



Estudio del Sistema $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$. Diagrama de fases y caracterización del LiNaSO_4

J. MATA, X. SOLANS, M. FONT-BARDIA

Departament de Cristal·lografía, Martí i Franquès s/n, Universidad de Barcelona. 08028 Barcelona.

Se presenta un estudio exhaustivo del diagrama de fase del sistema binario $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$. El diagrama de fases se determinó mediante termo-diffractometría de rayos-X en muestras de polvo y calorimetría ATD. Se obtiene una nueva fase de fórmula $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{SO}_4$, con $1 \leq x \leq 1.22$. La estructura cristalina de $\beta\text{-LiNaSO}_4$ se determinó por difracción de rayos-X sobre un monocristal. Este estudio muestra que los cristales usualmente se maclan cuando el crecimiento es por solución, lo cual explica la baja polarización espontánea. Se explica la dispersión Raman de los compuestos Li_2SO_4 , Na_2SO_4 y LiNaSO_4 , a partir de los datos estructurales. Las medidas experimentales se han efectuado a diferentes velocidades de calentamiento y enfriamiento.

Palabras Clave: Cerámicas ferroeléctricas, LiNaSO_4 , caracterización estructural, difracción de rayos X, espectroscopía Raman.

Study of the System $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ Phase Diagram and Characterization of the LiNaSO_4

An exhaustive study of the phase diagram of binary system $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ is presented. Phase diagram was determined using thermo-X-ray diffraction in powder samples and calorimetry ATD. A new phase with formula $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{SO}_4$ has been obtained, with $1 \leq x \leq 1.22$. The crystal structure of $\beta\text{-LiNaSO}_4$ was determined from single-crystal X-ray diffraction. This study shows that the crystals usually become twinned when the growth is by solution; which explains the poor spontaneous polarization. The Raman dispersion of Li_2SO_4 , Na_2SO_4 and LiNaSO_4 compounds is explained from the structural data. The measurements have been made at different heating and cooling rate.

Keywords: Ferroelectric ceramics, LiNaSO_4 , structural characterization, x-ray diffraction, Raman spectroscopy.

1. INTRODUCCIÓN

El estudio de materiales susceptibles de ser utilizados como electrolitos o electrodos a alta temperatura en baterías de estado sólido, fundamentalmente de iones de litio, es en la actualidad de gran interés. Entre los materiales estudiados podemos citar a los compuestos derivados de la estructura tipo perovskita como los son los sulfatos de elementos monovalentes, donde la especie móvil, el litio, ocupa diferentes posiciones en la estructura. Algunos de estos sulfatos presentan superconductividad iónica a alta temperatura, como ocurre en el sistema $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$. El primer estudio sobre el diagrama de fase de este sistema fue elaborado por Nacken (1) y posteriormente fue redeterminado por Schroeder (2,3). En este diagrama de fase se observa la formación de un compuesto intermedio; LiNaSO_4 . En (1) y (2) se considera que la descomposición del $\alpha\text{-LiNaSO}_4$ da lugar a $\alpha\text{-Li}_2\text{SO}_4 + \alpha\text{-Na}_2\text{SO}_4$ durante el proceso de enfriamiento, mientras en (3) se considera la existencia de una transición de fase entre la fase α y la fase β .

El Li_2SO_4 sufre una transición de fase a 851 K (4). La estructura de la fase a alta temperatura, llamada fase α ha sido determinada a 908 K (5), 883 K (6) y 873 K (7). La fase de baja temperatura; llamada fase β fue determinada a temperatura ambiente (8). Se han realizado diferentes estudios; térmicos (4), de conductibilidad eléctrica (9), de difusión iónica (4,10). Todos estos estudios concluyen que la fase $\alpha\text{-Li}_2\text{SO}_4$ es un superconductor iónico. A partir de los estudios estructurales mencionados anteriormente se han propuesto dos tipos de modelos que describen el mecanismo que origina la conducción iónica; el modelo "Paddle wheel" y el modelo "Percolation" (11).

El Na_2SO_4 sufre cuatro transiciones de fase en el rango de temperaturas 700 K - 293 K. Los estudios efectuados mediante Análisis

Térmico y de Conductibilidad Eléctrica muestran que las temperaturas de transición son a 506, 498, 493 y 483 K medidas mediante un proceso de descenso de temperatura (11-13). La Fase IV (entre 493 K - 483 K) no se observa mediante difracción de rayos-X. La estructura de fase I ha sido determinada por diferentes autores; 696 K (14), 693 K (15) y 543 K (16). La Fase II a 493 K y la III a 463 K (16), y la Fase V a 293 K (16). Hay un decalaje entre los rangos de temperatura de existencia de cada fase y la temperatura en que se determinó la estructura de cada una de ellas, ello es producido porque la temperatura de transición depende de la velocidad de enfriamiento.

El LiNaSO_4 presenta dos claras fases: a temperatura ambiente, la llamada fase $\beta\text{-LiNaSO}_4$ que es piroeléctrica y piezoeléctrica y la fase $\alpha\text{-LiNaSO}_4$ a alta temperatura en la cual el cristal cambia bruscamente de simetría y volumen y se transforma en un superconductor iónico. Esta estructura fue determinada a 823 K (4). La estructura de la fase β a temperatura ambiente fue determinada por Morosin y Smith (17), pero posteriores resultados obtenidos mediante NMR (18) contradicen esta estructura. Se han realizado numerosas investigaciones; estudios aplicando presión (19), de difusión iónica (10) conductividad eléctrica (20), dispersión Raman (21-23). A baja temperatura el compuesto no muestra ningún cambio.

