

## COMPORTAMIENTO DE LAS FASES DEL $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ A ALTAS TEMPERATURAS

### PHASE BEHAVIOR OF $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ AT HIGH TEMPERATURES

Yeimy Londoño<sup>1</sup>, Diego Peña-Lara<sup>2</sup>, Jesús E. Diosa<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Programa Alimentos y Electrónica, Universidad del Valle, sedes Palmira y Tuluá - Colombia

<sup>2</sup> Departamento de Física, Universidad del Valle, Cali - Colombia

(Recibido: Octubre/2015. Aceptado: Mayo/2016)

#### Resumen

Hemos usado las técnicas de calorimetría de barrido diferencial (DSC), análisis termogravimétrico (TGA) y espectroscopia de impedancias (IS) para estudiar el comportamiento de las fases del sistema  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a temperaturas por encima de la temperatura ambiente. Los resultados de DSC muestran cinco anomalías endotérmicas con picos alrededor de  $70^\circ\text{C}$ ,  $120^\circ\text{C}$ ,  $210^\circ\text{C}$ ,  $325^\circ\text{C}$  y  $350^\circ\text{C}$ , durante el primer barrido de calentamiento, pero ninguna anomalía aparece en el siguiente barrido de enfriamiento. Los resultados de TGA revelan que la muestra fresca de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  pierde peso cuando es calentada por primera vez a través de las diferentes temperaturas. La resistencia eléctrica de la muestra fresca de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  también exhibe fuertes variaciones a través de las anomalías ubicadas alrededor de  $70^\circ\text{C}$  y  $120^\circ\text{C}$ , indicando que el transporte iónico es favorecido entre  $55^\circ\text{C}$  y  $108^\circ\text{C}$  y entre  $120^\circ\text{C}$  y  $150^\circ\text{C}$ . Nosotros discutimos y atribuimos el comportamiento observado en el  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a lo largo de todas las temperaturas donde se observan las anomalías, como una consecuencia de procesos de deshidratación de la muestra.

**Palabras clave:**  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , Resistencia eléctrica, DSC, TGA.

## Abstract

Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetric Analysis (TGA), and Impedance Spectroscopy (IS) were used to study the phase behavior of the system,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  above room temperature. The DSC results show five endothermic anomalies with peaks around  $70^\circ\text{C}$ ,  $120^\circ\text{C}$ ,  $210^\circ\text{C}$ ,  $325^\circ\text{C}$ , and  $350^\circ\text{C}$ , during the first heating run, but any anomaly is shown on the subsequent cooling run. The TGA results show that fresh powder of  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  loses weight when the sample is first heated across the different temperatures. The electrical resistance of fresh sample  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  also shows strong variation at  $70^\circ\text{C}$  and  $120^\circ\text{C}$  anomalies, indicating that the ionic transport is enhanced between  $55^\circ\text{C}$  and  $108^\circ\text{C}$ , and between  $120^\circ\text{C}$  and  $150^\circ\text{C}$ . We discuss and attribute the observed behavior in  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  through the different temperatures, where the anomalies were observed, as a consequence of a dehydration process of the sample.

**Keywords:**  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , Electrical Resistance, DSC, TGA.

## Introducción

La familia del KDP ( $\text{MH}_2\text{PO}_4$ ;  $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}$  y  $\text{NH}_4$ ) es interesante por la presencia de enlaces de hidrógeno entre los iones de fosfato (tetraedros) los cuales juegan un papel importante sobre el ordenamiento ferroeléctrico (FE) o antiferroeléctrico (AFE) encontrado en esta familia [1]. En particular, es bien sabido que  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  exhibe una transición ferroeléctrica de baja temperatura a  $-151^\circ\text{C}$  ( $T_c$ ) [2–4]. Otra propiedad interesante de los compuestos de la familia KDP es que muestran una alta movilidad de protones [1] a temperaturas más altas. El comportamiento de fase de alta temperatura, por ejemplo, ha sido estudiado por muchos investigadores que han utilizado medidas eléctricas [3, 5–7]. En un artículo de revisión, Lee [8] da una buena visión general de todas las fases reportadas en KDP: Así para  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  por debajo de  $-151^\circ\text{C}$  indica la existencia de una fase ferroeléctrica, ferroelástica y ortorrómbica; entre  $-151^\circ\text{C}$  y  $180^\circ\text{C}$  una fase paraeléctrica,

paraelástica y tetragonal; la fase entre  $180^\circ\text{C}$  y  $233^\circ\text{C}$  ha sido sugerida ser monoclinica, mientras que la estructura cristalina de la fase de alta temperatura ( $233^\circ\text{C} < T < 259^\circ\text{C}$ , punto de fusión) no se ha identificado. En cualquier caso, el comportamiento de las fases por arriba de la temperatura ambiente sigue siendo un tema controvertido y aún no hay una idea clara sobre la naturaleza de las transiciones de fase de alta temperatura en el KDP. Incluso se ha sugerido que la alta movilidad protónica observada por encima de  $180^\circ\text{C}$  es debido a la aparición de una reacción de deshidratación térmica que favorecería la conducción protónica [8–10], en lugar de una transición de fase estructural.

