

# Control de calidad de los electrolitos y disolventes de las baterías de iones de litio mediante espectroscopia UV/VIS

Medidas de color y manipulación segura de productos químicos mediante un espectrofotómetro UV/VIS Agilent Cary 3500 Flexible con bomba Cary Sipper

## Autor

Wesam Alwan  
Agilent Technologies, Inc.



## Resumen

Garantizar la calidad de los electrolitos utilizados en las baterías de iones de litio es crucial para mantener la seguridad, el rendimiento y la longevidad de estos dispositivos de almacenamiento de energía. Los electrolitos de las baterías de iones de litio consisten en sales de litio disueltas en disolventes orgánicos. Cualquier decoloración (tono amarillento) de estas soluciones casi transparentes puede indicar contaminación o degradación. Los métodos industriales, como el método de prueba estándar ASTM D5386-16 para el color de líquidos mediante colorimetría triestímulo, pueden aplicarse para evaluar la calidad de los electrolitos mediante la realización de medidas de color instrumentales utilizando espectroscopia UV/VIS. Dada la baja absorbancia de las muestras líquidas incoloras o casi incoloras, como los electrolitos y disolventes de las baterías de iones de litio, es imprescindible el uso de un espectrofotómetro UV/VIS de alta precisión y sensibilidad.

Este estudio presenta un método eficaz de evaluación de la calidad de los electrolitos y disolventes de las baterías de iones de litio mediante el uso del **espectrofotómetro UV/VIS Agilent Cary 3500 Flexible** equipado con la bomba de celda de flujo opcional Agilent Cary Sipper. El método es adecuado para el control de calidad de la producción de muestras peligrosas, lo que garantiza una manipulación segura de las muestras, un alto rendimiento y resultados de alta calidad para los productos químicos críticos para la producción.

## Introducción

La escala de color de la Asociación Estadounidense de Salud Pública (APHA), también conocida como escala de color platino-cobalto (Pt-Co) o escala de color Hazen, es un estándar ampliamente utilizado para medir el color de los líquidos como valores de gradiente del amarilleamiento. La escala, que va de 0 a 500 unidades Pt-Co, donde 0 representa agua destilada y 500 unidades indican un líquido amarillo, es eficaz para evaluar el amarilleamiento del agua y otras sustancias casi incoloras. La escala de color de la APHA se utiliza en diversos sectores, como el químico, el energético, el medioambiental y el farmacéutico. Los usos comunes implican evaluar la pureza de las aguas residuales, detectar impurezas o contaminantes y garantizar el control de calidad de los reactivos y productos.

Existen dos normas ASTM principales que rigen las medidas de color de las muestras basadas en la escala de color de la APHA, que incluyen:

1. ASTM D1209: Esta norma se basa en la comparación visual de líquidos transparentes con la escala de color de la APHA/Pt-Co/Hazen.<sup>1</sup>
2. ASTM D5386: Esta norma emplea la colorimetría triestímulo de la Comisión Internacional de Iluminación (CIE) utilizando espectrofotómetros avanzados para obtener medidas de color precisas y consistentes.<sup>2</sup>

En el sector de las baterías de iones de litio, las pruebas de control de calidad (QC) de las materias primas son esenciales para prevenir defectos, garantizar la seguridad y mantener la calidad general de las baterías finales. La decoloración (amarilleamiento) de los electrolitos o del disolvente puede indicar contaminación o degradación. Como medida preventiva, los fabricantes de baterías de iones de litio suelen realizar pruebas de color en los materiales antes de su uso, basándose en medidas relacionadas con la APHA. Dado que el cambio de color de los materiales puede no ser perceptible para el ojo humano, se suelen utilizar medidas de color instrumentales sensibles, como se especifica en el método estándar ASTM D5386.