Nuestros estudios obtenidos sobre el compuesto LiNaSO_4 mediante fusión y mediante crecimiento en solución nos muestran resultados que no concuerdan con los anteriores diagramas de fase, esto nos ha llevado a revisar y reestudiar el diagrama de fase del sistema $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ y a la caracterización de la fase $\beta\text{-LiNaSO}_4$. Este estudio abarca desde la síntesis de los materiales, pasando por la caracterización estructural, espectroscópica y la elaboración del diagrama de fase.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Síntesis

El estudio de los compuestos puros; sulfato de litio monohidratado y sulfato de Sodio, se realizó a partir de los productos Aldrich y Fluka, ambos con una pureza de 99.99%. Monocristales de LiNaSO_4 se obtuvieron por dos diferentes métodos; mediante cristalización en solución acuosa por evaporación lenta a 313 K, mezclando estequiométricamente; Na_2SO_4 y $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y mediante el método de fusión. El resto de las composiciones estudiadas se obtuvieron por fusión mezclando estequiométricamente Na_2SO_4 y $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (tabla III). Colocando las muestras en un crisol de platino e introduciéndolas en un horno programable hasta alcanzar una temperatura de 913 K y manteniéndolo durante 24 horas. Posteriormente se realizó un proceso de "quenching" para obtener las fases de alta temperatura. Todos los compuestos obtenidos fueron analizados mediante ICP (Inductively Coupled Plasma) para comprobar la relación Li/Na utilizando un analizador Jobin-Yvon.

2.2 Dispersión Raman

Los espectros Raman fueron obtenidos a partir de muestras de polvo utilizando un espectrómetro Jobin Yvon T64000 y un láser de argón. El detector fue un CDC y la línea de trabajo fue de 514 nm. Todos los espectros fueron calibrados con las líneas de neón seleccionadas. La posición, anchura media y la intensidad relativa de cada pico fue determinada, asumiendo una función Lorentziana (la contribución Gaussiana es despreciable).

Se utilizó la dispersión Raman para estudiar los factores estructurales asociados a la difusión catiónica, transiciones de fase y su posible influencia en la conductividad, mecanismos de difusión asistidos por reorientaciones moleculares, etc.

2.3. Determinación Estructural por Rayos X

A fin de disponer unos datos estructurales precisos del LiNaSO_4 se determinó su estructura a temperatura ambiente. Estos datos estructurales fueron utilizados para modelizar el difractograma de polvo cristalino del mencionado compuesto y poder distinguir fácilmente si se formaba soluciones sólidas con dicha estructura. Los estudios de difracción de rayos-x realizados en monocristal, se utilizó un difractor automático MAR345 equipado con monocromador de grafito y un detector "Image-plate". La técnica ϕ scan fue la utilizada para la recolección de las intensidades. Los detalles de la determinación estructural se muestran en la tabla I. Los parámetros de celda se obtuvieron mediante mínimos cuadrados a partir del centrado automático de 1173 reflexiones en el intervalo ($3^\circ < \theta < 33^\circ$).

Las estructuras fueron resueltas mediante métodos directos, con el programa Shelxs-97 (24) y refinadas por mínimos cuadrados, utilizando la matriz completa, con el programa Shelxl-97 (25) La función minimizada fue $w \left[|F_o|^2 - |F_c|^2 \right]^2$ en donde el método de pesaje fue $w = (\sigma^2(I) + (0.032 P)^2 + 0.0928P)^{-1}$ y $P = (|F_o|^2 + 2 |F_c|^2)/3$. En el refinamiento final se obtiene un factor R1 igual a 0.018, pero el coeficiente de Flack (26) fue de 0.38(8), lo cual indica una macla quirral en la muestra.

Cuando utilizamos las coordenadas enantiomórficas o diferentes leyes de macla estas no se ajustan, excepto cuando utilizamos la ley de macla (1,0,0/0,1,0/0,0,-1) lo cual nos da un coeficiente de Flack final igual a 0 y un factor de peso relativo igual a 0.586 para las coordenadas atómicas de la tabla II y 0.414 para las coordenadas macladas.

El análisis de fases en muestras de polvo, fue hecho con un difractor Siemens D500 a diferentes temperaturas, usando radiación $\text{CuK}\alpha$ y un monocromador secundario.

TABLA I: DATOS CRISTALOGRAFICOS Y REFINAMIENTO DE LA ESTRUCTURA DEL LiNaSO_4 .

