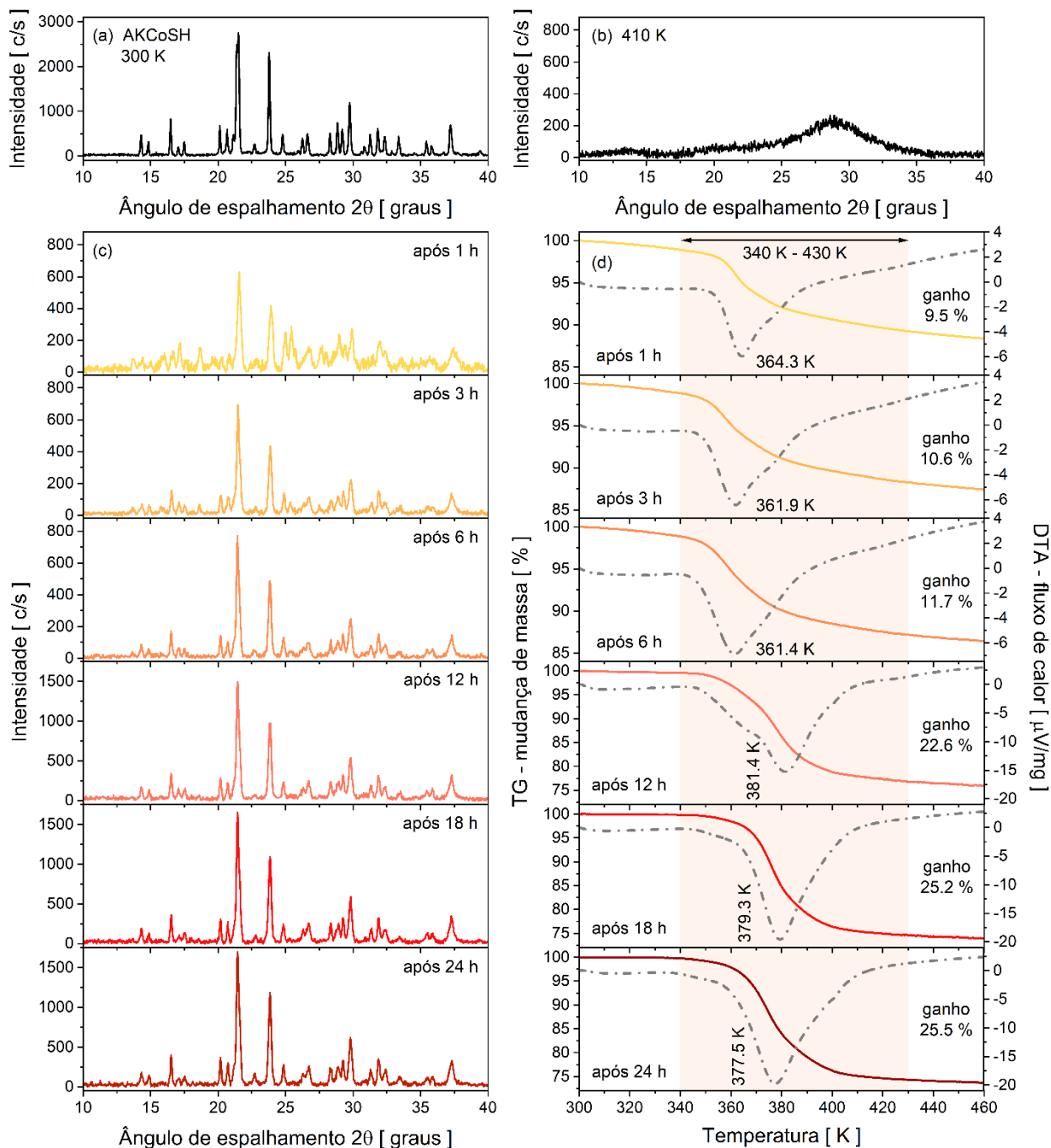


Figura 17. Padrões PXRD da amostra AKCoSH: (a) em 300 K, (b) em 410 K e (c) em função do tempo após 1, 3, 6, 12, 18 e 24 horas de reidratação. (d) Evolução da reidratação por meio de termogramas TG-DTA em função do tempo idêntico aplicado em (c).

Inicialmente, ambas as amostras foram analisadas por PXRD a 300 K, conforme mostrado nas Figuras 17(a) e 18(a). A temperatura na câmara de aquecimento do difratômetro foi então aumentada até que as amostras atingissem o estado de amorfização sem liberação de amônia: 410 K para AKCoSH (Figura 17(b)) e 440 K para AKNiSH (Figura 18(b)). Em outras palavras, significa

atingir as temperaturas de desidratação, evitando a volatilização de NH_4 e impedir a irreversibilidade estrutural original. Após a verificação da desidratação total, as amostras foram resfriadas até 300 K (um processo que levou 40 minutos) e, em seguida, os dados de difração foram registrados ao longo do tempo: 1, 3, 6, 12, 18 e 24 horas, conforme mostrado nas Figuras 17(c) e 18(c).

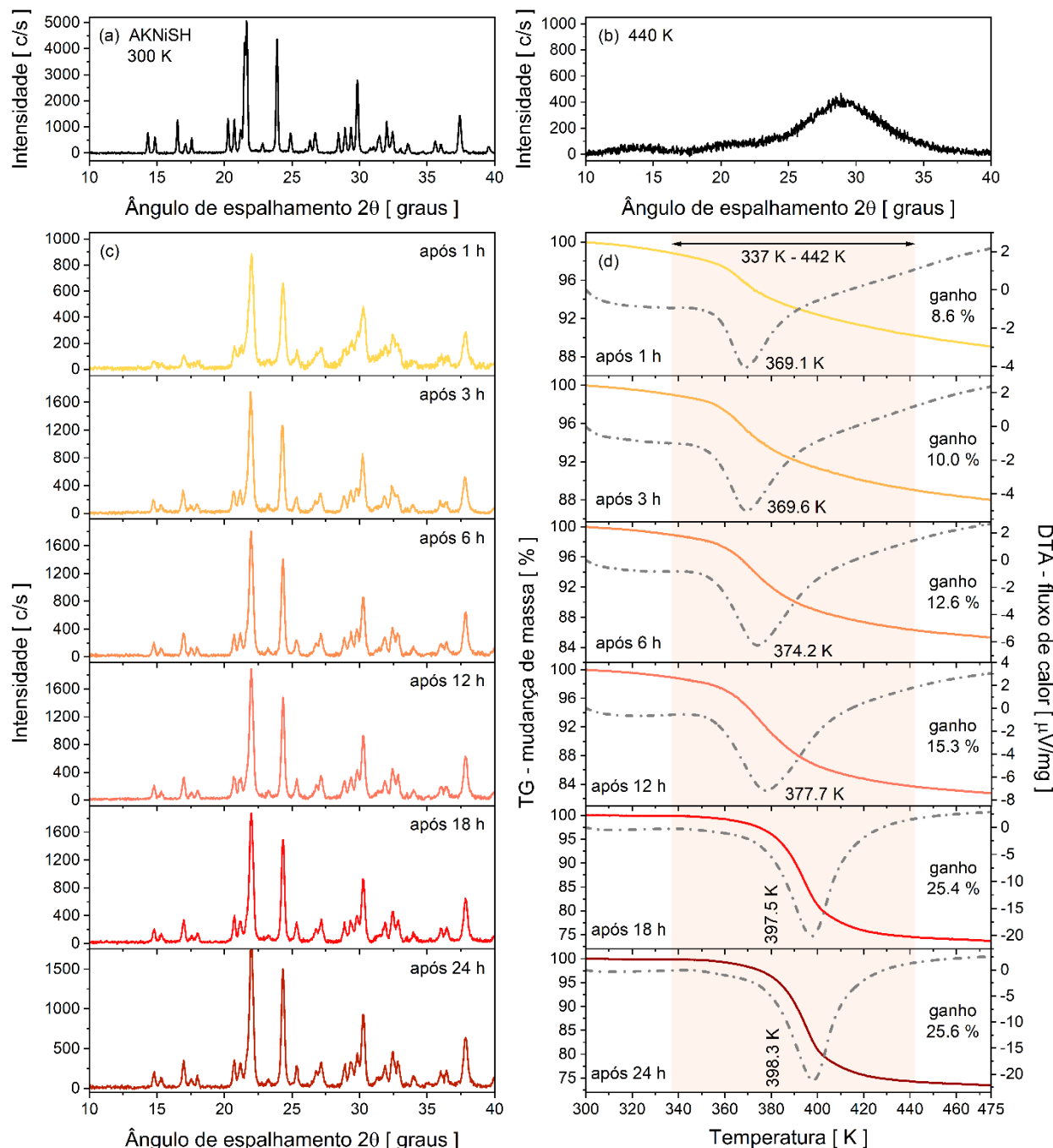


Figura 18. Padrões PXRD da amostra AKNiSH: (a) em 300 K, (b) em 440 K e (c) em função do tempo após 1, 3, 6, 12, 18 e 24 horas de reidratação. (d) Evolução da reidratação por meio de termogramas TG-DTA em função do tempo idêntico aplicado em (c).

Amostras adicionais passaram pelo mesmo procedimento de desidratação para uma análise complementar usando TG-DTA. As amostras então amorfizadas foram coletadas e divididas em seis

partes iguais ($\approx 2,5$ mg) para estudos durante o mesmo período. As curvas de TG-DTA são apresentadas nas Figuras. 17(d) e 18(d), ilustrando a evolução da reidratação ao longo do tempo.

Ambos os sais mistos exibem recuperação de cristalinidade. Picos de difração correspondentes às suas respectivas fases hexahidratadas podem ser observados logo após a primeira hora. No entanto, reflexões de um hidrato intermediário são encontradas nos padrões de 1 e 3 h para AKCoSH. Com o passar do tempo, essa fase intermediária desaparece, persistindo apenas a fase Tutton hexahidratada, que se torna mais bem definida com o aumento das intensidades dos picos.

A partir das análises de TG-DTA ao longo do tempo, fica claro que, com o passar do tempo, a Δm % de moléculas de H_2O recuperadas aumenta gradualmente até se estabilizar em torno de 18 h. O H_2O (re)introduzido na estrutura é chamado de água de cristalização. Após 18 h, a mudança de massa (perda/ganho) foi de 25,2 % (25,4 %) para a amostra AKCoSH(AKNiSH). A Figura 19 mostra que as porcentagens estão em linha com as mudanças de massa esperadas para as seis moléculas de H_2O (25,64 % para AKCoSH e 25,78 % para AKNiSH), indicando diferenças de menos de 1,7%. Portanto, os compostos podem atingir seus pontos de saturação, i.e., o mais alto carregamento na reação recuperando a estrutura Tutton hexahidratada, sendo 18 h suficientes para garantir a reidratação completa em temperatura ambiente sob pressão atmosférica e 58% de umidade relativa. Não foi observada deliquescência das amostras durante os testes, apenas um efeito de aglomeração.

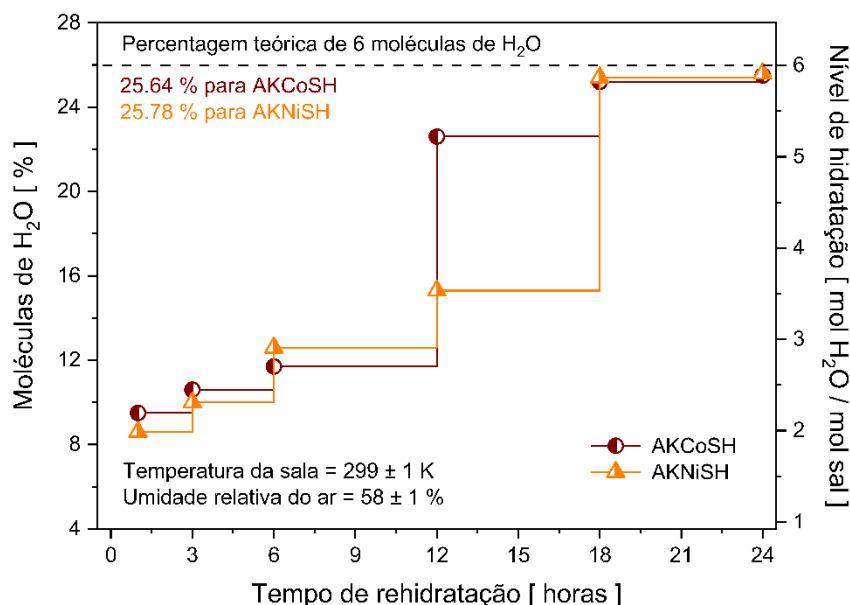


Figura 19. Porcentagem de mudança de massa (perda/ganho) associada a moléculas de H_2O cristalográficas, indicando diferentes estágios de hidratação em função do tempo.

Os padrões PXRD refinados para o tempo de 18 h de reidratação são apresentados na Figura 20. Os dados estruturais extraídos dos refinamentos mostram uma diferença percentual de menos de 1% para todos os valores de parâmetros de rede quando comparados com aqueles das fases iniciais

AKCoSH e AKNiSH (consulte a Tabela 11). Os materiais então retornam à fase monoclinica, pois são totalmente reversíveis. Tal resultado contrasta com o relatado por Koojiman *et al.* [35]. Os autores encontraram que o Tutton à base de potássio não hidrata completamente.