El método ASTM D5386 mide el color de los líquidos en la región visible (de 400 a 700 nm) como se describe en los tres pasos siguientes:

1. Calcular los valores triestímulos X, Y y Z para la muestra. Para obtener estos valores, primero deben calcularse los factores de normalización y ponderación a partir de los valores proporcionados en ASTM E-308,<sup>3</sup> basados en el iluminante CIE C y un observador a 2°.
2. Calcular los valores triestímulos X, Y y Z multiplicando la suma de  $W_x$ ,  $W_y$  y  $W_z$  por el valor de transmisión de la muestra, como se describe en las ecuaciones proporcionadas en ASTM D5386. Convertir los valores triestímulos X, Y, Z en valores del índice de amarilleamiento (YI) según ASTM E-313.<sup>4</sup>

3. La correlación entre los valores de YI medidos y las unidades Pt-Co de las soluciones de patrones de color se utiliza entonces para obtener una clasificación instrumental equivalente de Pt-Co para las muestras líquidas.

## Experimento

### Preparación de los patrones de color

Se prepararon seis patrones a partir de la solución de patrón de color platino-cobalto trazable NIST SRM 930e (HAZEN 500), que se compró a Merck (número de referencia 1.00246). Se diluyeron diferentes volúmenes del patrón de calibración Pt-Co (HAZEN 500) con agua ultrapura (Milli-Q, Millipore, Burlington, MA, EE. UU.) hasta 100 ml en matraces volumétricos, como se detalla en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Detalles de la preparación de los seis patrones de color.

| Patrón de color de la unidad Pt-Co | Patrón de Pt-Co (HAZEN 500) (ml) | Agua Milli-Q (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             |

### Muestras

Se compraron dos tipos de electrolitos de calidad para baterías de iones de litio y dos disolventes orgánicos a Merck. Los electrolitos comprendían hexafluorofosfato de litio ( $\text{LiPF}_6$ ) en carbonato de etileno/carbonato de dimetilo (EC/DMC) 50/50 (v/v) y  $\text{LiPF}_6$  1,0 M en EC/carbonato de etilmetilo (EC/EMC) 50/50 (v/v). Los electrolitos se mantuvieron en diferentes condiciones antes de la medida directa mediante espectrofotometría UV/VIS, como figura en la Tabla 4. También se analizaron dos botellas usadas de disolventes orgánicos para baterías de iones de litio, DMC y EMC.

Instrumentos

Para este estudio se utilizó un espectrofotómetro UV/VIS Cary 3500 Flexible (Figura 1). El modelo Cary 3500 Flexible incluye soportes para celdas de longitud de paso variable que mejoran las medidas de muestras diluidas y permiten una medida precisa de muestras de baja concentración. Los soportes para celdas admiten varias longitudes de paso (2, 4, 5 y 10 cm) y se adaptan tanto a cubetas rectangulares como cilíndricas.

Para evitar el contacto directo y la manipulación de las muestras peligrosas, el instrumento se equipó con la bomba peristáltica de tres canales **Cary Sipper**. La bomba Sipper puede bombear soluciones de muestra a través de celdas de flujo situadas dentro del gran compartimento de la muestra del instrumento. Esta configuración se puede utilizar con una cámara con guantes o una campana extractora si los productos químicos requieren tales condiciones de manipulación.

Como se muestra en la Figura 1, las medidas se realizaron insertando el tubo de entrada de la bomba Sipper en la muestra que se estaba analizando. A continuación, se bombeó la solución a una única celda de flujo de cuarzo de 390 µl y 10 mm de longitud de paso (número de referencia de Agilent **5061-3398**) utilizando un tubo flexible de PVC amarillo para disolventes (Solvaflex). Se utilizó agua Milli-Q para el lavado de la celda de flujo entre barridos para evitar la contaminación cruzada. La medida de cada patrón y cada muestra se repitió tres veces.



**Figura 1.** El espectrofotómetro UV/VIS Agilent Cary 3500 Flexible equipado con el accesorio de bomba Agilent Cary Sipper (izquierda) y celda de flujo (ubicada dentro del compartimento de la muestra del Cary 3500) es ideal para el análisis de líquidos peligrosos. Esta configuración garantiza la seguridad del usuario al tiempo que maximiza el rendimiento de las muestras y permite un ahorro de tiempo significativo.

Agilent ofrece múltiples tipos de tubos de resistencia a productos químicos de fácil ajuste que pueden soportar productos químicos corrosivos. Se debe seleccionar el tubo correcto en función de la matriz de la muestra y la aplicación (véase el **cuadro de resistencia a productos químicos de los tubos para bomba peristáltica**).

