

Controllo della qualità di elettroliti e solventi di batterie agli ioni di litio mediante spettroscopia UV-Vis

Misurazioni del colore e gestione sicura di sostanze chimiche con uno spettrofotometro UV-Vis flessibile Agilent Cary 3500 con pompa Cary Sipper

Autore

Wesam Alwan
Agilent Technologies, Inc.



Abstract

Garantire la qualità degli elettroliti utilizzati nelle batterie agli ioni di litio (LIB) è fondamentale per mantenere la sicurezza, le prestazioni e la longevità di questi dispositivi di stoccaggio dell'energia. Gli elettroliti per LIB sono costituiti da sali di litio disciolti in solventi organici. Eventuali scolorimenti (ingiallimenti) di queste soluzioni quasi trasparenti possono indicare una contaminazione o una degradazione. Metodi industriali, quali il metodo di prova secondo lo standard ASTM D5386-16 per il colore dei liquidi mediante colorimetria tristimolo, possono essere applicati per valutare la qualità degli elettroliti conducendo misurazioni strumentali del colore mediante spettroscopia UV-Vis. Data la bassa assorbanza dei campioni liquidi da incolore a quasi incolore, come gli elettroliti e i solventi per LIB, è essenziale disporre di uno spettrofotometro UV-Vis altamente accurato e sensibile.

Questo studio dimostra un metodo efficace di valutazione della qualità per elettroliti e solventi per LIB utilizzando lo **spettrofotometro UV-Vis flessibile Agilent Cary 3500** dotato della pompa per celle di flusso Agilent Cary Sipper opzionale. Il metodo è adatto al controllo di qualità nell'ambito della produzione di campioni pericolosi, garantendo una gestione sicura dei campioni, un'elevata produttività e risultati di qualità elevata per le sostanze chimiche fondamentali per la produzione.

Introduzione

La scala cromatica dell'American Public Health Association (APHA), nota anche come scala cromatica platino-cobalto (Pt-Co) o Hazen, è uno standard ampiamente utilizzato per misurare il colore dei liquidi come valori di gradiente dell'ingiallimento. La scala va da 0 a 500 unità Pt-Co, dove 0 rappresenta l'acqua distillata e 500 unità indicano un liquido giallo; essa è efficace per valutare l'ingiallimento dell'acqua e di altre sostanze quasi incolori. La scala cromatica APHA è utilizzata in svariati settori, compreso quello chimico, energetico, ambientale e farmaceutico. Gli usi più comuni riguardano la valutazione della purezza delle acque reflue, il rilevamento di impurezze o di contaminanti e il controllo della qualità di reagenti e prodotti. Esistono due standard ASTM principali che regolano le misurazioni del colore dei campioni sulla base della scala cromatica APHA:

1. ASTM D1209: questo standard si basa sul confronto visivo dei liquidi trasparenti con la scala cromatica APHA/Pt-Co/Hazen.¹
2. ASTM D5386: questo standard utilizza la colorimetria tristimolo della Commission International de l'Eclairage (CIE) mediante spettrofotometri avanzati per misurazioni del colore precise e coerenti.²

Nel settore delle batterie agli ioni di litio (LIB), i test di controllo della qualità (QC) delle materie prime sono essenziali per prevenire la formazione di difetti, garantire la sicurezza e mantenere la qualità complessiva delle batterie finali. Eventuali scolorimenti (ingiallimenti) degli elettroliti o del solvente possono indicare una contaminazione o una degradazione. Come misura preventiva, i produttori di LIB spesso eseguono test del colore sui materiali prima dell'uso, basandosi sulle misurazioni effettuate con la scala APHA. Poiché il cambiamento di colore dei materiali potrebbe non essere percepibile visivamente, in genere si effettuano misurazioni del colore mediante strumenti sensibili, come specificato nel metodo secondo lo standard ASTM D5386. Il metodo secondo ASTM D5386 misura il colore dei liquidi nella regione del visibile (da 400 a 700 nm) come indicato nei tre passaggi seguenti:

