



LITIUMHEKSAFLUOROFOSFAATIN MÄÄRITYS SPEKTROFOTOMETRISESTI



Centria. Tutkimuksia, 8

Kari Jääskeläinen

**LITIUMHEKSAFLUOROFOSFAATIN MÄÄRITYS
SPEKTROFOTOMETRISESTI**

Centria-ammattikorkeakoulu 2019

JULKAISIJA:

Centria-ammattikorkeakoulu
Talonpojankatu 2, 67100 Kokkola

JAKELU:

Centria kirjasto- ja tietopalvelu
kirjasto.kokkola@centria.fi, p. 040 808 5102

Taitto: Centria-ammattikorkeakoulun markkinointi- ja viestintäpalvelut
Kannen kuva: Adobe Stock -kuvapalvelu

Centria. Tutkimuksia, 8
ISBN 978-952-7173-43-5 (PDF)
ISSN 2342-9321

SISÄLLYS

1. JOHDANTO	4
2. SPEKTROFOTOMETRISEN MENETELMÄN TAUSTAA	5
2.1 Kvantitatiivinen FTIR-analyysi	5
2.2 Vaaka-ATR-menetelmä näytteiden mittaamisessa	8
2.3 EC-DEC-DMC-seoksen ja LiPF ₆ :n IR-spektroskopia	9
3. MITTAUSOHJELMA.....	14
4. MENETELMÄN LUOMINEN LiPF ₆ :N MÄÄRITTÄMISEKSI	15
4.1 Kemikaalit ja standardiliuosten valmistus	15
4.2 FTIR-spektrien mittaus ja spektrien käsittely	16
4.3 Kalibrintisuoran määrittely	17
5. LiPF ₆ :N PITOISUUS REAKTIOAJAN FUNKTIONA	20
6. ULKOPUOLISEN LABORATORION VERTAILUPITOISUUSMITTAUKSET	22
7. MENETELMÄN TARKASTELU	23

LÄHTEET

LIITTEET

LITIUMHEKSAFLUOROFOSFAATIN KVANTITATIIVINEN MÄÄRITYS FTIR-SPEKTROFOTOMETRISESTI

1. JOHDANTO

LiAK-hankkeessa on syntetisoitu litiumheksafluorofosfaattia LiPF_6 :n elektrolyyttiseksi. Elektrolyyttiseos on ollut usein EC-DEC-DMC-seos (etyleenikarbonaatti-dietyylikarbonaatti-dimetyylikarbonaattiseos). Nappikenoissa, joilla akkumateriaalien toimivuutta kokeillaan, on tavallisena elektrolyytinä 1-molaarinen LiPF_6 -liuos. Referenssiliuos, johon synteessiliuoksia verrataan, on itse valmistettu 1-molaarinen LiPF_6 -liuos em. liuotinseoksessa. Synteessiliuoksia verrataan referenssiin, koska synteessien lähtöainepitoisuudet on laskettu siten, että lopputuotteena pitäisi olla 1-molaarinen LiPF_6 -liuos elektrolyyttiseoksessa.

Referenssiliuksesta on ajettu infrapunaspektri, jossa näkyvät liuotinseoksen IR-absorptiopiikit ja LiPF_6 :n absorptiopiikit. Jos synteessituotteesta saadaan reaktion lopputuotteena 1-molaarinen liuos, pitäisi IR-spektrissä olevan LiPF_6 :n absorptiopiikin olla saman suuruinen, kuin referenssiliuksen IR-spektrin LiPF_6 :n piikki. IR-spektrin alueella 840 cm^{-1} on LiPF_6 :sta aiheutuva piikki, jota EC-DEC-DMC-seoksen komponenttien absorptiot eivät häiritse huomattavasti.

Mittaamalla EC-DEC-DMC-seoksessa olevan LiPF_6 :n infrapunaspektri alueelta noin $650 - 1400\text{ cm}^{-1}$ voidaan käyttää alueen noin 840 cm^{-1} piikkiä LiPF_6 :n pitoisuuden mittaamiseen em. liuotinseoksessa. Liuotinseoksessa on voimakas absorptiopiikki alueella noin 1250 cm^{-1} ja tätä piikkiä voidaan käyttää eri näytteen IR-spektrien normalisointiin asettamalla tämän piikin absorbanssi samalle tasolle. Absorbanssi on verrannollinen pitoisuuteen Lambert-Beerin lain mukaan.

Edellä kuvattuja piikkejä käyttäen voidaan kehittää kvantitatiivinen FTIR-spektrofotometrinen menetelmä LiPF_6 :n pitoisuuden mittaamiseksi EC-DEC-DMC-seoksessa. Menetelmä voidaan kehittää LiPF_6 :n pitoisuusalueelle $0,2 - 1,5\text{ mol/l}$ ja tarkastaa standardisuoran lineaarisuus tällä alueella.

Menetelmäkehitys voidaan mahdollisesti tehdä muille liuotinseoksille, jos liuotinkomponenttien absorptiopiikit eivät häiritse LiPF_6 :n absorptiopiikkejä.

2. SPEKTROFOTOMETRISEN MENETELMÄN TAUSTAA

Tässä luvussa on käsitelty kvantitatiivisen menetelmän luomisen kannalta oleellisia asioita FTIR-spektrofotometriasta ja sen sovelluksista. Laajaa teoriaa IR-spektrofotometriasta ei ole esitetty ja molekyyliäidosten värähtelyihin on keskitytty siltä osin, kuin menetelmässä käytettävät yhdisteet vaativat. Perusteoksina IR-spektrofotometriasta voidaan mainita Stuartin (2004) *Infrared Spectroscopy* ja Colthupin (1969) *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. Suomenkielisistä teoksista IR-spektroskopian perusteet ovat esim. Jaarisen ja Niiraisen (1997) teoksessa.

Luvussa käsitellään ensin kvantitatiivisen menetelmän luomisen perusteita, vaaka-ATR-mittausmenetelmää ja sen jälkeen EC-DEC-DMC-liuotinseoksen (tai lähes vastaavien seosten) ja LiPF₆:n spektrien ominaisuuksia.

2.1 Kvantitatiivinen FTIR-analyysi

Kvantitatiivinen IR-analyysi perustuu siihen, että molekyylin jonkin värähtelyn infrapuna-absorptio on verrannollinen molekyylien määrään näytteessä. Siten suurempi molekyylipitoisuus näytteessä antaa suuremman piikin IR-spektriin analyyttille ominaisella aallonpituudella (aaltoluvulla). Beerin lain mukaan säteilyn intensiteetti pienenee sen kulkiessa näytteen läpi näytteen absorboidessa osan säteilyenergiasta (Jaarinen 1997, 49). Näytteen läpi menevä säteily määrä pienenee ja IR-spektrin transmittanssi siis pienenee. Säteilyn absorbanssi on transmittanssin negatiivinen logaritmi eli

$$A = -\log(T) \quad (1)$$

ja absorbanssi on suoraan verrannollinen pitoisuuteen yhtälön

$$A = \epsilon c b \quad (2)$$

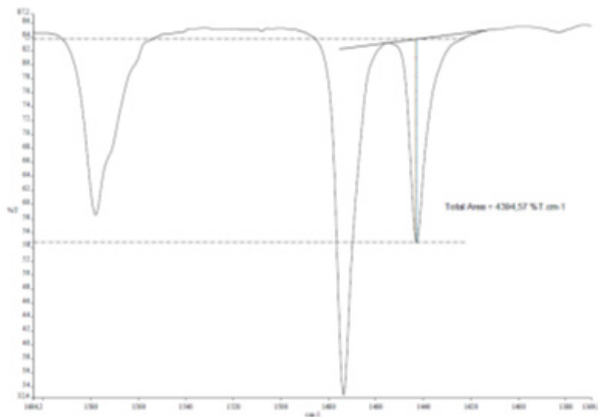
mukaan, missä ϵ on molaarinen absorptiokerroin [$\text{mol} \cdot \text{m} / \text{l}$], c on aineen konsentraatio [mol / l] ja b on säteilyn kulkema matka näytteessä [m]. Molaarinen absorptiokerroin on aineelle ominainen suure ja aallonpitoisuuden funktio. (Jaarinen 1997, 50) IR-spektroskopiassa ei välttämättä tarvitse tuntea molaarisen absorptiokertoimen arvoa tai säteilymatkaa (kerrospaksuutta) kvantitatiivisen menetelmän luomiseksi. Mitattavalla analyytillä on oltava melko häiriötön piikki IR-spektrissä, jota muut näytteseoksen yhdisteet eivät peitä (Jaarinen 1997, 109). Lisäksi piikin tulisi olla symmetrinen ja aineen molaarisen absorptiokertoimen tulisi olla suuri (Stuart 2004, 59).

Jos molaarinen absorptiokerroin on aallonpituuden funktio, myös tunkeutumissyvyyden on oltava, koska yhtälön z kulmakerroin ϵb on vakio lineaarisella pitoisuusalueella. Siten, kun absorptiokerroin kasvaa, tunkeutumissyvyys pienenee ja molemmat suureet voidaan mitata tutkittavalle IR-spektriipiikille.

Menetelmän luomisessa valmistetaan esim. haluttuun liuottimeen tunnettuja pitoisuuksia mitattavaa analyyttiä 4 – 6 liuosta (kalibrintiliuokset) ja niiden IR-spektrit mitataan samalla tavalla. Spektri mitataan yhdestä näytteestä tavallisesti useita kertoja peräkkäin ja tietokoneohjelma laskee keskiarvospektrin. Mittauskertoja on tavallisesti 4 – 16, usein enemmänkin. Mittauskertoja nostamalla spektrin kohina vähenee. Jos spektrit on mitattu transmittanssi-

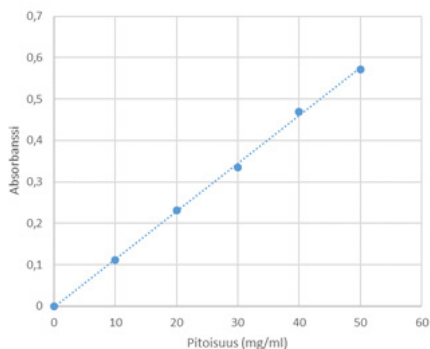
asteikolla, ne muutetaan absorbanssiasteikolle. Spektriä voidaan tarvittaessa muokata esim. vähentämällä häiriöiden määrää (smoothing) tai kääntämällä spektrin perusviiva suoraan (baseline correction) (Stuart 2004, 51). Eri kalibrointiliuosten spektrit eivät tämän jälkeen ole vielä keskenään vertailukelpoisia vaan ne skaalataan (normalisoidaan) tavallisesti jonkin muun, kuin analyytin, voimakkaan piikin mukaan yhtä suureen absorbanssiarvoon. Normalisoinnissa käytettävän piikin tulisi olla sellainen, että sen korkeus ei muutu oleellisesti analyytin pitoisuuden muuttuessa. Tällaiseksi piikiksi voi sopia usein liuottimen voimakas piikki. Tämä normalisointi voidaan tehdä myös siten, että lasketaan normalisointipiikin ja analyytin piikin pinta-alan tai korkeuden suhde, ja kalibrointisuora piirretään lasketun suhteen ja analyytin pitoisuuden funktiona.