La bomba Cary Sipper funciona a una velocidad fija de 80 rpm. El tiempo necesario para bombear las soluciones a través de la celda de flujo antes de la medida se denomina tiempo de llenado. El periodo posterior sin bombeo (para permitir que la solución se asiente) se denomina tiempo de espera. La configuración final de la bomba Sipper es el tiempo que la solución de lavado tarda en bombearse a través de la celda (tiempo de lavado). Los tres tiempos se configuran desde el **software Agilent Cary UV Workstation** y se pueden guardar como parte de un método almacenado. Para evitar cualquier interferencia con el agua, el tiempo de llenado de la muestra fue lo suficientemente largo como para garantizar que se hubiera eliminado por completo toda el agua de la celda. En la Tabla 2 se indican los parámetros de operación del instrumento.

**Tabla 2.** Parámetros de operación del espectrofotómetro UV/VIS Agilent Cary 3500 Flexible con bomba Agilent Cary Sipper.

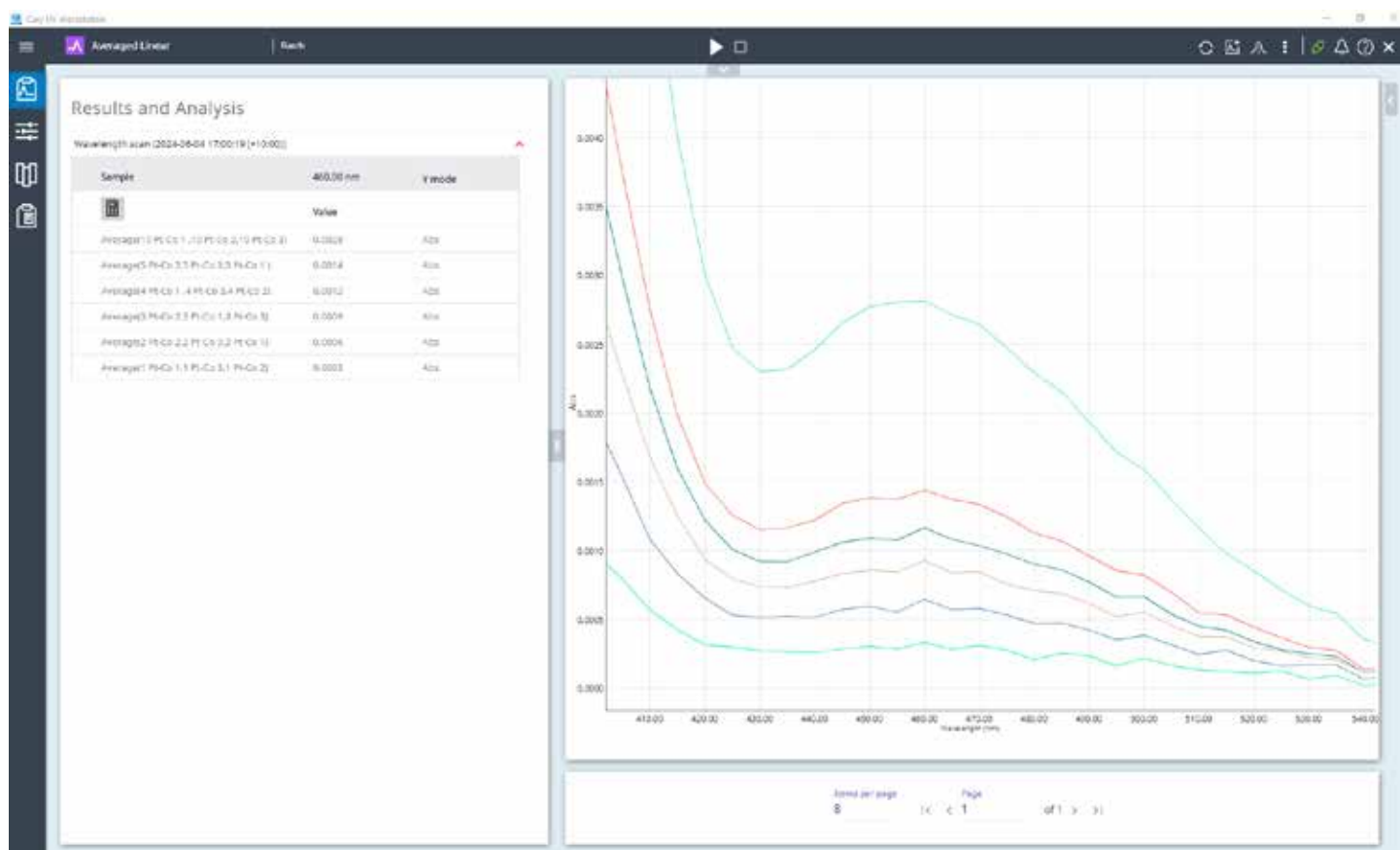
| Parámetro                     | Ajuste                  |
|-------------------------------|-------------------------|
| Intervalo de longitud de onda | de 400 a 700 nm         |
| Ancho de banda espectral      | 2 nm                    |
| Intervalo de datos            | 5 nm                    |
| Tiempo promedio de la señal   | 0,1 s                   |
| Réplicas                      | 3                       |
| Camino óptico                 | Celda de flujo de 10 mm |
| Tiempo de llenado             | 30 s                    |
| Tiempo de permanencia         | 5 s                     |
| Tiempo de lavado              | 30 s                    |
| Línea de base                 | Agua                    |