1. Calcolare i valori di tristimolo X, Y e Z per il campione. Per ottenere questi valori, occorre innanzitutto calcolare i fattori di normalizzazione e di ponderazione dai valori forniti da ASTM E-308,³ basati sull'illuminante CIE C e su un osservatore a 2°.
2. Calcolare i valori di tristimolo X, Y e Z moltiplicando la somma di W_x , W_y e W_z per il valore di trasmissione del campione, come descritto nelle equazioni dello standard ASTM D5386. Convertire i valori di tristimolo X, Y, Z in valori dell'indice di ingiallimento (YI) secondo lo standard ASTM E-313.⁴

3. La correlazione tra i valori YI misurati e le unità Pt-Co delle soluzioni cromatiche standard viene quindi utilizzata per ottenere una valutazione Pt-Co strumentale equivalente per i campioni liquidi.

Condizioni sperimentali

Preparazione degli standard di colore

Sono stati preparati sei standard a partire dalla soluzione cromatica standard di platino-cobalto tracciabile NIST SRM 930e (HAZEN 500), acquistata da Merck (codice prodotto 1.00246). Diversi volumi dello standard di calibrazione Pt-Co (HAZEN 500) sono stati diluiti in matracci tarati con acqua ultra pura (Milli-Q, Millipore, Burlington, MA, USA) fino ad arrivare a 100 mL, come riportato dettagliatamente nella Tabella 1.

Tabella 1. Dettagli di preparazione degli standard di colore.

Unità Pt-Co standard di colore	Standard Pt-Co (HAZEN 500) (mL)	Acqua 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

Campioni

Sono stati acquistati da Merck due tipi di elettroliti per batterie LIB e due solventi organici. Gli elettroliti comprendevano esafluorofosfato di litio 1,0 M (LiPF_6) in carbonato di etilene/dimetil-carbonato (EC/DMC) 50/50 (v/v) e 1,0 M LiPF_6 in EC/etil-metil-carbonato (EC/EMC) 50/50 (v/v). Gli elettroliti sono stati mantenuti in condizioni differenti prima della misurazione diretta mediante UV-Vis, come riportato dettagliatamente nella Tabella 4. Sono stati analizzate anche due bottiglie usate di solventi organici per LIB, DMC e EMC.

Strumentazione

Per questo studio è stato utilizzato uno spettrofotometro UV-Vis flessibile Agilent Cary 3500 (Figura 1). Il modello flessibile Cary 3500 include supporti cella di lunghezza variabile del percorso, che ottimizzano le misurazioni dei campioni diluiti e consentono una misurazione accurata anche di campioni a bassa concentrazione. I supporti cella sono compatibili con varie lunghezze del percorso (2, 4, 5 e 10 cm) e accolgono cuvette sia rettangolari sia cilindriche.

Per evitare il contatto diretto con campioni pericolosi e la loro gestione diretta, lo strumento è stato equipaggiato con la pompa peristaltica accessoria a tre canali **Cary Sipper**. Sipper è in grado di pompare soluzioni di campione attraverso celle a flusso situate all'interno dell'ampio vano per campioni dello strumento. Questa configurazione può essere utilizzata in una camera a guanti o in una cappa aspirante, se le sostanze chimiche utilizzate rendono necessaria la gestione in tali condizioni.

Come mostrato in Figura 1, le misurazioni sono state eseguite inserendo il tubo di ingresso della pompa Sipper nel campione da analizzare. La soluzione è stata quindi pompata in un'unica cella a flusso in quarzo da 390 µL con lunghezza del percorso da 10 mm (codice Agilent **5061-3398**) utilizzando tubi flessibili per solventi (Solvaflex) in PVC gialli. Per il risciacquo della cella a flusso tra una scansione e l'altra è stata utilizzata acqua Milli-Q per evitare una possibile contaminazione crociata. La misurazione di ogni standard e campione è stata ripetuta tre volte.