	LiNaSO_4
Peso de la formula	125.99
Temperatura (K)	293(2)
Longitud de onda (Å)	0.71069
Sistema cristalino, grupo espacial	Trigonal, P31c
a(Å)	7.6190(10)
c(Å)	9.8490(10)
Volumen (Å ³)	495.13(10)
Z, ρ_c (Mg m ⁻³)	6, 2.535
μ (mm ⁻¹)	0.946
F(000)	372
Dimensiones del cristal (mm)	0.3 x 0.2 x 0.2
Intervalo de 2 θ en I_{hkl} medidos (°)	3.09 - 33.13
Index ranges	0 $\leq h \leq 11$, -9 $\leq k \leq 0$, -14 $\leq l \leq 15$
Intensidades medidas/ únicas [R(int) = 0.0139]	1173 / 728
Datos / parámetros	701 / 66
Goodness-of-fit on F^2	1.161
R índices (todos los datos)	R1 = 0.018, wR2 = 0.053
Parámetro de estructura absoluta	0.0(5)
Coficiente de extinción	0.017(9)
Máximo y min. Pico en síntesis de diferencia (e.Å ⁻³)	0.385 y -0.336

TABLA II. COORDENADAS ATÓMICAS ($\times 10^4$) Y PARÁMETROS DE LOS DESPLAZAMIENTOS EQUIVALENTES ISOTRÓPICOS (Å² $\times 10^3$) PARA LiNaSO_4 . U(eq) ES DEFINIDA COMO UN TERCIO DE LA LONGITUD DEL TENSOR ORTOGONAL U_{ij} .

	x	y	z	U(eq)
Na	9766(1)	4543(1)	5291(1)	20(1)
S(1)	10000	10000	10427(1)	8(1)
S(2)	6667	3333	8039(1)	8(1)
S(3)	3333	6667	7377(1)	8(1)
O(1)	10000	10000	11954(2)	10(1)
O(2)	6667	3333	6553(2)	18(1)
O(3)	3333	6667	8861(2)	17(1)
O(4)	7898(2)	8909(2)	9932(1)	14(1)
O(5)	8313(3)	5256(2)	8555(2)	28(1)
O(6)	5427(2)	7742(2)	6860(1)	19(1)
Li	7552(4)	9670(5)	8015(3)	18(1)

Tabla III. COMPOSICIÓN Y PESO DE LAS ALEACIONES UTILIZADAS PARA LAS MEDIDAS ATD.

Fracción Molar		Peso (Grs)		Fracción Molar		Peso (Grs)	
Na ⁺	Li ⁺			Na ⁺	Li ⁺		
1.000	0.000	0.0864	0.412	0.588		0.0861	
0.987	0.013	0.0846	0.406	0.594		0.0897	
0.958	0.042	0.0857	0.398	0.602		0.0881	
0.921	0.079	0.0865	0.395	0.605		0.0867	
0.899	0.101	0.0870	0.383	0.617		0.0867	
0.783	0.217	0.0894	0.373	0.627		0.0867	
0.678	0.322	0.0814	0.348	0.652		0.0867	
0.636	0.364	0.0827	0.327	0.673		0.0882	
0.529	0.471	0.0827	0.274	0.726		0.0825	
0.465	0.535	0.0832	0.208	0.792		0.0858	
0.456	0.544	0.0832	0.100	0.900		0.0833	
0.441	0.559	0.0861	0.000	1.000		0.0846	

2.4. Diagrama de Fases

El diagrama de fases del sistema $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ fue elaborado a partir de los resultados de las medidas realizadas con DTA, TG (utilizando un calorímetro NETZSCH 409) y termodifractometría de Rayos-X. El análisis térmico se efectuó en un rango de temperaturas entre 298-1175 K. Todas las muestras fueron una mezcla de $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y Na_2SO_4 . Tabla III. El análisis de la pérdida de agua efectuada por TG, fue utilizada

como un análisis de composición de la muestra. Se utilizaron diferentes velocidades de calentamiento y enfriamiento, 5, 10 y 20 K/min. La mejor definición de picos fue obtenida con una velocidad de 10 K/min por lo que el diagrama de fase fue elaborado a esta velocidad. En la tabla III se muestra la composición y el peso de todas las muestras estudiadas, se utilizó alúmina como material de referencia. El estudio por difracción de rayos X en muestras de polvo fue mediante un proceso paulatino de calentamiento hasta alcanzar el punto de fusión. El rango de temperaturas programado fue de 298 a 1175 K. Las muestras fueron mantenidas por 10 minutos en el punto de fusión para homogeneizar la muestra, seguida de un proceso de enfriamiento a una velocidad de 10 K/min. entre el mismo intervalo de temperaturas. En la tabla IV se muestran las rampas programadas para la medida de las muestras a diferentes temperaturas. Una vez alcanzada la temperatura programada, se mantenía la muestra a esa temperatura durante 10 minutos con el objetivo de estabilizar el equipo y la muestra. El tamaño del paso fue de 0.025° , el tiempo de cada paso fue de 10 segundos y el rango de 2θ fue de $10 - 70^\circ$. Los parámetros de celda a partir de difracción de polvo fueron refinados utilizando el programa WINPLOTR (27) utilizando como modelo estructural las estructuras obtenidas por difracción de monocristal.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Dos resultados provocaron la redeterminación del diagrama de fase del sistema $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$. El primero fueron los resultados que se obtenían al preparar el LiNaSO_4 . Se observaba un desplazamiento de los picos de los difractogramas de polvo, que dependía directamente de las condiciones en que se efectuaba la preparación y que sugería la posibilidad de existencia de una aleación entorno a la composición del LiNaSO_4 , hecho que no se había descrito en los diagramas de la bibliografía (1-3). Por otra parte se observa en el diagrama de fase reportado en la bibliografía (3) que la curva de desmezcla $\text{I} - \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{ss}) = \beta\text{-LiNaSO}_4 + \text{I} - \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{ss})$ tenía una forma poco usual. Por ello se procedió a redeterminar y a elaborar un nuevo diagrama de fases del sistema $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$. La caracterización estructural del LiNaSO_4 se efectuó por Difracción de Rayos-X, Análisis Térmico y Dispersión Raman.