## Resultados y comentarios

### Curva de calibración de los patrones de color

Los patrones de calibración de color se prepararon en el rango de 1 a 10 unidades Pt-Co, que cubre los niveles de color más bajos necesarios para determinar el color en muestras líquidas que van de incoloras a casi incoloras. La excelente sensibilidad y capacidad del límite de detección del espectrofotómetro UV/VIS Cary 3500 Flexible permitió medir los patrones en el intervalo de absorbancia de 0,0003 a 0,0028, como se muestra en la Figura 2.

La aplicación Agilent Cary WinUV Color es un paquete de software opcional que amplía el software Cary WinUV Workstation y permite a los usuarios realizar **cálculos de color** sobre los datos recopilados por los espectrofotómetros Cary.<sup>5</sup> Los usuarios pueden seleccionar entre múltiples opciones de cálculo dentro de la aplicación Color. Una vez seleccionados, los cálculos se realizan automáticamente y se puede generar y exportar un informe que muestra todos los valores de los cálculos seleccionados, como se muestra en la Figura 3.



**Figura 2.** Derecha: barridos de longitudes de onda de cada una de las seis soluciones de los patrones de color (1, 2, 3, 4, 5, y 10 unidades Pt-Co). Izquierda: valores de absorbancia a 460 nm para todos los patrones, de 0,0003 a 0,0028.

