ANÁLISIS TÉRMICO COMPLEMENTARIO Y SIMULTÁNEO DSC-TGA EN CSH_2PO_4

Ismael Piñeres[*]*, Neil Torres, Julio Trochéz, Henry Núñez, Ever Ortiz.*

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*). Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (1): 117-119

ANÁLISIS TÉRMICO COMPLEMENTARIO Y SIMULTÁNEO DSC-TGA EN CSH_2PO_4

Ismael Piñeres[*]*, Neil Torres, Julio Trochéz, Henry Núñez, Ever Ortiz.*

Facultad de Ciencias Básicas, Maestría en Ciencias Físicas SUE-Caribe
Universidad del Atlántico A. A. 1890 Barranquilla-Colombia.

E-mail: ipineres@uniatlantico.edu.co

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008

Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 20-Jul-2009
Disponible en*: www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html*

Resumen

Usando las técnicas de análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y DSC *simultánea* con TGA, se ha estudiado el comportamiento térmico para temperaturas superiores a la ambiente de la sal acida fosfato diácido de cesio, CsH_2PO_4, a la cual se le ha asociado una transición alrededor de 150 °C y otra a una fase de superconducción protónica por encima de *230 ºC.* Los resultados muestran una clara coincidencia entre las temperaturas en la cuales la muestra presenta pérdida de peso y las temperaturas donde se presentan las anomalías endotérmicas (alrededor de 150 y 230°C). Por tanto creemos que las anomalías endotérmicas DSC que CsH_2PO_4 presenta a estas temperaturas con consecuencia exclusiva de procesos de descomposición superficial y así las reportadas transiciones de fase a 150 y 230 ºC podrían no tener lugar.

Palabras Claves: *CsH_2PO_4, conductor superprotónico, transición de fase, descomposición térmica*

Abstract

By using the techniques differential scanning calorimetric (DSC), thermo-gravimetric analysis (TGA) and simultaneous, DSC-TGA, it has been studied the thermal behavior of the acid salt cesium dihydrogen phosphate, CsH_2PO_4 (CDP), above room temperature. The results shows that just at the temperature where phase transitions at 150 and 230 °C has been reported, small but clear weight loss steeps appear. Therefore, we conclude that the observed DSC endodermic anomalies are consequence exclusively of surface chemical decomposition, and thus the reported phase transitions at these temperatures (that is the superprotonic-conducting phase) for CDP does not exist.

Keywords*: CsH_2PO_4, Superprotonic conductor, phase transition, thermal decomposition*

1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas se ha incrementado notablemente la búsqueda y estudio de materiales conductores iónicos y/o superiónicos. El origen de esta búsqueda se ha motivado por la posible aplicación tecnológica de estos materiales como separadores electrolíticos (buenos conductores de protones y mal conductores de electrones) en la fabricación de celdas combustibles. Sin embargo la ingeniería de nuevos materiales exige conocimiento de los mecanismos que subyacen en el proceso de transporte de iones, que desafortunadamente aun no se han establecidos en su totalidad. Uno de de estos materiales que según algunos investigadores, [1,2] ha sido utilizado como separador electrolítico es el CsH_2PO_4, (CDP). Este compuesto es una sal ácida miembro de la familia del KH_2PO_4 (KDP), (MH_2XO_4, donde X = S, P; M = Rb, Cs, K), que según la literatura [3] presenta una fase de conductividad superprotónica por encima de 230 ºC.

Medidas de termogravimentría (TG) realizadas por Rashkovich *et al* [4] en cristales de CDP no registraron pérdidas de peso en el rango comprendido entre 25 y 300 ºC y por otra parte sus medidas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) mostraron dos anomalías endotérmicas a 230 y 265 ºC respectivamente [4]. A partir de estos resultados estos autores concluyeron que el CDP presenta dos transformaciones polifórmicas a dichas temperaturas. Una década más tarde, Bronowska *et al*. [5], al realizar medidas de difracción de rayos X en CDP, reportaron haber encontrado una desviación de la linealidad de los

parámetros de red a 149 ºC con respecto a la temperatura. Más tarde, en 1997 el mismo Bronowska [6], encuentra que cuando CDP se calienta desde temperatura ambiente a través de 232 ºC su la estructura monoclínica transforma a una fase de conducción superprotónica cubica (con grupo espacial Pm – 3m).

Por su parte Baranov *et al*. [7] al realizar medidas de espectroscopía de impedancias como función de la temperatura mostraron que la conductividad del CDP aumenta abruptamente cuatro ordenes de magnitud cuando esta se calienta a través de la temperatura de transición de la fase monoclínica a la cúbica reportada por Bronowska [6].

