

Contrôle qualité des électrolytes de batteries lithium-ion et des solvants à l'aide de la spectroscopie UV-Visible

Mesures de couleurs et manipulation de produits chimiques en toute sécurité à l'aide du système UV-Vis Agilent Cary 3500 Flexible équipé d'une pompe péristaltique Agilent Cary

Auteur

Wesam Alwan
Agilent Technologies, Inc.



Résumé

Garantir la qualité des électrolytes utilisés dans les batteries lithium-ion (BLI) est capital pour maintenir la sécurité d'utilisation, les performances et la longévité des dispositifs de stockage d'énergie. Les électrolytes des batteries lithium-ion consistent en des sels de lithium dissous dans des solvants organiques. Toute décoloration (jaunissement) de ces solutions presque incolores peut être le signe d'une contamination ou d'une dégradation. Les méthodes de test utilisées dans le secteur industriel, telle que la méthode de test normalisée D5386-16 de l'ASTM pour tester la couleur de liquides à l'aide de la colorimétrie tristimulus, peuvent être appliquées au contrôle de la qualité d'électrolytes en réalisant des mesures instrumentales de couleurs à l'aide de la spectroscopie UV-Visible. Les échantillons de liquides incolores ou presque incolores, tels que les électrolytes de BLI et les solvants, ayant une faible absorbance, il est donc très important de disposer de spectrophotomètres UV-Visible particulièrement précis et sensibles.

Cette étude présente une méthode efficace de contrôle qualité d'électrolytes de BLI et de solvants à l'aide du **spectrophotomètre UV-Vis Agilent Cary 3500 Flexible** équipé de la pompe péristaltique pour cuves à circulation Agilent Cary disponible en option. Cette méthode est adaptée aux contrôles qualité effectués dans le secteur de la production sur des échantillons dangereux afin de garantir la sécurité de manipulation de l'échantillon, des cadences élevées et des résultats de haute qualité pour les réactifs chimiques indispensables au secteur de la production.

Introduction

L'échelle de couleur de l'American Public Health Association (APHA), également connue sous le nom d'échelle de couleur platine-cobalt (Pt-Co) ou échelle de couleur Hazen, est une échelle normalisée couramment utilisée pour mesurer la couleur de liquides exprimée sous la forme d'une valeur de gradient de jaunissement. Cette échelle varie de 0 à 500 unités Pt-Co, où 0 unité correspond à de l'eau distillée et 500 unités correspondent à un liquide jaune. Elle est efficace pour évaluer le degré de jaunissement de l'eau et d'autres solutions presque incolores. L'échelle de couleur de l'APHA est utilisée dans de nombreux secteurs industriels, tels que les secteurs de la chimie, de l'énergie, de l'environnement et le secteur pharmaceutique. Elle est notamment utilisée pour évaluer la pureté des eaux usées, pour détecter des impuretés ou des contaminants et pour garantir le contrôle qualité de divers produits et réactifs.

Il existe deux principales normes ASTM régissant les mesures de couleurs d'échantillons fondées sur l'échelle de couleur de l'APHA :

1. ASTM D1209 : Cette norme repose une comparaison visuelle de liquides transparents avec l'échelle de couleur APHA/Pt-Co/ Hazen.¹
2. ASTM D5386 : Cette norme est fondée sur la méthode de colorimétrie tristimulus de la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) qui utilise des spectrophotomètres de pointe pour effectuer des mesures de couleurs précises et reproductibles.²

Dans le secteur des batteries lithium-ion (BLI), les tests de contrôle qualité (CQ) de matières premières sont indispensables pour prévenir les défauts, garantir la sécurité d'utilisation et maintenir la qualité globale des batteries produites. Une décoloration (jaunissement) des électrolytes ou des solvants peut être le signe d'une contamination ou d'une dégradation. En prévention, les fabricants de BLI effectuent régulièrement des tests de couleur avec l'échelle de couleur de l'APHA sur les matériaux avant utilisation. Puisqu'un changement de couleur des matériaux peut ne pas être détectée à l'oeil nu, des mesures de couleurs instrumentales de haut niveau de sensibilité sont couramment utilisées, comme spécifié dans la méthode normalisée D5386 de l'ASTM.