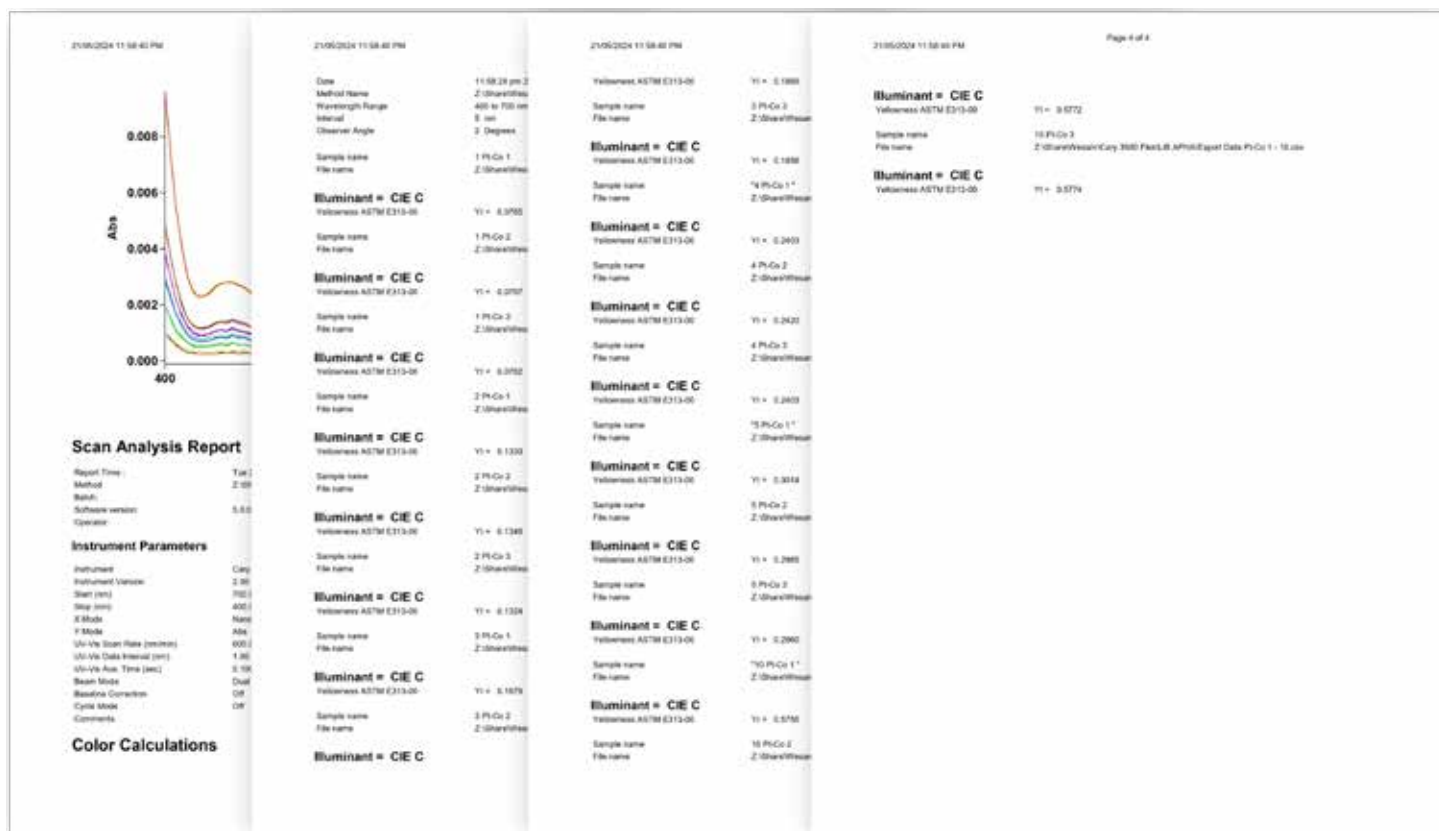


Figura 3. Informe generado por la aplicación Agilent Cary WinUV Color tras el cálculo automático del YI.

En este estudio, los datos de los patrones de color adquiridos mediante el software Cary 3500 Flexible y Cary UV Workstation se exportaron a la aplicación Cary WinUV Color para obtener los datos de YI. A continuación, se generó una curva de calibración basada en los valores de YI medidos y en las unidades Pt-Co de los patrones de color.

La curva de calibración generada a partir de la medida de seis patrones utilizando el espectrofotómetro UV/VIS Cary 3500 Flexible y la bomba Sipper alcanzó un valor de  $R^2$  de 1 (Figura 4). La excelente linealidad fotométrica del instrumento para muestras líquidas muy claras permite realizar medidas fotométricas precisas de soluciones muy diluidas.

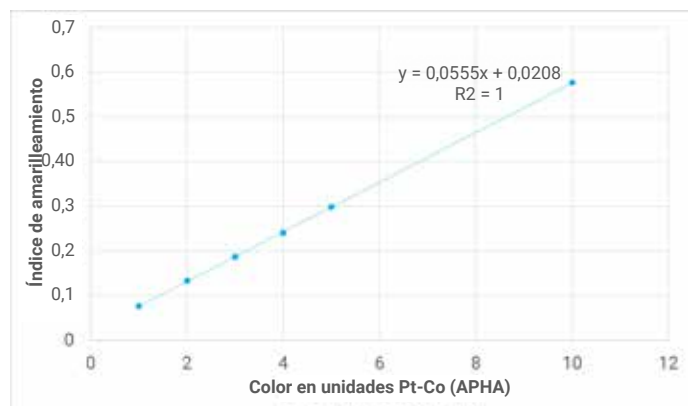


Figura 4. Índice de amarilleamiento frente a la curva de calibración del color de unidades Pt-Co generada utilizando el espectrofotómetro UV/VIS Agilent Cary 3500 Flexible con la bomba Agilent Cary Sipper.