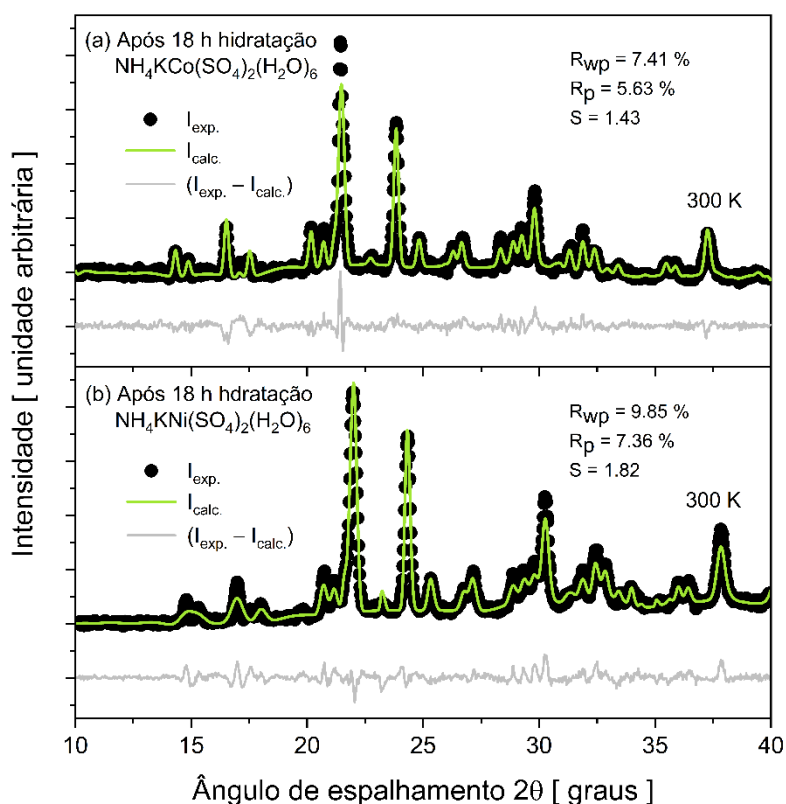


Figura 20. Padrões PXRD refinados das amostras anidras (a) AKCoSH e (b) AKNiSH (amostras amorfas) após 18 h de hidratação. Condições ambientais: 58% UR, pressão atmosférica e temperatura de 299 K.

Tabela 11. Dados cristalográficos das amostras anidras após 18 h de hidratação e comparados com dados das fases iniciais AKCoSH e AKNiSH.

Parâmetros	Cristal			
	AKCoSH-inicial	AKCoSH-18h	AKNiSH-18h	AKNiSH-inicial
Sistema cristalino	monoclínico	monoclínico	monoclínico	monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/a$	$P2_1/a$	$P2_1/a$	$P2_1/a$
a [Å]	9,170(4)	9,119(2)	9,081(1)	9,087(3)
b [Å]	12,395(4)	12,348(1)	12,308(1)	12,319(3)
c [Å]	6,201(2)	6,188(1)	6,170(1)	6,178(1)
V [Å ³]	677,175(3)	669,415(1)	662,972(1)	665,004(2)
$\alpha = \gamma \neq \beta$ [°]	106,100(4)	106,110(2)	105,963(1)	105,936(2)

Embora as eficiências de calor termoquímico tenham se mostrado medianas, os resultados de densidade de energia, reidratação e transformação estrutural reversível são bastante promissores para aplicações em baterias de calor de pequeno porte, abrindo novas possibilidades para estudos de séries isomórficas de sais mistos. Contudo, mais investigações são necessárias para verificar a viabilidade real desses hidratos em baterias. A pesquisa deve ser direcionada para o desempenho na ciclagem térmica e os parâmetros de reversibilidade desses materiais, como a estabilidade

multiciclos (> 10) e as temperaturas de carregamento/descarregamento em condições de 12-23 mbar ($T_{\text{banho}} \approx 283\text{-}293\text{ K}$) usando um sistema fechado com alta umidade relativa ($\sim 99\%$), além de estudos cinéticos das reações de hidratação e perda de amônia (decomposição do material) ao longo do tempo.

5.1.9. Experimento de aquecimento-resfriamento e teste de reversibilidade das Langbeinitas

Um experimento de aquecimento e resfriamento foi realizado para verificar se a fase cristalina de alta temperatura (Langbeinita) é estruturalmente estável quando resfriada até a temperatura ambiente. Os difratogramas coletados dos Tutton mistos após tratamento térmico a 673 K e resfriados a 300 K (um processo que durou 3 h) sob ar atmosférico dentro da mufla - um ambiente seco (ver Figura 21), são praticamente idênticos aos padrões PXRD obtidos a 570 K para ambas as amostras (Figura 13). O refinamento estrutural indica a formação de Langbeinitas $\text{K}_2\text{M}^{\text{II}}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}^{2+}$ ou Ni^{2+}).

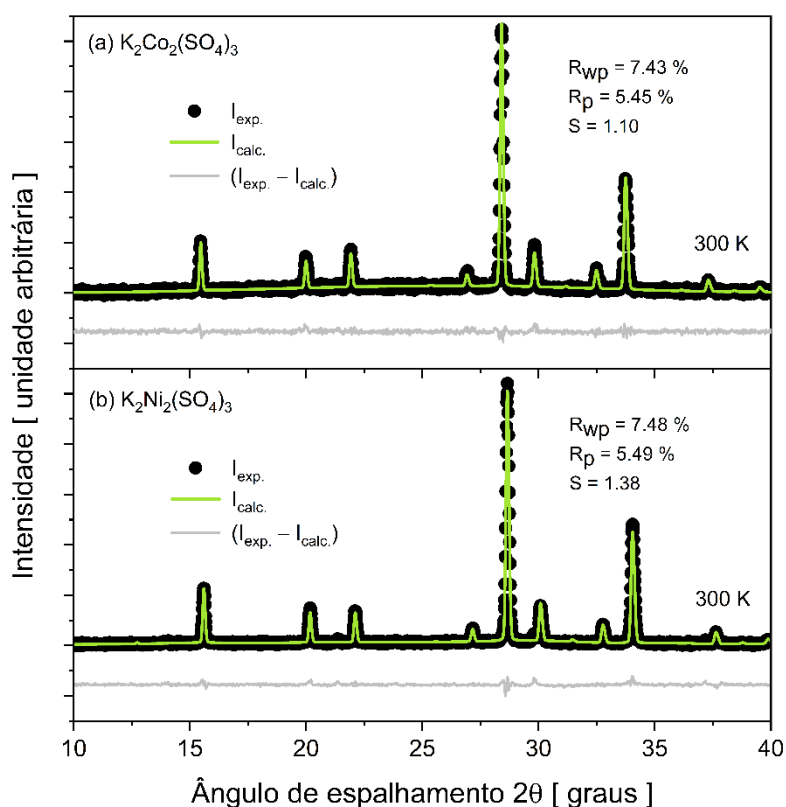


Figura 21. Padrões PXRD refinados das Langbeinitas (a) $\text{K}_2\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$ e (b) $\text{K}_2\text{Ni}_2(\text{SO}_4)_3$ obtidos a partir dos sais mistos AKCoSH e AKNiSH, respectivamente, após tratamento térmico a 673 K e resfriado até 300 K sob ar atmosférico dentro da mufla.

A possibilidade de hidratação das fases Langbeinitas, ou seja, uma eventual reversibilidade estrutural para a fase Tutton, foi investigada depois que as amostras resfriadas foram deixadas sob ar atmosférico por 24 horas fora da mufla (61% UR, 300 K). Surpreendentemente, os padrões de

difração revelam modificações cristalinas - misturas de fases entre Langbeinitas e Tuttons precursores de potássio ($\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$, $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$), uma vez que a amônia na forma gasosa não retorna às estruturas. No entanto, a estrutura de sal duplo foi parcialmente recuperada mesmo com a evaporação de moléculas de amônia em altas temperaturas. Os Tuttons foram formados devido ao cátion monovalente equivalente restante, potássio, neste caso. Além dessas fases, excessos de hexaidratos de sulfato metálico ($\text{CoSO}_4(\text{H}_2\text{O})_6 \equiv \text{CIF } 9011365$ [90], ou $\text{NiSO}_4(\text{H}_2\text{O})_6 \equiv \text{CIF } 9011367$ [91]) foram identificados pelos refinamentos e estão de acordo com a seguinte equação química balanceada:

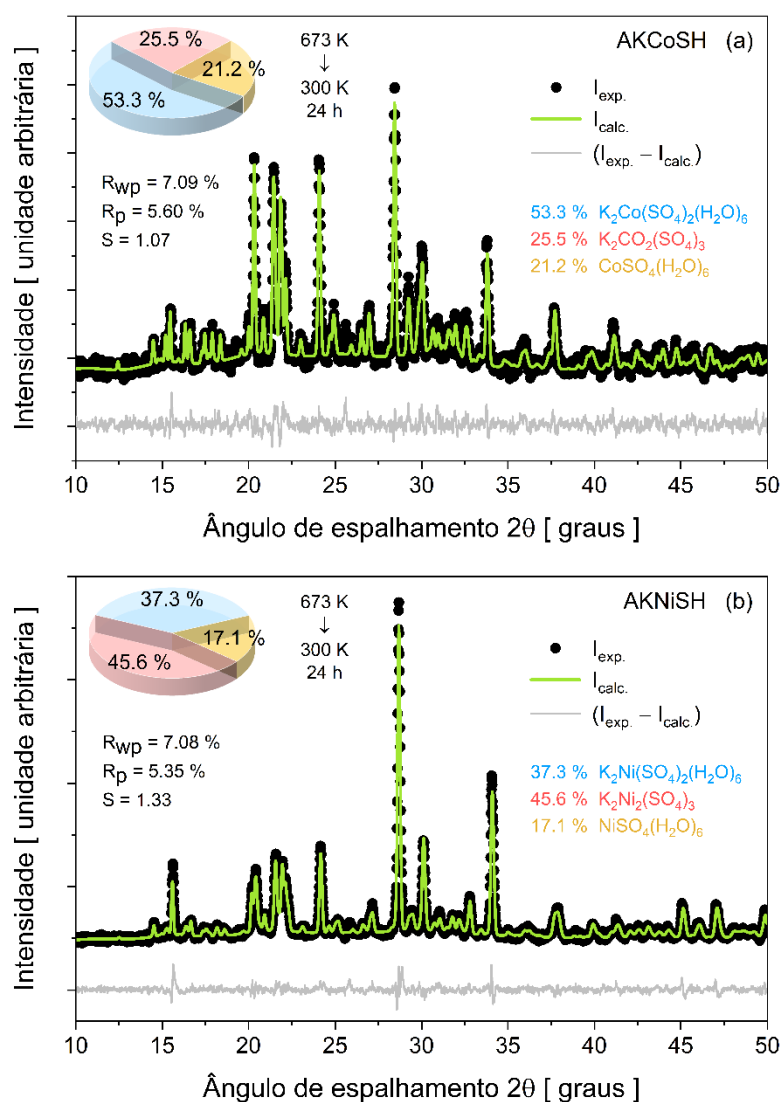
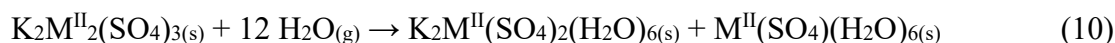


Figura 22. Padrões PXRD refinados das amostras: (a) AKCoSH e (b) AKNiSH, ambas aquecidas a 673 K, resfriadas até 300 K, e deixadas sob ar atmosférico (61% UR) por 24 horas.

A Figura 22(a-b) mostra a porcentagem de cada fase refinada, onde a sorção de H_2O pela Langbeinita $\text{K}_2\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$ provou ser mais efetiva. Embora o resultado de higroscopicidade seja

promissor, a conversão não completa para uma fase Tutton sob a condição experimental atual limita o uso dessas Langbeinitas como materiais para armazenamento de energia termoquímica de média temperatura, visando o aproveitamento de calor residual industrial para estágios de carregamento/descarregamento.

5.2. O cristal $(\text{NH}_4)_{0,93}\text{K}_{1,07}\text{Co}_{0,31}\text{Ni}_{0,69}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$

5.2.1. SCXRD a temperatura ambiente e análise elementar

A determinação estrutural do cristal bi-misto AKCoNiSH por difração de raios X de monocristal, confirma que o material é um Tutton de simetria monoclinica com grupo espacial $P2_1/c$ ($n^\circ 14 - C_{2h}^5$) contendo duas fórmulas por célula unitária ($Z = 2$). Os parâmetros de rede refinados são: $a = 6,18700(10) \text{ \AA}$, $b = 12,3471(3) \text{ \AA}$, $c = 9,1243(2) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90$, $\beta = 105,9780(10)$ e $V = 670,09(2) \text{ \AA}^3$. Todos os dados cristalográficos para o cristal bi-misto estão exibidos na Tabela 12.

Tabela 12. Dados cristalográficos do sal de Tutton bi-misto AKCoNiSH obtidos por difração de raios X de monocristal.

Fórmula empírica	$\text{H}_{15,71}\text{K}_{1,07}\text{N}_{0,93}\text{M}^{\text{II}}\text{O}_{14}\text{S}_2$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co e Ni}$)
Massa molar [g/mol]	417,53
Temperatura [K]	302,15
Sistema de cristalino	monoclinico
Grupo espacial	$P2_1/c$
a [Å]	6,18700(10)
b [Å]	12,3471(3)
c [Å]	9,1243(2)
$\alpha = \gamma$ [°]	90
β [°]	105,9780(10)
Volume [Å³]	670,09(2)
Número de moléculas por célula unitária (Z)	2
Densidade ρ_{calc} (g/cm³)	2,069
Coefficiente de absorção [μ/mm^{-1}]	2,161
F(000)	429,0
Tamanho do cristal [mm³]	$0,406 \times 0,304 \times 0,164$
Radiação [Å]	MoK α ($\lambda = 0,71073$)
Intervalo 2θ para coleta de dados [°]	5,696 a 84,076
Intervalos de índice	$-10 \leq h \leq 10, -20 \leq k \leq 20, -16 \leq l \leq 15$
Reflexões coletadas	24.730
Reflexões independentes	3.693 [$R_{\text{int}} = 0,0360, R_{\text{sigma}} = 0,0264$]
Dados/restrições/parâmetros	3.693/50/158
Qualidade de ajuste em F2	1,044
Índices R final [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0256, wR_2 = 0,0681$
Índices R final [todos os dados]	$R_1 = 0,0313, wR_2 = 0,0714$

A Figura 23 apresenta o padrão de difração calculado e a célula unitária resolvida para o cristal AKCoNiSH, onde os sítios monovalentes M^{I} são disputados pelos íons NH_4^+ e K^+ e os sítios divalentes M^{II} pelos metais de transição Co^{2+} e Ni^{2+} . Os contra-cátions NH_4^+ ou K^+ têm posições ligeiramente diferentes na estrutura devido à diferença dos raios atômicos e comprimento das

ligações químicas. Os parâmetros geométricos obtidos a partir da resolução da estrutura do cristal AKCoNiSH são exibidos na Tabela 13.