La méthode D5386 de l'ASTM permet de mesurer la couleur de liquides dans le domaine visible (400 nm à 700 nm) selon les trois étapes suivantes :

1. Calcul des valeurs tristimulus X, Y et Z de l'échantillon. Pour obtenir ces valeurs, il est d'abord nécessaire de calculer des facteurs de normalisation et de pondération à partir des valeurs fournies dans la norme E-308 de l'ASTM³, fondée sur l'illuminant C de la CIE, et sur un second observateur.

2. Calcul des valeurs tristimulus X, Y et Z en multipliant la somme de W_x , W_y et W_z par la valeur de transmission de l'échantillon, comme décrit dans les équations fournies par la norme D5386 de l'ASTM. Les valeurs tristimulus X, Y et Z sont converties en valeurs d'index de jaunissement (IJ) en fonction de la norme E-313 de l'ASTM.⁴
3. La corrélation entre les valeurs mesurées d'IJ et les solutions étalons colorimétriques des unités Pt-Co est ensuite utilisée pour établir une notation instrumentale équivalente aux unités Pt-Co pour les échantillons liquides.

Méthode expérimentale

Préparation des étalons colorimétriques

Six étalons ont été préparés à partir de la solution étalon colorimétrique au platine-cobalt traçable aux SRM 930e du NIST (HAZEN 500) (Merck, référence 1.00246). Différents volumes de la solution étalon Pt-Co (HAZEN 500) ont été dilués dans de l'eau ultrapure (Milli-Q, Millipore, Burlington, MA, USA) jusqu'à un volume final de 100 mL dans des fioles jaugées, comme détaillé dans le Tableau 1.

Tableau 1. Préparation des six étalons colorimétriques.

Étalon colorimétrique, Unités Pt-Co	Étalon Pt-Co (HAZEN 500) (mL)	Eau 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

Échantillons

Deux solutions d'électrolyte pour batteries BLI et deux solvants organiques ont été utilisés (Merck). Les solutions d'électrolyte étaient constituées d'hexafluorophosphate de lithium à 1,0 M (LiPF_6) dans un mélange de carbonate d'éthylène/carbonate de diméthyle (EC/DMC) 50/50 (v/v), et de LiPF_6 à 1,0 M dans un mélange EC/carbonate d'éthyle et de méthyle (EC/EMC) 50/50 (v/v). Les électrolytes étaient maintenus dans différentes conditions avant la mesure directe par spectroscopie UV-Visible, comme détaillé dans le Tableau 4. Deux bouteilles de solvants organiques pour BLI, DMC et EMC, déjà ouvertes, ont également été analysées.

Instruments

Les mesures de cette étude ont été réalisées sur un spectrophotomètre UV-Vis Agilent Cary 3500 Flexible (Figure 1). Le modèle Cary 3500 Flexible comprend des supports de cellules Agilent compatibles avec différents trajets optiques, améliorant ainsi les mesures d'échantillons dilués et permettant des mesures précises d'échantillons de faibles concentrations. Ces supports de cellule Agilent sont compatibles avec différents trajets optiques (2, 4, 5 et 10 cm) et peuvent accueillir des cuves rectangulaires ou cylindriques.

Afin d'éviter tout contact ou toute manipulation directe des échantillons dangereux, l'instrument a été équipé avec la **pompe péristaltique à trois canaux Agilent Cary** disponible en option. La pompe péristaltique Agilent Cary permet de transporter les différentes solutions d'échantillons de leurs bouteilles vers les cuves à circulation situées dans le grand compartiment à échantillons de l'instrument. Ce montage peut être utilisé dans une boîte à gants ou sous une hotte aspirante si les produits chimiques utilisés le nécessitent.

Comme présenté sur la Figure 1, les mesures ont été effectuées en insérant tout d'abord le tube injecteur de la pompe péristaltique Agilent Cary dans la solution d'échantillon à analyser. La solution a ensuite été envoyée par la pompe dans une cuve à circulation en quartz de 390 µL avec un trajet optique de 10 mm (Agilent, référence 5061-3398) à travers des tubes flexibles jaunes en PVC (Solvaflex) dédiés aux solvants. La cuve à circulation a été rincée entre chaque mesure avec de l'eau Milli-Q afin d'éviter toute contamination croisée. Les mesures de chaque étalon et échantillon ont été effectuées trois fois.