Finalmente es importante indicar que a partir del análisis de resultados reportados Lee [8], Ortiz *et al*. [9] y Ho-Park [10], los cuales han presentado una hipótesis completamente contraría para el comportamiento a altas temperaturas del CDP. Ellos postulan que las transiciones de fase reportada para este compuesto para temperaturas superiores a la ambiente realmente no existen y proponen la hipótesis de que las anomalías térmicas incluyendo los incrementos en conductividad que se presentan alrededor de 150 y 230°C son consecuencia exclusiva de etapas de descomposición térmica superficial del espécimen.

2. DISEÑO EXPERIMENTAL

Cristales de CDP se crecieron usando el método de evaporación lenta de solución acuosa de cantidades estequiometrias de carbonato de cesio, $CsCO_3$, y acido fosfórico, H_2SO_4. a 1 Atm de presión, temperatura ambiente y 40 % de humedad relativa. Las medidas de análisis termogravimétrico (TG), calorimetría diferencial de barrido (DCS) y simultaneas DSC – TGA se realizaron usando un Analizador Termogravímetrico TGA de Alta Resolución TA Instruments TGA 2950, un calorímetro Diferencial de Barrido Modulado TA-Instruments 2920 y un analizador simultáneo TGA - DSC, TA - Instruments 2960, respectivamente. Se usaron porta muestras de platino y nitrógeno como gas de purga. La velocidad de calentamiento utilizada en los experimentos fue de 8 ºC/min.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las figura 1 y 2. muestran la dependencia de la temperatura para medidas complementarias DCS – TGA realizadas en cristales de CDP así como la derivada con la temperatura de la curva TG, (curva DTG). Las curvas TG, de ambas figuras, muestran perdidas de peso a 150.5 y 231.20 ºC, respectivamente, para las cuales la curva DTG presenta temperaturas de pico a 151.8 y 231.50 ºC, correspondientemente. Por su parte las curvas DSC presentan, en cada figura, una anomalía endotérmica con temperaturas de pico de 151.0 y 232.09 ºC respectivamente. Comparando los resultados obtenidos en la curvas DTG y DSC en cada figura, es claro que la temperatura de pico de la curva DTG, 151.8 y 231.50 ºC, coincide casi exactamente con la temperatura de pico de la curva DSC, 151.0 y 232.09 ºC.

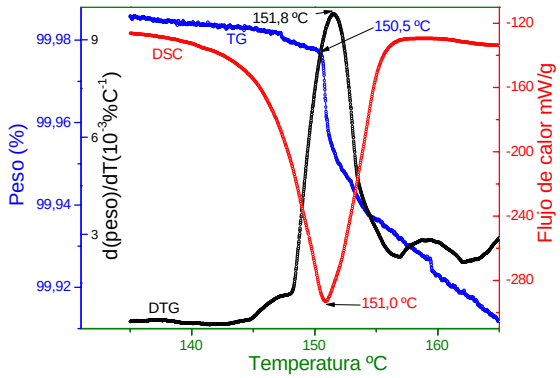


Figura 1. Medidas complementarias DSC-TGA cuando CDP se calienta a 8 ºC/min entre 130 y 170 ºC

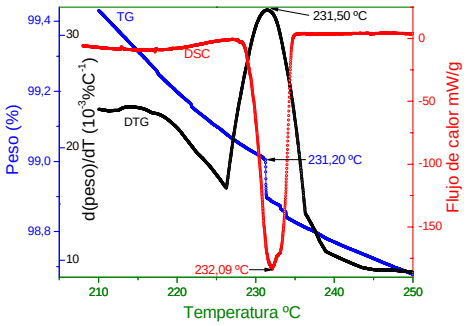


Figura 2. Medidas complementarias DSC-TGA cuando CDP se calienta a 8 ºC/min entre 210 y 250 ºC

A partir de estos resultados podemos establecer que las anomalías endotérmicas DSC inicialmente asociadas a las transiciones de fase alrededor de 150 y 230 °C son realmente consecuencia de eventos de descomposición superficial siguiendo posiblemente la reacción:

$$2CsH_2PO_4 \rightarrow Cs_2H_2S_2O_7 + H_2O \quad (1)$$

Teniendo en cuenta que los valores de la temperatura de inicio de descomposición superficial dependen de la calidad de la superficie del cristal, (densidad y tipo de defectos estructurales) se hace indispensable medir el flujo de calor DSC y peso simultáneamente sobre una misma muestra. De esta forma para confirmar las medidas complementarias DSC y TG, se realizaron medidas *simultáneas* DSC-TGA en un cristal de CDP. Las figuras 3 y 4 muestran los resultados para los eventos alrededor de 150 y 230 °C, respectivamente.

