

Qualitätskontrolle von Elektrolyten und Lösemitteln für Lithium-Ionen-Batterien mittels UV-Vis-Spektroskopie

Farbmessung und sichere Handhabung von Chemikalien mit dem Agilent Cary 3500 Flexible UV-Vis und der Cary Sipper-Pumpe

Autor

Wesam Alwan
Agilent Technologies, Inc.



Zusammenfassung

Die Sicherung der Qualität der in Lithium-Ionen-Batterien (LIB) verwendeten Elektrolyten ist für die Aufrechterhaltung der Sicherheit, Leistung und Langlebigkeit dieser Energiespeichereinheiten von entscheidender Bedeutung. LIB-Elektrolyte bestehen aus Lithiumsalzen, die in organischen Lösemitteln gelöst sind. Jede Verfärbung (Gelblichkeit) dieser nahezu farblosen Lösungen kann auf eine Kontamination oder Zersetzung hinweisen. Branchenübliche Methoden wie die ASTM D5386-16 Standardtestmethode für die Farbe von Flüssigkeiten mithilfe der Tristimulus-Colorimetrie können zur Bewertung der Qualität von Elektrolyten durch instrumentelle Farbmessungen mittels UV-Vis-Spektroskopie angewendet werden. Angesichts der geringen Extinktion von farblosen bis nahezu farblosen flüssigen Proben wie LIB-Elektrolyten und -Lösemitteln ist ein hochpräzises und empfindliches UV-Vis-Spektralphotometer unerlässlich.

Diese Studie zeigt eine effektive Methode zur Qualitätsbewertung von LIB-Elektrolyten und -Lösemitteln unter Verwendung des **Agilent Cary 3500 Flexible UV-Vis-Spektralphotometers**, das mit der optionalen Agilent Cary Sipper-Durchflusszellenpumpe ausgestattet ist. Die Methode eignet sich für die Qualitätskontrolle gefährlicher Proben in der Produktion und gewährleistet eine

sichere Probenhandhabung, einen hohen Probendurchsatz und qualitativ hochwertige Ergebnisse für produktionskritische Chemikalien.

Einführung

Die Farbskala der American Public Health Association (APHA), auch bekannt als Platin-Kobalt(Pt-Co)- oder Hazen-Farbskala, ist ein weit verbreiteter Standard zur Messung der Farbe von Flüssigkeiten als Gradientenwert der Gelbheit. Die Skala reicht von 0 bis 500 Pt-Co-Einheiten, wobei 0 für destilliertes Wasser steht und 500 Einheiten eine gelbe Flüssigkeit anzeigen. Die Skala ist zur Beurteilung der Gelbheit von Wasser und anderen nahezu farblosen Substanzen geeignet. Die APHA-Farbskala wird in verschiedenen Branchen verwendet, darunter in der Chemie-, Energie-, Umwelt- und Pharmaindustrie. Zu den üblichen Anwendungen gehören die Beurteilung der Abwasserreinheit, die Erkennung von Verunreinigungen oder Schadstoffen und die Sicherstellung der Qualitätskontrolle von Reagenzien und Produkten.

Es gibt zwei primäre ASTM-Normen, die die Farbmessung von Proben auf der Grundlage der APHA-Farbskala regeln, darunter:

1. ASTM D1209: Dieser Standard beruht auf dem visuellen Vergleich klarer Flüssigkeiten mit der APHA/Pt-Co/Hazen-Farbskala.¹
2. ASTM D5386: Dieser Standard verwendet die Tristimulus-Farbmessung der Commission International de l'Eclairage (CIE) unter Verwendung moderner Spektralphotometer für präzise und konsistente Farbmessungen.²

Im Bereich der Lithium-Ionen-Batterien (LIB) sind Tests zur Qualitätskontrolle von Rohstoffen unerlässlich, um Defekte zu vermeiden, die Sicherheit zu gewährleisten und die Gesamtqualität der fertigen Batterien zu erhalten. Verfärbungen (Gelblichkeit) der Elektrolyte oder Lösemittel können auf eine Kontamination oder Zersetzung hinweisen. Als vorbeugende Maßnahme führen LIB-Hersteller vor der Verwendung häufig Farbtests an Materialien durch und stützen sich dabei auf APHA-bezogene Messungen. Da die Farbänderung der Materialien für das menschliche Auge möglicherweise nicht erkennbar ist, werden in der Regel empfindliche instrumentelle Farbmessungen verwendet, wie in der ASTM-Standardmethode D5386 festgelegt.