Los fosfatos condensados preparados por calentamiento del sistema  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y sus correspondientes reacciones químicas han sido también estudiados [11–14]. Dos tipos de diagrama de fases son normalmente usados [8, 11]. Uno muestra la interacción de sustancias formadas por tratamiento térmico de materiales dados inicialmente en atmósferas libres y no necesariamente en condiciones de equilibrio, donde se reportan anomalías alrededor de  $34^\circ\text{C}$ ,  $160^\circ\text{C}$ ,  $240^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$  y  $625^\circ\text{C}$ , donde se reporta la formación de diferentes sales. El otro tipo representa la relación entre sustancias como fases estables bajo condiciones de equilibrio y especialmente bajo diferentes presiones de vapor de agua, haciendo que el sistema luzca más simple con anomalías alrededor de  $169^\circ\text{C}$ ,  $375^\circ\text{C}$ ,  $443^\circ\text{C}$  y  $622^\circ\text{C}$ . En este trabajo se estudió el comportamiento de las fases del  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  utilizando técnicas de calorimetría de barrido diferencial (DSC), termogravimetría (TG) y espectroscopia de impedancias (IS) en aras de aportar nuevas ideas respecto al comportamiento de las fases ya reportadas para esta muestra bajo condiciones diferentes.

## **Métodos experimentales**

Muestras en polvo de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Aldrich) fueron usados. El análisis de DSC se realizó con un equipo de TA Instruments DSC 2920 en una atmósfera de nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) a una presión de 90 psi y las medidas de TG se realizaron con un equipo de TA Instruments TGA 2050 en atmósfera de nitrógeno con un flujo de

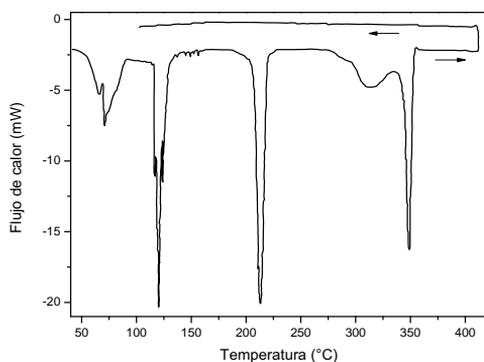


FIGURA 1. Curva DSC para el  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  durante el primer barrido de calentamiento bajo una atmósfera de nitrógeno.

50 ml/min partiendo de muestras en polvo sin ningún tratamiento térmico previo. Las medidas de resistencia se realizaron con un impedancímetro Hewlett-Packard 4192A LCR meter en atmósfera de  $\text{N}_2$ .

## Resultados y discusión

La figura 1 muestra un barrido de calentamiento y enfriamiento en el DSC tomado a una tasa de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  en una muestra fresca de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  para temperaturas por encima de la temperatura ambiente, observándose cinco anomalías endotérmicas situadas sucesivamente entre  $50^\circ\text{C}$  y  $80^\circ\text{C}$ , entre  $110^\circ\text{C}$  y  $130^\circ\text{C}$ , entre  $200^\circ\text{C}$  y  $225^\circ\text{C}$ , y dos superpuestas entre  $275^\circ\text{C}$  y  $360^\circ\text{C}$ .

La figura 2 muestra una curva de termogravimetría TG, tomado en una muestra fresca de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  al someterse a una tasa de calentamiento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  en una atmósfera  $\text{N}_2$ . El termograma muestra efectivamente pérdidas de peso de la muestra alrededor de las temperaturas donde fueron observadas las anomalías en el DSC (ver figura 1).