## Medidas de color de electrolitos y disolventes de las baterías de iones de litio

La curva de calibración se utilizó para determinar una clasificación instrumental de Pt-Co equivalente para los dos electrolitos de baterías de iones de litio y los dos disolventes. Después de la recogida de datos, se obtuvo el valor de YI de las muestras utilizando el software Cary Color. El valor de YI se convirtió entonces fácilmente en unidades Pt-Co (APHA) utilizando la ecuación derivada de la curva de calibración.

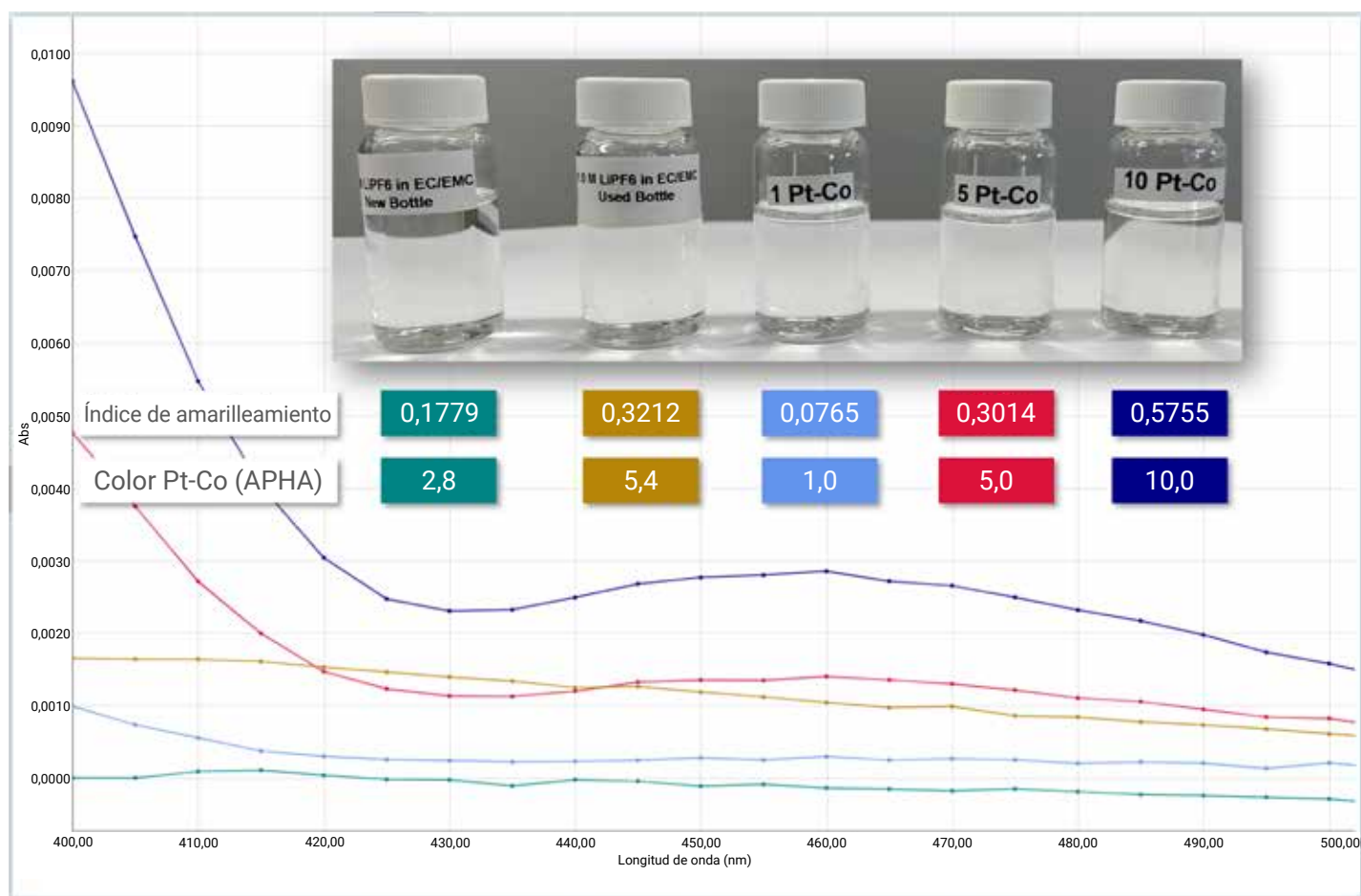
La medida de las unidades de color Pt-Co (APHA) es un método eficaz para evaluar la calidad de los electrolitos de las baterías de iones litio. Como se muestra en la Tabla 4, se obtuvieron valores de Pt-Co (APHA) más bajos para las botellas nuevas de los electrolitos en comparación con las botellas usadas (abiertas).