La determinación estructural del LiNaSO_4 muestra claramente que los cristales obtenidos a partir de una solución acuosa normalmente están maclados. La figura 1 muestra la morfología de estos cristales. La tabla V muestra las fases del compuesto LiNaSO_4 .

Por otra parte las coordenadas atómicas que se obtenían estaban relacionadas directamente con las publicadas en el trabajo de Morosin y Smith (17) por la rotación de un eje binario paralelo al eje c . De esto se deduce que las dos estructuras tiene la misma configuración absoluta, pero un eje binario no es una simetría cristalográfica. De este resultado se pueden obtener claramente dos conclusiones; o que la estructura de Morosin y la nuestra corresponden a dos fases diferentes o que la configuración absoluta de la estructura determinada por Morosin fue mal definida y por ello si cambiamos esta, sus coordenadas corresponden al segundo individuo de la macla de nuestro cristal, ya que la ley de macla que nosotros hemos encontrado es un plano m perpendicular al eje c . Hemos elegido esta segunda opción como resultado. Por otra parte, la observación de un cristal maclado concuerda con los resultados obtenidos por Junke (18) quien mediante estudios de NMR, detecta que el LiNaSO_4 presenta el doble de modos que los que le corresponderían a la simetría $P31c$ (12 en lugar de 6).

La estructura de LiNaSO_4 a temperatura ambiente puede describirse como una estructura en la que comparten las esquinas los tetraedros de LiO_4 y SO_4 con los átomos de Na ocupando las cavidades. El poliedro de coordinación del Na es un prisma trigonal bipiramidado, mientras que en el Na_2SO_4 este ión forma un octaedro.

TABLA IV. MEDIDAS POR DIFRACCIÓN DE POLVO EN EL SISTEMA $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$. TEMPERATURA NO MEDIDA (NM). PARA MEDIDAS DE ATD SE UTILIZÓ UN CRISOL DE REFERENCIA DE Pt.

Peso en Grs. de Na_2SO_4	Peso en Grs. Li_2SO_4	Peso total ATD	Medidas por difracción de Rayos-X ($^\circ\text{C}$)	Tiempo
Na = 0	Li = 1	0.0846 g	25-200-240-350-800-(950 NM)-800-300-190-25	12 hrs
Na = 0.1	Li = 0.9	0.0833 g		
Na = 0.2	Li = 0.8	0.0858 g		
Na = 0.3	Li = 0.7	0.0825 g	25-(750NM)-600-500-400-25	5 hrs
Na = 0.4	Li = 0.6	0.0882 g	25-(650 NM)-575-500- 458-430-25	7,35 hrs
Na = 0.35	Li = 0.65	0.0867 g		
Na = 0.45	Li = 0.55	0.0881 g		
Na = 0.5	Li = 0.5	0.0897 g	25-(650 NM)-550-500-466- 435-25	7,35 hrs
Na = 0.6	Li = 0.4	0.0861 g	25-(650 NM)-575-510-475-25	9 hrs
Na = 0.615	Li = 0.385	0.0832 g		
Na = 0.65	Li = 0.35	0.0827 g		
Na = 0.7	Li = 0.3	0.0814 g		
Na = 0.8	Li = 0.2	0.0894 g	25-(800 NM)-710-640-500- 400-260-160-25	10 hrs
Na = 0.9	Li = 0.1	0.0870 g		
Na = 0.925	Li = 0.75	0.0865 g		
Na = 0.95	Li = 0.5	0.0857 g	25-(900 NM)-800-725-360- 260-180-25	9 hrs
Na = 0.975	Li = 0.25	0.0846 g		
Na = 1	Li = 0	0.0864 g	25-200-240-350-800-(950NM) -800-300-190-25	12 hrs

TABLA V. FASES Y PROPIEDADES DEL LiNaSO_4

Fase	Temperatura (K)	Propiedades	$a \text{ \AA}$	$c \text{ \AA}$	G.E.	
β	hasta 788 K	Piroeléctrico y piezoeléctrico	7.6270	9.8579	$P31c$	Trigonal
α	788 - 898 K	Superconductor iónico	5,77		$Fm3m$	Cúbico

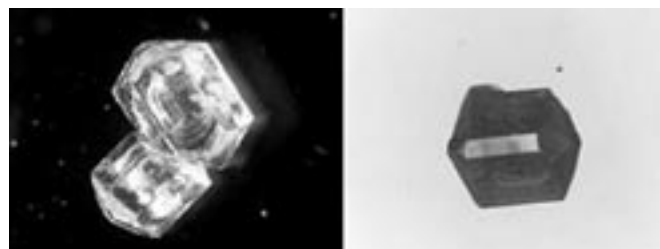


Figura 1: Morfología y maclas del $\beta\text{-LiNaSO}_4$.