Die ASTM-D5386-Methode misst die Farbe von Flüssigkeiten im sichtbaren Bereich (400 bis 700 nm), wie in den folgenden drei Schritten beschrieben:

1. Berechnung der Tristimuluswerte X, Y und Z für die Probe. Um diese Werte zu erhalten, müssen zunächst Normalisierungs- und Gewichtungsfaktoren aus den in ASTM E-308,³ angegebenen Werten berechnet werden, basierend auf der CIE C-Beleuchtung und einem 2°-Beobachter.

2. Berechnung der Tristimuluswerte X, Y und Z durch Multiplikation der Summe von W_x , W_y und W_z mit dem Probenübertragungswert, wie in den Gleichungen in ASTM D5386 beschrieben. Konvertierung der Tristimuluswerte X, Y und Z gemäß ASTM E-313 in Gelbheitsindex-Werte (YI).⁴
3. Die Korrelation zwischen den gemessenen YI-Werten und den Farbstandardlösungen der Pt-Co-Einheiten wird anschließend verwendet, um eine äquivalente instrumentelle Pt-Co-Bewertung für die flüssigen Proben zu erhalten.

Experimentelles

Vorbereitung von Farbstandards

Sechs Standards wurden aus Platin-Kobalt-Farbstandardlösung (HAZEN 500), rückverfolgbar auf NIST SRM 930e, erworben bei Merck (Produktnummer 1.00246), hergestellt. Verschiedene Volumina des Pt-Co(HAZEN 500)-Kalibrierungsstandards wurden mit Reinstwasser (Milli-Q, Millipore, Burlington, MA, USA) auf 100 ml in volumetrischen Kolben verdünnt, wie in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1. Details zur Vorbereitung der sechs Farbstandards.

Farbstandard Pt-Co-Einheit	Pt-Co(HAZEN 500)-Standard (ml)	Milli-Q Water (ml)
1	0,20	99,80
2	0,40	99,60
3	0,60	99,40
4	0,80	99,20
5	1,00	99,00
10	2,00	98,00

Proben

Zwei Arten von LIB-Elektrolyten in Batteriequalität und zwei organische Lösemittel wurden von Merck erworben. Die Elektrolyte bestanden aus 1,0 M Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) in Ethylencarbonat/Dimethylcarbonat (EC/DMC) 50/50 (v/v) und 1,0 M LiPF_6 in EC/Ethylmethylcarbonat (EC/EMC) 50/50 (v/v). Die Elektrolyte wurden vor der direkten Messung durch UV-Vis unter verschiedenen Bedingungen aufbewahrt, wie in Tabelle 4 aufgeführt. Zwei angebrochene Flaschen mit den organischen LIB-Lösemitteln DMC und EMC wurden ebenfalls analysiert.

Geräte

Für diese Studie wurde ein Cary 3500 Flexible UV-Vis-Spektralphotometer (Abbildung 1) verwendet. Das Modell Cary 3500 Flexible enthält Küvettenhalter mit variabler Schichtdicke, um die Messung verdünnter Proben zu verbessern und eine genaue Messung von Proben mit niedriger Konzentration zu ermöglichen. Die Küvettenhalter unterstützen verschiedene Schichtdicken (2, 4, 5 und 10 cm) und nehmen sowohl rechteckige als auch zylindrische Küvetten auf.

Um direkten Kontakt und Handhabung der gefährlichen Proben zu vermeiden, wurde das Gerät mit der peristaltischen Dreikanalpumpe **Cary Sipper** ausgestattet. Die Sipper-Pumpe kann Probenlösungen durch Durchflusszellen pumpen, die sich im großen Probenfach des Geräts befinden. Diese Einrichtung kann mit einer Glovebox oder einer Abzugshaube verwendet werden, wenn die Chemikalien solche Handhabungsbedingungen erfordern.