Figure 1. Le spectrophotomètre UV-Vis Agilent Cary 3500 Flexible équipé de la pompe péristaltique Agilent Cary disponible en option (à gauche) et d'une cuve à circulation (située à l'intérieur du compartiment à échantillon du Cary 3500) est parfaitement adapté aux analyses de liquides dangereux. Cette configuration garantit la sécurité de l'utilisateur, permet des gains de temps significatifs et d'optimiser la cadence d'analyse des échantillons.

Agilent propose différents types de tubes faciles à connecter et résistants aux produits chimiques, permettant de travailler avec des produits chimiques corrosifs. Le type de tube le mieux adapté doit être sélectionné en fonction de la matrice d'échantillon et de l'utilisation envisagée (voir le **tableau de résistance aux produits chimiques des tubes de pompe péristaltique**).

La pompe péristaltique Agilent Cary fonctionne à une vitesse fixe de 80 rpm. La durée requise pour pomper les solutions dans la cuve à circulation avant les mesures est appelée durée de « remplissage ». La période suivante au cours de laquelle aucun pompage n'est effectué (pour permettre le repos de la solution) est appelée durée de « palier ». Le dernier réglage de la pompe péristaltique Agilent Cary est la durée au cours de laquelle la solution de rinçage est pompée dans la cellule de circulation, soit la durée de « rinçage ». Ces trois durées sont paramétrées dans le logiciel **Agilent Cary UV Workstation** et peuvent être sauvegardées dans une méthode enregistrée. Afin d'éviter toute interférence avec l'eau, une durée de remplissage de l'échantillon relativement longue est prévue pour s'assurer que la totalité de l'eau a été évacuée de la cellule. Les paramètres opérationnels de l'instrument sont détaillés dans le Tableau 2.

Tableau 2. Paramètres opérationnels du système UV-Vis Agilent Cary 3500 Flexible équipé de la pompe péristaltique Agilent Cary.

Paramètre	Valeur
Gamme de longueurs d'onde	400 à 700 nm
Bande passante spectrale	2 nm
Intervalle de données	5 nm
Durée d'intégration du signal	0,1 s
Nombre de mesures par échantillon	3
Trajet optique	Cuve à circulation de 10 mm
Durée de remplissage	30 s
Durée du palier	5 s
Durée de rinçage	30 s
Ligne de base	Eau

Résultats et discussion

Courbe d'étalonnage des étalons colorimétriques

Les étalons colorimétriques ont été préparés dans une gamme comprise entre 1 et 10 unités Pt-Co, qui couvre les plus faibles niveaux de coloration requis pour déterminer la coloration d'échantillons liquides d'aspect incolore à presque incolore. Les excellentes sensibilité et limite de détection du spectrophotomètre UV-Vis Agilent Cary 3500 Flexible ont permis de mesurer l'absorbance des étalons dans la gamme d'absorbance comprise entre 0,0003 et 0,0028 (Figure 2).

L'application Agilent Cary WinUV Color dédiée aux mesures de couleurs est une suite logicielle disponible en option. Elle permet d'étendre les fonctionnalités du logiciel Cary WinUV Workstation en permettant à l'utilisateur d'effectuer des **calculs de couleurs** sur les données acquises avec les spectrophotomètres Cary.⁵ L'application offre différentes options de calculs de couleurs à l'utilisateur. Après sélection des calculs à réaliser, ceux-ci sont automatiquement exécutés. Il est également possible de générer et d'exporter des rapports présentant l'ensemble des résultats des différents calculs sélectionnés (Figure 3).