Si comparamos las estructuras a temperatura ambiente de LiKSO_4 (28), LiNH_4SO_4 (29-30) y LiNaSO_4 , se observa que los tetraedros SO_4 tiene la misma orientación en LiKSO_4 , para el caso del LiNaSO_4 es 2:1 y 1:1 en LiNH_4SO_4 . Esto explica la diferente polarización espontánea de los tres compuestos a temperatura ambiente. La polarización espontánea es mayor en LiKSO_4 , en LiNaSO_4 la ley de macla la disminuye y es menor en LiNH_4SO_4 , en dónde el eje de la polarización es normal al pseudo eje trigonal y la polarización es más dipolar que el tipo de polarización de carga (31-32).

Es importante mencionar que la resolución estructural nos ha permitido identificar todos los picos que presenta este compuesto por medio de dispersión Raman y compararlos con los que presentan el Li_2SO_4 y el Na_2SO_4 .

La tabla VI muestra las frecuencias observadas por dispersión Raman. La estructura del Li_2SO_4 muestra dos átomos de litio los cuales no son equivalentes por una operación de simetría, uno con una distancia de entre los ángulos O-Li-O de $106.3 - 115.7^\circ$ y el segundo con otra en-

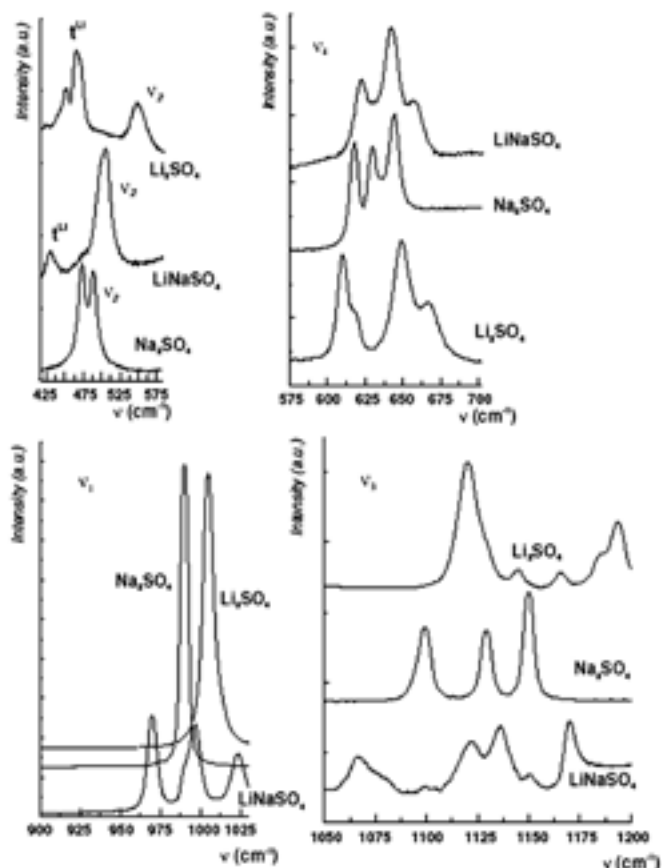


Figura 2. Diferentes zonas de Dispersión Raman para Na_2SO_4 , Li_2SO_4 y LiNaSO_4 .

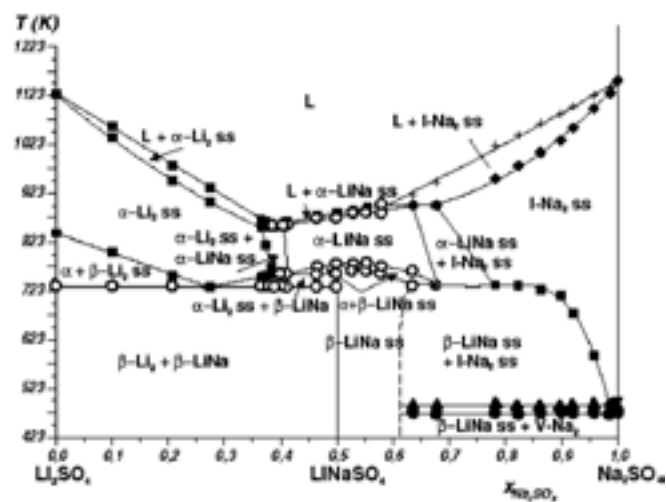


Figura 3. Diagrama de fases del sistema $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$.

tre $89.8 - 124.8^\circ$. Esto explica el cambio del modo externo ν_1^{Li} ($421.3(2)$ y $438.22(7) \text{ cm}^{-1}$), mientras que el LiNaSO_4 solo muestra un átomo de litio en la unidad asimétrica y un modo translacional a $401.62(11) \text{ cm}^{-1}$. El papel de los átomos de oxígeno en la estructura LiNaSO_4 es diferente. Tabla VII, es decir el O(1) se enlaza con tres iones de Li, O(2) y O(3) con tres átomos de Na y los átomos de los oxígenos restantes O(4), O(5) y O(6) con dos iones de Na y con un ión de Li. Esto hace que la longitud del enlace S-O(1) se incremente ($1.504(2) \text{ \AA}$), mientras que para el S-O(2) y S-O(3) los enlaces son más cortos (en promedio $1.462(1) \text{ \AA}$). Esto explica los tres diferentes modos internos $\nu_1(\text{SO}_4)$ en LiNaSO_4 ($970.05(8)$; $996.98(7)$

TABLA VI. FRECUENCIAS OBSERVADAS MEDIANTE DISPERSIÓN RAMAN (cm^{-1}) DE LiNaSO_4 , Na_2SO_4 Y Li_2SO_4 . LOS VALORES SIN e.s.d. NO SE AJUSTAN ANALÍTICAMENTE. LOS VALORES DADOS SON LA POSICIÓN DEL MÁXIMO DEL PICO.