Wie in Abbildung 1 gezeigt, wurde die zu analysierende Probe für die Messungen durch den Einlassschlauch der Sipper-Pumpe eingeführt. Die Lösung wurde dann in eine einzelne 390 µl fassende Quarz-Flusszelle mit einer Schichtdicke von 10 mm gepumpt (Agilent Bestellnummer **5061-3398**). Hierfür wurden gelbe lösemittelfeste PVC-Schläuche (Solvaflex) verwendet. Milli-Q-Wasser wurde zum Spülen der Durchflusszelle zwischen den Scans verwendet, um eine Kreuzkontamination zu vermeiden. Die Messung jedes Standards und jeder Probe wurde dreimal wiederholt.



Abbildung 1. Das Agilent Cary 3500 Flexible UV-Vis-Spektralphotometer mit Agilent Cary Sipper-Pumpe als Zubehör (links) und Durchflusszelle (im Probenfach des Cary 3500) ist ideal für die Analyse gefährlicher Flüssigkeiten. Diese Anordnung gewährleistet die Sicherheit des Bedieners, während der Probendurchsatz maximiert und eine erhebliche Zeitersparnis erzielt wird.

Agilent bietet mehrere Typen von leicht anpassbaren chemikalienbeständigen Schläuchen an, die für korrodierende Chemikalien geeignet sind. Die richtige Schlauchauswahl muss auf Basis der Probenmatrix und Anwendung erfolgen (siehe [Chemische Beständigkeitstabelle für Schläuche für peristaltische Pumpen](#)).

Die Cary Sipper-Pumpe arbeitet mit einer festen Drehzahl von 80 U/min. Die Zeit, die benötigt wird, um vor der Messung die Lösungen durch die Durchflusszelle zu pumpen, wird als „Füllzeit“ bezeichnet. Die anschließende Zeit ohne Pumpen (damit sich die Lösung setzen kann) wird als „Haltezeit“ bezeichnet. Die letzte Einstellung der Sipper-Pumpe ist die Zeitdauer, während der die Spüllösung durch die Zelle gepumpt wird („Spülzeit“). Alle drei Zeiten werden in der **Agilent Cary UV Workstation-Software** eingestellt und können als Teil einer Methode gespeichert werden. Um jegliche Interferenz mit Wasser zu vermeiden, ist die Probenfüllzeit ausreichend lang, um sicherzustellen, dass das gesamte Wasser vollständig aus der Küvette entfernt wurde. Die Bedienparameter für das Gerät sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2. Bedienparameter des Agilent Cary 3500 Flexible UV-Vis mit Agilent Cary Sipper-Pumpe.

Parameter	Einstellung
Wellenlängenbereich	400 bis 700 nm
Spektrale Bandbreite	2 nm
Datenintervall	5 nm
Signalmittlungszeit	0,1 s
Replikate	3
Schichtdicke	10-mm-Durchflusszelle
Füllzeit	30 s
Wartezeit	5 s
Spülzeit	30 s
Basislinie	Wasser

Ergebnisse und Diskussion

Kalibrierungskurve der Farbstandards

Die Farbkalibrierungsstandards wurden im Bereich von 1 bis 10 Pt-Co-Einheiten erstellt. Dieser deckt die niedrigsten Farbstufen ab, die zur Bestimmung der Farbe flüssiger Proben von farblos bis fast farblos benötigt werden. Dank der hervorragenden Empfindlichkeit und Nachweisgrenze des Cary 3500 Flexible UV-Vis konnten die Standards im Extinktionsbereich von 0,0003 bis 0,0028 gemessen werden, wie in Abbildung 2 dargestellt.