Analyytin aiheuttama absorbanssi voidaan mitata joko analyytin aiheuttaman piikin pinta-alana tai piikin korkeutena. Molemmissa tapauksissa piikin alaosaan vedetään perusviiva piikin juuresta juureen. Perusviivan pitäisi olla mieluiten mahdollisimman vaakasuora ja se määritetään aina samalla tavalla (Jaarinen 1997, 109). Kuvassa 1 on yhden analyyttisen piikin perusviiva piikin yläreunassa ja piikin korkeus on määritetty piikin huipusta pystysuoraan perusviivaan asti. Perusviivan määrittämisen jälkeen yleensä spektrofotometrin laskentaohjelmalla voidaan määrittää piikin pinta-ala tai korkeus. Pinta-ala ja korkeus voidaan määrittää absorbanssin nolatasosta korjaamattomana pinta-alana (uncorrected area tai uncorrected height) tai perusviivan yläpuolella olevan piikin osan pinta-alana tai korkeutena (corrected area tai corrected height). Piikin pinta-ala tai korkeus piirretään pitoisuuden funktiona ja saadaan kalibrointisuora, kuten esimerkiksi kuvassa 2. Menetelmän tarkkuus voi vaihdella sen mukaan, määritetäänkö piikin korkeus vai pinta-ala. Jos analyyttisen piikin reunassa on toisen komponentin piikki ns. olkapäänä, se voi lisätä laskettavan piikin pinta-alaa, mutta piikin korkeus saattaa silloin vastata tarkemmin analyytin pitoisuutta näytteessä.



KUVA 1. Spektrin perusviivan määrittely

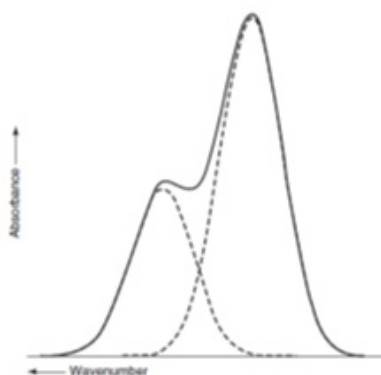
Kalibrointisuoran kulmakerroin on $\epsilon \cdot b$ Lambert-Beerin lain mukaan. Kalibrointisuoran tulisi kulkea nollan kautta siten, että kun analyytin pitoisuus on nolla, myös absorbanssi on nolla. Käytännössä suora ei aina kulje täysin nollan kautta, kuten ei käy kuvassa 2.



Pitoisuus (mg/ml)	Absorbanssi piikki 1441 cm ⁻¹
10	0,111
20	0,231
30	0,335
40	0,470
50	0,571

KUVA 2. Analyytin pitoisuus liuottimessa piikin 1441 cm⁻¹ pinta-alan mukaan

Kun halutaan kvantitatiivista määrittystä analyttisestä piikistä, joka jää osittain viereisen häiritsevän piikin alle, voidaan käyttää ns. dekonvoluutiota eli laskentafunktiota, jonka avulla päällekkäisiin piikkeihin sovitetaan erilliset ideaalisen (esim. Gaussisen tai Lorentzisen) muodon omaavat piikit, joiden summa vastaa todellista mitattua spektrin aluetta (kuva 3). Tällöin voidaan spektroskopiaohjelmistolle antaa ideaalisten piikkien huiput laskennan alussa ja nämä huiput voidaan usein määrittää esimerkiksi laskemalla piikkien spektrialueen toinen derivaatta, joka näyttää piikkien huippujen aaltoluvut. Analyytin piikin pinta-ala saadaan ideaalisen laskennallisen piikin pinta-alana. (Stuart 2004, 56-57)



KUVA 3. Laskentafunktion avulla määritetyt osittain päällekkäiset piikit spektrissä (Stuart 2004, 57). Republished with permission of John Wiley&Sons Ltd., from *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Stuart, Barbara, 1st edition, 2004; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.

Hyvin monikomponenttisten seosten pitoisuuksien määrittämisessä käytetään tilastollisia menetelmiä, kuten pienimmän neliösumman menetelmiä CLS (classical least squares), ILS (inverse least squares), PLS (partial least squares) tai PCR (principal component regression, pääkomponenttianalyysi) (Stuart 2004, 67). Näitä menetelmiä on käytetty mm. luonnonöljyseosten, kasviuutteiden ja ruoka-aineseosten analysointiin ja pitoisuusmittauksiin. Yhtenä sovelluskohteenä on mm. väärennettyjen luonnontuoteseosten tunnistaminen.

2.2 Vaaka-ATR-menetelmä näytteiden mittaamisessa

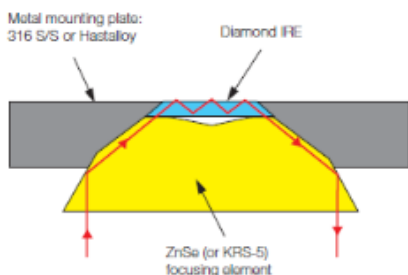
Spektroskopiassa näytteiden mittaamenetelmiä IR-spektrin tuottamiseksi on useita erilaisten näytteiden luonteesta johtuen. Kiinteitä, nestemäisiä ja kaasumaisia näytteitä voidaan mitata ja eri mittausjärjestelmiä ja optiikoita on useita. Nestemäisiä näytteitä voidaan mitata esim. johtamalla säteily pystyasennossa olevien IR-säteilyä läpäisevien ikkunoiden läpi nesteen ollessa ikkunoiden välissä ohuena kalvona. Nestemäisiä näytteitä voidaan asettaa vaakatasossa olevan kiteen päälle ohueksi kalvoksi ja suunnata IR-säteily kiteen päässä olevasta prismakulmasta kiteeseen. Kun säteily heijastuu prismakulmasta kiteen pintaan, se tunkeutuu vähän näytteeseen ennen heijastumista takaisin kiteen toiseen pintaan. Säteily voi heijastua kiteessä useita kertoja ennen tuloaan ulos toisen pään prismakulmasta detektorille. Osa säteilystä absorboituu näytteeseen ja siitä saadaan IR-spektri. Tätä kutsutaan vaaka-ATR-tekniikaksi eli vaimennettu kokonaisheijastustekniikka (attenuated total reflection). (Jaarinen 1997, 100)

Vaaka-ATR-kiteet ovat esim. sinkkiselenidiä, timanttia, germaniumia, piitä tai erikoismateriaaleja, kuten KRS-5-kiteet (thalliumbromidi-thalliumjodidi) ja AMTIR-kiteet (Se-, As- ja Ge-materiaali) (PE 2004, 2). Kiteen taitekerroin pitää olla suurempi, kuin mitattavan nesteen taitekerroin, kokonaisheijastuksen tapahtumiseksi ja IR-spektrin mittaamiseksi (Jaarinen 1997, 100). Tyypillisiä kide materiaalien ominaisuuksia nähdään taulukossa 1.

TAULUKKO 1. Vaaka-ATR-tekniikan kide materiaaleja (PE 2004, 2) © 2004-2018 Perkin-Elmer, Inc. All rights reserved. Printed with permission.

Materials	Spectral range (cm ⁻¹)	Refractive index	Depth of penetration μm.
Diamond	4,5000-2,500 1,667-33	2.4	1.66
Ge	5,500	4	0.65
KRS-5	20,000-400	2.37	1.73
Si	8,300-1,500 360-70	2.37	1.73
ZnSe	20,000-650	2.4	1.66

Perkin Elmerin Universal ATR –spektrofotometrissä käytetään vaaka-ATR-kiteenä timantin ja ZnSe:n yhdistelmää (kuva 4). Taulukon 1 mukaan näillä materiaaleilla on sama taitekerroin. Säteilyn tunkeutumissyvyyteen vaikuttavat kiteen taitekerroin, säteilyn aallonpituus ja säteen tulo kulma kiteeseen (ja siten myös näytteeseen) (PE 2004, 1). Kuvan 4 mukaisen kiteen pinta-ala näytteelle on muutamia neliömillimetrejä, joten kiteen timantin peittämiseen riittää jo pari tippaa nestemäistä näytettä. Siten erittäin pienistä näytemääristä voidaan mitata IR-spektri. ZnSe:n heikkona puolena on IR-säteilyn absorboituminen kiteeseen jo noin aaltoluvulla 650 cm⁻¹, jolloin spektriä ei saada sormenjälkialueen pieniltä aaltoluvuilta.



KUVA 4. ZnSe-timantti-vaaka-ATR-kiteen kaaviokuva (PE 2004, 2). © 2004-2018 Perkin-Elmer, Inc. All rights reserved. Printed with permission.

2.3 EC-DEC-DMC-seoksen ja LiPF₆:n IR-spektroskopia

Elektrolyyttiseoksen komponentit ovat etyleenikarbonaatti (EC), dietyylikarbonaatti (DEC) ja dimetyylikarbonaatti (DMC). Kaikki ovat orgaanisia yhdisteitä, jotka ovat IR-aktiivisia eli niistä saadaan useita spektriipikkejä. Komponenttien rakennekaavat ja fysikaalisia ominaisuuksia on taulukossa 2 joidenkin muiden yleisten Li-ioniakkujen elektrolyyttien kanssa. Taulukosta 2 huomataan, että etyleenikarbonaatti on tavallisesti huoneenlämmössä kiinteää. Sekoitettaessa sitä muiden elektrolyyttien kanssa se pysyy nestemäisenä huoneenlämmössä DEC:n ja DMC:n kanssa.

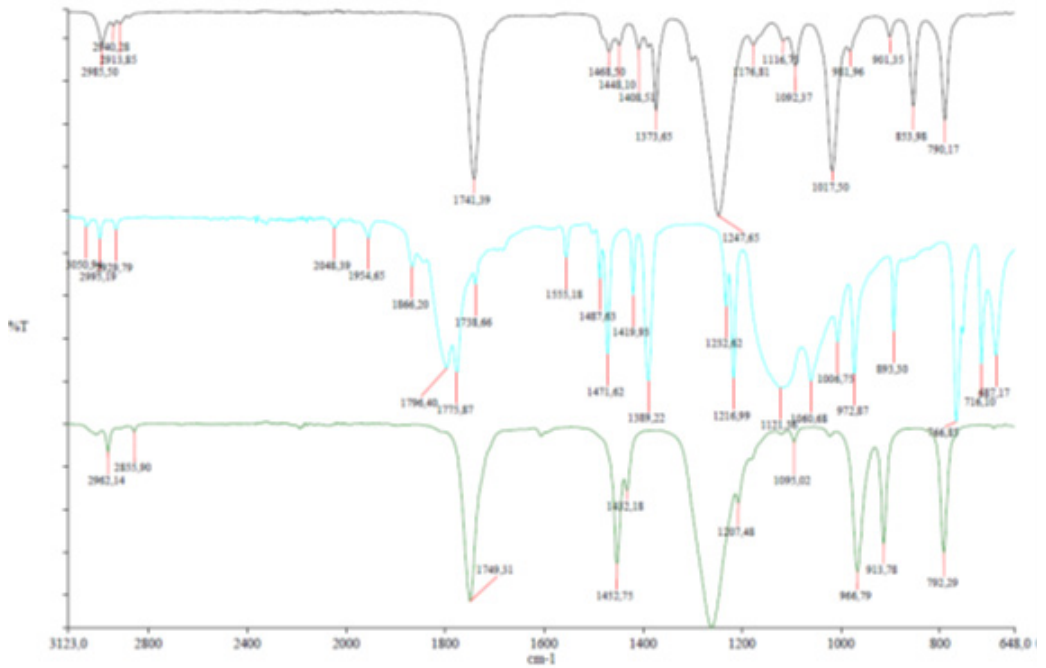
EC:stä, DEC:stä ja DMC:stä on olemassa puhtaiden komponenttien IR-spektrit (kuva 5) ja massasuhteessa 1:1:1 sekoitetun elektrolyyttiseoksen IR-spektri (kuva 6).