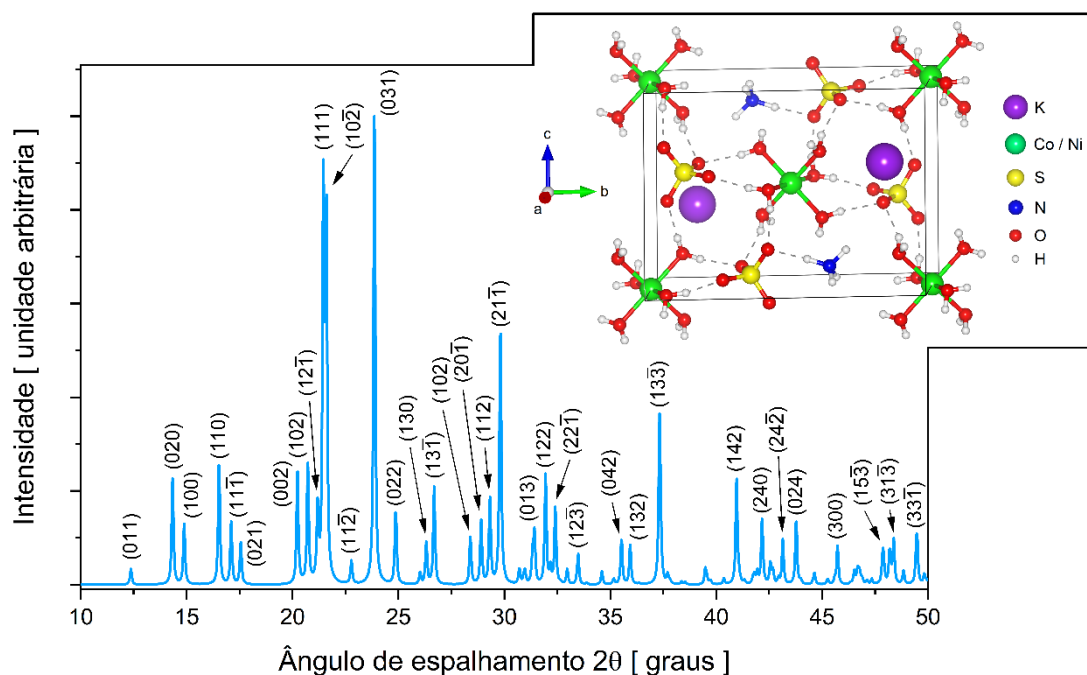


Figura 23. Padrão SCXRD calculado do cristal bi-misto AKCoNiSH. Sua célula unitária, sob o plano *bc*, é mostrada no canto superior direito.

Tabela 13. Parâmetros geométricos obtidos a partir da estrutura resolvida do cristal AKCoNiSH.

Comprimento de ligação [Å]		Ângulo de ligação [°]	
O2–Ni3/Co3	2,0403(7)	O2–Ni3/Co3–O2*	180,00(17)
O4–Ni3/Co3	2,0899(7)	O2*–Ni3/Co3–O4*	89,62(3)
O5–Ni3/Co3	2,0940(7)	O2*–Ni3/Co3–O4	90,38(3)
O7–S6	1,446(10)	O2–Ni3/Co3–O4	89,62(3)
O8–S6	1,481(12)	O2–Ni3/Co3–O4*	90,38(3)
O10–S6	1,455(11)	O2–Ni3/Co3–O5*	89,73(3)
O11–S6	1,505(12)	O2*–Ni3/Co3–O5*	90,27(3)
O10A–S6A	1,482(4)	O2–Ni3/Co3–O5	90,27(3)
O7A–S6A	1,470(3)	O2*–Ni3/Co3–O5	89,73(3)
S6A–O11A	1,477(3)	O4–Ni3/Co3–O4*	180,0
S6A–O8A	1,479(4)	O4–Ni3/Co3–O5*	91,32(3)
O2–H1	0,8615(8)	O4–Ni3/Co3–O5	88,68(3)
O2–H2	0,8605(9)	O4*–Ni3/Co3–O5	91,32(3)
O4–H3	0,8553(10)	O4*–Ni3/Co3–O5*	88,68(3)
O4–H4	0,8558(8)	O5*–Ni3/Co3–O5	180,00(4)
O5–H5	0,8581(7)	O7–S6–O8	113,8(12)
O5–H6	0,8581(8)	O7–S6–O10	112,0(9)
N1–H7	1,02(5)	O7–S6–O11	102,7(8)
N1–H8	1,00(4)	O8–S6–O11	103,9(11)
N1–H9	1,04(6)	O10–S6–O8	111,9(11)
N1–H10	1,02(5)	O10–S6–O11	111,9(10)
		O7A–S6A–O10A	108,8(2)
		O7A–S6A–O11A	110,6(2)
		O7A–S6A–O8A	109,9(3)
		O11A–S6A–O10A	107,4(3)
		O11A–S6A–O8A	111,4(4)
		O8A–S6A–O10A	108,6(4)

* –1–X, 1–Y, 1–Z.

A técnica de difração de raios X de monocristal indicou uma maior concentração de K nos sítios monovalentes, $K_{1,07}:(NH_4)_{0,93}$. Entretanto, devido ao sítio divalente ser disputado por elementos cujas massas são muito próximas ($Co = 58,933$ e $Ni = 58,693$), não foi possível determinar com total precisão a ocupação desse sítio. Em decorrência disso, realizou-se uma medida semiquantitativa de XRF para estimar a percentagem dos metais divalentes. A proporção de ocupação foi de $Co = 31,40 \%$ para $Ni = 68,60 \%$, fornecendo assim a fórmula molecular completa do cristal AKCoNiSH: $(NH_4)_{0,93}K_{1,07}Co_{0,31}Ni_{0,69}(SO_4)_2(H_2O)_6$. A Tabela 14 traz uma comparação dos parâmetros de célula do cristal bi-misto com aqueles dos cristais de Tutton mistos AKCoSH e AKNiSH. AKCoNiSH apresenta parâmetros de célula intermediários a AKCoSH e AKNiSH. É notável que os parâmetros de rede são maiores à medida que a concentração de Co^{2+} no sítio divalente é maior, tendo em vista que o raio iônico do íon Co^{2+} é maior que o do íon Ni^{2+} [69], lembrando que o raio do íon amônio é maior que o raio do íon potássio [73].

Tabela 14. Dados cristalográficos do cristal bi-misto AKCoNiSH comparados aos dos cristais mistos AKCoSH e AKNiSH.

Parâmetros	Cristal		
	AKCoSH $(NH_4)_{0,75}K_{1,25}Co$	AKCoNiSH $(NH_4)_{0,93}K_{1,07}Co_{0,31}Ni_{0,69}$	AKNi $(NH_4)_{0,85}K_{1,15}Ni$
a [Å]	9,170(4)	9,1243(2)	9,087(3)
b [Å]	12,395(4)	12,3471(3)	12,319(3)
c [Å]	6,201(2)	6,18700(10)	6,178(1)
V [Å ³]	677,175(3)	670,09(2)	665,004(2)
β [°]	106,100(4)	105,9780(10)	105,936(2)

5.2.2. Espectroscopia FT-IR

A Figura 24 mostra os espectros FT-IR do AKCoNiSH comparado aos cristais mistos AKCoSH e AKNiSH, desde que eles possuem os mesmos íons NH_4^+ e K^+ nos sítios M^I . Os modos IR ativos e suas respectivas atribuições são apresentadas na Tabela 15. Devido à natureza isoestrutural de ambos os cristais, os espectros são demasiadamente similares (intensidade e frequências das vibrações). Neste caso, diferenças significativas apenas podem ser observadas na região espectral $50-300\text{ cm}^{-1}$, a qual não é detectada em análises de FT-IR. Uma ampla discussão sobre os modos normais de vibração, originadas dos fragmentos moleculares tetraedrais $[NH_4]$ e $[SO_4]$, octaedral $[M^{II}(H_2O)_6]$ e da molécula de H_2O , já foi fornecida em seções anteriores.

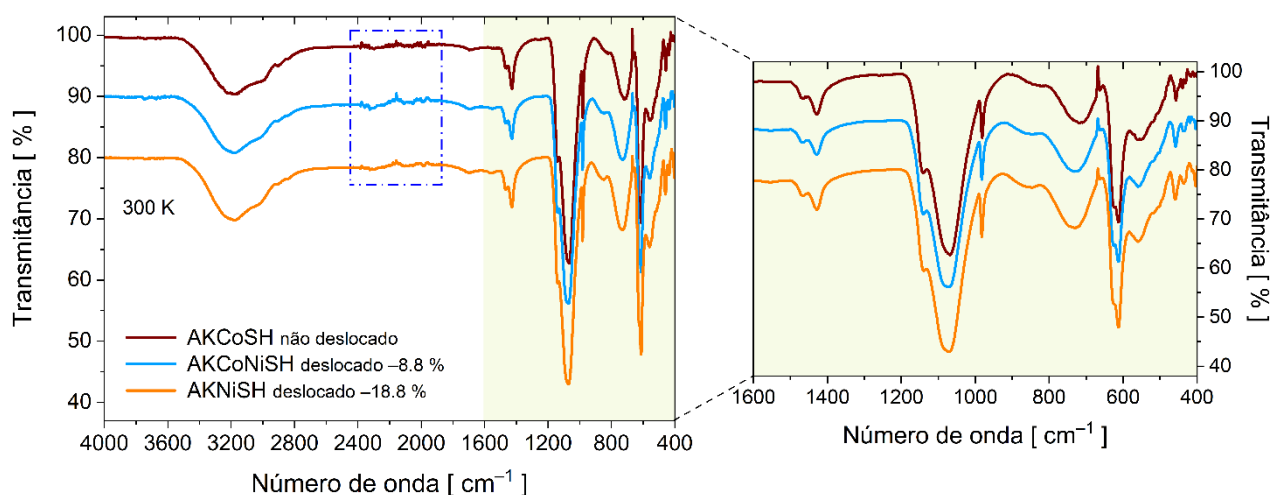


Figura 24. Espectros FT-IR a 300 K do cristal bi-misto AKCoNiSH no intervalo de número de onda de 4.000–400 cm^{-1} . Os espectros dos cristais mistos AKCoSH e AKNiSH são mostrados para proposta de comparação.

Tabela 15. Modos IR ativos do cristal bi-misto AKCoNiSH e suas respectivas atribuições. As frequências dos modos normais de vibração dos cristais mistos AKCoSH e AKNiSH também são apresentados para proposta de comparação.

$\omega_{\text{IR}} [\text{cm}^{-1}]$			Atribuições *
AKCoNiSH	AKCoSH	AKNiSH	
458	459	460	$\delta_s[\text{SO}_4]^{2-}$
558	567	572	$\omega[\text{H}_2\text{O}]$
613	613	613	$\delta_{\text{as}}[\text{SO}_4]^{2-}$
626	624	624	
733	715	730	$\tau[\text{H}_2\text{O}]$
856	848	848	$\rho[\text{H}_2\text{O}]$
982	981	982	$\nu_s[\text{SO}_4]^{2-}$
1.078	1.068	1.072	$\nu_{\text{as}}[\text{SO}_4]^{2-}$
1.141	1.140	1.138	
1.429	1.428	1.428	$\delta_{\text{as}}[\text{NH}_4]^+$
1.468	1.466	1.466	
1.555	1.548	1.555	$\delta_s[\text{H}_2\text{O}]$
1.696	1.697	1.700	$\delta_s[\text{H}_2\text{O}] + \delta_s[\text{NH}_4]^+$
2.843	2.840	2.837	$\nu_s[\text{N-H}]$
2.909	2.903	2.903	
3.018	2.977	3.018	$\nu_s[\text{H}_2\text{O}] + \nu_{\text{as}}[\text{H}_2\text{O}] + \nu_{\text{as}}(\text{N-H})$
3.175	3.244	3.178	

*Nomenclatura: τ = twisting; ω = wagging; ρ = rocking; δ_{as} = anti-symmetric bending; δ_s = symmetric bending; ν_{as} = anti-symmetric stretching; ν_s = symmetric stretching.

5.2.3. PXRD em função da temperatura

Os padrões PXRD do AKCoNiSH, na faixa de temperatura entre 300 e 630 K, são ilustrados na Figura 25(a). Numa primeira análise, evidencia-se o evento de amorfização seguido da cristalização de outra fase em altas temperaturas, assim como foi observado para os cristais mistos AKCoSH e AKNiSH (Figuras 10 e 11).