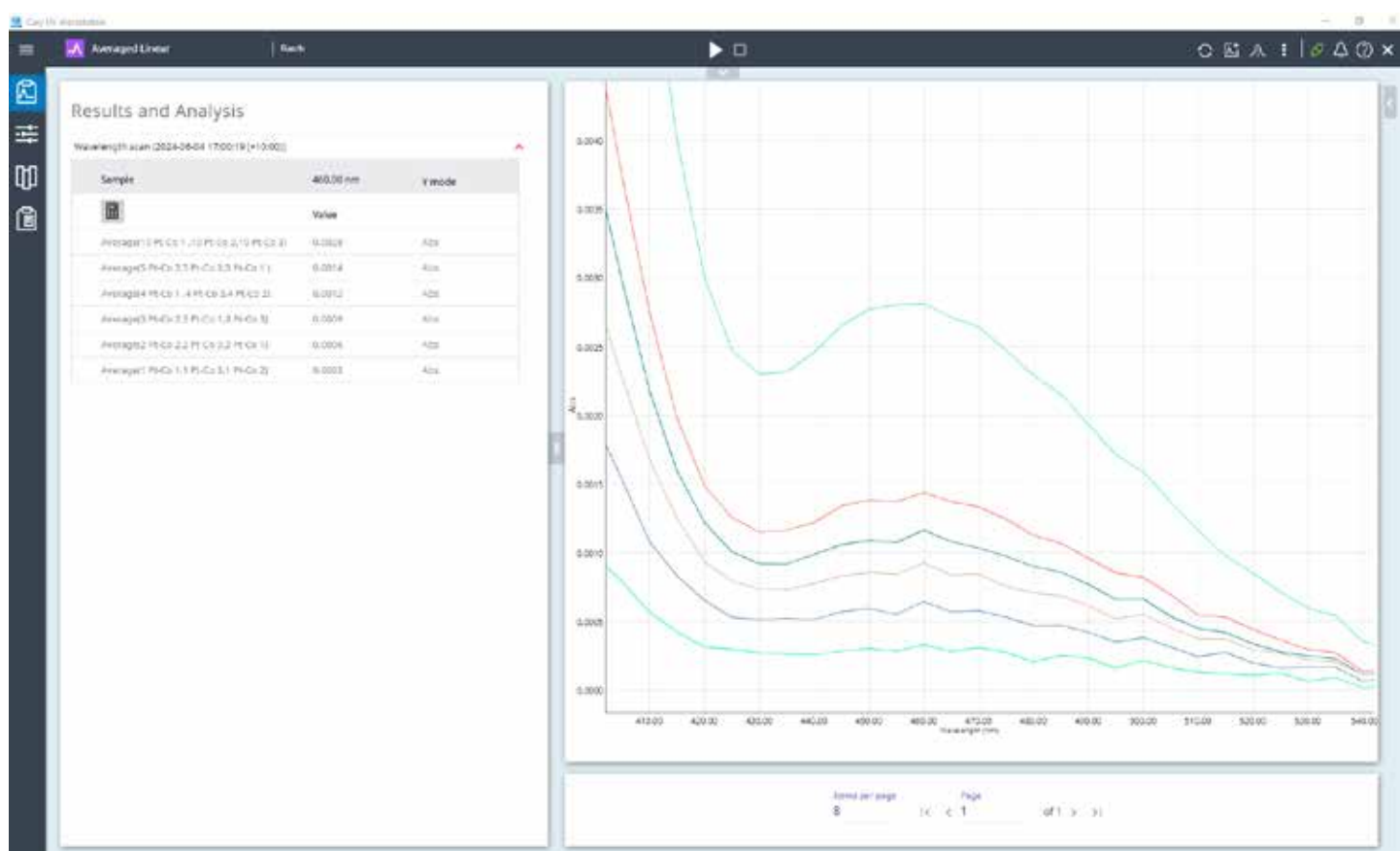


Figure 2. Droite : scans de longueurs d'onde de chacune des six solutions étalons colorimétriques (1, 2, 3, 4, 5 et 10 unités Pt-Co). Gauche : valeurs d'absorbance à 460 nm de tous les étalons, comprises entre 0,0003 et 0,0028.

Mesures de couleurs d'électrolytes de batteries lithium-ion et de solvants

La courbe d'étalonnage a été utilisée pour déterminer un équivalent d'évaluation Pt-Co instrumentale de deux électrolytes de BLI et de deux solvants. Après collecte des données, le logiciel Cary Color a été utilisé pour calculer l'IJ des échantillons. L'IJ a ensuite été simplement converti en unités Pt-Co (APHA) en appliquant l'équation dérivée de la courbe d'étalonnage.

La mesure de couleurs des unités Pt-Co (APHA) est une méthode efficace d'évaluation de la qualité des électrolytes de BLI. Comme présenté dans le Tableau 4, des valeurs plus faibles de Pt-Co (APHA) ont été obtenues pour les bouteilles neuves d'électrolytes par rapport aux bouteilles déjà ouvertes (ouvertes).