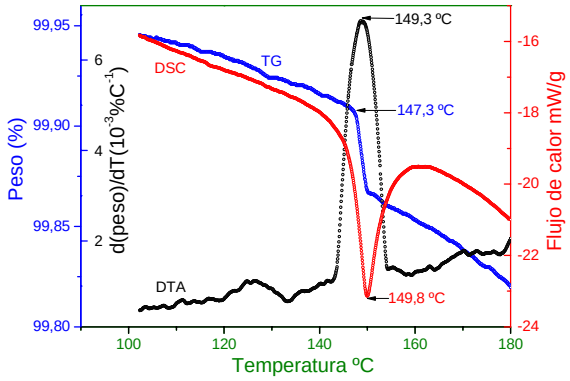


Figura 3. Medidas simultáneas DSC-TGA cuando CDP se calienta a 8 ºC/min entre 100 y 180 ºC

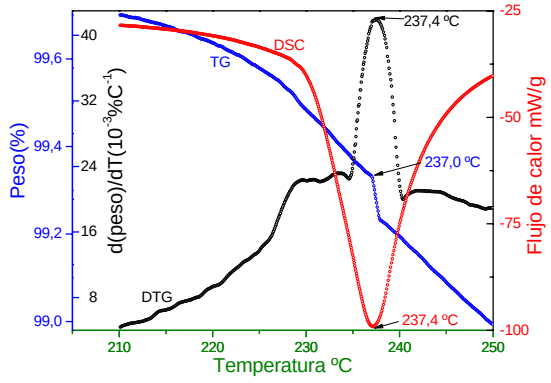


Figura 4. Medidas simultáneas DSC-TGA cuando CDP se calienta a 8 ºC/min entre 210 y 250 ºC

En este caso las temperaturas de pico de las anomalías endotérmicas, 149.8 y 237.4 ºC, nuevamente coinciden con la temperaturas de pico de las curvas DTG, 149.3 y 237.4 ºC.

Estas observaciones, especialmente la última, constituyen una nueva evidencia a favor de la hipótesis presentada por Lee [8], Ortiz *et al.* [9] y Ho-Park [10] de la no existencia de la fase de conducción superprotónica en CDP y en cambio están a favor del planteamiento que la alta conductividad iónica registrada por encima de 230 °C es consecuencia exclusiva de un proceso de descomposición térmica superficial [9,10].

4. CONCLUSIONES

Las medidas complementarias y simultáneas DSC-TGA soportan la hipótesis planteada por Lee [8], Ortiz *et al.* [9] y Ho-Park [10] en la cual las anomalías endotérmicas DSC alrededor de 150 ºC y 230 °C no son resultado de trasformaciones físicas si no consecuencias de la entalpía de la reacción química (1) en la superficie de la muestra. Una parte del agua se evapora y la otra queda ligada al pirofosfato de cesio, $Cs_2H_2P_2O_7$, la cual al disolver parte de la sal se constituye en un electrolito que da cuenta de la alta conductividad iónica observada por encima de 230°C [7].

5. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

[1] Boysen D. A., Uda T.,Chisholm C.R.I., Haile S. M., Science 303, 68 (2004).

[2] Haile S. M., Chisholm C.R.I., Sasaki K., Boysen D. A., Uda T., Faraday Discuss 134, 17 (2007).

[3] Baranov A. I., Khiznichenko V. P., Sandler V. A., Shuvalov L. A., Ferroelectrics. 81 (1988) 183.

[4] Rashkovich L. H., Meteva K. B., Shevchik Ya.E´ ., Hoffman V. G. and A. V. Mishchenko, Sov. Phys. Crystallogr., 22 (5), 613–615. (1977).

[5] Bronowska W., and Pietraszko A., Solid State Commun. 76, 293 (1990).

[6] Bronowska W., JCPDS – International Center for Diffraction Date 1997.

[7] Baranov A. I., Khiznichenko V. P. and Shuvalov L. A., Ferroelectrics 100, 135 (1989).

[8] Lee K.-S., J. Phys. Chem. Solids 57, 333 (1996).

[9] E. Ortiz, R.A. Vargas and B.E. Mellander, Solid State Ionics, 125, 177 (1999).

[10] J-H. Park, Physycal Review B 69, 054104 (2004).