TAULUKKO 2. Litiumioniakuissa käytettyjen elektrolyyttien fysikaalisia ominaisuuksia. (Ue et al. 2014, 95)

Solvent	FW	ϵ_r	η_0 (mPa s)	d_0 (g cm ⁻³)	mp (°C)	bp (°C)	fp (°C)	κ (mS cm ⁻¹)	E_{red} (V vs. Li/Li ⁺)	E_{ox} (V vs. Li/Li ⁺)
Ethylene carbonate (EC)	88.1	90 ^a	1.9 ^a	1.32 ^a	36	238	143	17	0.0	+6.2
Propylene carbonate (PC)	102.1	65	2.5	1.20	-49	242	138	13	0.0	+6.6
Dimethyl carbonate (DMC)	90.1	3.1	0.59	1.06	5	90	17	2.0 ^b	0.0 ^b	+6.5 ^b
Ethyl methyl carbonate (EMC)	104.1	3.0	0.65	1.01	-53	108	23	1.1 ^b	0.0 ^b	+6.7 ^b
Diethyl carbonate (DEC)	118.1	2.8	0.75	0.97	-74	127	25	0.6 ^b	0.0 ^b	+6.7 ^b

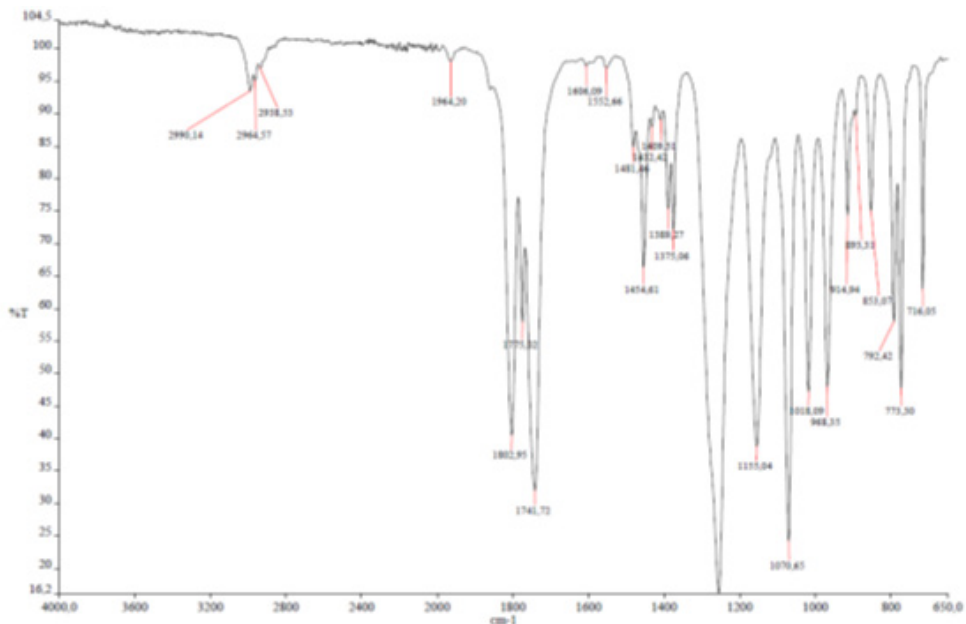
^a1 mol dm⁻³ Et₃NBF₄ (0.65 mol dm⁻³ Bu₄NBF₄), GC, 5 mV s⁻¹, 1 mA cm⁻²
25°C (40°C)

FW = moolimassa, ϵ_r = suhteellinen permittiivisyys, η_0 = dynaaminen viskositeetti, d_0 = tiheys, mp = sulamispiste, bp = kiehumispiste, fp = leimahduspiste, κ = sähkönjohtavuus, E_{red} = pelkistyspotentiaali, E_{ox} = hapetuspotentiaali. Jow, Xu, Borodin, Ue (eds.), *Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries*, Modern Aspects of Electrochemistry 58, published 2014 © Springer-Verlag New York reproduced with permission of SNCS. <https://www.springer.com/gp/book/9781493903016>



KUVA 5. Dietyylikarbonaatin (yllä), etyylikarbonaatin (keskellä) ja dimetyylikarbonaatin (alina) IR-spektrit.

DEC:ssä on melko voimakas piikki kohdassa 854 cm⁻¹ ja DMC:ssä kohdassa 792 cm⁻¹ (kuva 5). Liuotinseoksessa EC-DEC-DMC on edelleen pieni piikki kohdassa 853 cm⁻¹ (kuva 6) ja kohdassa 792 cm⁻¹. Nämä voivat häiritä LiPF₆:n piikkiä 826 cm⁻¹. Laimennettaessa elektrolyyttiseosta muilla komponenteilla em. piikkien absorbanssi pienenee.



KUVA 6. EC-DEC-DMC-seoksen (massasuhteessa 1:1:1) IR-spektri.

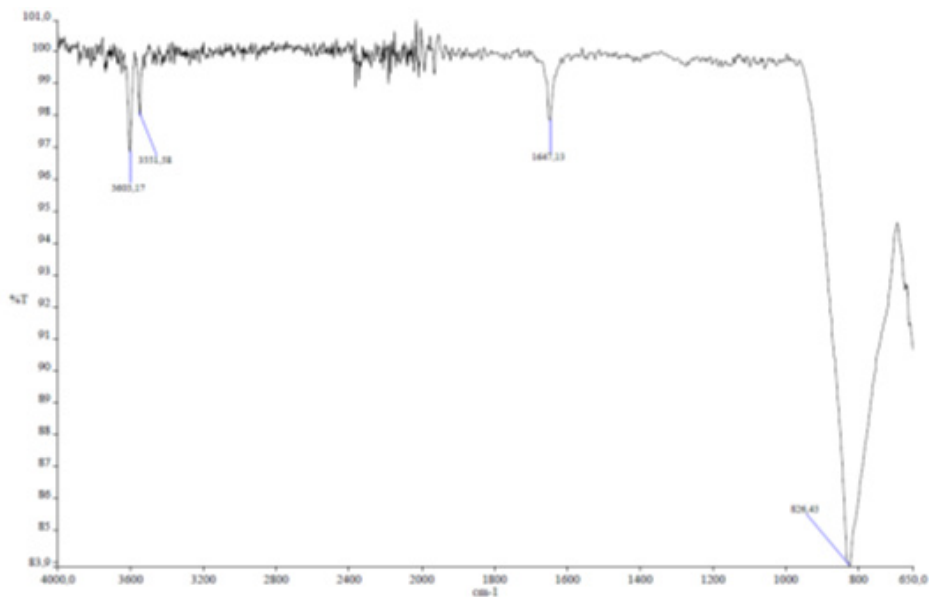
Kiinteän LiPF₆:n IR-spektri on kuvassa 7. Spektri rajoittuu 650 cm⁻¹:n aaltolukuun, koska ZnSe absorboi sitä alemmilla aaltoluilla IR-säteilyn, mutta voidaan havaita, että spektriin tulee voimakas piikki kohtaan 826 cm⁻¹. Aroca (2000, 1051) on tutkinut LiPF₆:n spektroskopiaa ja heidän mukaansa kaksi tämän molekyylin värähtelymoodia on IR-aktiivisia. Myös kohtaan 561 cm⁻¹ tulee terävä piikki (Aroca 2000, 1051), mutta sitä ei voi käyttää ZnSe-kiteellä LiPF₆:n analyttisenä piikkinä ZnSe-kiteellä.

Yangin (2006, 575) mukaan kuivassa atmosfäärissä LiPF₆:n hajoamistuotteena PF₅-kaasu aiheuttaa neljä värähtelyä kokeellisille aaltoluville 534, 574, 945 ja 1018 cm⁻¹. Kuvassa 6 on selvä piikki kohdassa 1018 cm⁻¹, vaikka kysymyksessä on vain liuotinseoksen spektri ilman LiPF₆:tta. Kysymyksessä on ilmeisesti DEC:n värähtely, koska siinä on vastaava piikki (kuva 5). Veden läsnäollessa hajoamistuotteet sisältävät myös fluorivetyhappoa HF ja POF₃-kaasua, jotka aiheuttavat ylimääräisiä voimakkaita piikkejä IR-spektriin aaltoluville 1416, 989 ja 473 cm⁻¹ ja heikkoja piikkejä aaltoluville 872 ja 483 cm⁻¹. Yhtenä hajoamistuotteena on LiF. Lisäksi alueelle 4300 – 3600 cm⁻¹ tulee kaasumaisen HF:n piikkejä. (Yang 2000, 575) Liuottimen ja LiPF₆-suolan välisiä hajoamistuotteita ei havaittu Yangin tutkimuksessa edes veden läsnäollessa, mutta EC:n renkaan avautumisreaktio on mahdollista pienessä määrin (Yang 2000, 578).

Arocan mukaan LiPF₆ muodostaa liuoksessa Li⁺-kationin ja perfluoraattianionin PF₆⁻ ja nämä vuorovaikuttavat myös liuottimen (elektrolyyttiseoksen) kanssa (Aroca 2000, 1053). Kiinteän suolan IR-piikki kohdassa 850 cm⁻¹ havaittiin liuotimessa kohdassa 837 cm⁻¹ ja piikin olkapää kohdassa 846 cm⁻¹. Piikki 837 cm⁻¹ johtuu PF₆⁻:n värähtelystä ja kun suuremman sähköisen permittiivisyyden omaavaa liuotinta lisätään, piikki siirtyy alemmille aaltoluville. Aroca arvelee, että olkapää johtuu Li⁺-ionin muodostamasta ioniparista elektrolyyttiseoksessa. (Aroca 2000, 1055)

DEC/LiPF₆-liuoksessa DEC:n värähtely kohdassa 854 cm⁻¹ näkyy piikin levenemisenä, kun PF₆⁻-anioni värähtelee saman alueen aaltoluvulla. Kun DEC/LiPF₆-seokseen lisätään EC:tä (jolla on suurempi sähköinen permittiivisyys), piikki siirtyy pienemmille aaltoluville, kuten edellä esitettiin. (Aroca 2000, 1056).

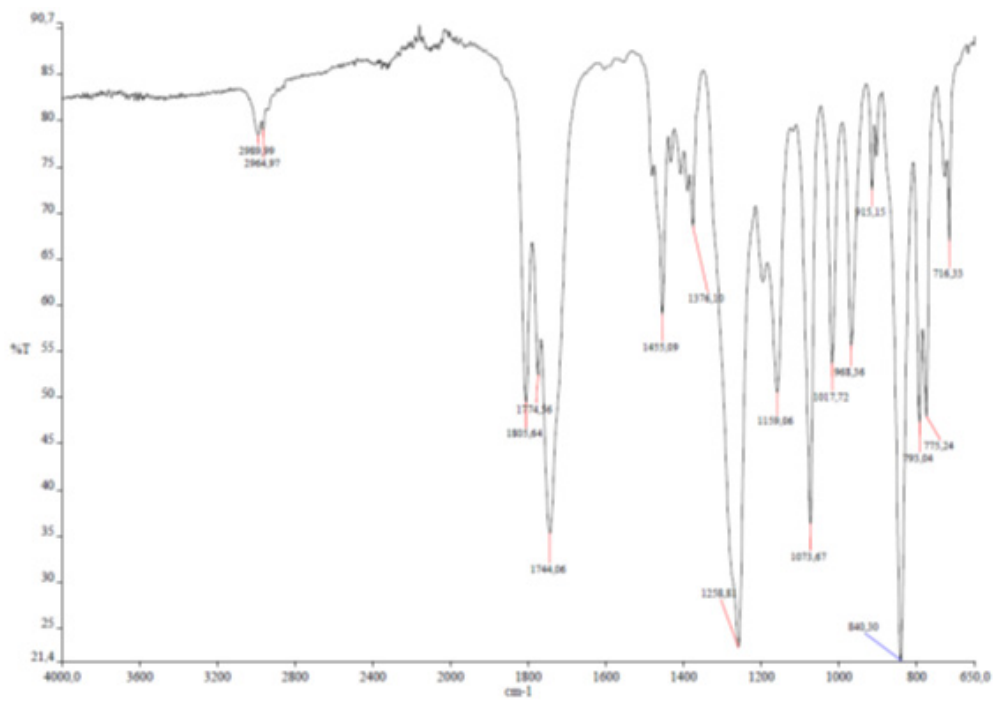
Korkean dielektrisen permittiivisyyden omaavat aproottiset liuottimet ovat voimakkaasti järjestyneitä ja alemman permittiivisyyden omaavat liuottimet rikkovat tämän järjestyksen. Useat perusvärähtelyt EC-liuotimessa siirtyvät suuremmille aaltoluville, kun esim. DEC:tä tai DMC:tä lisätään EC:iin. (Aroca 2000, 1058)



KUVA 7. Kiinteän LiPF₆:n IR-spektri (vaaka-ATR-tekniikka, ZnSe+timantti).