Modos Externos			Modos Internos		
LiNaSO_4	Na_2SO_4	Li_2SO_4	LiNaSO_4	Na_2SO_4	Li_2SO_4
55	54.8(4)	51.68(8)		446.9(4)	520.3(2)
80	75.44(6)	73.60(7)	475.29(9)	462.3(5)	609.75(4)
		86.91(11)	621.39(12)	617.3(2)	617.74(12)
		93			648.02(4)
103.1(7)	101		640.80(7)	628.9(4)	665.83(12)
114.7(7)		112.59(12)	656.6(2)	642.8(8)	
	131.45(8)	132.9(2)	970.05(8)		
		146.4(7)	991.15(17)		1005.14(2)
150.7(6)	155.47(14)	158	996.98(7)	990.12(2)	
	248.4(9)		1023.78(17)		
		352.5(5)	1066.8(3)		
		394.4(4)	1078.2(8)		
401.62(11)		421.3(2)	1099.3(6)	1098.9(3)	1120.54(4)
		438.22(7)	1121.09(16)	1129.2(3)	1145.0(2)
				1136.27(10)	1165.8(2)
				1150.9(3)	1150.00(19)
				1171.56(6)	1193.74(8)

TABLA VII. LONGITUDES DE ENLACE [\AA] Y ÁNGULOS [$^\circ$] PARA LiNaSO_4 . TRANSFORMACIONES DE SIMETRÍA UTILIZADAS PARA GENERAR LOS ÁTOMOS EQUIVALENTES:

- (i) = $-x+2, -x+y+1, z-1/2$
- (ii) = $x-y+1, -y+1, z-1/2$
- (iii) = $-x+y+1, -x+1, z$
- (iv) = $4-y, x, z-1/2$
- (v) = $-y+2, x-y+1, z$
- (vi) = $-x+y+1, -x+2, z$
- (vii) = $-y+1, x, y, z$
- (viii) = $-y+1, x, -y+1, z$
- (ix) = $-x+y, -x+1, z$

Na-O(5)(i)	2.394(2)	Na-O(2)	2.4069(14)
Na-O(4)(ii)	2.4156(14)	Na-O(6)(iii)	2.473(2)
Na-O(3)(iv)	2.4964(15)	Na-O(6)(v)	2.679(2)
Na-O(4)(iv)	2.9594(14)	Na-O(5)(ii)	2.975(2)
S(1)-O(4)	1.4704(10)	S(1)-O(4)(vi)	1.4704(10)
S(1)-O(4)(v)	1.4704(10)	S(1)-O(1)	1.504(2)
S(2)-O(2)	1.463(2)	S(2)-O(5)(iii)	1.4632(13)
S(2)-O(5)	1.4632(14)	S(2)-O(5)(vii)	1.4632(13)
S(3)-O(3)	1.462(2)	S(3)-O(6)(viii)	1.4724(12)
S(3)-O(6)	1.4724(12)	S(3)-O(6)(ix)	1.4724(12)
Li-O(4)	2.031(3)	Li-O(6)	1.922(3)
Li-O(5)(vi)	1.891(3)	Li-O(1)(iv)	2.040(3)
O(4)-S(1)-O(4)(vi)	109.56(5)	O(4)-S(1)-O(4)(v)	109.56(5)
O(4)(vi)-S(1)-O(4)(v)	109.56(5)	O(4)-S(1)-O(1)	109.38(5)
O(4)(vi)-S(1)-O(1)	109.38(5)	O(4)(v)-S(1)-O(1)	109.38(5)
O(2)-S(2)-O(5)(iii)	110.35(7)	O(2)-S(2)-O(5)	110.35(7)
O(5)(iii)-S(2)-O(5)	108.58(7)	O(2)-S(2)-O(5)(vii)	110.35(7)
O(5)(iii)-S(2)-O(5)(vii)	108.58(7)	O(5)-S(2)-O(5)(vii)	108.58(7)
O(3)-S(3)-O(6)(viii)	110.24(6)	O(3)-S(3)-O(6)	110.24(6)
O(6)(viii)-S(3)-O(6)	108.69(6)	O(3)-S(3)-O(6)(ix)	110.24(6)
O(6)(viii)-S(3)-O(6)(ix)	108.69(6)	O(6)-S(3)-O(6)(ix)	108.69(6)

y $1023.78(17) \text{ cm}^{-1}$, mientras el modo $\nu_1(\text{SO}_4)$ aparece en $990.12(2)$ en Na_2SO_4 y en $1005.14(2)$ en Li_2SO_4 . El cambio del modo en LiNaSO_4 de $996.98(7)$ a $991.15(17)$ y $996.98(7)$ (Figura 3) se relaciona con los tipos de enlace S-O(4), S-O(5) y S-O(6), el primero cerca de 1.47 \AA y el segundo cerca de 1.46 \AA . El ión sulfato tiene una pseudo simetría C_3 en LiNaSO_4 y muestra un modo $\nu_2(\text{SO}_4)$ a $475.29(9) \text{ cm}^{-1}$. Este ión tiene también una pseudo simetría C_3 en Li_2SO_4 y el modo $\nu_2(\text{SO}_4)$ aparece a $520.3(2) \text{ cm}^{-1}$, (la anchura del pico en el segundo compuesto es más grande que el primer caso). Finalmente el ión de SO_4 tiene una simetría de D_2 en Na_2SO_4 , es decir, dos modos $\nu_2(\text{SO}_4)$ a $446.9(4)$ y $462.3(5) \text{ cm}^{-1}$ (Figura 3).