Les valeurs de Pt-Co plus élevées enregistrées avec les bouteilles déjà utilisées suggèrent qu'un changement de couleur invisible à l'œil nu (Figure 5) et qu'une dégradation potentielle se sont produits après ouverture de la bouteille. La valeur de Pt-Co (APHA) mesurée pour du LiPF_6 à 1,0 M dans un mélange EC/EMC a augmenté de 2,8318 (bouteille neuve) à 5,4138 (bouteille déjà ouverte) (Tableau 4).

La qualité des solvants de BLI incolores ou presque incolores DC et EMC a également été évaluée avec des mesures de couleurs Pt-Co (APHA). Des bouteilles déjà ouvertes de ces solvants ont obtenu des valeurs colorimétriques Pt-Co (APHA) respectives de 3,5272 et 3,5661 indiquant leur niveau de qualité.

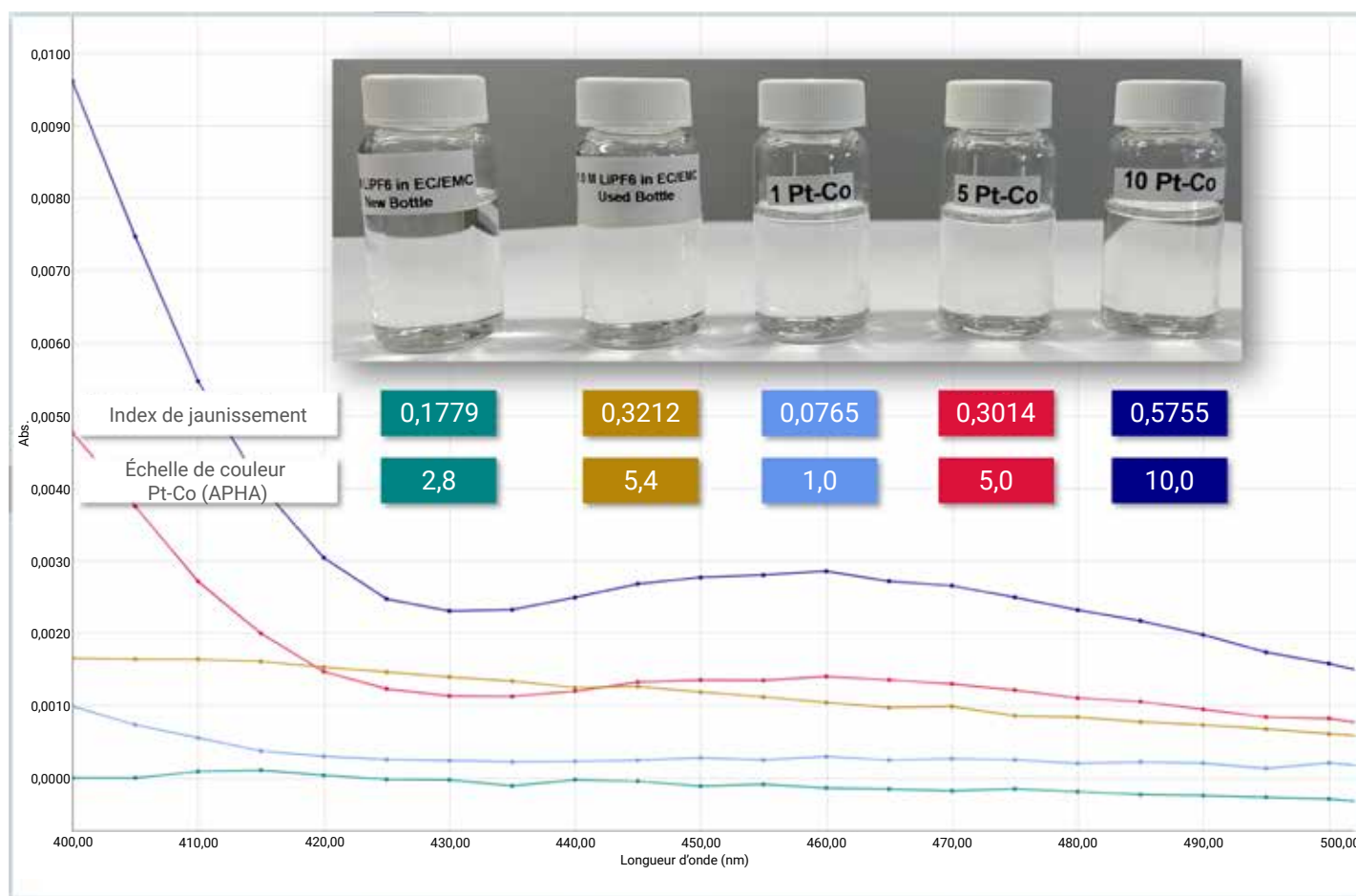


Figure 5. Spectres d'absorption UV-Visible des solutions étalons colorimétriques de 1, 5 et 10 unités Pt-Co et de solutions de LiPF_6 à 1 M dans EC/EMC provenant d'une bouteille neuve et d'une bouteille déjà ouverte, montrant la corrélation entre l'index de jaunissement, les valeurs de l'échelle de couleur en unités Pt-Co (APHA) et l'aspect visuel des échantillons dans les bouteilles transparentes.

Tableau 4. Valeurs de l'index de jaunissement (IJ) et de l'échelle de couleur Pt-Co (APHA) d'électrolyte de BLI et de solvants mesurées avec le spectrophotomètre UV-Vis Agilent Cary 3500 Flexible équipé de la pompe péristaltique Agilent Cary.

Échantillon	Référence du produit	État	IJ (n=3)	Échelle de couleur Pt-Co (n = 3)
1,0 M LiPF ₆ dans EC/DMC = 50/50 (v/v)	746711	Bouteille neuve	0,2078	3,3699
1,0 M LiPF ₆ dans EC/EMC= 50/50 (v/v)	746738	Bouteille neuve	0,1779	2,8318
1,0 M LiPF ₆ dans EC/DMC = 50/50 (v/v)	746711	Bouteille déjà ouverte	0,2884	4,8228
1,0 M LiPF ₆ dans EC/EMC = 50/50 (v/v)	746738	Bouteille déjà ouverte	0,3212	5,4138
Carbonate de diméthyle	D152927	Bouteille déjà ouverte	0,2165	3,5272
Carbonate d'éthyle et de méthyle	754935	Bouteille déjà ouverte	0,2187	3,5661