Die Anwendung Agilent Cary WinUV Color ist ein optionales Softwarepaket zur Erweiterung der Cary WinUV Workstation-Software, mit der Benutzer **Farbberechnungen** zu mit Cary-Spektralphotometern erfassten Daten durchführen können.⁵ Benutzer können in der Farbanwendung aus mehreren Berechnungsoptionen auswählen. Nach der Auswahl werden alle Berechnungen automatisch durchgeführt und es kann ein Bericht erstellt und exportiert werden, der alle Werte der ausgewählten Berechnungen anzeigt, wie in Abbildung 3 gezeigt.

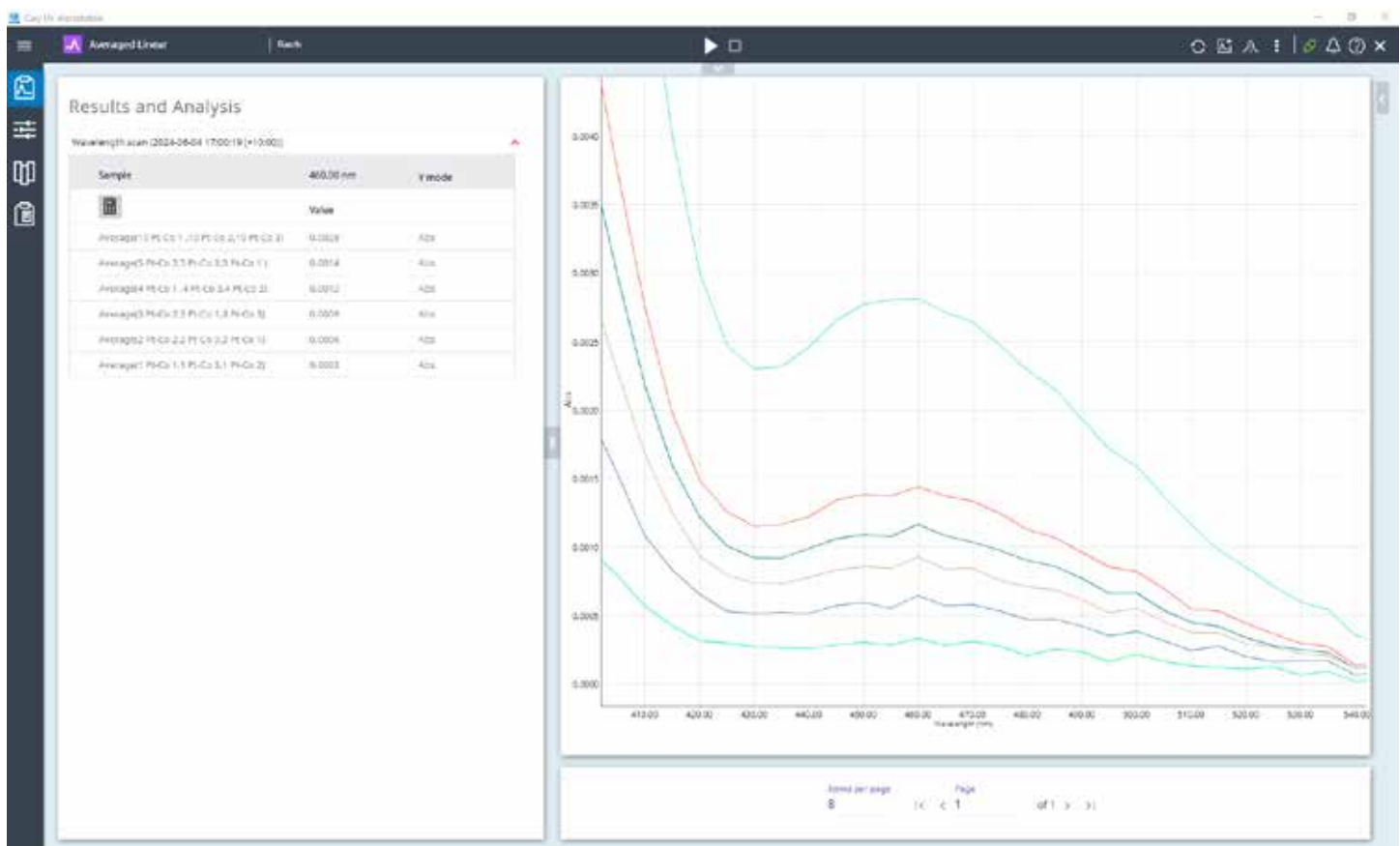


Abbildung 2. Rechts: Wellenlängenscans von jeder der sechs Farbstandardlösungen (1, 2, 3, 4, 5 und 10 Pt-Co-Einheiten). Links: Extinktionswerte bei 460 nm für alle Standards, im Bereich von 0,0003 bis 0,0028 Absorptionseinheiten.