Arocan (2000) mukaan Li⁺PF₆⁻-molekyylin ionipareista kolmihampainen geometria on stabiilein ja että DMC/LiPF₆-seoksessa värähtely aaltoluvulla 844 cm⁻¹ johtuu vapaan anionin värähtelystä ja 867 cm⁻¹ kolmihampaisen ioniparin värähtelystä (Aroca 2000, 1059).

Valmistettaessa EC-DEC-DMC-elektrolyyttiseos massasuhteissa 1:1:1 ja tehtäessä siihen 1-molaarinen LiPF₆-liuos, siitä saadaan kuvan 8 mukainen IR-spektri. Piikki 840 cm⁻¹ aiheutuu spektriin LiPF₆:sta ja piikin korkeus tai pinta-ala absorbanssimuodossa vastaa 1-molaarista liuosta. Tämä piikki on riittävän häiriötön kvantitatiivisen menetelmän kehittämiseen. FTIR-mittauksissa 2-molaarisella liuoksella vastaava LiPF₆:n piikki on kohdassa 836 cm⁻¹ ja siinä on olkapää. Laimeammassa, 0,2 M liuoksessa, piikki on kohdassa 844 cm⁻¹.



KUVA 8. 1-molaarisen LiPF₆:n IR-spektri EC-DEC-DMC liuottimessa (1:1:1) (ZnSe+timantti, ATR-tekniikka).

3. MITTAUSOHJELMA

Kvantitatiivisen menetelmän luomiseksi mitataan mm. seuraavien näytteiden IR-spektrit:

- referenssiliuokset, joissa on 1 mol/l tai muu pitoisuus LiPF₆:a EC-DEC-DMC-liuotinseoksessa (jos kaupallisia referenssiliuoksia on saatavana, myös niiden spektrit voidaan mitata),
- etyleenikarbonaatin (EC) spektri,
- dietyylikarbonaatin (DEC) spektri,
- dimetyylikarbonaatin (DMC) spektri,
- vakiintuneen ohjeen mukaan valmistetun EC-DEC-DMC-seoksen (elektrolyyttiseoksen) spektri ja
- puhtaan kaupallisen LiPF₆:n spektri.

Spektrit mitataan mieluiten alueelta noin 650 – 4000 cm⁻¹, mutta kuitenkin vähintään alueelta 650 – 1400 cm⁻¹.

Valmistetaan erilaisina LiPF₆:n pitoisuuksina standardiliuoksia elektrolyyttiseoksesta siten, että liuoksilla voidaan kattaa LiPF₆:n pitoisuus alueella 0,2 – 1,5 mol/l elektrolyyttiseosta. Tämän jälkeen ajetaan myös valmistettujen standardiliuosten IR-spektrit. Sopiva määrä standardiliuoksia on alustavan arvion mukaan 3 – 6 liuosta, esim. pitoisuudet 0,2, 0,4, 0,8 ja 1,2 ja 1,6 mol/l LiPF₆:a elektrolyyttiseoksessa.

Rinnakkaisina määrittäjinä mitataan kaikista IR-spektrofotometrillä mitattavista liuoksista litiumin, fluorin ja fosforin määrä (yksi tai useampi alkuaine) jollakin muulla määrittämenetelmällä, esim. ionikromatografilla tai ICP- tai UV-Vis-spektrofotometrisesti. Lasketaan mittausten perusteella LiPF₆:n pitoisuus liuoksissa tulosten perusteella tiedoksi standardisuoran laatimista varten.

Mitatut IR-spektrit muutetaan absorbanssimuotoon ja ne normalisoidaan piikin 1250 cm⁻¹ mukaan vertailukelpoisiksi. Mitataan alueen noin 850 cm⁻¹ piikin korkeus tai pinta-ala, kumpi tahansa tuntuu sopivammalta menetelmän kehittämisessä, ja luodaan kalibroitisuora pitoisuus piikin pinta-alan tai pitoisuus piikin korkeuden funktiona. Tarkastetaan, onko kalibroitisuora lineaarinen käytetyllä pitoisuusalueella ja lasketaan mittauspisteiden keskihajonta ja korrelaatiokerroin.

Kalibroitisuoran tarkastamiseksi tulisi valmistaa halutun pitoisuuden liuos tai liuoksia, mitata niiden IR-spektri, laskea määrittäspiikin pinta-ala tai korkeus ja tarkastaa, että kalibroitisuoran perusteella laskettu pitoisuus on oikea määritetyn hajonnan puitteissa.

Tulosten hajonnan arvioimiseksi standardiliuoksia tulisi valmistaa alusta loppuun asti samalla valmistusmenetelmällä esim. viisi rinnakkaista liuosta, mitata jokaisesta IR-spektri ja laskea rinnakkaisten liuosten pitoisuuden hajonta.

Elektrolyyttiliuosta tulisi valmistaa samalla tavalla vakiintuneen ohjeen mukaan useita eri panoja, esim. viisi panosta, mitata jokaisesta IR-spektri ja mitata elektrolyyttiseoksen referenssiipiikin (noin 1250 cm⁻¹) pinta-alan tai korkeuden hajonta.

Rinnakkaismäärittäysten perusteella voidaan arvioida menetelmän antaman tuloksen luotettavuutta ja määrittäksen virherajoja.

4. MENETELMÄN LUOMINEN LiPF₆:N MÄÄRITTÄMISEKSI

Tässä luvussa on esitetty LiPF₆:n määritysmenetelmän luomisen vaiheet IR-spektrofotometrille. Aluksi on esitetty käytetyt kemikaalit ja standardiliuosten valmistusmenetelmä, sen jälkeen standardiliuosten mittaumenetelmä FTIR:llä, edelleen spektrien käsittely ja kalibroitaisuoran ja kvantitatiivisen menetelmän määrittely FTIR:n laskentaohjelmalla. Viimeisenä on esitetty muilla mittaumenetelmillä ja ulkopuolisessa laboratorioissa määritetyt LiPF₆:n pitoisuudet standardiliuoksissa.

4.1 Kemikaalit ja standardiliuosten valmistus

Menetelmän kehittämisessä käytettiin seuraavia kemikaaleja:

- kiinteä litiumheksafluorofosfaatti LiPF₆, Novolyte Technologies, Purolyte, CAS No. 21324-40-3, packed February 2012, sealed under nitrogen,
- etyleenikarbonaatti (EC), Novolyte Technologies, Purolyte, CAS No. 96-49-1, packed February 2012, sealed under nitrogen,
- dimetyylikarbonaatti (DMC), Novolyte Technologies, Purolyte, CAS No. 616-38-6, packed February 2012, sealed under nitrogen,
- dietyylikarbonaatti (DEC), Aldrich, vedetön $\geq 99\%$, tuote 517135, Lot No. SHBD4422D
- litiumfluoridi LiF, Alfa Aesar, 99,98 % (metals basis), powder, tuote 10986, Lot No. 61780059,
- etanoli, Altia Oyj, ETAX Aa7, 96,5 m-%, asetoni 3,0 m-%, vesi < 0,5 m-% ja
- LiPF₆-referenssiliuos, valmistettu sekoittamalla elektrolyyttiseosta ja em. litiumheksafluorofosfaattia.

Menetelmän kehittämisessä tarvittavat välineet on mahdollisuuksien mukaan kuivattava vähintään +105 Celsiusasteessa, mieluiten vakuumiuunissa ja sen jälkeen jäähtyneet välineet säilytetään kuivatilassa, jotta niiden pintaan tulee mahdollisimman vähän vettä.

Standardiliuokset valmistettiin siten, että ensin tehtiin 2 M 'varastoliuos', josta laimennettiin IR-spektrofotometrille tarvittavat standardiliuokset pitoisuuksina 0,2, 0,4, 0,8, 1,2 ja 1,6 mol/l. 2 M 'varastoliuos' tehtiin punnitsemalla 15,191 g kaupallista LiPF₆:a ja huuhtelemalla se 50 ml:n mittapulloon liuotinseoksella, jossa oli massasuhteessa 1:1:1 etyleenikarbonaattia (EC), dimetyylikarbonaattia (DMC) ja dietyylikarbonaattia (DEC).

Punnitukset tehtiin kuivatilan vetokaapissa tai kuivatilassa poistohuuvan alueella. Valmistettiin 50 ml 2-molaarista LiPF₆-liuosta ('varastoliuos') elektrolyyttiseoksessa, jossa oli massaosuuksina 1:1:1 EC-DEC-DMC-seosta. Käytetty EC-DEC-DMC-seos oli tehty valmiiksi varastopullon, jonka pohjalla on molekyyliseuloja. Toinen elektrolyyttiseos valmistettiin ensimmäisen loputua kesken mittaussarjan.

Em. 2 M liuoksen valmistamiseksi punnittiin pieneen dekantterilasiin 15,191 g jauhemaista LiPF₆:a. Lisättiin sen verran EC-DEC-DMC-seosta, että kiinteä jauhe liukeni, ei kuitenkaan yli 25 ml:aa. Kaadettiin liuos 50 ml:n mittapullon ja huuhdeltiin enintään 25 ml:lla puhdasta EC-DEC-DMC-seosta dekantterilasin pintoihin jäänyt liuos em. mittapullon ja täytettiin mittapullo merkkiin asti EC-DEC-DMC-seoksella.

Edellä valmistettua 2 M 'varastoliuosta' laimennettiin standardiliuoksiksi seuraavasti. Valmistettiin jokaista standardiliuosta 10 ml omaan mittapulloonsa taulukon 3 mukaan. Standardiliuokset, joiden pitoisuudet ovat 1,6, 1,2, 0,8, 0,4 ja 0,2 mol/l, valmistettiin. Esimerkiksi 1,6

M:sen liuoksen valmistamiseksi mitattiin täyspipetillä 8,00 ml 2 M 'varastoliuosta' 10 ml:n mitapulloon ja täytettiin se sitten merkkiin asti EC-DEC-DMC-seoksella.

TAULUKKO 3. Standardiliuosten valmistamiseksi tarvittavat liuosmäärät.

standardin pitoisuus/(mol/l)	valmistettava tilavuus/ml	'varastoliuos'/ml	EC-DEC-DMC-seos/ml	LiPF ₆ -määrä/g
0,2	10	1,00	9,00	0,3038
0,4	10	2,00	8,00	0,6076
0,8	10	4,00	6,00	1,2152
1,2	10	6,00	4,00	1,8229
1,6	10	8,00	2,00	2,4305
2,0	50	-	täyttö 50 ml:aan	15,1910

Vastaavalla tavalla valmistettiin muut standardiliuokset. Kaikki liuokset säilytettiin mahdollisimman kuivassa atmosfäärissä (kuivatilassa), kun niitä ei käytetty. Taulukossa 3 on viimeisessä sarakkeessa ilmoitettu standardiliuoksen laskettu LiPF₆-sisältö grammoina.