Figura 1. Lo spettrofotometro UV-Vis flessibile Agilent Cary 3500 dotato di pompa accessoria Agilent Cary Sipper (a sinistra) e cella a flusso (posizionata all'interno del vano per i campioni di Cary 3500) è ideale per l'analisi di liquidi pericolosi. Questa configurazione garantisce la sicurezza dell'operatore, massimizzando la produttività in termini di campioni analizzati e ottenendo un significativo risparmio di tempo.

Agilent offre diversi tipi di tubi a resistenza chimica e facili da montare, in grado di gestire sostanze chimiche corrosive. La selezione del tubo corretto avviene sulla base della matrice del campione e del tipo di applicazione (vedere la [tabella delle resistenze chimiche dei tubi per pompa peristaltica](#)).

La pompa Cary Sipper funziona a una velocità fissa di 80 giri al minuto. Il tempo necessario per pompare le soluzioni attraverso la cella a flusso prima della misurazione viene chiamato tempo di "riempimento". Il successivo periodo di assenza di pompaggio (per consentire alla soluzione di stabilizzarsi) viene chiamato tempo di "mantenimento". L'impostazione finale della pompa Sipper è costituita dal periodo di pompaggio della soluzione di risciacquo attraverso la cella (tempo di "risciacquo"). Questi tre tempi vengono impostati nel [Software Cary UV Workstation Agilent](#) e possono essere salvati nell'ambito di un metodo archiviato. Per evitare eventuali interferenze con l'acqua, il tempo di riempimento del campione era sufficientemente lungo da garantire che tutta l'acqua venisse completamente rimossa dalla cella. I parametri operativi dello strumento sono elencati in Tabella 2.

Tabella 2. Parametri operativi dello spettrofotometro UV-Vis flessibile Agilent Cary 3500 con la pompa Agilent Cary Sipper.

Parametro	Impostazione
Intervallo di lunghezze d'onda	da 400 a 700 nm
Larghezza di banda spettrale	2 nm
Intervallo dati	5 nm
Tempo per la media del segnale	0,1 s
Cicli	3
Lunghezza del percorso	Cella a flusso da 10 mm
Tempo di riempimento	30 s
Tempo di mantenimento	5 s
Tempo di risciacquo	30 s
Basale	Acqua

Risultati e discussione

Curva di calibrazione degli standard cromatici

Gli standard di calibrazione del colore sono stati preparati nell'intervallo da 1 a 10 unità Pt-Co, che copre i livelli di colore più bassi necessari per determinare il colore in campioni liquidi che vanno da incolore a quasi incolore. L'eccellente sensibilità e il limite di rivelabilità dello spettrofotometro UV-Vis flessibile Cary 3500 hanno permesso la misurazione degli standard nell'intervallo di assorbanza compreso tra 0,0003 e 0,0028, come mostrato nella Figura 2.

L'applicazione Agilent Cary WinUV Color è un pacchetto software opzionale che amplia il software Cary WinUV Workstation e consente agli utenti di eseguire **calcoli dei colori** su dati raccolti dagli spettrofotometri Cary.⁵ Gli utenti possono selezionare diverse opzioni di calcolo all'interno dell'applicazione Color. Una volta selezionati, i calcoli vengono eseguiti automaticamente ed è possibile generare ed esportare un report che mostra tutti i valori dei calcoli selezionati, come mostrato nella Figura 3.