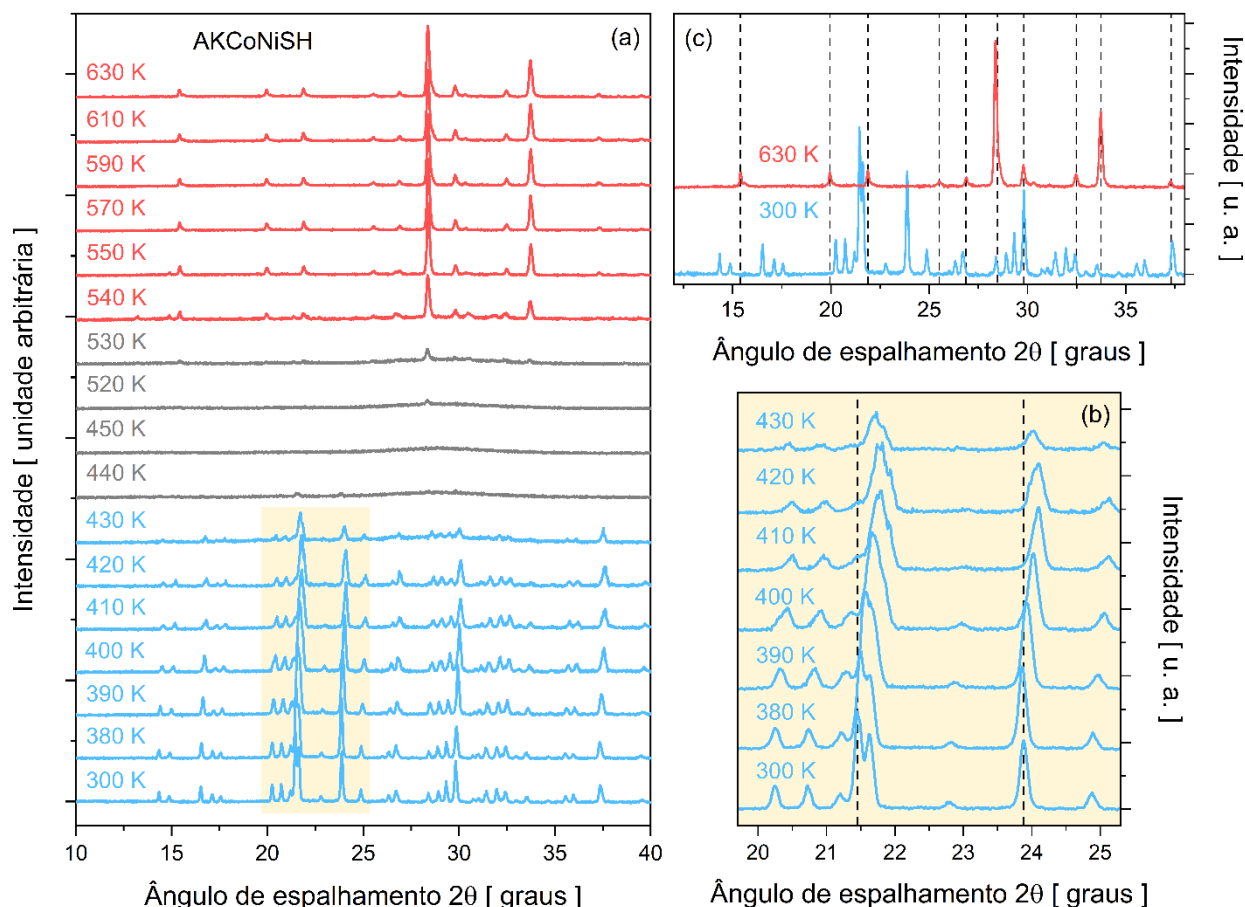


Figura 25. (a) PXRD em função da temperatura no intervalo 300-630 K para o cristal bi-misto AKCoNiSH. (b) Detalhes dos deslocamentos dos picos de difração para ângulos maiores à medida que a temperatura aumenta. (c) Comparação entre os padrões de difração obtidos a 300 e 630 K.

Os difratogramas permanecem estáveis, sem qualquer alteração perceptível entre 300 e 370 K, o que sugere estabilidade térmica análoga aos cristais mistos AKCoSH e AKNiSH. Diminuição de intensidade, alargamento e deslocamentos de picos de difração da fase monocíclica para ângulos maiores devido à perda de cristalinidade e redução do volume da célula unitária, respectivamente, são detectados entre 380 e 430 K e mais bem notados na Figura 25(b). Esses eventos são intrínsecos de um processo de desidratação, como já discutido anteriormente.

A partir de ≈ 440 K, há uma mudança brusca nos difratogramas, caracterizado pelo desaparecimento de picos indicando perda total de cristalinidade e a formação de uma fase amorfa anidra após a liberação das moléculas de H_2O . A desordem estrutural persistiu até ≈ 530 K. Em temperaturas mais altas surge outra fase cristalina, e à medida que a temperatura aumenta, os picos de difração se tornam mais intensos, refletindo no aumento da cristalinidade da fase recém-formada, a qual permanece estável até pelo menos 630 K. A comparação entre os padrões a 300 e 630 K é exibida na Figura 25(c). Todos os eventos mencionados podem ser observados no mapeamento das intensidades e das posições dos picos em 2θ em função da temperatura (Figura 26).

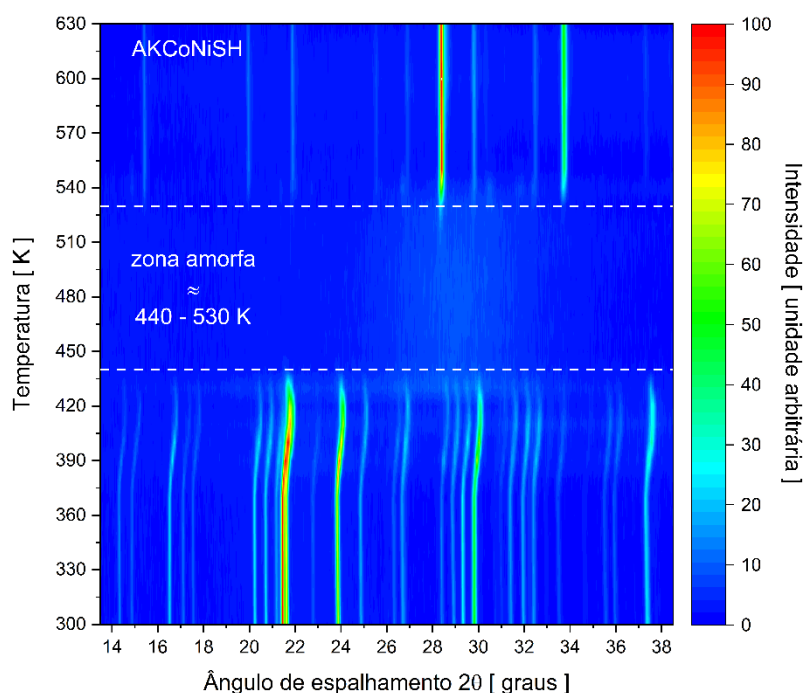


Figura 26. Mapeamento das intensidades de difração em função da temperatura para o cristal bi-misto AKCoNiSH.

O padrão PXRD refinado da fase de alta temperatura em 570 K é mostrado na Figura 27(a) juntamente com fases obtidas na mesma temperatura para os Tutttons mistos AKCoSH e AKNiSH (Figuras 26(b-c)). Sem dúvida, a fase de alta temperatura do AKCoNiSH é também Langbeinita - simetria cúbica de grupo espacial $P2_13$, com quatro unidades de fórmula por célula unitária ($Z = 4$). Mas neste caso, apresenta dois íons ocupando o sítio divalente $K_2(Co_{0,31}Ni_{0,69})_2(SO_4)_3$. O padrão PXRD está de acordo com aqueles das Langbeinitas $K_2Co_2(SO_4)_3$ e $K_2Ni_2(SO_4)_3$ sob os CIFs 81082 [85] e 40987 [86], respectivamente.

Uma comparação dos dados cristalográficos refinados das Langbeinitas $K_2(Co_{0,31}Ni_{0,69})_2(SO_4)_3$, $K_2Co_2(SO_4)_3$ e $K_2Ni_2(SO_4)_3$ a 570 K é apresentada na Tabela 16. Cabe ressaltar o efeito da expansão térmica, uma vez que as fases Langbeinitas cristalizaram inicialmente em temperaturas diferentes.

Tabela 16. Dados cristalográficos refinados das Langbeinitas $K_2Co_2(SO_4)_3$, $K_2(Co_{0,31}Ni_{0,69})_2(SO_4)_3$ e $K_2Ni_2(SO_4)_3$ formadas a partir dos cristais mistos AKCoSH, AKCoNiSH e AKNiSH, respectivamente.

Parâmetros cristalográficos	$K_2Co_2(SO_4)_3$ [esse trabalho]	$K_2(Co_{0,31}Ni_{0,69})_2(SO_4)_3$ [esse trabalho]	$K_2Ni_2(SO_4)_3$ [esse trabalho]
$a = b = c$ [Å]	10,009(1)	9,932(1)	9,899(1)
V [Å ³]	1.002,702(4)	979,804(4)	970,005(4)
$\alpha = \beta = \gamma$	90°	90°	90°

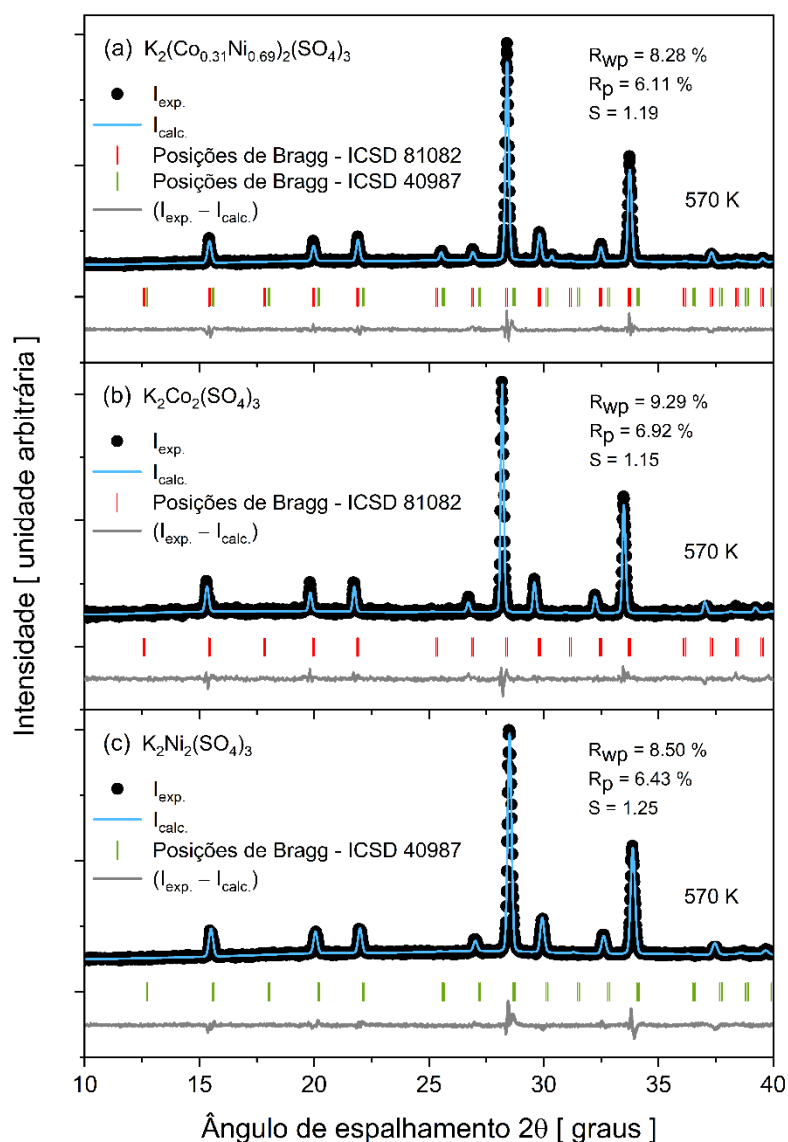


Figura 27. Padrões PXRD a 570 K e refinados pelo método Rietveld determinando estruturas do tipo Langbeinitas: (a) $K_2(Co_{0,31}Ni_{0,69})_2(SO_4)_3$, (b) $K_2Co_2(SO_4)_3$ e (c) $K_2Ni_2(SO_4)_3$.

5.2.4. Termogramas de TG-DTA

As curvas de TG-DTA do AKCoNiSH são mostradas na Figura 28(c). Figuras 28(a-b) contemplam os dados dos cristais mistos AKCoSH e AKNiSH. Nota-se que as amostras com maior concentração de níquel no sítio divalente apresentam maior estabilidade térmica, refletida pelo início mais tardio do primeiro evento TG de perda de massa - $T_{início}$ (AKCoSH = 342 K < AKCoNiSH = 352 K < AKNiSH = 367 K), e temperatura do pico endotérmico DTA - T_{pico} (AKCoSH = 376,7 K < AKCoNiSH = 395,1 K < AKNiSH = 404,9 K). Portanto, o cristal bi-misto também atende ao critério de temperatura de carregamento ≤ 393 K para aplicações residenciais [32,35].