Abbildung 3. Von der Agilent Cary WinUV Color-Anwendung erstellter Bericht nach der automatischen Berechnung des YI.

In dieser Studie werden die Farbstandard-Daten mit dem Cary 3500 Flexible und der Cary UV Workstation-Software erfasst und an die Anwendung Cary WinUV Color exportiert, um die YI-Daten zu erhalten. Auf Basis der gemessenen YI-Werte und der Pt-Co-Farbzahl wurde dann eine Kalibrierungskurve generiert.

Die Kalibrierungskurve aus der Messung von sechs Standards mit dem Cary 3500 Flexible UV-Vis und der Sipper-Pumpe ergab einen R^2 -Wert von 1 (Abbildung 4). Die exzellente photometrische Linearität des Geräts für sehr helle flüssige Proben ermöglicht genaue photometrische Messungen von stark verdünnten Lösungen.

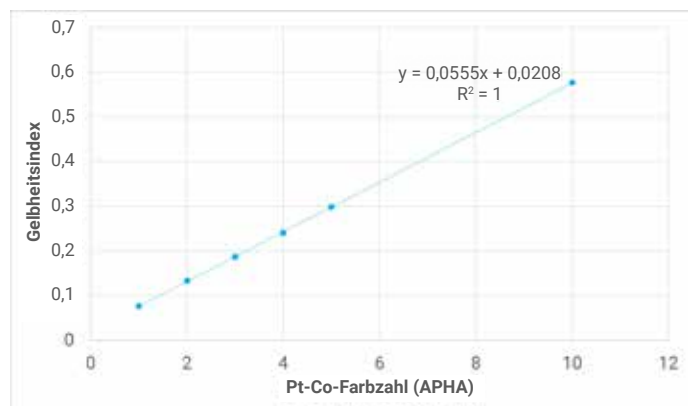


Abbildung 4. Kalibrierungskurve Gelbheitsindex gegen Pt-Co-Farbzahl, erstellt mit dem Agilent Cary 3500 Flexible UV-Vis-Spektrophotometer mit der Agilent Cary Sipper-Pumpe.

Farbmessungen von LIB-Elektrolyten und -Lösemitteln

Die Kalibrierungskurve wurde verwendet, um eine äquivalente Pt-Co-Bewertung des Geräts für die beiden LIB-Elektrolyten und die beiden Lösemittel durchzuführen. Nach der Datenerfassung wurde der YI der Proben mit der Cary Color-Software ermittelt. Der YI wurde dann mithilfe der aus der Kalibrierungskurve abgeleiteten Gleichung leicht in Pt-Co-Einheiten (APHA) umgewandelt.

Die Messung der Pt-Co-Farb(APHA)-Einheiten ist eine effektive Methode zur Bewertung der Qualität von LIB-Elektrolyten. Wie in Tabelle 4 zu sehen, wurden für die neuen Elektrolytflaschen niedrigere Pt-Co(APHA)-Werte im Vergleich zu den angebrochenen (geöffneten) Flaschen erhalten.

Die höheren Pt-Co-Werte deuten auf Farbänderungen hin, die für das menschliche Auge nicht sichtbar sind (Abbildung 5), und auf eine mögliche Zersetzung im Laufe der Zeit, nachdem

eine Flasche geöffnet wurde. Der Pt-Co(APHA)-Wert für 1,0 M LiPF_6 in EC/EMC stieg von 2,8318 (neu) auf 5,4138 (gebraucht) (Tabelle 4).