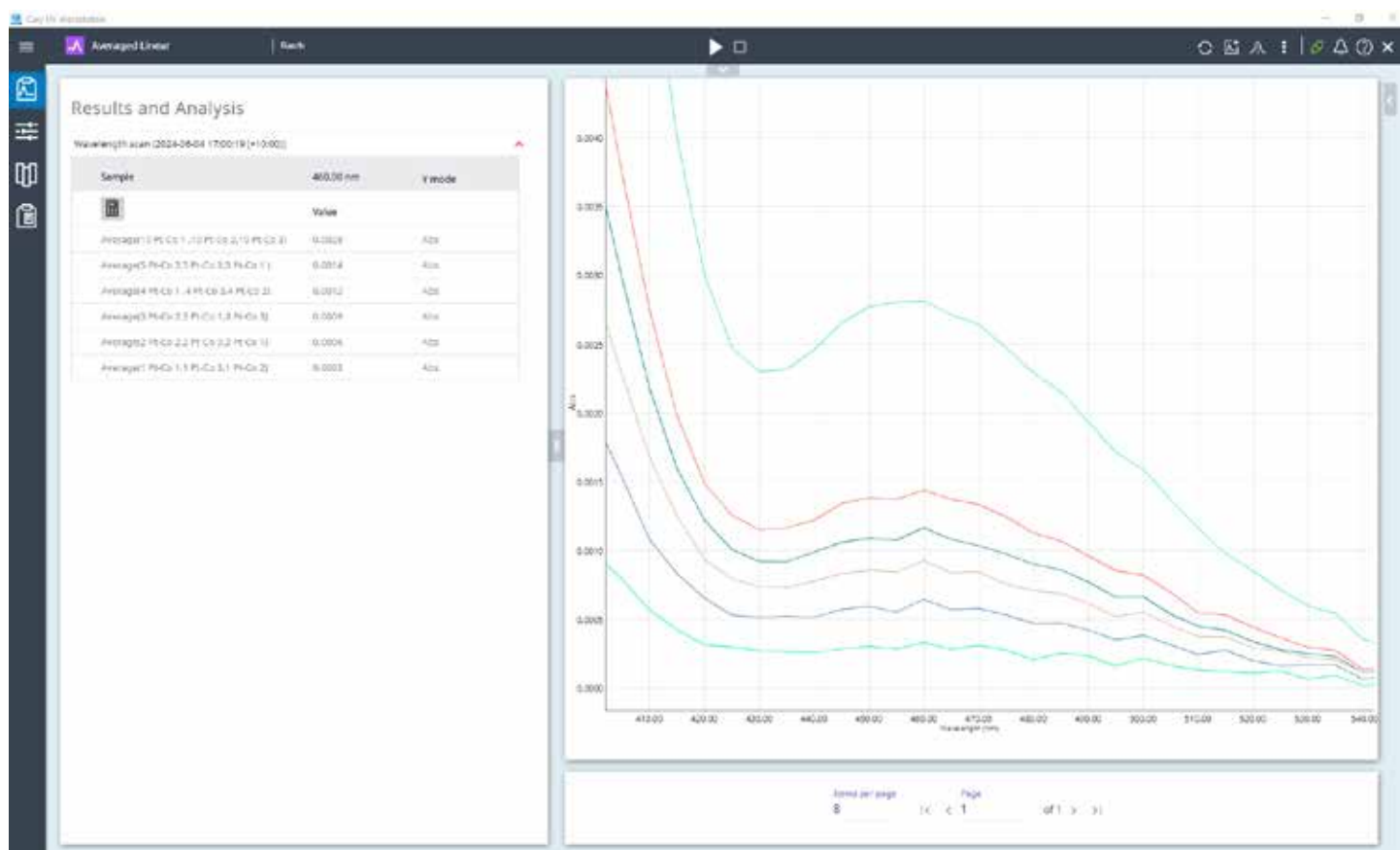


Figura 2. A destra: scansioni di lunghezza d'onda di ciascuna delle sei soluzioni per standard di colore (1, 2, 3, 4, 5 e 10 unità Pt-Co). A sinistra: valori di assorbanza a 460 nm per tutti gli standard, compresi tra 0,0003 e 0,0028.