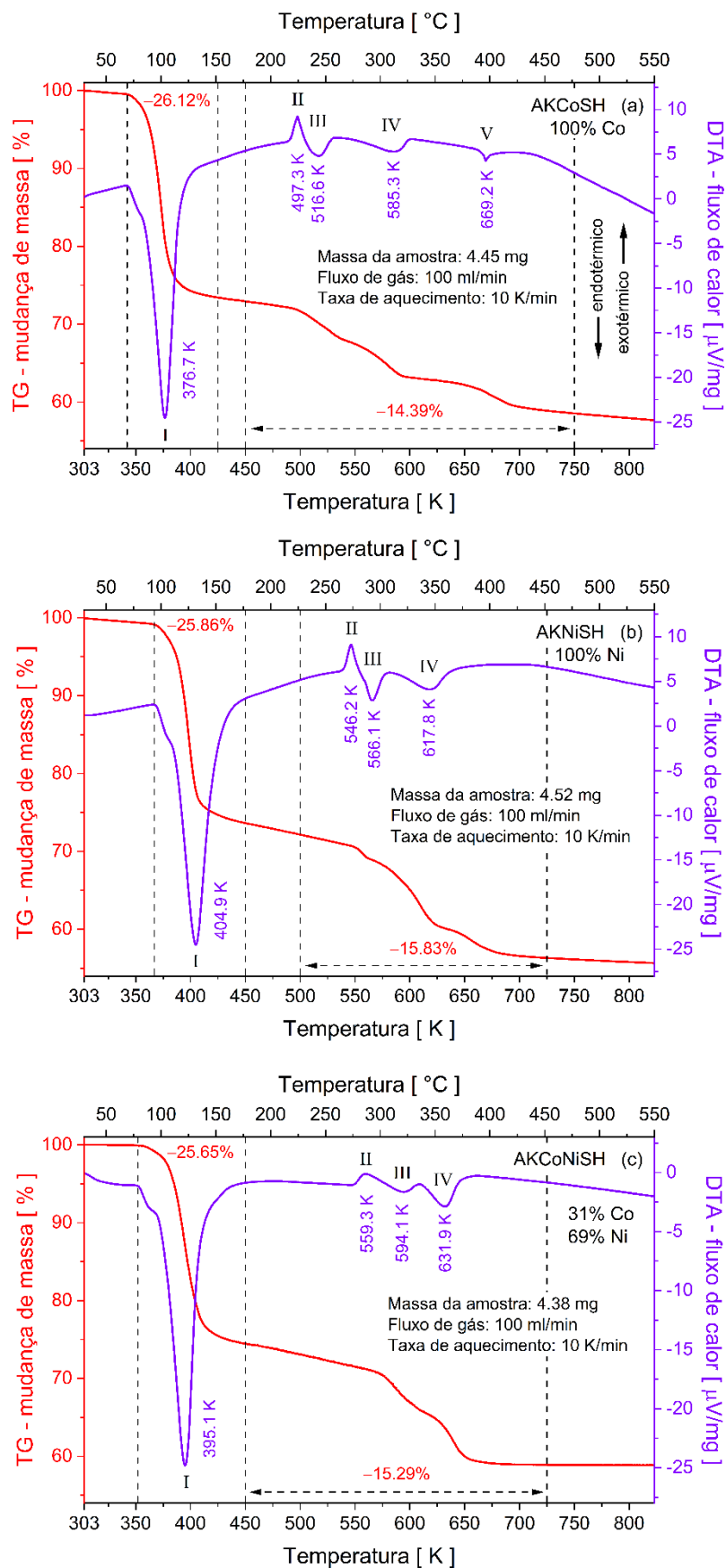
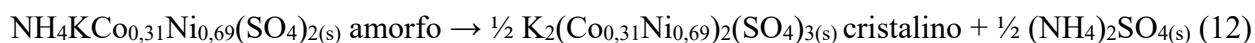


Figura 28. Termogramas de TG-DTA dos Tutttons mistos: **(a)** AKCoSH e **(b)** AKNiSH e **(c)** AKCoNiSH. As condições experimentais usadas são mostradas em cada termograma.

O evento de desidratação do AKCoNiSH ocorre em uma única etapa (intervalo 352-450 K), assim como nos outros sais mistos, com uma $\Delta m_{\text{exp}} = 25,65\% = 107,10 \text{ g/mol}$. Essa percentagem é equivalente à perda de massa de seis moléculas de H_2O (perda de massa teórica = $25,89\% = 108,09 \text{ g/mol}$):



Entre 450 e 725 K (curva TG), verifica-se duas outras perdas de massa, totalizando $\approx 15,29\%$, que são corroborados pelos eventos endotérmicos III e IV na curva DTA. As perdas de massa são consistentes com as liberações de 1,0 mol de NH_3 , 0,5 mol de SO_2 , 0,5 mol de H_2O e 0,25 mol de O_2 ($\Delta m_{\text{teor}} \equiv 15,82\% (66,07 \text{ g/mol})$, de acordo com a seguinte equação:



A decomposição térmica de $\frac{1}{2} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_{4(s)}$ é sugerida na Equação 9. O evento exotérmico II é associado com a cristalização da fase Langbeinita $\text{K}_2(\text{Co}_{0,31}\text{Ni}_{0,69})_2(\text{SO}_4)_3$.

5.2.5. Teste de desidratação/reidratação - ciclabilidade

Um dos critérios fundamentais na aplicação TCHS é a ciclabilidade, determinada pela reversibilidade das reações de desidratação/reidratação completa, repetida por pelo menos 10 ciclos consecutivos. A literatura reporta testes de ciclagem usando sistemas fechados com pressão de vapor de $\text{H}_2\text{O} \leq 12 \text{ mbar}$ [35]. Outra possibilidade é o emprego de reatores abertos onde o vapor de H_2O é proveniente da atmosfera. Em termos práticos, é importante notar que o processo de reidratação em um sistema aberto requer um maior tempo para o descarregamento, quando comparado a um sistema fechado, onde a UR é quase 100% sob baixa pressão de vapor de H_2O . Entretanto, o uso de unidades de calor termoquímico abertas oferece duas vantagens: não é necessário um tanque de água, nem um trocador de calor para vaporizá-la, sendo suficiente a umidade presente no ar atmosférico para descarregar o sistema [32].

As condições dos ensaios aqui foram $58 \pm 1\%$ de UR, pressão atmosférica ($1.013 \pm 1 \text{ mbar}$) e temperatura de $299 \pm 1 \text{ K}$, simulando uma configuração de sistema aberto [36]. A técnica de TG-DTA foi então utilizada para o monitoramento da ciclagem. Estabeleceu-se uma temperatura limite de 440 K para queima, garantindo uma completa desidratação do sal, contudo, evitando a volatilização de NH_4 e prevenindo a irreversibilidade estrutural. Após a queima, a amostra foi deixada sob ar atmosférico por um período de 24 h. Dez repetições de desidratação(queima)/reidratação foram realizadas.

A Figura 29(a) mostra a curva TG-DTA denominada de “ciclo zero” que representa a primeira desidratação, no qual foi observado uma perda de massa $\approx 25,33\%$, correspondendo a liberação de seis moléculas de H_2O (perda de massa teórica = $25,89\%$). Por outro lado, a Figura 29(b) exhibe a décima queima caracterizada pela perda/ganho de massa de $24,71\%$, também

consistente com a porcentagem de seis moléculas de H_2O . Isso significa, que o cristal AKCoNiSH é capaz de reestabelecer sua forma original hexahidratada após 10 ciclos, sendo bastante promissor para aplicações reais em baterias de calor termoquímico.

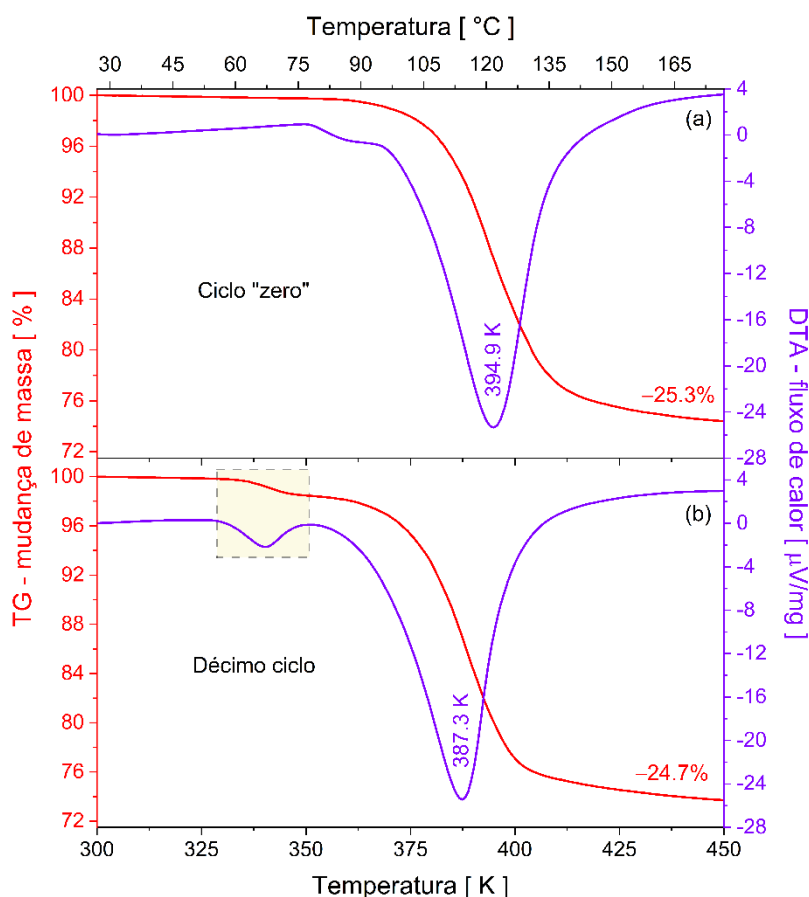


Figura 29. Curvas TG-DTA correspondentes a: (a) desidratação inicial (ciclo zero), e (b) desidratação do décimo ciclo.

Dois pontos chamam a atenção nas curvas DTA. Primeiro, a temperatura do pico endotérmico do décimo ciclo é ligeiramente menor que a do ciclo zero. Isso indica que menos energia é necessária para o carregamento (liberação das moléculas de H_2O). Os comprimentos das ligações químicas devem ter ficado cada vez mais longos com as sucessivas recuperações estruturais (lembrando que amostra é amorfizada e recristalizada a cada ciclo deixando alguma desordem estrutural), e com isso menores são as energias de ligação das moléculas de H_2O com os metais nos centros octaédricos $[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]$.

Segundo, um sinal de H_2O adsorvido na superfície dos grãos do material é bem marcante no décimo ciclo (área circundada na Figura 29(b)). Tal contribuição não cristalográfica não foi considerada para o cálculo da quantidade de moléculas incorporadas (absorvidas) na estrutura. As perdas/ganhos de massa referente a cada processo de desidratação/reidratação são mostradas na Figura 30.

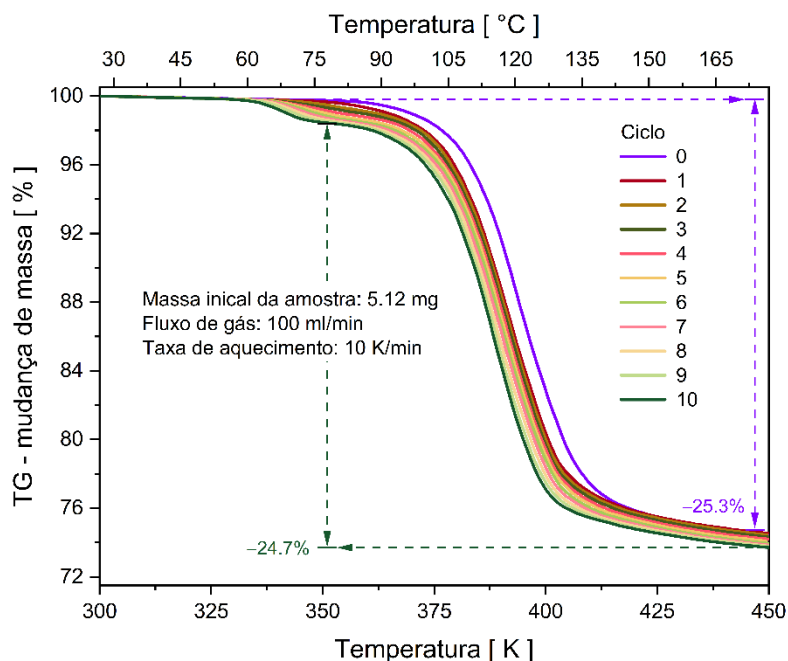


Figura 30. Curvas TG de cada desidratação/reidratação completando 10 ciclos, sob condições de $58 \pm 1\%$ UR, pressão atmosférica (1.013 mbar) e temperatura de 299 ± 1 K, simulando um reator aberto.

A evolução da percentagem de moléculas de H_2O absorvidas (TG), e de temperatura de pico endotérmico (DTA) a cada ciclo é apresentado na Figura 31. Uma pequena variação de 2,5% na perda de massa demonstra que o $AKCoNiSH$ é altamente eficiente na ciclagem sem sofrer degradação significativa. Por outro lado, a temperatura de desidratação ligeiramente diminui ao longo dos 10 ciclos. Esse comportamento também foi observado para um Tutton puro $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2(H_2O)_6$ durante testes de ciclagem usando um sistema fechado [35].

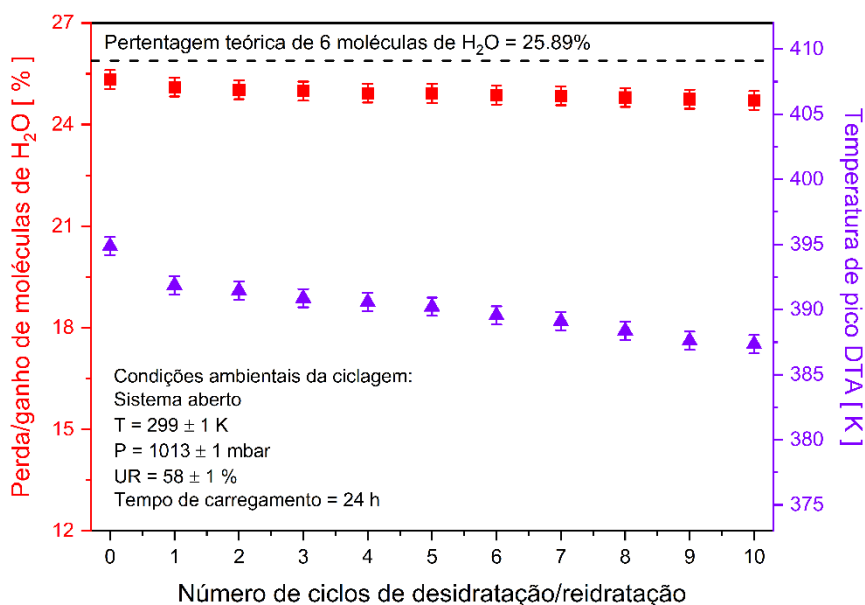


Figura 31. Evolução da percentagem de moléculas de H_2O absorvidas (TG), e de temperatura de pico endotérmico (DTA) em função do número de ciclos de desidratação/reidratação. A linha tracejada em preto indica a percentagem teórica equivalente às seis moléculas de H_2O .