La figura 3 muestra los datos de resistencia como una función de la temperatura para una muestra fresca de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  al calentarse desde  $35^\circ\text{C}$  hasta  $150^\circ\text{C}$ . Se observa inicialmente un aumento de resistencia desde un valor de  $410 \text{ k}\Omega$  hasta el valor

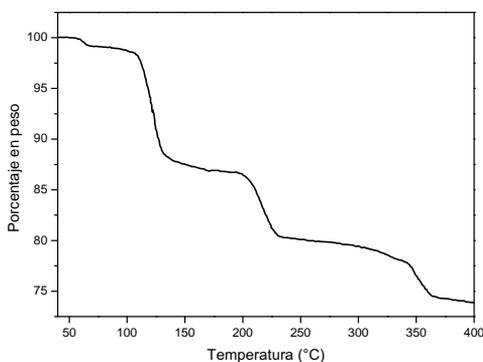


FIGURA 2. Curva de termogravimetría (TGA) para el  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  durante el primer barrido de calentamiento bajo una atmósfera de nitrógeno.

de  $1.26 \text{ M}\Omega$  al llegar a una temperatura de  $53^\circ\text{C}$ , para luego caer bruscamente ( $R = 40 \text{ k}\Omega$ ) hacia los  $67^\circ\text{C}$ . Esta caída en la resistencia está relacionada con la pérdida pequeña de peso de la muestra observada en la figura 2 y también la anomalía mostrada en el DSC de la figura 1 alrededor de  $70^\circ\text{C}$ . A partir de los  $67^\circ\text{C}$  hasta aproximadamente  $108^\circ\text{C}$  la resistencia decae lentamente. Después de los  $108^\circ\text{C}$  la resistencia empieza a incrementarse nuevamente hasta llegar a un valor de  $260 \text{ k}\Omega$  para una temperatura de unos  $120^\circ\text{C}$ , luego empieza a decaer lentamente.

Creemos que la anomalía que encontramos alrededor de  $70^\circ\text{C}$  en la figura 1, además de la pérdida pequeña de peso observada en el termograma TG de la figura 2 y la caída brusca de la resistencia entre  $55^\circ\text{C}$  y  $67^\circ\text{C}$  corresponde a la pérdida de agua superficial de la muestra de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  puro, que en el caso de la referencia [11] fue reportada a  $34^\circ\text{C}$  y asociada con la deshidratación térmica del monofosfato hidratado:



El comportamiento de la resistencia entre  $108^\circ\text{C}$  y  $120^\circ\text{C}$ , se relaciona con el pico endotérmico alrededor de  $120^\circ\text{C}$  y la correspondiente pérdida de peso observado alrededor de esta temperatura (ver figuras 1 y 2) se debe probablemente a que a  $120^\circ\text{C}$

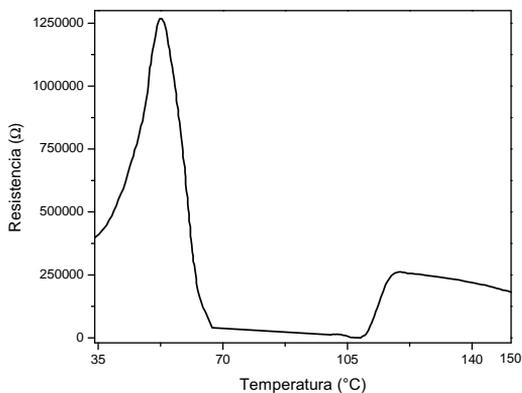


FIGURA 3. Resistencia en función de la temperatura para el  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  durante un barrido de calentamiento bajo una atmósfera de nitrógeno.

se obtiene ya casi todo el monofosfato deshidratado  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (indicando así que la conductancia eléctrica se activa térmicamente en esta fase) y se logra una conducción iónica alta característica de un electrólito sólido.

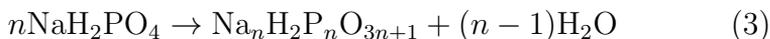
Al calentarse el  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  por encima de unos  $190^\circ\text{C}$ , se observa una anomalía alrededor de  $210^\circ\text{C}$  donde el compuesto experimenta una reacción de descomposición parcial en la que pierde peso y bien podría ser la reacción de deshidratación:



en la que se produce el  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  sugerido en las referencias [11, 12, 14], esta última alrededor de  $160^\circ\text{C}$ , pero bajo condiciones externas diferentes a las consideradas en este trabajo. Así en la referencia [13] dicha reacción se produciría alrededor de  $230^\circ\text{C}$  y en la referencia [14] alrededor de  $223^\circ\text{C}$ . La reacción de deshidratación (2) comenzaría en la superficie de la muestra y es análoga a la observada en otros compuestos de la familia KDP ( $\text{MH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{M} = \text{K, Rb, Cs}$ ) [8].