En général, des valeurs colorimétriques plus importantes de Pt-Co (APHA) indiquent une baisse de qualité due à un changement de couleur. Ces résultats montrent l'importance des mesures UV-Visible pour préserver la fiabilité et l'efficacité des solvants et des électrolytes de BLI dans les laboratoires de CQ dans le secteur de la production et dans les laboratoires de recherche et développement (R&D).

Conclusion

Le spectrophotomètre UV-Vis Agilent Cary 3500 Flexible a permis d'obtenir des mesures de couleurs précises d'électrolytes de BLI incolores ou presque incolores, conformément à la méthode normalisée D5386 de l'ASTM. La méthode du Cary 3500 Flexible et les principaux résultats obtenus présentent les avantages suivants :

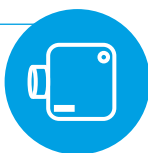
- Les échantillons dangereux sont introduits directement dans une cuve à circulation de 10 mm de trajet optique à l'aide de la pompe péristaltique Agilent Cary, garantissant la sécurité de l'utilisateur et une haute cadence d'analyse sans compromettre la qualité des données.
- La sensibilité élevée (haut rapport signal sur bruit) du système Cary 3500 associée à l'application logicielle Agilent Cary WinUV Color a permis un suivi et un contrôle efficaces des propriétés des électrolytes en analysant l'absorption lumineuse dans le spectre du domaine visible.

- Les valeurs colorimétriques élevées de Pt-Co (APHA) obtenues avec des bouteilles déjà ouvertes d'électrolytes de BLI par rapport à des échantillons venant de bouteilles neuves suggèrent une détérioration de la qualité liée à des changements de couleur.
- Les mesures de couleurs peuvent permettre d'améliorer le contrôle qualité des électrolytes de BLI et des solvants en identifiant des décolorations, qui sont les indicateurs d'une contamination ou d'une dégradation pouvant altérer les performances des batteries.
- Cette méthode efficace peut être facilement mise en place dans les laboratoires de CQ dans le secteur de la production et dans les laboratoires R&D.