4.2 FTIR-spektrien mittaus ja spektrien käsittely

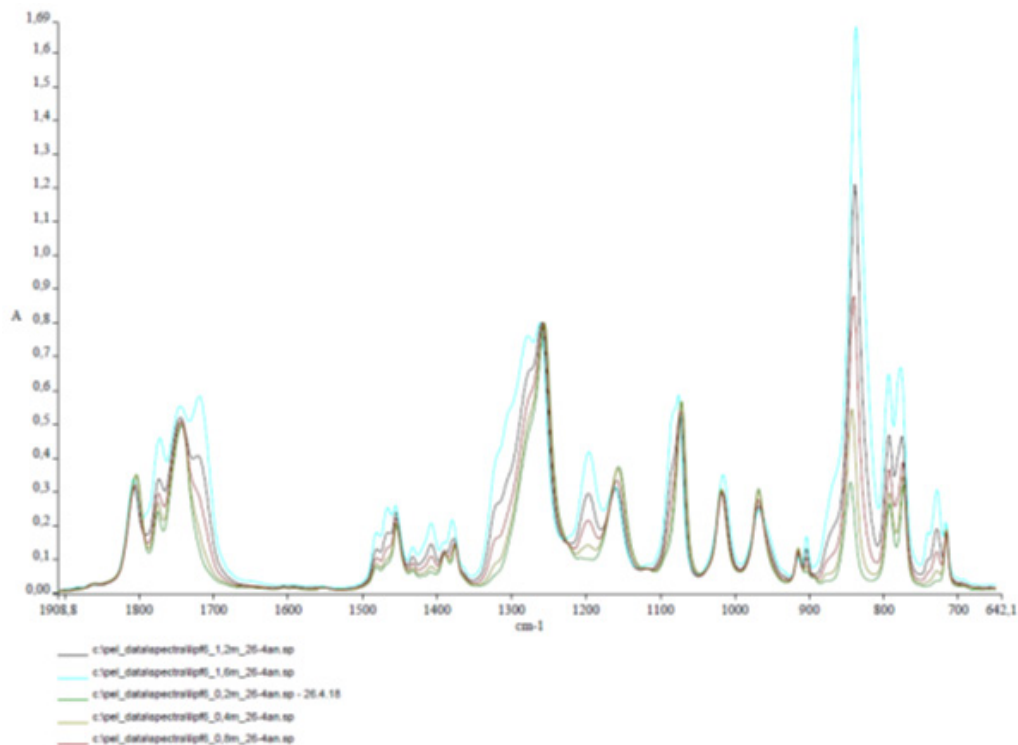
Mittauslaitteistona käytettiin Perkin Elmer Spectrum One -FTIR-spektrofotometriä, jolla voidaan mitata aaltolukualue 650 – 4000 (1/cm). Mittaustekniikkana oli ATR-tekniikka ja heijastuskiteenä timantti/ZnSe (ns. DiComp-kide (PE 2004, 3)). Spektrofotometrin ohjeissa ilmoitetaan, että kiteessä tapahtuu yksi heijastus näytteeseen ja säteilyn kulkumatka (path-length) on 2 mikrometriä.

Taustaspektri ajettiin ilma-atmofäärissä laboratorion normaalissa ilmassa samoilla spektrofotometrin asetuksilla, kuin standardiliuosten spektrit. Standardiliuosten ja näytteiden IR-spektrit täytyy mitata vähintään alueelta 650 – 1400 cm⁻¹ spektrofotometrin standardiasetuksilla 4 cm⁻¹:n resoluutio ja neljän skannauksen keskiarvona. Spektrit mitattiin aaltolukualueelta 650 – 4000 cm⁻¹ resoluutiolla 4 cm⁻¹ ja spektrit saatiin neljän mittauksen keskiarvona. Näytteiden ajon aikana näyteliuokset otettiin kuivatilasta normaaliin laboratorioilmaan. Taustaspektrejä ei voida tallentaa erikseen muistiin ohjelmistolla.

Eri mittauksien välissä spektrofotometrin kide (näytealusta) pyyhittiin runsaalla määrällä etanolia ja etanoli kuivatettiin pehmeällä paperiliinalla näytealustan puhdistamiseksi edellisestä näytteestä.

Saadut standardiliuosten spektrit mitattiin transmittanssiasteikolla, joten ne muutettiin absorbanssiasteikolle. Tulevissa näytteiden mittauksissa voidaan heti valita absorbanssiasteikko mittaukselle, joten näytteiden pitoisuuksien mittaus nopeutuu hieman. Spektreistä suurennettiin alueen noin 1250 cm⁻¹ piikit näkyviin ja tarkastettiin, että alueen noin 1250 cm⁻¹ kohdalta voidaan määrittää yksi piikin huippu normalisointia varten eli että määriteltävällä normalisointivälillä esiintyy vain yksi piikkihuippu. Standardiliuosten spektrien normalisointiväliksi määritettiin 1270 – 1250 cm⁻¹ ja spektrit normalisoitiin absorbanssiin 0,8 A, koska normalisointipiikin absorbanssi on valmiiksi hyvin lähellä sitä. Siten spektrit vääristyvät mahdollisimman vähän. Saadut normalisoidut spektrit tallennettiin uudella nimellä käytettäväksi standardisuo-

ran luomiseen. Erillistä ATR-korjausta ei käytetty spektrien muokkaamiseen. Tuloksena saatiin kuvan 9 mukaiset spektrit, joita käytettiin Spectrum Beer's Law –ohjelmassa kalibroitisuuden määrittelyyn.



KUVA 9. Normalisoidut standardiliuosten spektrit sarjalle S1. Normalisointipiikki 1250 – 1270 cm^{-1} , LiPF_6 :n piikki noin 840 cm^{-1} . Liuokset 1,6 M, 1,2 M, 0,8 M, 0,4 M ja 0,2 M.

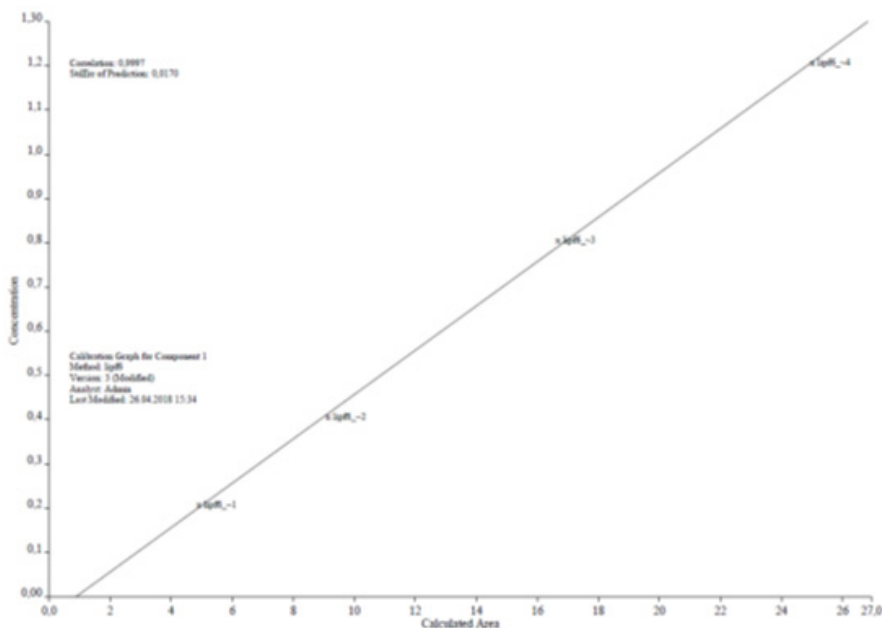
Kuvasta 9 nähdään, että kohdassa noin 1200 cm^{-1} on myös mahdollisesti kvantitointiin sopiva piikki, joka kasvaa pitoisuuden mukaan, mutta piikin perusviiva kääntyisi väkevämmillä liuoksilla jyrkästi ylöspäin ja piikin käyttö pitoisuuden määrittelyyn voisi olla hankalaa. Ei ole myöskään varmaa, mistä tämä piikki johtuu. Sen sijaan alueen 840 cm^{-1} piikki näyttää varsin hyvältä pitoisuusmittaukseen.

4.3 Kalibroitisuuden määrittely

Kalibroitisuus määritettiin Spectrum Beer's Law –laskentaohjelmalla. Ohjelmassa määritettiin laskenta yhden komponentin pitoisuudelle. Laskentaperusteeksi määritettiin piikin pinta-ala ja perusviivan (2-point baseline) väliksi aaltoluviut 886 – 807 cm^{-1} . Lähdespektrit valittiin tietokoneelta ja niiden LiPF_6 -pitoisuudet annettiin kalibroititaulukkoon. Ohjelmistolla laskettiin kalibroitisuus pitoisuus pinta-alan funktiona.

Kalibroiintiin otettiin aluksi mukaan myös 1,6 M liuos. Kalibroitisuuden korrelaatiokerroin sarjalle S1 oli 0,9931, standardipoikkeama 0,0775 ja mallilla ennustetun tuloksen standardipoikkeama 0,1365. Kokeiltaessa poistaa 1,6 M liuos kalibroinnista korrelaatiokerroin oli 0,9997, standardipoikkeama 0,0122 ja mallilla ennustetun tuloksen standardipoikkeama 0,0170. Siten

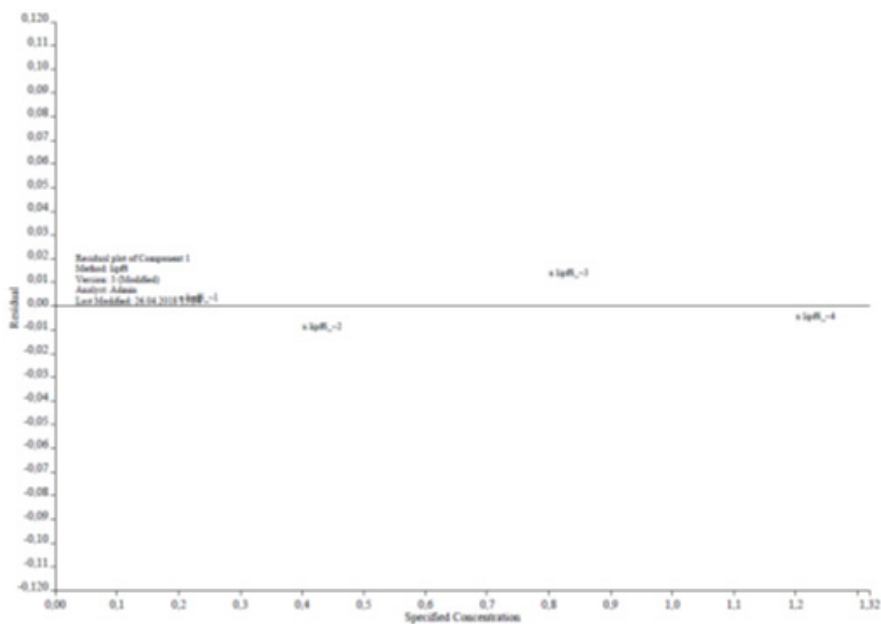
neljän liuoksen standardisuora antaa tälle standardiliuossarjalle paremman ennustetun tuloksen. Kalibrointisuora mallille (sarjalla S₁) on kuvassa 10.



KUVA 10. Kalibrointisuora sarjalle S₁ neljällä standardiliuoksella (0,2 M, 0,4 M, 0,8 M ja 1,2 M).

Residuaalikuvaaja esittää pienimmän neliösumman menetelmässä sitä, kuinka paljon standardiliuosten pitoisuudet poikkeavat mallin kalibrointisuorasta. Jos standardiliuoksen mittauspiste on kuvassa 10 standardisuoran yläpuolella, jäännöseliösumma (residuaali) on positiivinen kuvassa 11 ja päinvastoin. Residuaalikuvaajasta voidaan arvioida, kuinka suurista standardiliuosten poikkeamat ovat kalibrointisuorasta.