Para temperaturas mayores, entre  $275^\circ\text{C}$  y  $360^\circ$ , la muestra se sigue deshidratando y se observan dos anomalías superpuestas con picos alrededor de  $325^\circ\text{C}$  y  $350^\circ\text{C}$  (figuras 1 y 2). La anomalía observada

alrededor de  $325^\circ\text{C}$  podría ser debido a la formación de productos intermedios, ecuación 3:



para  $n = 4$  y  $6$ , según lo sugerido por Zikun [14] para temperaturas entre  $270^\circ\text{C}$  y  $340^\circ\text{C}$ . Park *et. al.* [7, 15, 16] menciona que los procesos de polimerización y descomposición dependen de la temperatura y de productos intermedios inestables. Por lo cual una mezcla de productos intermedios puede ser formado en este rango de temperatura entre  $270^\circ\text{C}$  y  $340^\circ\text{C}$  [14], y en nuestro caso en el rango de temperaturas entre  $275^\circ\text{C}$  y  $340^\circ\text{C}$ .

Para temperaturas por arriba de  $340^\circ\text{C}$  continua el proceso de deshidratación y se observa una anomalía alrededor de  $350^\circ\text{C}$  la cual podría estar relacionada con la formación del producto final  $\text{NaPO}_3$  sugerido por Zikun [14] alrededor de  $352^\circ\text{C}$ , o por la referencia [13] alrededor de  $358^\circ\text{C}$  o según la referencia [12] entre  $260^\circ$  a  $360^\circ\text{C}$ .

## Conclusiones

El comportamiento a altas temperaturas del  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  fue estudiado por medio de medidas de DSC, TGA y IS en el rango de temperaturas entre  $35^\circ\text{C}$  y  $400^\circ\text{C}$ . Los resultados de DSC muestran cinco anomalías endotérmicas con picos alrededor de  $70^\circ\text{C}$ ,  $120^\circ\text{C}$ ,  $210^\circ\text{C}$ ,  $325^\circ\text{C}$  y  $350^\circ\text{C}$ , respectivamente, las cuales están acompañadas de pérdida de peso como lo muestran las medidas de TGA. Lo anterior nos permite concluir y de común acuerdo con otros investigadores [8, 12–14] que todas las anomalías observadas son fruto de procesos de deshidratación las cuales dejan diferentes productos mostrados en las ecuaciones (1), (2) y (3), para finalmente obtener el producto final  $\text{NaPO}_3$ . Finalmente los cambios bruscos observados en nuestras medidas de resistencia están relacionados con las anomalías y el proceso de deshidratación observados.

## Agradecimientos

Los autores dan las gracias por el soporte recibido del CEMN, Centro de Excelencia de Nuevos Materiales.

## Referencias

- [1] K. D. Kreuer, *Chem. Mater.* **8**, 610 (1996).
- [2] K.-S. Lee, *Solid State Ion.* **28-30**, 1617 (1988).
- [3] J. Grinberg, S. Levin, I. Pelah, and E. Wiener, *Solid State Comm.* **5**, 863 (1967).
- [4] E. Rapoport, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 1349 (1966).
- [5] M. O’Keeffe and C. T. Perrino, *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 211 (1967).
- [6] R. Blinc, V. Dimic, D. Kolar, G. Lahajnar, G. Stepisnik, S. Zumer, N. Vene, and D. Hadzi, *J. Chem. Phys.* **49**, 4996 (1968).
- [7] J. H. Park, K. S. Lee, J. B. Kim, and J. N. Kim, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 5491 (1996).
- [8] K.-S. Lee, *J. Phys. Chem. Solids* **57**, 333 (1996).
- [9] E. Ortiz, R. A. Vargas, and B. E. Mellander, *J. Phys. Chem. Solids* **59**, 305 (1998).
- [10] J. H. Park, *Phy. Rev. B* **69**, 054104 (2004).
- [11] O. Thilo, *Condensed Phosphates and Arsenates, 4, Edit. by H. J. Emeleus y A. G. Sharpe* (Academic Press, New York, 1962) pp. 1–75.
- [12] A. Ghule, R. Murugan, and H. Chang, *Inorg. Chem.* **40**, 5917 (2001).
- [13] D. A. Boysen, *Superprotonic Solid Acids: Structure, Properties, and Applications* (Ph. D. Thesis of California Institute of Technology, 2004).
- [14] Z. Li and T. Tang, *Thermochimica Acta* **501**, 59 (2010).
- [15] J. H. Park, K. S. Lee, J. B. Kim, and J. N. Kim, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 9457 (1997).
- [16] J. H. Park, K. S. Lee, and J. N. Kim, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 9593 (1998).