5.2.6. Termogramas de DSC

A curva DSC do AKCoNiSH, comparada àquelas do AKCoSH e AKNiSH, é mostrada na Figura 32. O cristal bi-misto apresenta temperatura e entalpia de desidratação intermediária aos cristais mistos AKCoSH e AKNiSH, corroborando os resultados de TG-DTA da Figura 28. E de fato, a saída das moléculas de H₂O ocorre em uma única etapa de desidratação.

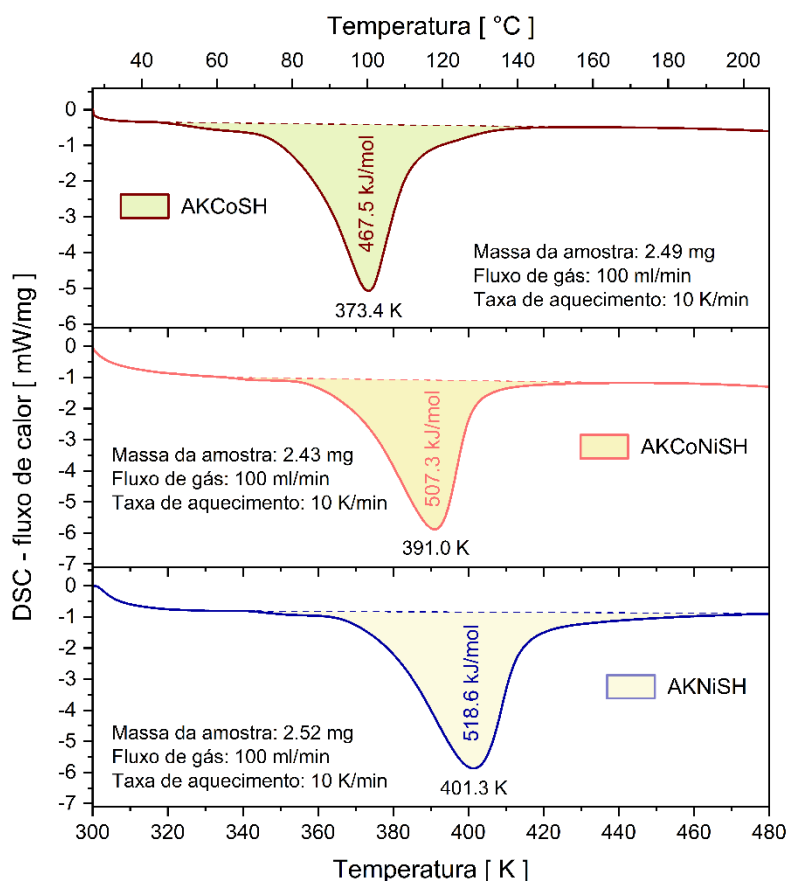


Figura 32. Termograma de DSC do Tutton bi-misto AKCoNiSH. As análises dos Tutton mistos AKCoSH e AKNiSH são mostrados para proposta de comparação. As condições experimentais usadas são mostradas em cada termograma.

5.2.7. Parâmetros termoquímicos

Os parâmetros de aplicação termoquímica incluem temperatura de carregamento (T_{carga}), densidade de armazenamento de energia por volume ($\Delta H_{r,v}$) e eficiência térmica (η). Esses parâmetros foram estimados medindo-se a temperatura de início da desidratação ($T_{\text{início}} \equiv T_{\text{carga}}$), a entalpia da reação de desidratação (ΔH_r), bem como utilizando a massa molar (MM_s) e a massa volumétrica (ρ_s) do Tutton bi-misto AKCoNiSH. Os dados de massa molar e massa volumétrica são aqueles determinados por SCXRD. Os resultados são apresentados na Tabela 17, e comparados com os dados dos Tutttons mistos AKCoSH e AKNiSH.

Tabela 17. Parâmetros avaliados e considerados para aplicações em baterias de calor termoquímico.

Parâmetros	Cristal		
	AKCoSH (NH ₄) _{0,75} K _{1,25} Co	AKCoNiSH (NH ₄) _{0,93} K _{1,07} Co _{0,31} Ni _{0,69}	AKNi (NH ₄) _{0,85} K _{1,15} Ni
T_{carga} [K] *	342	352	367
T_{pico} [K] **	373	395	401
ρ_s [kg/m ³]	2067	2069	2088
MM_s [kg/mol]	0,42155	0,41753	0,41921
ΔH_r [J/mol] †	467,5 x 10 ³	507,3 x 10 ³	518,6 x 10 ³
$\Delta H_r/n$ [J/mol]	77,92 x 10 ³	84,55 x 10 ³	86,43 x 10 ³
$\Delta H_{r,m}$ [J/kg]	1.109,0 x 10 ³	1.215,0 x 10 ³	1.237,1 x 10 ³
$\Delta H_{r,v}$ [J/m ³]	2,292 x 10 ⁹	2,514 x 10 ⁹	2,583 x 10 ⁹
ΔH_{net} [J/mol] ††	223,5 x 10 ³	263,3 x 10 ³	274,6 x 10 ³
$\Delta H_{\text{net},v}$ [J/m ³]	1,096 x 10 ⁹	1,305 x 10 ⁹	1,368 x 10 ⁹
η [%]	47,8	51,9	53,0

* $T_{\text{carga}} = T_{\text{início}}$ a partir dos dados TG, ** T_{pico} = temperatura do pico endotérmico de desidratação a partir das curvas DSC, † ΔH_r = entalpia total de desidratação do pico endotérmico DSC. A incerteza em $T_{\text{início}}$ e T_{pico} é da ordem de 1-2 K. †† Assumiu-se um sistema fechado, em que a entalpia ΔH_r é reduzida pela energia necessária no dispositivo do evaporador para a reação de vaporização da água (ΔH_{vap}) durante a hidratação.

Assim como os Tutttons mistos AKCoSH e AKNiSH, a densidade de energia armazenada do cristal AKCoNiSH ($\approx 2,51 \text{ GJ/m}^3$) excede significativamente o critério estabelecido por Donkers *et al.* [32] ($> 1,3 \text{ GJ/m}^3$) para aplicações em ambientes domésticos. Além disso, se considerarmos um sistema fechado, sua eficiência térmica teórica atinge 51,9%, expressivamente maior que aquelas relatadas para outros hidratos de sais mais simples, tais como $\text{LaCl}_3(\text{H}_2\text{O})_7$ (24,7%) e $\text{SrBr}_2(\text{H}_2\text{O})_6$ (33,8%) [27]. Em suma, o AKCoNiSH demonstra forte potencial como material para baterias de calor termoquímico.

6.1. Conclusões

Neste trabalho, sais de Tutton mistos $M^I_2M^{II}(SO_4)_2(H_2O)_6$, em que o sítio monovalente M^I é ocupado por íons NH_4^+ e K^+ , e o sítio divalente M^{II} por íons Co^{2+} e Ni^{2+} , foram avaliados como materiais de armazenamento de calor termoquímico (TCM). O comportamento de desidratação/reidratação e a reversibilidade da transformação de fase estrutural foram apresentados e discutidos. Os padrões PXRD a 300 K mostraram que os três sais mistos sintetizados e investigados aqui cristalizam em uma simetria monoclinica de grupo espacial $P2_1/a$, tendo isomorfismo estrutural característico da família de sais de Tutton. A composição elementar das amostras $AKCoSH \equiv (NH_4)_{0,75}K_{1,25}Co(SO_4)_2(H_2O)_6$ e $AKNiSH \equiv (NH_4)_{0,85}K_{1,15}Ni(SO_4)_2(H_2O)_6$ foram determinadas por XRF. Para $AKCoNiSH \equiv (NH_4)_{0,93}K_{1,07}Co_{0,31}Ni_{0,69}(SO_4)_2(H_2O)_6$ foi usado difração de raios X de monocristal e XRF.

Diferenças nos modos de vibração foram observadas principalmente para números de onda menores que 300 cm^{-1} , cobrindo os modos de rede, enquanto não houve distinções significativas no formato da linha espectral entre 500 e 4.000 cm^{-1} devido ao isomorfismo e osciladores de sulfato semelhantes. Nem mesmo quando comparados aos sais de Tutton precursores individuais $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2(H_2O)_6$, $K_2Ni(SO_4)_2(H_2O)_6$, $(NH_4)_2Co(SO_4)_2(H_2O)_6$ e $K_2Co(SO_4)_2(H_2O)_6$. No entanto, os modos normais de vibração associados a fragmentos moleculares NH_4 foram claramente identificados nas amostras que continham esse grupo funcional em sua composição.

Dentre os três cristais mistos analisados, as amostras com maior concentração de níquel no sítio divalente apresentam maior estabilidade térmica, refletida pelo início mais tardio do primeiro evento de perda de massa como demonstrado pelos termogramas de TG-DTA e DSC ($AKCoSH = 342\text{ K} < AKCoNiSH = 352\text{ K} < AKNiSH = 367\text{ K}$). Acima dessas temperaturas, ambos os sais sofreram transformação de fase (desidratação completa com formação de sais anidros), seguido por transição de fase sólido-sólido (recristalização) e decomposição do material. O PXRD em função da temperatura elucidou tais eventos. Os resultados revelaram uma amorfização estrutural após o processo de desidratação e o surgimento de outra fase cristalina em altas temperaturas. Os sólidos são isomorfos estruturais e foram identificados como sendo Langbeinitas de fórmula química $K_2M^{II}_2(SO_4)_3$ ($M^{II} = Co$ e/ou Ni), pertencentes a um sistema cúbico de grupo espacial $P2_13$.

Os sais de Tutton mistos apresentaram altas densidades de armazenamento de energia ($\sim 2,3$ - $2,6\text{ GJ/m}^3$) associadas à entalpia da reação de desidratação. As eficiências térmicas teóricas atingiram 48-53%. As análises de PXRD e TG-DTA em função do tempo (1-24 h) para as amostras

AKCoSH e AKNiSH totalmente desidratadas, mostraram reversibilidades estruturais completas após 18 h em condições de sistema aberto (58% UR, vapor d'água atmosférico).

Durante os testes de reidratação, as fases Langbeinitas também mostraram sorção de H₂O (incorporadas à estrutura). Contudo, apenas reversibilidades parciais foram evidenciadas após 24 h, resultando principalmente em sais de Tutton do tipo $K_2M^{II}(SO_4)_2(H_2O)_6$ e hidratos de sulfato metálico $M^{II}(SO_4)(H_2O)_6$. Os resultados sugerem que a ocupação do sítio monovalente por diferentes cátions em uma estrutura Tutton produz características térmicas intermediárias, oferecendo possibilidades de ajustes de parâmetros termoquímicos. O teste de ciclabilidade realizado na amostra AKCoNiSH confirmou a capacidade desses materiais passarem por processos de desidratação/reidratação por pelo menos 10 ciclos sem sofrer degradação significativa, qualificando os sais de Tutton mistos como potenciais candidatos para baterias de calor termoquímico destinados a aplicações de pequeno porte. No entanto, uma investigação da estabilidade do ciclo em sistemas fechados ($\sim 99\%$ UR, 12-23 mbar, $T_{\text{banho}} \approx 283\text{-}293\text{ K}$) continua necessária para provar a maior capacidade desses materiais de serem usados como TCMs de longo prazo.

6.2. Perspectivas de continuções do trabalho

Há diversas análises que podem ser conduzidas para contribuir de forma inédita para esta linha de pesquisa, incluindo:

- Cálculo dos modos normais de vibrações através da Teoria do Funcional da Densidade - DFT para fornecer suporte a interpretação dos espectros de FT-IR e Raman;
- Realização de medidas de espectroscopia Raman em altas temperaturas para melhor elucidar as transformações e transições de fase destes materiais;
- Análise das fases cristalográficas utilizando difração de raios X e espectroscopia Raman sob pressão hidrostática, visando compreender o comportamento estrutural sob diferentes condições externas;
- Caracterização da morfologia dos cristais por meio de microscopia eletrônica de varredura, explorando como a variação na ocupação dos sítios monovalente e divalente afeta o hábito de crescimento e a estrutura física do material;
- Síntese de novos cristais de Tutton mistos $M^I_2M^{II}(XO_4)_2(H_2O)_6$ manipulando os fatores de ocupação dos sítios monovalente e divalente, direcionando as caracterizações para aplicações termoquímicas, tais como avaliação do tempo necessário para uma reidratação completa e ensaios de ciclabilidade em ambiente 100 % úmido sob pressão de vapor d'água entre 12 e 23 mbar (sistema fechado, $T_{\text{banho}} \approx 283\text{-}293\text{ K}$).