Kolme muuta sarjaa (S₂ – S₄) samanlaisia standardiliuoksia valmistettiin menetelmän toistettavuuden kokeilemiseksi. Sarjoissa S₁ ja S₂ oli pieni ero pipetointitekniikassa, joten niiden tulokset eivät ole välttämättä yhtä luotettavia, kuin sarjojen S₃ ja S₄ tulokset. Kalibrointisuorat laskettiin kaikille sarjoille sekä viiden että neljän standardiliuoksen tapauksessa. Neljän standardiliuoksen tapauksessa 1,6 M standardiliuos oli jätetty pois kalibroinnista. Kalibrointien suoran kulmakertoimet, y-akselin leikkauspisteet, korrelaatiokertoimet, standardipoikkeamat (standard error), ennustetun tuloksen standardipoikkeamat (standard error of prediction) ja jäännöseliösumman suurin arvo on esitetty taulukossa 4. Kalibrointisarjojen normalisoidut IR-spektrit ovat liitteessä 1 lisätietoina.



KUVA 11. Residuaalikuvaaja sarjalle S1 neljällä standardiliuoksella (0,2 M, 0,4 M, 0,8 M ja 1,2 M).

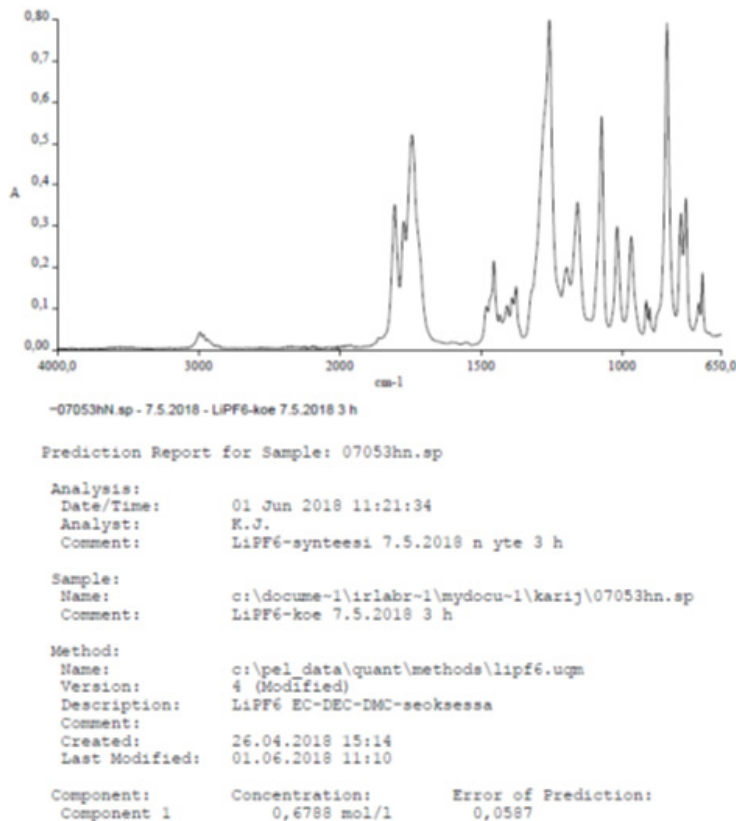
TAULUKKO 4. Neljän kalibroitisarjan tulokset neljällä ja viidellä standardiliuoksella.

kalibroi- sarja	S1 5 liuosta	S1 4 liuosta	S2 5 liuosta	S2 4 liuosta	S3 5 liuosta	S3 4 liuosta	S4 5 liuosta	S4 4 liuosta
kulmakerroin	0,0430	0,0501	0,0467	0,0505	0,0420	0,0396	0,0405	0,0421
y-akselin leik- kauspiste	0,0365	-0,0443	0,0178	-0,0219	0,0333	0,0585	0,0539	0,0355
korrelaa- tiokerroin	0,9931	0,9997	0,9977	0,9993	0,9931	0,9880	0,9968	0,9941
stand.poik- keama	0,0775	0,0122	0,0450	0,0200	0,0778	0,0839	0,0530	0,0588
ennusteen stand.poik- keama	0,1365	0,0170	0,0747	0,0343	0,0970	0,1811	0,0659	0,1185
jäännösneliö- summan maksimi	0,0903	0,0128	0,0414	-0,0175	-0,0893	0,0948	0,0752	0,0663

5 liuosta = standardiliuokset 0,2 M, 0,4 M, 0,8 M, 1,2 M ja 1,6 M; 4 liuosta = 1,6 M kalibroitiliuos jätetty pois
 S1 = 26.4.2018; S2 = 27.4.2018; S3 = 9.5.2018; S4 = 11.5.2018

5. LiPF₆:N PITOISUUS REAKTIOAJAN FUNKTIONA

Tehtyä kalibrointia voidaan käyttää esimerkiksi syntetisoitujen LiPF₆-liuosten pitoisuuden laskemiseen, kun LiPF₆ on syntetisoitu kalibroinnissa käytettyyn EC-DEC-DMC-seokseen. Esimerkkinä on 7.5.2018 tehty synteesi, jossa reaktorista otettiin näytteitä ajanhetkillä 0 h, 0,5 h, 1 h, 1,5 h, 2 h, 4 h, 5 h ja 6 h. Reaktoriliuosta oli noin 50 ml ja reaktorista otetut näytemäärät olivat 4 – 5 tippaa reaktoriliuosta per näyte. Näytteet siirrettiin koeputkessa spektrofotometrille heti näytteenoton jälkeen ja IR-spektrit ajettiin välittömästi samoin ajoarvoin, kuin standardiliuksetkin. Käytettäessä kalibrointia S₁ neljällä standardiliuksella saadaan esim. kolmen tunnin kohdalla otetun näytteen LiPF₆-pitoisuudeksi kuvan 12 kalibroitiraportin mukaan 0,6788 mol/l. Käytettäessä luotua mallia 1 M referenssiliuksen pitoisuuden arvioimiseen saadaan pitoisuudeksi 0,8419 mol/l.

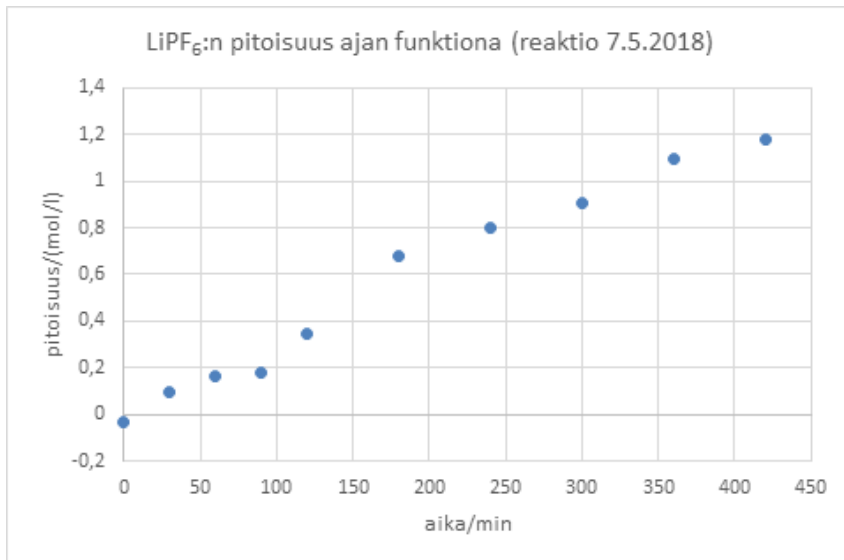


KUVA 12. Mittausraportti LiPF₆:n pitoisuus näytteessä 3 tunnin reaktioajan jälkeen.

Taulukkoon 5 on koottu koko 7.5.2018 tehdyn synteessin näytteiden mallilla S₁ lasketut pitoisuudet ja pitoisuuden muutos reaktioajan funktiona nähdään kuvasta 13. Synteessin lähtöainemäärät laskettiin siten, että tuoteliuos on 1-molaarinen, mutta se näyttää kasvavan yli tämän pitoisuuden reaktion edetessä. Kysymys voi olla siitä, että liuotinta lähteen reaktiokaasuvirtauksen mukaan tai kaikkea liuotinta ei saada lähtöaineen jauhausmyllystä täysin reaktoriin, kun reaktori panostetaan, vaan liuotinmäärä reaktorissa on todellisuudessa hieman alle 50 ml.

TAULUKKO 5. LiPF₆-synteesin 7.5.2018 reaktioaika ja mallilla S₁ laskettu pitoisuus.

mittaustiedosto	reaktioaika/min	pitoisuus/(mol/l)	ennusteen poikkeama/(mol/l)
07050hN.sp	0	-0,0315	0,0750
070530minN.sp	30	0,0989	0,0698
07051hN.sp	60	0,1640	0,0675
070590minN.sp	90	0,1804	0,0669
07052hN.sp	120	0,3453	0,0623
07053hN.sp	180	0,6788	0,0587
0,7054hN.sp	240	0,8003	0,0596
07055hN.sp	300	0,9044	0,0612
07056hN.sp	360	1,0957	0,0661
07057hN.sp	420	1,1758	0,0688



KUVA 13. LiPF₆-pitoisuuden muutos reaktioajan funktiona 7.5.2018 tehdyssä synteesissä.

6. ULKOPUOLISTEN LABORATORIOIDEN VERTAILUPITOISUUSMITTAUKSET

Kalibrintisarjojen S₃ ja S₄ sekä synteesisuotteiden 9.1.2018 ja 4.5.2018 näytteet lähetettiin alkuainepitoisuusmittaukseen. Lisäksi lähetettiin näyte EC-DMC-DEC-elektrolyyttiseoksesta. Fluori mitattiin näytteistä ionikromatografilla (IC) ja litium plasmaemissiospektrofotometrillä (ICP-MS). Taulukossa 6 on esitetty kalibrintisarjojen LiPF₆-pitoisuudet litiumin ja fluorin perusteella laskettuna IC- ja ICP-MS-mittauksista ja taulukossa 7 on vastaavat pitoisuudet ICP-OES- ja LC-mittausten perusteella. Taulukosta 7 huomataan, että nestekromatografinen menetelmä ei sovi LiPF₆-pitoisuuden mittaamiseen fluoridin perusteella, koska fluoridipitoisuudet poikkeavat huomattavasti todellisista pitoisuuksista.

TAULUKKO 6. Kalibrintisarjojen LiPF₆-pitoisuudet (IC- ja ICP-MS-mittaukset) litiumin ja fluorin perusteella (kaikki arvot yksikössä mol/l)

S ₃ (mol/l)	Li (ICP-MS)	F (IC)	S ₄ (mol/l)	Li (ICP-MS)	F (IC)
0,2	0,20	0,15 (*)	0,2	0,21	0,16 (*)
0,4	0,41	0,39	0,4	0,39	0,40
0,8	0,79	0,81	0,8	0,82	0,75
1,2	1,18	1,00	1,2	1,23	1,13
1,6	1,58	1,45	1,6	1,64	1,42
2,0	2,08	1,93	2,0	2,12	1,90

(*) = epävarma mittaustulos

TAULUKKO 7. Kalibrintisarjojen LiPF₆-pitoisuudet (ICP-OES- ja LC-mittaukset) litiumin ja fluorin perusteella (kaikki arvot yksikössä mol/l)

S ₃ (mol/l)	Li (ICP-OES)	F (LC)	S ₄ (mol/l)	Li (ICP-OES)	F (LC)
0,2	0,195	0,193	0,2	0,174	0,155
0,4	0,360	0,196	0,4	0,362	0,180
0,8	0,722	0,177	0,8	0,738	0,180
1,2	1,232	0,208	1,2	-	-
1,6	1,643	0,183	1,6	1,758	4,295
2,0	2,190	0,171	2,0	2,133	0,231

Synteesisuotteiden LiPF₆-pitoisuuden pitäisi olla 1 mol/l, jos reaktio on edennyt loppuun asti. Synteesisuotteen 3.5.2018 pitoisuus (ICP-MS-analyysi) oli 0,87 mol/l ja synteesisuotteen 7.5.2018 pitoisuus (ICP-MS-analyysi) oli 1,07 mol/l. Fluoridipitoisuuden (IC-analyysi) perusteella vastaavat LiPF₆-pitoisuudet olivat 0,72 mol/l ja 1,05 mol/l.