Los valores más altos de Pt-Co sugieren cambios de color que no eran visibles para el ojo humano (Figura 5) y una posible degradación con el tiempo una vez que se ha abierto una botella.

El valor de Pt-Co (APHA) para  $\text{LiPF}_6$  1,0 M en EC/EMC aumentó de 2,8318 (nuevo) a 5,4138 (usado) (Tabla 4).

Del mismo modo, la calidad de los disolventes de las baterías de iones de litio incoloros a casi incoloros DC y EMC también se evaluó utilizando medidas de color Pt-Co (APHA). Las botellas usadas de estos disolventes produjeron valores de color Pt-Co (APHA) de 3,5272 y 3,5661, respectivamente, lo que refleja sus niveles de calidad.

En general, los valores más altos de color Pt-Co (APHA) indicaban una disminución de la calidad debido a cambios de color. Los resultados enfatizan la importancia de las medidas UV/VIS en el mantenimiento de la fiabilidad y eficacia de los electrolitos y disolventes de las baterías de iones de litio, tanto en el ámbito del control de calidad de la fabricación como en los laboratorios de investigación y desarrollo (I+D).



**Figura 5.** Espectros de absorbancia UV/VIS de soluciones de patrones de 1, 5 y 10 Pt-Co, y botellas nuevas y usadas de  $\text{LiPF}_6$  1,0 M en EC/EMC que muestran la correlación entre el índice de amarilleamiento, los valores de color Pt-Co (APHA) y el aspecto visual de las muestras en las botellas transparentes.



**Tabla 4.** Valores de YI y color Pt-Co (APHA) de electrolitos y disolventes de las baterías de iones de litio medidos con el espectrofotómetro UV/VIS Agilent Cary 3500 Flexible con la bomba Agilent Cary Sipper.

| Muestra                                         | Referencia | Estado        | YI (n = 3) | Color Pt-Co (APHA) (n = 3) |
|-------------------------------------------------|------------|---------------|------------|----------------------------|
| LiPF <sub>6</sub> 1,0 M en EC/DMC = 50/50 (v/v) | 746711     | Botella nueva | 0,2078     | 3,3699                     |
| LiPF <sub>6</sub> 1,0 M en EC/EMC = 50/50 (v/v) | 746738     | Botella nueva | 0,1779     | 2,8318                     |
| LiPF <sub>6</sub> 1,0 M en EC/DMC = 50/50 (v/v) | 746711     | Botella usada | 0,2884     | 4,8228                     |
| LiPF <sub>6</sub> 1,0 M en EC/EMC = 50/50 (v/v) | 746738     | Botella usada | 0,3212     | 5,4138                     |
| Carbonato de dimetilo                           | D152927    | Botella usada | 0,2165     | 3,5272                     |
| Carbonato de etil metilo                        | 754935     | Botella usada | 0,2187     | 3,5661                     |

## Conclusión

El espectrofotómetro UV/VIS Agilent Cary 3500 Flexible proporcionó medidas de color precisas y exactas para electrolitos y disolventes de las baterías de iones de litio incoloros o casi incoloros, de acuerdo con el método estándar ASTM D5386. Las ventajas del método Cary 3500 Flexible y las conclusiones basadas en el conjunto de datos incluyen:

- Las muestras peligrosas se introdujeron directamente en una celda de flujo de 10 mm de longitud de paso utilizando la bomba Cary Sipper, lo que garantizó la seguridad del usuario y un alto rendimiento de las muestras sin comprometer la calidad de los datos.
- La sensibilidad superior (alta relación señal-ruido) del Cary 3500, combinada con el software de aplicación Agilent Cary WinUV Color, permitió la supervisión y el control fiables de las propiedades de los electrolitos mediante el análisis de la absorción de luz en el espectro visible.