7. Referências bibliográficas

- [1] F.P. Perera, Multiple threats to child health from fossil fuel combustion: impacts of air pollution and climate change, *Environmental health perspectives*. 125.2 (2017) 141-148, <https://doi.org/10.1289/EHP299>.
- [2] P.J. Landrigan, R. Fuller, N.J. Acosta, O. Adeyi, R. Arnold, A.B. Baldé, R. Bertollini, S. Bose-O'Reilly, J.I. Boufford, P.N. Breysse, T. Chiles, C. Mahidol, A.M. Coll-Seck, M.L. Cropper, J. Fobil, V. Fuster, M. Greenstone, A. Haines, D. Hanrahan, D. Hunter, M. Khare, A. Krupnick, B. Lanphear, B. Lohani, K. Martin, K.V. Mathiasen, M.A. McTeer, C.J.L. Murray, J.D. Ndahimananjara, F. Perera, J. Potočnik, A.S. Preker, J. Ramesh, J. Rockström, C. Salinas, L.D. Samson, K. Sandilya, P.D. Sly, K.R. Smith, A. Steiner, R.B. Stewart, W.A. Suk, O.C.P. Schayck, G.N. Yadama, K. Yumkella, M. Zhong, The Lancet Commission on pollution and health, *The lancet*. 391.10119 (2018) 462-512, [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(17\)32345-0](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(17)32345-0).
- [3] D. Shindell, C.J. Smith, Climate and air-quality benefits of a realistic phase-out of fossil fuels, *Nature*. 573.7774 (2019) 408-411, <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1554-z>.
- [4] R. Fuller, P.J. Landrigan, K. Balakrishnan, G. Bathan, S. Bose-O'Reilly, M. Brauer, J. Caravanos, T. Chiles, A. Cohen, L. Corra, M. Cropper, G. Ferraro, J. Hanna, D. Hanrahan, H. Hu, D. Hunter, G. Janata, R. Kupka, B. Lanphear, M. Lichtveld, K. Martin, A. Mustapha, E.S. Triana, K. Sandilya, L. Schaeffli, J. Shaw, J. Seddon, W. Suk, M.M. Téllez-Rojo, C. Yan, Pollution and health: a progress update, *The Lancet Planetary Health*. 6.6 (2022) e535-e547, [https://doi.org/10.1016/S2542-5196\(22\)00090-0](https://doi.org/10.1016/S2542-5196(22)00090-0).
- [5] M. Romanello, C.D. Napoli, P. Drummond, C. Green, H. Kennard, P. Lampard, D. Scamman, N. Arnell, S. Ayebe-Karlsson, L.B. Ford, K. Belesova, K. Bowen, W. Cai, M. Callaghan, D. Campbell-Lendrum, J. Chambers, K.R. Daalen, C. Dalin, N. Dasandi, S. Dasgupta, M. Davies, P. Dominguez-Salas, R. Dubrow, K.L. Ebi, M. Eckelman, P. Ekins, L.E. Escobar, L. Georgeson, H. Graham, S.H. Gunther, I. Hamilton, Y. Hang, R. Hänninen, S. Hartinger, K. He, J.J. Hess, S.C. Hsu, S. Jankin, L. Jamart, O. Jay, I. Kelman, G. Kiesewetter, P. Kinney, T. Kjellstrom, D. Kniveton, J.K.W. Lee, B. Lemke, Y. Liu, Z. Liu, M. Lott, M.L. Batista, R. Lowe, F. MacGuire, M.O. Sewe, J. Martinez-Urtaza, M. Maslin, L. McAllister, A. McGushin, C. McMichael, Z. Mi, J. Milner, K. Minor, J.C. Minx, N. Mohajeri, M.M. Lakeh, K. Morrissey, S. Munzert, K.A. Murray, T. Neville, M. Nilsson, N. Obradovich, M.B. O'Hare, T. Oreszczyn, M. Otto, F. Owfi, O. Pearman, M. Rabbaniha, E.J.Z. Robinson, J. Rocklöv, R.N. Salas, J.C. Semenza, J.D. Sherman, L. Shi, J. Shumake-Guillemot, G. Silbert, M. Sofiev, M. Springmann, J. Stowell, M. Tabatabaei, J. Taylor, J. Triñanes, F. Wagner, P. Wilkinson, M. Winning, M. Yglesias-González, S. Zhang, P. Gong, H. Montgomery, A. Costello, The 2022 report of the Lancet Countdown on health and climate change: health at the mercy of fossil fuels, *The Lancet*. 400.10363 (2022) 1619-1654, [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(22\)01540-9](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(22)01540-9).
- [6] K.E. N'Tsoukpoe, H. Liu, N. Le Pierrès, L. Luo, A review on long-term sorption solar energy storage, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 13 (2009) 2385-96, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.05.008>.
- [7] Y. Ding, S. Riffat, Thermochemical energy storage technologies for building applications: a state-of-the-art review, *International Journal of Low-Carbon Technologies*. 8 (2013) 106-116, <https://doi.org/10.1093/ijlct/cts004>.

- [8] D. Liu, L. Xin-Feng, L. Bo, Z. Si-quan, X. Yan, Progress in thermochemical energy storage for concentrated solar power: a review, *International journal of energy research*. 42 (2018) 4546-4561, <https://doi.org/10.1002/er.4183>.
- [9] D. Aydin, S.P. Casey, S. Riffat, The latest advancements on thermochemical heat storage systems, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 41 (2015) 356-367, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.08.054>.
- [10] R.J. Clark, A. Mehrabadi, M. Farid, State of the art on salt hydrate thermochemical energy storage systems for use in building applications, *Journal of Energy Storage*. 27 (2020) 101145, <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101145>.
- [11] L. Lavagna, D. Burlon, R. Nisticò, V. Brancato, A. Frazzica, M. Pavese, E. Chiavazzo, Cementitious composite materials for thermal energy storage applications: a preliminary characterization and theoretical analysis, *Scientific Reports*. 10.1 (2020) 12833, <https://doi.org/10.1038/s41598-020-69502-0>.
- [12] J. Lin, Q. Zhao, H. Huang, H. Mao, Y. Liu, Y. Xiao, Applications of low-temperature thermochemical energy storage systems for salt hydrates based on material classification: A review, *Solar Energy*. 214 (2021) 149-178, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.11.055>.
- [13] J. Houben, D. Langelaan, L. Brinkman, H. Huinink, H.R. Fischer, O.C.G. Adan, Understanding the Hydration Process of Salts: The Relation between Surface Mobility and Metastability, *Crystal Growth & Design*. 22.8 (2022) 4906-4916, <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.2c00416>.
- [14] Y. Tian, C.Y. Zhao, A review of solar collectors and thermal energy storage in solar thermal applications, *Applied energy*. 104 (2013) 538-553, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.11.051>.
- [15] S.J. Wagner, E.S. Rubin, Economic implications of thermal energy storage for concentrated solar thermal power, *Renewable Energy*. 61 (2014) 81-95, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2012.08.013>.
- [16] L. Miro, J. Gasia, L. Cabeza, Thermal energy storage (TES) for industrial waste heat (IWH) recovery: a review, *Applied energy*. 179 (2016) 284-301, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.06.147>.
- [17] S. Kiyabu, J.S. Lowe, A. Ahmed, D.J. Siegel, Computational screening of hydration reactions for thermal energy storage: new materials and design rules, *Chemistry of Materials*. 30.6 (2018) 2006-2017, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b05230>.
- [18] A.J. Carrillo, J. González-Aguilar, M. Romero, J.M. Coronado, Solar energy on demand: a review on high temperature thermochemical heat storage systems and materials, *Chemical reviews*. 119 (2019) 4777-4816, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00315>.
- [19] J. Woods, A. Mahvi, A. Goyal, E. Kozubal, A. Odukumaiya, R. Jackson, Rate capability and Ragone plots for phase change thermal energy storage, *Nature Energy*. 6.3 (2021) 295-302, <https://doi.org/10.1038/s41560-021-00778-w>.
- [20] T. Yan, H. Zhang, A critical review of salt hydrates as thermochemical sorption heat storage materials: thermophysical properties and reaction kinetics, *Solar Energy*. 242 (2022) 157-183, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2022.07.002>.
- [21] G. Sadeghi, Energy storage on demand: Thermal energy storage development, materials, design, and integration challenges, *Energy Storage Materials*. 46 (2022) 192-222, <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.01.017>.

- [22] S. Koohi-Fayegh, M.A. Rosen, A review of energy storage types, applications and recent developments, *Journal of Energy Storage*. 27 (2020) 101047, <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101047>.
- [23] W. Hua, H. Yan, X. Zhang, X. Xu, L. Zhang, Y. Shi, Review of salt hydrates-based thermochemical adsorption thermal storage technologies. *Journal of Energy Storage*. 56 (2022) 106158, <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.106158>.
- [24] I. Hayatina, A. Auckaili, M. Farid, Review on Salt Hydrate Thermochemical Heat Transformer. *Energies*, 16.12 (2023) 4668, <https://doi.org/10.3390/en16124668>.
- [25] A.H. Abedin, M.A. Rosen, A critical review of thermochemical energy storage systems, *The Open Renewable Energy Journal*. 4.1 (2011) 42-46, <http://dx.doi.org/10.2174/1876387101004010042>.
- [26] P. Tatsidjodoung, N. Le Pierrès, L. Luo, A review of potential materials for thermal energy storage in building applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 18 (2013) 327-349, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.10.025>.
- [27] K.E. N'Tsoukpoe, T. Schmidt, H.U. Rammelberg, B.A. Watts, W.K.L. Ruck, A systematic multi-step screening of numerous salt hydrates for low temperature thermochemical energy storage, *Applied Energy*. 124 (2014) 1-16, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.02.053>.
- [28] F. Trausel, A.J. Jong de, R. Cuypers, A review on the properties of salt hydrates for thermochemical storage, *Energy Procedia*. 48 (2014) 447-452, <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.02.053>.
- [29] P. Pardo, A. Deydier, Z.M. Anxionnaz, S. Rougé, M. Cabassud, P. Cognet, A review on high temperature thermochemical heat energy storage, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 32 (2014) 591-610, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.12.014>.
- [30] T. Yan, R. Wang, T. Li, L. Wang, I. Fred, A review of promising candidate reactions for chemical heat storage, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 43 (2015) 13-31, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.015>.
- [31] M. Deutsch, D. Müller, C. Aumeyr, C. Jordan, C.M. Gierl, P. Weinberger, Systematic search algorithm for potential thermochemical energy storage systems, *Applied Energy*. 183 (2016) 113-20, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.08.142>.
- [32] P.A.J. Donkers, L.C. Sogütöglu, H.P. Huinink, H.R. Fischer, O.C.G. Adan, A review of salt hydrates for seasonal heat storage in domestic applications, *Applied Energy*. 199 (2017) 45-68, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.04.080>.
- [33] M. Richter, E.M. Habermann, E. Siebecke, M. Linder, A systematic screening of salt hydrates as materials for a thermochemical heat transformer, *Thermochimica Acta*. 659 (2018) 136-150, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.06.011>.
- [34] S. Afflerbach, R. Trettin, A systematic screening approach for new materials for thermochemical energy storage and conversion based on the Strunz mineral classification system, *Thermochimica Acta*. 674 (2019) 82-94, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.02.010>.
- [35] W. Kooijman, D.J. Kok, M.A.R. Blijlevens, H. Meekes, Screening double salt sulfate hydrates for application in thermochemical heat storage, *Journal of Energy Storage*. 55 (2022) 105459, <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105459>.

- [36] W. Li, J.J. Klemes, Q.W. Wang, M. Zeng, Salt hydrate-based gas-solid thermochemical energy storage: current progress, challenges, and perspectives, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 154 (2022) 111846, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111846>.
- [37] R.J. Clark, G. Gholamibozanjani, J. Woods, S. Kaur, A. Odukamaiya, S. Al-Hallaj, M. Farid, Experimental screening of salt hydrates for thermochemical energy storage for building heating application, *Journal of Energy Storage*. 51 (2022) 104415, <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104415>.
- [38] F. Desai, S.P. Jenne, P. Muthukumar, M.M. Rahman, Thermochemical energy storage system for cooling and process heating applications: a review, *Energy Conversion and Management*. 229 (2021) 113617, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113617>.
- [39] H.A. Ousaleh, S. Sair, A. Zaki, A. Younes, A. Faik, A.E. Bouari, Advanced experimental investigation of double hydrated salts and their composite for improved cycling stability and metal compatibility for long-term heat storage technologies, *Renewable Energy*. 162 (2020) 447-457, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.08.085>.
- [40] N. Mazur, M.A.R. Blijlevens, R. Ruliaman, H. Fischer, P. Donkers, H. Meekes, E. Vlieg, O. Adan, H. Huinink, Revisiting salt hydrate selection for domestic heat storage applications, *Renewable Energy*. 218 (2023) 119331, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.119331>.
- [41] J. Smith, P. Weinberger, A. Werner, Dehydration performance of a novel solid solution library of mixed Tutton salts as thermochemical heat storage materials, *Journal of Energy Storage*. 78 (2024) 110003, <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.110003>.
- [42] G. Su, X. Zhuang, Y. He, G. Zheng, A new crystal of ammonium cobalt nickel sulfate hexahydrate for UV light band-pass filter, *Optical Materials*. 30 (2008) 916-919, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2007.04.002>.
- [43] M. Oliveira, S. Ghosh, T.S. Pacheco, G.J. Perpétuo, C.J. Franco, Growth and structural analysis of ammonium nickel cobalt sulfate hexahydrate crystals, *Materials Research Express*. 4 (2017) 105036, <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa9194>.
- [44] S. Ghosh, M. Oliveira, T.S. Pacheco, G.J. Perpétuo, C.J. Franco, Growth and characterization of ammonium nickel-cobalt sulfate Tutton's salt for UV light applications, *Journal of Crystal Growth*. 487 (2018) 104-115, <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.02.027>.
- [45] A.A. Zhokhov, V.M. Masalov, I.I. Zverkova, G.A. Emelchenko, V.L. Manomenova, E.B. Rudneva, N.A. Vasilieva, A.E. Voloshin, Study of the $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ - $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ - H_2O diagram and determination of the conditions for growing $K_2(Ni,Co)(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ mixed crystals, *Crystallography Reports*. 61 (2016) 1027-1030, <https://doi.org/10.1134/S1063774516060195>.
- [46] E.B. Rudneva, V.L. Manomenova, M.V. Koldaeva, N.I. Sorokina, A.E. Voloshin, V.V. Grebenev, I.A. Verin, M.S. Lyasnikova, V.M. Masalov, A.A. Zhokhov, G.A. Emelchenko, Anomalies of Properties in a Series of $K_2Co_xNi_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ Mixed Crystals, *Crystallography Reports*. 62 (2017) 928-939, <https://doi.org/10.1134/S1063774517060207>.
- [47] T.S. Pacheco, S. Ghosh, M. Oliveira, A.A. Barbosa, G.J. Perpétuo, C.J. Franco, Growth and characterization of potassium cobalt nickel sulfate hexahydrate (KCNSH) crystals: a new UV light filter,

Journal of Science: Advanced Materials and Devices. 2 (2017) 354-359, <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2017.08.002>.