3.1 Determinación del diagrama de fases

La determinación del diagrama de la fase binario $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ no es fácil. El análisis por ATD demuestra que las temperaturas de transición varían según la velocidad de enfriamiento. Además, no es posible analizar las fases de alta temperatura a temperatura ambiente, porque estas fases no son estables cuando se obtienen mediante "quenching". Por ello se analizaron por difracción de rayos-X a cada temperatura. Del análisis por difracción de rayos-X, se observa la formación de cristales mixtos con fórmula $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{SO}_4$ ($1 \leq x \leq 1.22$) a baja temperatura. Los parámetros de celda aumentan con el incremento de x . El cambio en la variación de los parámetros de celda del $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{SO}_4$ a aproximadamente 500 K hace pensar en la posibilidad de transición de fase a esta temperatura, pero esto no ha sido confirmado aun mediante difracción de rayos-X. El diagrama de la fase se muestra en Figura 3. Los puntos en el diagrama son a partir de las medidas de ATD.

Una reacción eutéctica $L \leftrightarrow \alpha\text{-Li}_2\text{SO}_4(\text{ss}) + \alpha\text{-LiNaSO}_4(\text{ss})$ ocurre a 852.9 K. La fracción molar de Na_2SO_4 en el punto eutéctico es una igual a 0.389 moles. Dos reacciones eutectoides: $\alpha\text{-Li}_2\text{SO}_4(\text{ss}) \leftrightarrow \beta\text{-Li}_2\text{SO}_4 + \beta\text{-LiNaSO}_4$ a 730.6 K con una fracción molar del punto eutectoide de 0.274 y $\alpha\text{-LiNaSO}_4(\text{ss}) \leftrightarrow \text{I-Na}_2\text{SO}_4(\text{ss}) + \beta\text{-LiNaSO}_4(\text{ss})$ a 735.5K con una composición de 0.678. Una reacción peritectoica $L + \text{I-Na}_2\text{SO}_4(\text{ss}) \leftrightarrow \alpha\text{-LiNaSO}_4(\text{ss})$ ocurre a 900.2 K. Si se compara el diagrama obtenido con aquel que se obtendría si la velocidad de enfriamiento fuera más lenta se observa una ampliación del dominio $\text{I-Na}_2\text{SO}_4$ y un desplazamiento de la zona $\alpha\text{-LiNaSO}_4(\text{ss}) + \text{I-Na}_2\text{SO}_4(\text{ss})$ hacia composiciones más ricas en litio.

4. CONCLUSIONES

La estructura de LiNaSO_4 ha sido correctamente determinada. Este resultado y las estructuras de cristal de Li_2SO_4 y Na_2SO_4 explican el espectro de NMR y la baja polarización espontánea mostrada en el LiNaSO_4 así como la dispersión Raman del Li_2SO_4 , LiNaSO_4 y Na_2SO_4 . Se ha determinado un nuevo diagrama de la fase del sistema binario $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$. Se observan por primera vez los cristales mixtos de composición $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{SO}_4$ con $1 \leq x \leq 1.22$.