Ebenso wurde die Qualität der farblosen bis nahezu farblosen LIB-Lösemittel DC und EMC anhand der Pt-Co-Farb(APHA)-Messungen bewertet. Gebrauchte Flaschen dieser Lösemittel ergaben Pt-Co-Farb(APHA)-Werte von 3,5272 bzw. 3,5661, was ihre Qualitätsstufen widerspiegelt.

Insgesamt deuteten höhere Pt-Co-Farb(APHA)-Werte aufgrund von Farbveränderungen auf eine verminderte Qualität hin. Die Ergebnisse unterstreichen die Bedeutung von UV-Vis-Messungen, um die Zuverlässigkeit und Leistungsfähigkeit von LIB-Elektrolyten und -Lösemitteln sowohl in der Fertigungsqualitätskontrolle als auch in Forschungs- und Entwicklungslaboren (F&E) sicherzustellen.

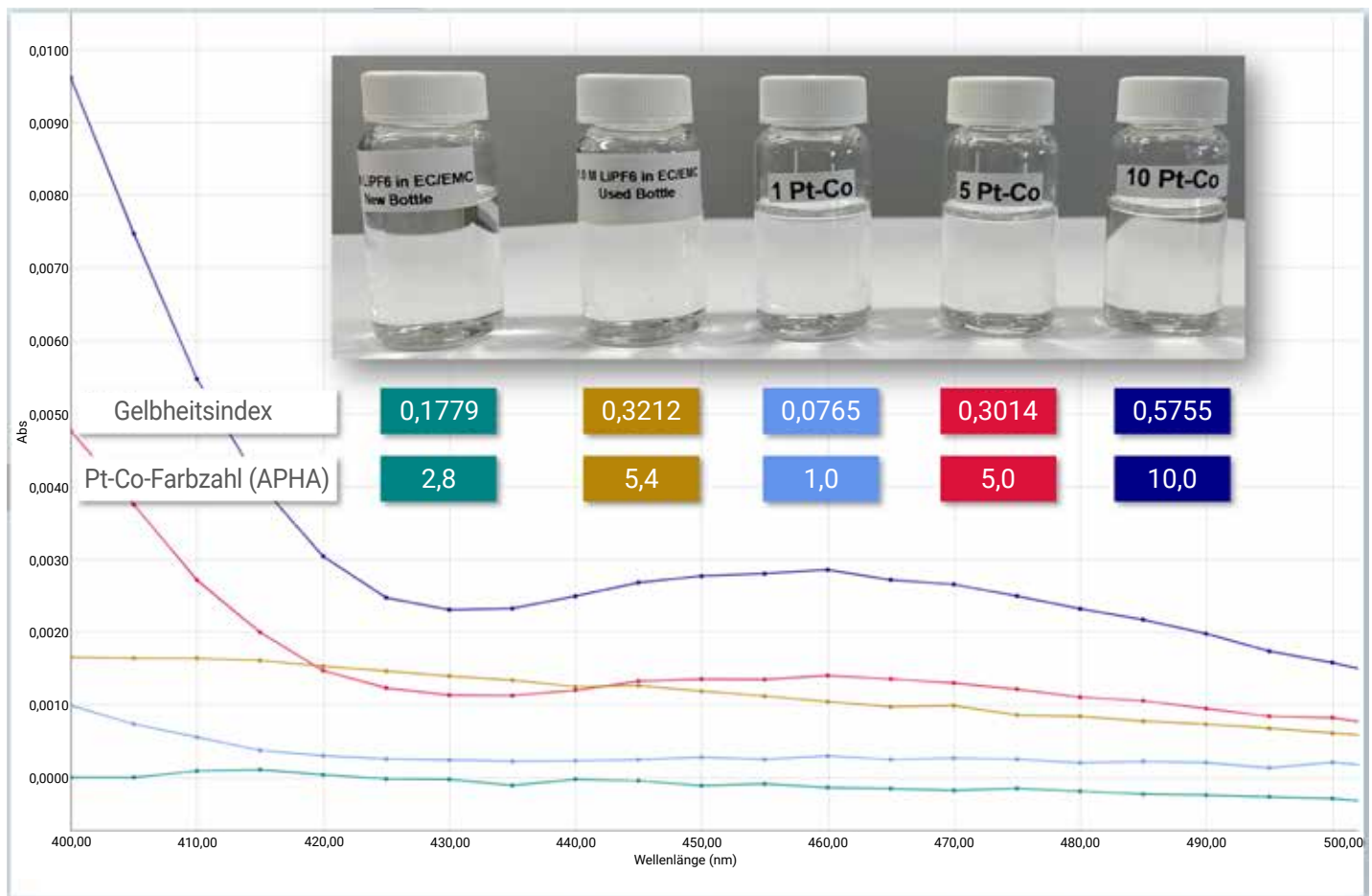


Abbildung 5. UV-Vis-Extinktionsspektren von 1, 5 und 10 Pt-Co-Standardlösungen sowie neue und angebrochene Flaschen mit 1,0 M LiPF_6 in EC/EMC zeigen die Korrelation zwischen dem Gelbheitsindex, den Pt-Co-Farb(APHA)-Werten und dem visuellen Erscheinungsbild der Proben in den durchsichtigen Flaschen.

Tabelle 4. YI- und Pt-Co-Farb(APHA)-Werte der LIB-Elektrolyte und -Lösemittel, gemessen mit dem Agilent Cary 3500 Flexible UV-Vis-Spektralphotometer mit Agilent Cary Sipper.

Probe	Produktnummer	Status	YI (n = 3)	Pt-Co-Farbe (APHA) (n = 3)
1,0 M LiPF ₆ in EC/DMC = 50/50 (v/v)	746711	Neue Flasche	0,2078	3,3699
1,0 M LiPF ₆ in EC/EMC = 50/50 (v/v)	746738	Neue Flasche	0,1779	2,8318
1,0 M LiPF ₆ in EC/DMC = 50/50 (v/v)	746711	Angebrochene Flasche	0,2884	4,8228
1,0 M LiPF ₆ in EC/EMC = 50/50 (v/v)	746738	Angebrochene Flasche	0,3212	5,4138