[48] M. Filep, K. Molnár, M. Sabov, Z. Csoma, A. Pogodin, Structural, thermal, and optical properties of Co^{2+} and Mg^{2+} doped $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ single crystals, *Optical Materials*. 122 (2021) 111753, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111753>.

[49] H.A. Ousaleh, S. Sair, A. Zaki, A. Faik, J.M. Igartua, A.E. Bouari, Double hydrates salt as sustainable thermochemical energy storage materials: evaluation of dehydration behavior and structural phase transition reversibility, *Solar Energy*. 201 (2020) 846-856, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.03.067>.

[50] M. Goldstein, Some physical chemical aspects of heat storage, UN Conf. new sources energy, Rome, III (1961) 411-7.

[51] A.H. Abedin, M.A. Rosen, Assessment of a closed thermochemical energy storage using energy and exergy methods, *Applied Energy*. 93 (2012) 18-23, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.05.041>.

[52] B. Michel, P. Neveu, N. Mazet, Comparison of closed and open thermochemical processes, for long-term thermal energy storage applications, *Energy*. 72 (2014) 702-16, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.05.097>.

[53] A. Kur, J. Darkwa, J. Calautit, R. Boukhanouf, M. Worall, Solid-gas thermochemical energy storage materials and reactors for low to high-temperature applications: a concise review, *Energies*. 16 (2023) 756, <https://doi.org/10.3390/en16020756>.

[54] A.E. Tutton, XXXVI. - the bearing of the results of the investigations of the simple and double sulphates containing potassium, rubidium, and cesium on the nature of the structural unit, *Journal of the Chemical Society, Transactions*. 69 (1896) 507-525, <https://doi.org/10.1039/CT8966900507>.

[55] T.N. Margulis, D.H. Templetov, Crystal structure and hydrogen of bonding o magnesium ammonium sulfate hexahydrate, *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*. 117 (1962) 344-357, <https://doi.org/10.1524/zkri.1962.117.16.344>.

[56] H. Montgomery, E.C. Lingafelter, The crystal structure of Tutton's salts. II. Magnesium ammonium sulfate hexahydrate and nickel ammonium sulfate hexahydrate, *Acta Crystallographica*. 17 (1964) 1478-1479, <https://doi.org/10.1107/S0365110X6400367X>.

[57] F. Bosi, G. Belardi, P. Ballirano, Structural features in Tutton's salts $\text{K}_2[\text{M}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$, with $\text{M}^{2+} = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{and Zn}$, *American Mineralogist*. 94 (2009) 74-82, <https://doi.org/10.2138/am.2009.2898>.

[58] W. Hoffman, Die Struktur der Tuttonschen Salze, *Z. Krist.* 78 (1931) 279-331, <https://doi.org/10.1524/zkri.1931.78.1.279>.

[59] J. Campbell, D.P. Ryan, L.M. Simpson, Interionic forces in crystals-II. Infrared spectra of SO_4 groups and "octahedrally" coordinated water in some alums, Tutton salts, and the double salts obtained by dehydrating them, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. 26 (1970) 2351-2361, [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(70\)80188-X](https://doi.org/10.1016/0584-8539(70)80188-X).

[60] B. Beagley, A. Eriksson, J. Lindgren, I. Persson, L.G.M. Pettersson, M. Sandstrom, U. Wahlgren, E.W. White, A computational and experimental study on the Jahn-Teller effect in the hydrated copper (II) ion.

Comparisons with hydrated nickel (II) ions in aqueous solution and solid Tutton's salts, *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1 (1989) 2395-2408, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/1/13/012>.

[61] J.G.O. Neto, J.R. Viana, A.D.S.G. Lima; J.B.O. Lopes, A.P. Ayala, M.R. Lage, S.R. Stoyanov, A.O. Santos, R. Lang, Assessing the Novel Mixed Tutton Salts $K_2Mn_{0.03}Ni_{0.97}(SO_4)_2(H_2O)_6$ and $K_2Mn_{0.18}Cu_{0.82}(SO_4)_2(H_2O)_6$ for Thermochemical Heat Storage Applications: An Experimental-Theoretical Study, *Molecules* 28 (2023) 8058, <https://doi.org/10.3390/molecules28248058>.

[62] Tutton, A.E.H., XXIV. - Connection between the atomic weight of contained metals and the magnitude of the angles of crystals of isomorphous series. A study of the potassium, rubidium, and cesium salts of the monoclinic series of double sulphates $R_2M(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, *Journal of the Chemical Society, Transactions*. 63 (1893) 337-423, <https://doi.org/10.1039/CT8936300337>.

[63] Tutton, A.E.H., XXXIV. - Connection between the atomic weight of contained metals, and the crystallographical characters of isomorphous salts. The volume and optical relationships of the potassium, rubidium, and cesium salts of the monoclinic series of double sulphates, $R_2M(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, *Journal of the Chemical Society, Transactions*. 69 (1896) 344-495 <https://doi.org/10.1039/CT8966900344>.

[64] Tutton, A.E.H., A comparative crystallographical study of the double selenates of the series $R_2M(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Salts in which M is Zinc, *Proceedings of the Royal Society of London*. 67 (1901) 58-84, <https://doi.org/10.1098/rspl.1900.0002>.

[65] H. Rietveld, Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, *Acta Crystallographica*, 22 (1967) 151-152, <https://doi.org/10.1107/S0365110X67000234>.

[66] A.C. Larson, R.B.V. Dreele, General Structure Analysis System. LANSCE, MS-H805, Los Alamos, New Mexico, (1994).

[67] B.H. Toby, EXPGUI, a graphical user interface for GSAS, *Journal of Applied Crystallography*. 34 (2001) 210-213, <https://doi.org/10.1107/S0021889801002242>.

[68] E.V. Belogub, S.V. Krivovichev, I.V. Pekov, A.M. Kuznetsov, V.O. Yapaskurt, V.A. Kotlyarov, N.V. Chukanov, D.I. Belakovskiy, Nickelpicromerite, $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, a new picromerite-group mineral from Slyudorudnik, South Urals, Russia, *Mineralogy and Petrology*. 109 (2015) 143-152, <https://doi.org/10.1007/s00710-014-0360-4>.

[69] Barbalace, K., Periodic Table of Elements - Sorted by Ionic Radius, 1995-2024. <https://EnvironmentalChemistry.com/yogi/periodic/ionicradius.html>.

[70] N.A. Vasil'eva, N.I. Sorokina, A.M. Antipin, I.A. Verin, A.E. Voloshin, Transformation of the structure in a series of mixed $K_2Ni_xCo_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ single crystals, *Jetp Letters*. 102 (2015) 448-451, <https://doi.org/10.1134/S0021364015190169>.

[71] T.H. Tahirov, T.H. Lu, C.C. Huang, C.S. Chung, A precise structure redetermination of nickel ammonium sulfate hexahydrate, $Ni(H_2O)_6 \cdot 2NH_4 \cdot 2SO_4$, *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*. 50 (1994) 668-669, <https://doi.org/10.1107/S0108270193010492>.

[72] X.H. Li, Z.G. Li, Diammonium hexaaquacobalt (II) bis (sulfate), *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*. 60 (2004) i114-i115, <https://doi.org/10.1107/S1600536804018872>.

- [73] V. Sidey, On the effective ionic radii for ammonium, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*. 72 (2016) 626-633, <https://doi.org/10.1107/S2052520616008064>.
- [74] A.A. E-Fadl, L. Maini, T. Tatarchuk, I. Yaremiy, A.M. Nashaat, Crystal growth and spectroscopic studies of new ammonium potassium zinc sulfate hexahydrate single crystal, *Vibrational Spectroscopy*. 104 (2019) 102942, <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2019.102942>.
- [75] M. Georgiev, D. Marinova, D. Stoilova, Vibrational behavior of matrix-isolated ions in Tutton compounds. III: Infrared spectroscopic study of NH_4^+ and SO_4^{2-} ions included in cobalt sulfates and selenates, *Vibrational Spectroscopy*. 53 (2010) 233-238, <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2010.03.014>.
- [76] D. Marinova, M. Georgiev, D. Stoilova, Vibrational behavior of matrix-isolated ions in Tutton compounds IV. Infrared spectroscopic study of NH_4^+ and SO_4^{2-} ions included in nickel sulfates and selenates, *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*. 45 (2010) 637-642, <https://doi.org/10.1002/crat.200900668>.
- [77] D. Marinova, V. Karadjova, D. Stoilova, Infrared spectroscopic study of SO_4^{2-} ions included in $\text{M}'_2\text{M}''(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}' = \text{K}, \text{NH}_4^+$; $\text{M}'' = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) and NH_4^+ ions included in $\text{K}_2\text{M}''(\text{XO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{M}'' = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$), *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 134 (2015) 526-534, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.06.114>.
- [78] H. Marzougui, S.A. Essaies, D.B.H. Chehimi, Synthesis, thermal, XRD and spectroscopic studies characterization of Tutton salt $\text{K}_2\text{M}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ni}$), *Journal of Molecular Structure*. 1120 (2016) 234-238, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.05.040>.
- [79] S. Ghosh, S. Ullah, J.P.A. Mendonça, L.G. Moura, M.G. Menezes, L.S. Flôres, T.S. Pacheco, L.F.C. de Oliveira, F. Sato, O.S. Ferreira, Electronic properties and vibrational spectra of $(\text{NH}_4)_2\text{M}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}$) Tutton's salt: DFT and experimental study, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 218 (2019) 281-292, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.04.023>.
- [80] A. Bejaoui, A. Souamti, M. Kahlaoui, A.D.L. Gorrín, J.M. Palomino, D.B.H. Chehimi, Synthesis, characterization, thermal analysis and electrical properties of $(\text{NH}_4)_2\text{M}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}$), *Materials Science and Engineering: B*. 240 (2019) 97-105, <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2019.01.016>.
- [81] J.G.O. Neto, J.O. Carvalho, J.V. Marques, G.D.S. Souza, L.F.L. Silva, F.F. Sousa, P.F.F. Filho, A.O. Santos, R. Lang, Tutton $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ salt: Structural-vibrational properties as a function of temperature and ab initio calculations, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 306 (2024) 123611, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.123611>.
- [82] M.V. Barashkov, A.A. Zazhugin, A.I. Komyak, S.N. Shashkov, Low-frequency vibrational spectra of crystals of tutton salts, *Journal of Applied Spectroscopy*. 67 (2000) 605-611, <https://doi.org/10.1007/BF02681292>.
- [83] T.S. Pacheco, Z.M.C. Ludwig, S. Ghosh, V.H. Oliveira, D.R. Sant'Anna, C.B. Costa, R. Lopes, S.O. Oliveira, T.D.S. Pierre, R.A. Sousa, Growth, characterization and vibrational spectroscopy of $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Nd crystals, *Materials Research Express*. 6 (2019) 096302, <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab2bbd>.

- [84] E.C. Paiva, F.P. Oliveira, S. Ghosh, T.S. Pacheco, R. R. Leite, R.L. Souza, Z.M.C. Ludwig, M.D. Martins, Synthesis and vibrational spectroscopy of $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{Cr}_x\text{S}_{1-x}\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Tutton's salt, *Vibrational Spectroscopy*. 111 (2020) 103178, <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2020.103178>.
- [85] C. Moriyoshi, K. Itoh, T. Hikita, Structural study of phase transition in $\text{K}_2\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$ crystals, *Journal of the Physical Society of Japan*. 64 (1995) 4726-4732, <https://doi.org/10.1143/jpsj.64.4726>.
- [86] D. Speer, E. Salje, Phase transitions in langbeinites I: Crystal chemistry and structures of K-double sulfates of the langbeinite type $\text{M}^{2+}\text{K}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{M}^{2+} = \text{Mg, Ni, Co, Zn, Ca}$, *Physics and chemistry of minerals*. 13 (1986) 17-24, <https://doi.org/10.1007/BF00307309>.
- [87] A. Souamti, L. Zayani, J.M. Palomino, M.C. Yusta, C.P. Vicente, D.B.H. Chehimi, Synthesis, characterization and thermal analysis of $\text{K}_2\text{M}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg, Co, Cu}$), *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 122 (2015) 929-936, <https://doi.org/10.1007/s10973-015-4779-6>.
- [88] V.T. Yilmaz, H. İçbudak, H. Ölmez, Thermal behaviour and kinetic analysis of the thermogravimetric data of double ammonium sulphate hexahydrate salts of Mn (II), Fe (II), Co (II), Ni (II) and Cu (II), *Thermochimica Acta*. 244 (1994) 85-92, [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(94\)80209-2](https://doi.org/10.1016/0040-6031(94)80209-2).
- [89] A. Morales, N. Cooper, B.A. Reisner, T.C. DeVore, Enthalpies of formation and standard entropies for some potassium Tutton salts, *Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis*. 8 (2022) 100085, <https://doi.org/10.1016/j.ctta.2022.100085>.
- [90] Y. Elerman, Refinement of the crystal structure of $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*. 44 (1988) 599, <https://doi.org/10.1107/S0108270187012447>.
- [91] R. J. Angel and L. W. Finger, Polymorphism of nickel sulfate hexahydrate, *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*. 44 (1988) 1869, <https://doi.org/10.1107/S0108270188006717>.