AGRADECIMIENTOS

JM agradece a CONACYT la ayuda brindada para la elaboración de este trabajo.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. R. Nacken. "Calorimetric Studies and Phases Diagrams of $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ " y "Ueber Langbeinit und Vanthoffit ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$ und $3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$)". Neues. Jahrb. Mineral. Geol., Palaontol. Beilageband A. **24**,32-42, 42-52 1 (1907). En alemán.
2. K. Schroeder, A. Kvist. "Determination of the Phases Diagram $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ from Differential Thermal Analysis." Z. Naturforsch. **23a** 773-774 (1968).
3. K. Schroeder, A. Kvist, H. Ljungmark. "The Phase Diagrams of the Binary Systems $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$, $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Rb}_2\text{SO}_4$, $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Cs}_2\text{SO}_4$." Z. Naturforsch. **27** 1252-1256 (1972).
4. B.M. Suleiman, M. Gustavsson, E. Karawacki, A. Lundén. "Thermal Properties of Li_2SO_4 ." J. Phys. D; Appl. Phys. **30**, 2553-2560 (1997).
5. L.Nilsson, J.O. Thomas, B.C. Tofield. "The Structure of the High-Temperature Solid Electrolyte Li_2SO_4 at 908 K." J. Phys. C: Solid State. Phys. **13** 6441-6451 (1980).
6. L. Karlsson, R.L. McGreevy. "Mechanisms of Ionic Conduction in Li_2SO_4 and LiNaSO_4 : Paddle Wheel or Percolation?." Solid State Ionics **76** 301-308 (1995).
7. T. Forland, J. Krogh-Moe. "The Structure of the High Temperature Modification of Li_2SO_4 ." Acta Chem. Scand. **11** 565-567 (1957).
8. N.W. Alcock, D.A. Evans, H.D.B. Jenkins. "Lithium Sulphate - a Redetermination." Acta Cryst. **B29** 360 (1973).
9. B.E. Mellander, D. Lazarus. "Electrical Conductivity an Activation Volume for $\alpha\text{-Li}_2\text{SO}_4$." Phys. Rev. B **31** 6801-6803 (1985).
10. R. Tärneberg, A. Lundén. "Ion Diffusion in the High-temperature Phases Li_2SO_4 , LiNaSO_4 , LiAgSO_4 and $\text{Li}_4\text{Zn}(\text{SO}_4)_3$." Solid State Ionics **90** 209-220 (1996).
11. N.H.Andersen, P.W.S.K. Bandaranayake, M.A. Careem, M.A.L. Dissanayake, C.N. Wijayasekera, R. Kaber, A. Lundén, B-E. Mellander, L. Nilsson, J.O. Thomas. "Paddle-Weel vs Percolation Mechanism for Cation Transport in Some Sulphates Phases." Solid State Ionics **57** 203-209 (1992).
12. W. Eysel. "Crystal Chemistry of the System $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{CrO}_4$ and the Glaserite Phase." American Mineralogist **58** 736-747 (1973).
13. R.M. Murray, E.A. Secco. "Cation Conductivity in Mixed Sulfate-Based Compositions of Na_2SO_4 , Ag_2SO_4 , and Li_2SO_4 ." Solid State Ionics **68** 213-219 (1994).
14. H. Naruse, K. Tanaka, H. Morikawa, F. Marumo, B.N. Mehrotra. "Structure of Na_2SO_4 (I) at 693 K." Acta Cryst **B43** 143-146 (1987).
15. W. Eysel, H.H. Höfer, K.L. Keester, Th. Hahn. "Crystal Chemistry and Structure of Na_2SO_4 (I) and its Solid Solutions." Acta Cryst. **B41** 5-11 (1985).
16. S.E. Rasmussen, J.E. Jorgensen, B. Lundtoft. "Structures and Phase Transitions of Na_2SO_4 ." J. Appl. Crystallogr. **29** 42-47 (1996).
17. B. Morosin, D.L. Smith. "The Crystal Structure of Lithium Sodium Sulfate." Acta Cryst. **22** 906 (1967).
18. K.D. Junke, M. Mali, J. Roos, D. Brinkmann. "NMR Evidence for Modification of the Crystals Structure of $\beta\text{-LiNaSO}_4$." Solid State Ionics **28-30** 1329-1331 (1988).
19. T. Sakuntala, A.K. Arora. "High-Pressure Phase Transitions in $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$." Physica B **279** 282-289 (2000).
20. B.E. Mellander, B. Granéli, J. Roos. "Ionic Conductivity of Single Crystal LiNaSO_4 ." Solid State Ionics **40/41** 162-164 (1990).
21. D. Teeters, R. Frech. "Temperature Dependence of the Raman-Active Lithium Modes in LiKSO_4 and LiNaSO_4 ." Phys. Rev. B **26** 4132-4139 (1982).
22. D. Teeters, R. Frech. "Raman and Infrared Reflectivity Spectra of $^6\text{LiNaSO}_4$ and $^7\text{LiNaSO}_4$." J. Chem. Phys. **76** 799-804 (1982).
23. G. Dharmasena, R. Frech. "Orientational Disorder in LiNaSO_4 ." J. Chemical Physics. **102** 6941-6945 (1995).
24. G.M. Sheldrick. SHELXS. "A Computer Program for Crystal Structure Solution." Univ. Göttingen. Germany (1997).
25. G.M. Sheldrick. SHELXL. "A Computer Program for Crystal Structure Determination" Univ. Göttingen. Germany (1993).
26. H.D. Flack. "On Enantiomorph-Polarity Estimation." Acta Cryst. **A39** 867 (1983).
27. J. Rodríguez-Carvajal. "Winplotr, Version 2001" Laboratoire Leon Brioullin, Paris, France.
28. X. Solans, M.T. Calvet, M.L. Martínez-Sarrión, L. Mestres, A. Bakkali, E. Bocabegra, J. Mata, M. Herraiz. "Thermal Analysis and X-Ray Diffraction Study on LiKSO_4 : A New Phase Transition." J. Solid State Chem. **148** 316- 324 (1999).
29. X. Solans, J. Mata, M.T. Calvet, M. Font-Bardia. "X-Ray Structural Characterization, Raman and Thermal Analysis of LiNH_4SO_4 Above Room Temperature." J. Phys.: Condens. Matter. **11** 1-13 (1999).
30. Jorge Mata, Tesis Doctoral, Universidad de Barcelona, España, 2002.
31. X. Solans, M.T. Calvet, M.L. Martínez-Sarrión, L. Mestres, A. Bakkali, E. Bocabegra, J. Mata, M. Herraiz. "Comment on "Thermal Analysis and X-Ray Diffraction Study on LiKSO_4 : A New Phase Transition." J. Solid State Chem. **156** 251-252 (2001).
32. J. Ortega, J. Etxebarria, T. Brezewski. "Relation Between the Optical Properties and Structure of LiKSO_4 in the Room-Temperature Phase." J. Appl. Cryst. **26** 549-554 (1993).