7. MENETELMÄN TARKASTELU

Kehitetty menetelmä toimii LiPF₆:n pitoisuuden mittaamiseen EC-DMC-DEC-elektrolyyttiseoksessa (massasuhteessa 1:1:1) analyytin pitoisuusalueella noin 0,2 – 1,2 mol/l. Beerin lain mukaan kalibrointisuora voidaan tehdä 4 – 6 kalibrointiliuksella em. alueelle käyttämällä LiPF₆:n absorptiopiikin 826 cm⁻¹ pinta-alaa. Perusviiva vedetään suorana aaltolukujen 807 cm⁻¹ ja 886 cm⁻¹ välille. Kalibroinnissa käytetään piikin korjattua pinta-alaa. DEC:n absorptiopiikki kohdassa 854 cm⁻¹ ei häiritse kvantitatiivista mittausta huomattavasti paitsi ehkä paljon alle 0,2-molaarista alemmilla pitoisuuksilla. Käytetty piikki kohdassa noin 1250 cm⁻¹ sopii hyvin spektrin normalisointiin absorbanssitasolle 0,8 A.

Menetelmä sopii LiPF₆:n synteisien reaktion etenemisen tarkkailuun hyvin, koska reaktioliuksista voidaan ottaa pieniä näytemääriä, mitata IR-spektri ja kvantitoida LiPF₆-pitoisuus nopeasti. Menetelmä sopii erityisesti vaaka-ATR-tekniikalla timantti/ZnSe-kiteellä käytettäväksi, koska näytteeksi riittää muutamia tippoja reaktioliuosta. Menetelmää voidaan nopeuttaa FTIR-spektrofotometrin ohjelman asetuksilla tekemällä mittaus valmiiksi absorbanssiasteikolla, antamalla tiedostonimet mieluiten enintään 8-merkkisinä (Spectrum Beer's Law -ohjelmisto käyttää 8-merkkisiä tiedostonimiä) ja tallentamalla ne helposti löydettävään hakemistoon kvantitointia varten.

Jokaisesta uudesta elektrolyyttiseoksesta, josta tehdään synteesejä, on syytä tehdä uusi kalibrointiliuossarja ja uusi kalibrointi FTIR:lle. Uudessa kalibroinnissa on syytä tarkastaa, että perusviivan rajat ovat oikeissa kohdissa ja säätää ne tarvittaessa uudelleen. Kalibrointiliuosten valmistamisessa esim. taulukon 3 mukaan on huomattava, että täytetään mittapullot merkkiin asti liuotineseoksella eikä täytetä mittapulloon pelkästään taulukon mukaisia tila-vuuksia. Lasisten mitta- ja täyspipettien sijaan voi liuosten valmistamisessa käyttää mahdollisesti automaattipipettejä yhtä hyvin. Tässä työssä käytettiin vain lasisia mitta- ja täyspipettejä sekä mittapulloja. Mitta-astoiden ja pipettien tilavuuksien maksimivirheet merkittiin muistiin, mutta niiden perusteella ei laskettu mahdollista virhettä kalibrointiliuosten pitoisuuteen.

Menetelmässä ei verrattu piikin 826 cm⁻¹ korkeuden käyttämistä kalibroinnissa pinta-alan käyttämiseen. Jos em. piikin korkeutta käytetään kalibrointisuoran perusteena, DEC:n absorptiopiikin 854 cm⁻¹ vaikutus menetelmään pienillä pitoisuuksilla voi olla vielä pienempi, koska piikin korkeusmittauksessa DEC:n absorptiopiikki ei haittaa yhtä paljon kuin pinta-alamittauksessa, jos perusviiva saadaan määritettyä hyvin spektrin pohjaviivaa myöten.

Muita sopivia pitoisuusmittauksia LiPF₆:n määrittämiseksi ovat litiumin määrittäminen ICP:llä (joko MS- tai OES-detektioinnilla) tai fluorin määrittäminen IC:llä, joita käytettiin tässä standardiliuosten pitoisuuksien tarkastamiseen. Nestekromatografinen menetelmä fluorin mittaamiseksi ei ollut sopiva.

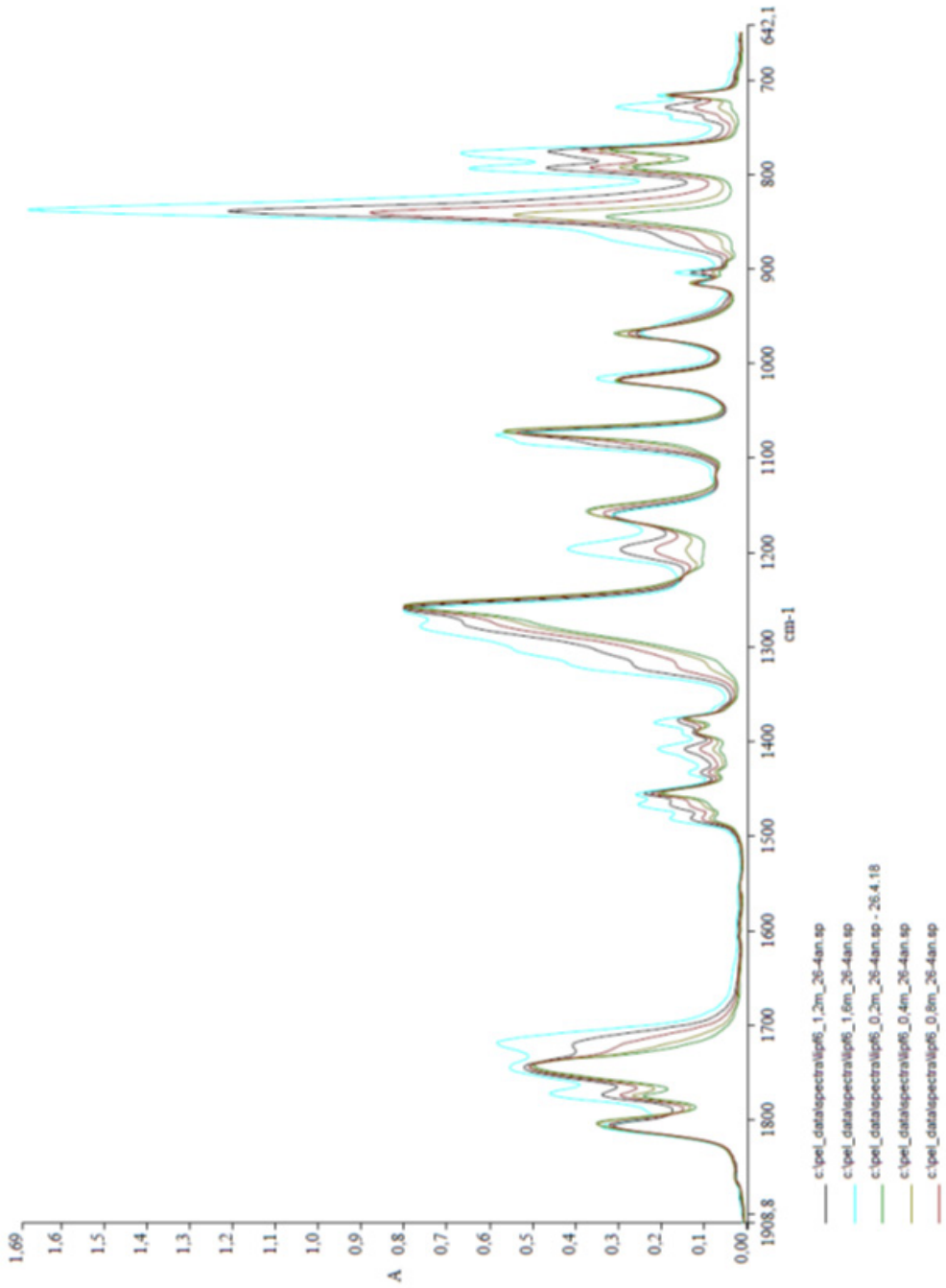
LÄHTEET

1. Aroca R., Nazri M., Nazri, G.A., Camargo A.J., Trsic, M. 2000. Vibrational Spectra and Ion-Pair Properties of Lithium Hexafluorophosphate in Ethylene Carbonate Base Mixed-Solvent Systems for Lithium Batteries. *J. of Solution Chemistry*, Vol. 29. No. 10, s. 1047 – 1060.
2. HuiYang, Guorong V. Zhuang, Philip N. Ross Jr. 2006. Thermal Stability of LiPF₆ Salt and Li-ion Battery Electrolytes Containing LiPF₆. *J. of Power Sources* 161, s. 573- 379.
3. Jaarinen, Soili, Niiranen, Jukka. 1997. *Laboratorion analyysitekniikka*. 2. painos. Edita.
4. Ue Makoto, Sasaki Yukio, Tanaka Yasutaka, Morita Masayuki. 2014. Nonaqueous Electrolytes with Advances in Solvents. Teoksessa T.R. Jow, K. Xu, O. Borodin, M. Ue (toim.). *Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries, Modern Aspects of Electro-chemistry* 58. Springer Science+Business Media New York. S. 93 – 165.
5. Perkin Elmer Life and Analytical Sciences (PE). 2004. ATR Accessories. An Overview. Technical Note.
6. Stuart, Barbara H. 2004. *Infrared Spectroscopy. Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons.

LIITTEET

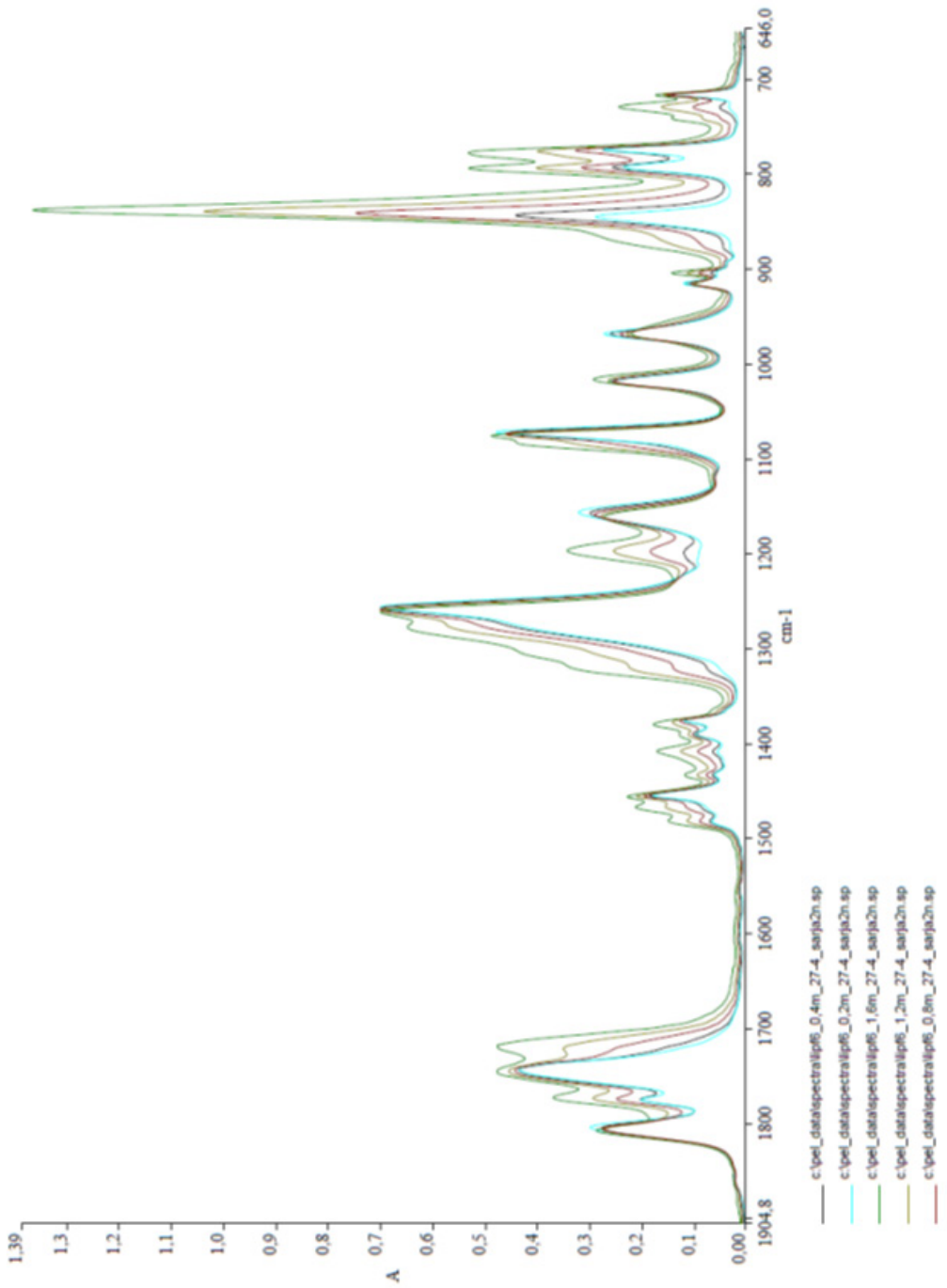
1. Kalibroitisarjojen normalisoidut IR-spektrit