Dimethylcarbonat	D152927	Angebrochene Flasche	0,2165	3,5272
Ethylmethylcarbonat	754935	Angebrochene Flasche	0,2187	3,5661

Fazit

Das Agilent Cary 3500 Flexible UV-Vis-Spektralphotometer lieferte genaue und präzise Farbmessungen für farblose und nahezu farblose LIB-Elektrolyten und -Lösemittel in Übereinstimmung mit der ASTM D5386-Standardmethode. Zu den Vorteilen der Methode und den Ergebnissen des Cary 3500 Flexible auf Basis des Datensatzes gehören:

- Gefährliche Proben wurden unter Verwendung der Cary Sipper-Pumpe direkt in die Durchflussszelle mit 10 mm Schichtdicke eingeführt. Das stellte die Sicherheit der Benutzer und einen hohen Probendurchsatz sicher, ohne die Datenqualität zu beeinträchtigen.
- Die überlegene Empfindlichkeit (hohes Signal/Rausch-Verhältnis) des Cary 3500 in Kombination mit der Agilent Cary WinUV Color-Anwendungssoftware ermöglichte die zuverlässige Überwachung und Steuerung der Elektrolyteigenschaften durch Analyse der Lichtabsorption im sichtbaren Spektrum.

- Höhere Pt-Co-Farb(APHA)-Werte der gebrauchten LIB-Elektrolyten im Vergleich zu frischen Proben deuten aufgrund der Farbveränderungen auf eine Qualitätsverschlechterung hin.
- Farbmessungen könnten die Qualitätskontrolle von LIB-Elektrolyten und -Lösemitteln durch Identifizierung von Verfärbungen verbessern, da diese ein Hinweis auf Kontamination oder Zersetzung sind, die die Batterieleistung beeinflussen können.
- Diese effektive Methode könnte sowohl in der Qualitätskontrolle der Fertigung als auch in F&E-Labors eingesetzt werden.