Des mesures de couleurs dans le cadre d'un contrôle qualité réalisées avec le système Cary 3500 Flexible UV-Vis permettraient de garantir que seuls des électrolytes de haute qualité sont utilisés dans la fabrication de BLI, permettant ainsi d'améliorer leur sécurité d'utilisation, leur efficacité et leur durabilité.

Manipulation de produits chimiques dangereux en toute sécurité

- La pompe péristaltique Agilent Cary disponible en option permet de remplir la cuve à circulation et de manipuler des échantillons dangereux en toute sécurité



Réduction de la fréquence et du coût de remplacement de la lampe

- Lampe flash au xénon longue durée couverte par une garantie de remplacement de 10 ans
- Permet d'éviter les temps d'attente liés au préchauffage
- Lampe flash au xénon exclusive offrant des données de haute qualité dans toute la gamme UV-Vis



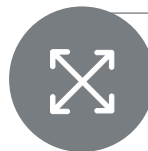
Acquisition de données avec d'excellentes performances photométriques

- Permet d'obtenir de hautes performances photométriques adaptées à la recherche, une haute gamme dynamique linéaire et une grande stabilité avec un minimum de préparation des échantillons



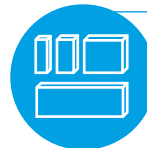
Atteindre des objectifs stratégiques

- Le système a reçu le label ACT de My Green Lab (label récompensant les efforts en matière de responsabilité, continuité et transparence). Cette récompense fait suite à un audit indépendant qui a démontré l'empreinte environnementale minimale de l'instrument tout au long de sa durée de vie opérationnelle
- Cet instrument a reçu le prix du produit durable de l'année 2023 décerné par SelectScience



Avantage du grand compartiment à échantillons

- Le système dispose d'un grand compartiment à échantillons et d'un panneau facilitant la gestion des tubes
- Le faible encombrement de l'instrument lui permet d'être placé sous la plupart des hottes aspirantes standard



Changement facile de trajet optique

- Le système est équipé de supports de cellule Agilent à trajet optique variable exclusifs adaptés aux cuves cylindriques ou rectangulaires
- Cette conception permet à l'utilisateur de sélectionner le trajet optique adapté de façon simple et reproductible, sans outil et sans nécessiter d'alignement



Permet de ne jamais manquer un point de donnée

- Mesures rapides de cinétique de réaction - la technologie avancée de la lampe flash au xénon permet d'avoir un taux de collecte des données de 250 points par seconde
- La lampe n'éclaire l'échantillon que lors de l'acquisition des données, protégeant ainsi les échantillons sensibles et réduisant la consommation électrique

Figure 6. Aperçu des avantages du système UV-Vis Agilent Cary 3500 Flexible dans les domaines de la production et de la R&D des secteurs de la chimie et de l'énergie.

Références

1. ASTM D1209 (2019) Méthode normalisée de test de couleur de liquides incolores (Échelle de couleur Platine-Cobalt) (dernier accès en juillet 2024).
2. ASTM D5386 Méthode normalisée de test de couleur de liquides utilisant la colorimétrie tristimulus, <https://www.astm.org/d5386-16.html> (dernier accès en juillet 2024).
3. ASTM E-308 Procédure normalisée de traitement informatisé des couleurs d'objets utilisant le Système CIE, <https://www.astm.org/e0308-22.html> (dernier accès en juillet 2024).

4. ASTM E313-20 Procédure normalisée de calcul des index de jaunissement et de blanchiment à partir d'un système de coordonnées de couleurs mesuré instrumentalement, <https://www.astm.org/e0313-20.html> (dernier accès en juillet 2024).
5. Mesures de couleurs à l'aide de spectrophotomètres Agilent UV-Visible et UV-Vis-NIR, *livre blanc, Agilent Technologies*, numéro de publication 5994-6792EN, 2023.

Informations complémentaires

- Spectrophotomètre UV-Vis Agilent Cary 3500 Flexible
- Logiciel Agilent Cary UV Workstation
- FAQ sur la spectroscopie et les spectrophotomètres UV-Vis

www.agilent.com

DE-003098

Ces informations peuvent être modifiées sans préavis.

© Agilent Technologies, Inc. 2024
Imprimé aux États-Unis, le 4 décembre 2024
5994-7602FR