- Los valores de color Pt-Co (APHA) más altos de los electrolitos de las baterías de iones de litio usados en comparación con las muestras frescas sugirieron un deterioro de la calidad debido a los cambios de color.
- Las medidas de color podrían utilizarse para mejorar el control de calidad de los electrolitos y disolventes de las baterías de iones de litio mediante la identificación de la decoloración, un indicio de contaminación o degradación que podría afectar al rendimiento de la batería.
- Este método eficaz podría aplicarse tanto en ámbitos de control de calidad de la fabricación como en laboratorios de I+D.

Las medidas de color de control de calidad con el espectrofotómetro UV/VIS Cary 3500 Flexible garantizarían que solo se utilicen electrolitos de alta calidad en la producción de baterías de iones de litio, lo que mejoraría su seguridad, eficiencia y durabilidad.

#### Manipule los productos químicos peligrosos de forma segura

- El accesorio de bomba Cary Sipper llena una celda de flujo, lo que permite la manipulación segura de muestras peligrosas

#### Reduzca la frecuencia y el coste de la sustitución de las lámparas

- Lámparas de xenón pulsante de larga duración con garantía de recambio de 10 años
- Elimine el problema diario del calentamiento
- Fuente de lámpara de xenón pulsante única para obtener datos de alta calidad en todo el intervalo UV/VIS

#### Recoja datos con un rendimiento fotométrico superior

- Logre un rendimiento fotométrico a nivel de investigación, estabilidad y un alto rango dinámico lineal con una preparación mínima de la muestra

#### Alcance los objetivos de sostenibilidad

- El sistema recibió la etiqueta de responsabilidad, uniformidad y transparencia ACT (Accountability, Consistency, Transparency) de My Green Lab tras una auditoría y verificación independientes de su impacto medioambiental a lo largo del ciclo de vida del producto
- Este instrumento recibió el premio al Producto Sostenible del Año 2023 de SelectScience



#### Aproveche el amplio compartimento de la muestra

- El sistema incluye un compartimento de la muestra grande y un práctico panel que facilita la gestión de los tubos
- La superficie del sistema está diseñada para adaptarse a la mayoría de las campanas de extracción estándar

#### Cambie la longitud de paso sin esfuerzo

- El sistema cuenta con soportes para celdas rectangulares o cilíndricas únicos de longitud de paso variable
- Este diseño guía al usuario hasta la longitud de paso necesaria mediante un proceso sencillo, reproducible y que no requiere herramientas ni alineación.

#### Asegúrese de no perder nunca un dato

- Para medidas rápidas de la cinética de reacciones: la avanzada tecnología de lámpara de xenón pulsante proporciona una velocidad de adquisición de datos de 250 puntos por segundo
- La lámpara solo ilumina la muestra cuando se adquieren datos, protegiendo las muestras fotosensibles y reduciendo el consumo eléctrico

**Figura 6.** Resumen de las ventajas del espectrofotómetro UV/VIS Agilent Cary 3500 Flexible para las necesidades de producción e I+D del sector químico y energético.

## Referencias

1. ASTM D1209 (2019) Standard Test Method for Color of Clear Liquids (Platinum Cobalt Scale) (consultado en julio de 2024).
2. ASTM D5386 Standard Test Method for Color of Liquids Using Tristimulus Colorimetry, <https://www.astm.org/d5386-16.html> (consultado en julio de 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> (consultado en julio de 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> (consultado en julio de 2024).
5. Color Measurements by Agilent UV-Vis and UV-Vis-NIR Spectrophotometers, *Agilent Technologies white paper*, publication number 5994-6792EN, 2023.

## Más información

- Espectrofotómetro UV/VIS Agilent Cary 3500 Flexible
- Software Agilent Cary UV Workstation
- Preguntas frecuentes sobre la espectroscopia y los espectrofotómetros UV/VIS

[www.agilent.com](http://www.agilent.com)

DE-003098

Esta información está sujeta a cambios sin previo aviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2024  
Impreso en EE. UU., 4 de diciembre de 2024  
5994-7602ES