Farbmessungen in der Qualitätskontrolle mit dem Cary 3500 Flexible UV-Vis könnten sicherstellen, dass nur hochwertige Elektrolyte bei der Produktion von LIB verwendet werden, was wiederum deren Sicherheit, Effizienz und Langlebigkeit verbessern würde.

Sichere Handhabung gefährlicher Chemikalien

- Die Cary Sipper-Pumpe füllt eine Durchflusszelle und ermöglicht so die sichere Handhabung gefährlicher Proben

Reduzieren Sie die Häufigkeit und Kosten des Lampenaustauschs

- Langlebige Xenon-Blitzlampen mit 10-jähriger Gewährleistung auf Austausch
- Ganz ohne den Aufwand des täglichen Aufwärmens
- Einzigartige Xenon-Blitzlampe für qualitativ hochwertige Daten im gesamten UV-Vis-Bereich

Daten mit überlegener photometrischer Leistung erfassen

- Erzielen Sie photometrische Leistung, Stabilität und einen großen linearen dynamischen Bereich auf Forschungsniveau mit minimaler Probenvorbereitung

Nachhaltigkeitsziele erreichen

- Das System hat nach unabhängiger Prüfung und Verifizierung seiner Umweltauswirkungen während des gesamten Produktlebenszyklus das ACT-Label (Accountability, Consistency, Transparency) von My Green Lab erhalten
- Dieses Gerät wurde von SelectScience mit dem Preis für das nachhaltige Produkt des Jahres 2023 ausgezeichnet



Vorteile des großen Probenfachs nutzen

- Das System verfügt über ein großes Probenfach und ein Bedienfeld zum einfachen Management der Schläuche
- Die Standfläche des Systems ist so konzipiert, dass es mit den meisten Standard-Abzugshauben kompatibel ist

Mühelose Änderung der Schichtdicke

- Das System ist mit einzigartigen, rechteckigen oder zylindrischen Küvettenhaltern mit variabler Schichtdicke ausgestattet
- Dieses Design führt den Kunden ohne Werkzeug und ohne Justierung durch einen einfachen, reproduzierbaren Prozess zur erforderlichen Schichtdicke

Verpassen Sie nie wieder einen Datenpunkt

- Für Kinetikmessungen schneller Reaktionen bietet die fortschrittliche Xenon-Blitzlampentechnik eine Datenerfassungsrate von 250 Punkten pro Sekunde
- Die Lampe beleuchtet die Probe nur während der Datenerfassung, schützt so empfindliche Proben und reduziert den Stromverbrauch

Abbildung 6. Übersicht über die Vorteile des Agilent Cary 3500 Flexible UV-Vis für die Produktions- und F&E-Anforderungen in der Chemie- und Energiebranche.

Referenzen

1. ASTM D1209 (2019) Standard Test Method for Color of Clear Liquids (Platinum Cobalt Scale) (Zugriff: Juli 2024).
2. ASTM D5386 Standard Test Method for Color of Liquids Using Tristimulus Colorimetry, <https://www.astm.org/d5386-16.html> (Zugriff: Juli 2024).
3. ASTM E-308 Standard Practice for Computing the Colors of Objects by Using the CIE System, <https://www.astm.org/e0308-22.html> (Zugriff: Juli 2024).
4. ASTM E313-20 Standard Practice for Calculating Yellowness and Whiteness Indices from Instrumentally Measured Color Coordinates, <https://www.astm.org/e0313-20.html> (Zugriff: Juli 2024).
5. Color Measurements by Agilent UV-Vis and UV-Vis-NIR Spectrophotometers, *Agilent Technologies white paper*, Publikationsnummer 5994-6792EN, 2023.

Weitere Informationen

- Agilent Cary 3500 Flexible UV-Vis-Spektralphotometer
- Agilent Cary UV Workstation-Software
- Häufig gestellte Fragen zur UV-Vis-Spektroskopie und zu UV-Vis-Spektralphotometern

www.agilent.com

DE-003098

Änderungen vorbehalten.

© Agilent Technologies, Inc. 2024
Gedruckt in den USA, 4. Dezember 2024
5994-7602DEE