LIITE 1. Kalibrintisarjojen normalisoidut IR-spektrit.



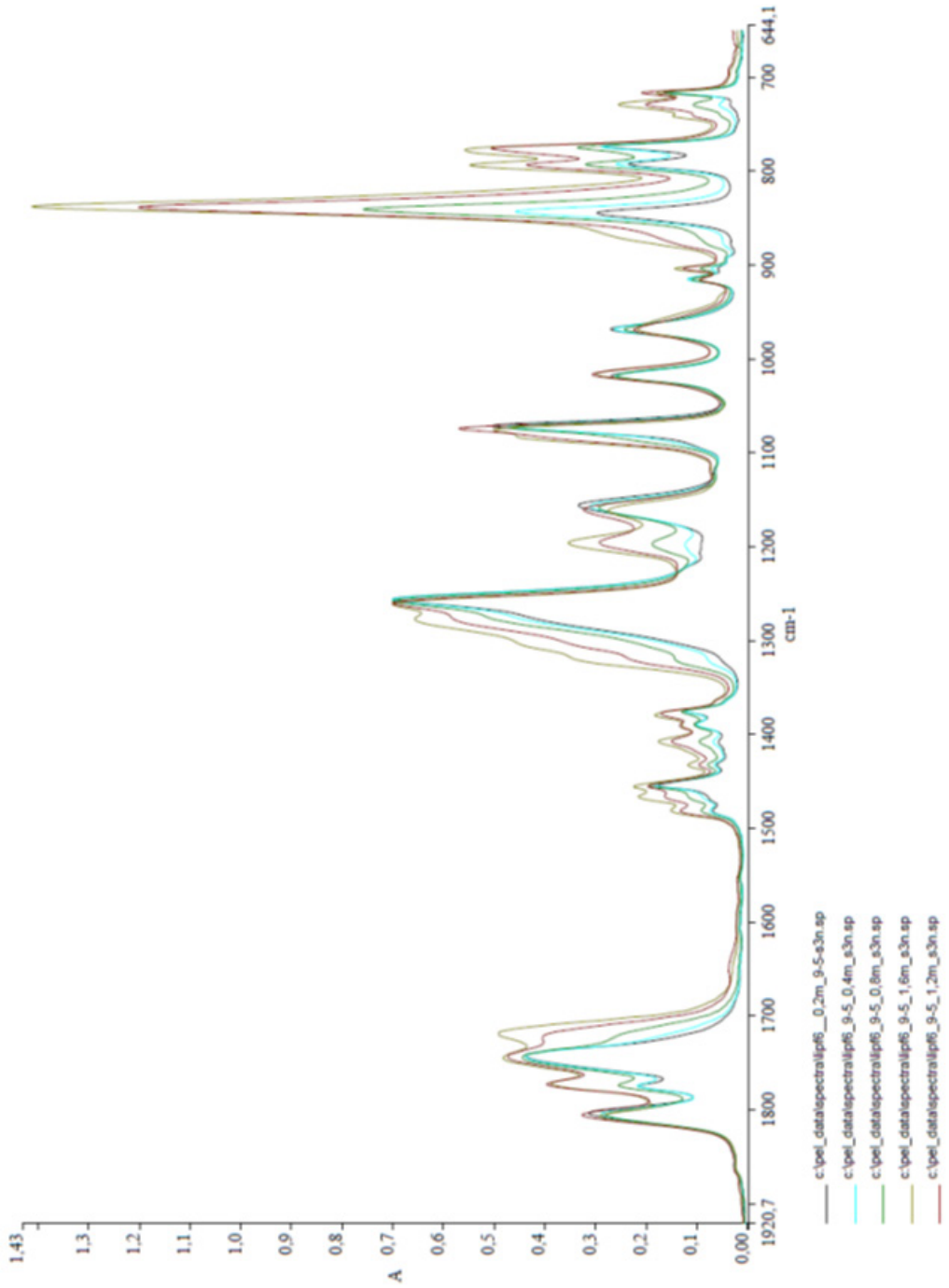
KUVA 1. Kalibrintisarja S1 26.4.2018

LIITE 1. Kalibrintisarjojen normalisoidut IR-spektrit.



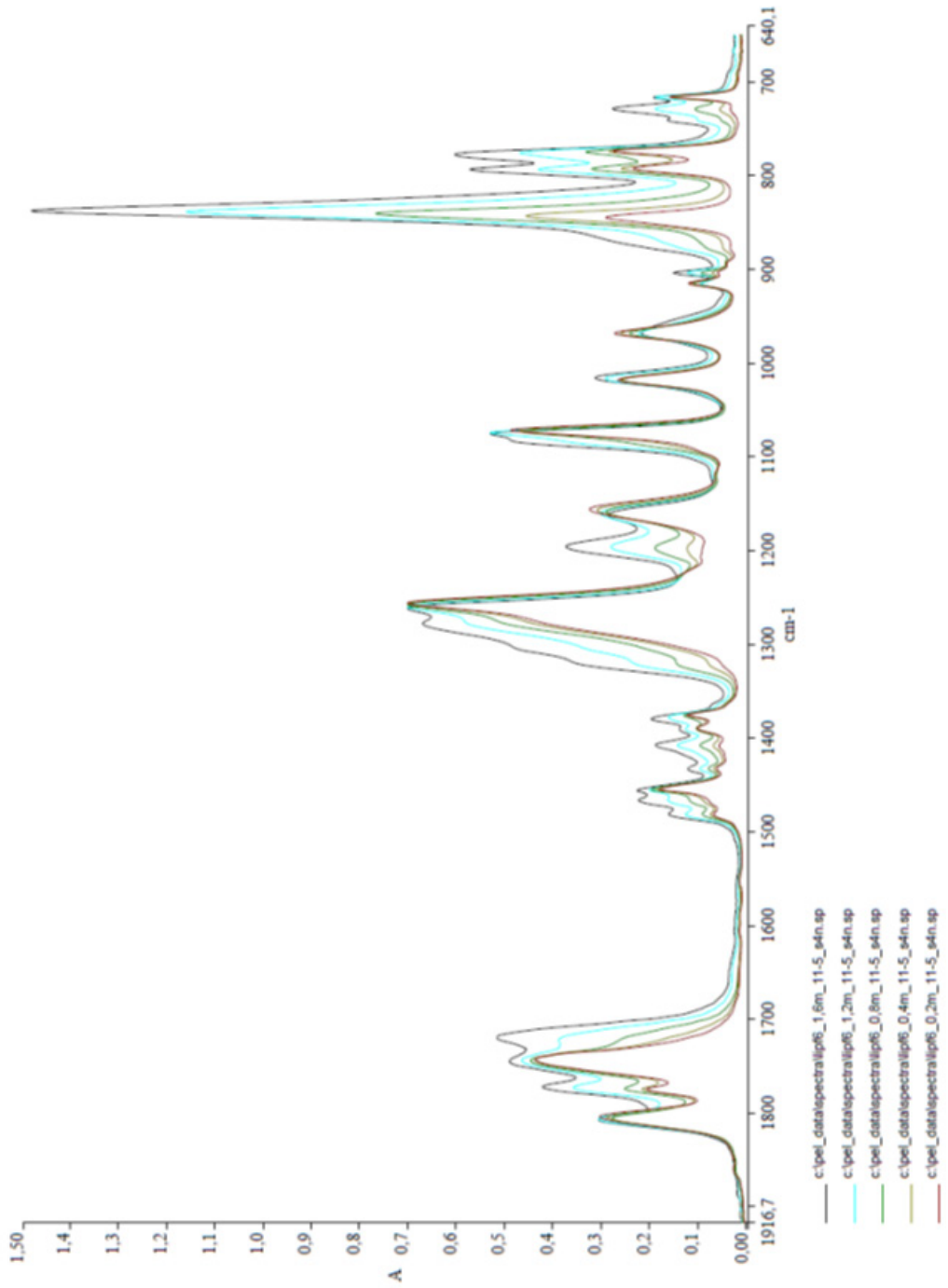
KUVA 2. Kalibrintisarja S2 27.4.2018

LIITE 1. Kalibrintisarjojen normalisoidut IR-spektrit.



KUVA 3. Kalibrintisarja S3 9.5.2018

LIITE 1. Kalibrintisarjojen normalisoidut IR-spektrit.



KUVA 4. Kalibrintisarja S4 11.5.2018

LITIUHEKSAFLUOROFOSFAATIN MÄÄRITYS SPEKTROFOTOMETRISESTI

LiAK-hankkeessa on syntetisoitu litiumheksafluorofosfaattia LiPF_6 :n elektrolyyttiseoksiin. Elektrolyttiseos on ollut usein EC-DEC-DMC-seos (etyleenikarbonaatti-dietyylikarbonaatti-dimetyylikarbonaattiseos). Nappikenoissa, joilla akkumateriaalien toimivuutta kokeillaan, on tavallisena elektrolyytinä 1-molaarinen LiPF_6 -liuos. Referenssiliuos, johon synteessiliuoksia verrataan, on itse valmistettu 1-molaarinen LiPF_6 -liuos em. liuotinseoksessa. Synteessiliuoksia verrataan referenssiin, koska synteisien lähtöainepitoisuudet on laskettu siten, että lopputuotteena pitäisi olla 1-molaarinen LiPF_6 -liuos elektrolyttiseokses-sa.

Referenssiliuksesta on ajettu infrapunaspektri, jossa näkyvät liuotinseoksen IR-absorptiopiikit ja LiPF_6 :n absorptiopiikit. Jos synteessituotteesta saadaan reaktion lopputuotteena 1-molaarinen liuos, pitäisi IR-spektrissä olevan LiPF_6 :n absorptiopiikin olla saman suuruinen, kuin referenssiliuksen IR-spektrin LiPF_6 :n piikki. IR-spektrin alueella 840 cm^{-1} on LiPF_6 :sta aiheutuva piikki, jota EC-DEC-DMC-seoksen komponenttien absorptiot eivät häiritse huomattavasti.

Centria. Tutkimuksia, 8

ISBN 978-952-7173-43-5 (PDF)

ISSN 2342-9321