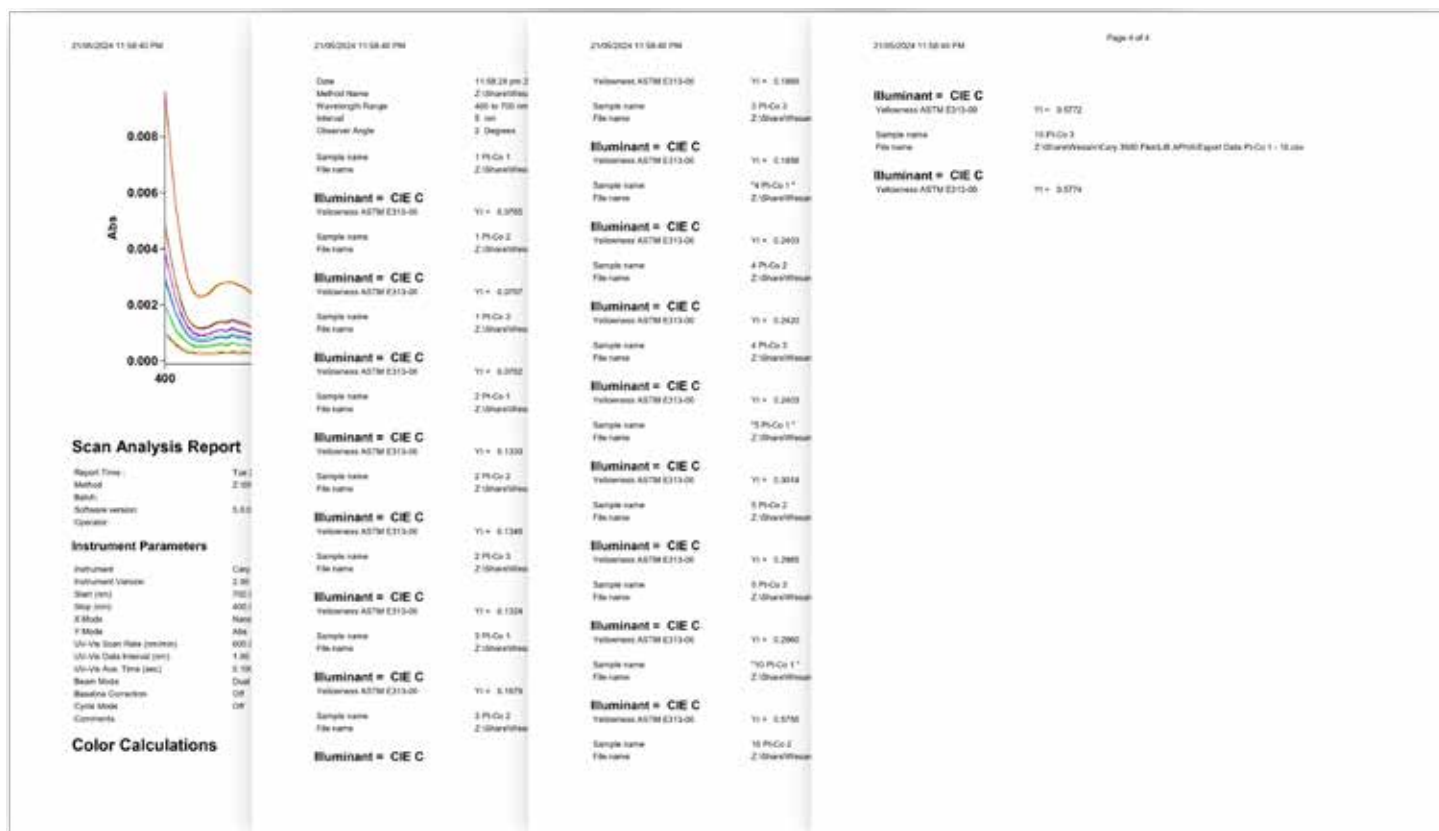


Figura 3. Rapporto generato dall'applicazione Agilent Cary WinUV Color dopo il calcolo automatico del valore di YI.

In questo studio, i dati degli standard cromatici acquisiti con lo strumento flessibile Cary 3500 e con il software Cary UV Workstation sono stati esportati nell'applicazione Cary WinUV Color per ottenere i dati YI. È stata in seguito generata una curva di calibrazione basata sui valori YI misurati e sugli standard cromatici in unità Pt-Co.

La curva di calibrazione generata dalla misurazione di sei standard con lo spettrofotometro UV-Vis flessibile Cary 3500 e la pompa Sipper ha raggiunto un valore R^2 pari a 1 (Figura 4). L'eccellente linearità fotometrica dello strumento per campioni liquidi molto chiari consente misurazioni fotometriche accurate di soluzioni altamente diluite.

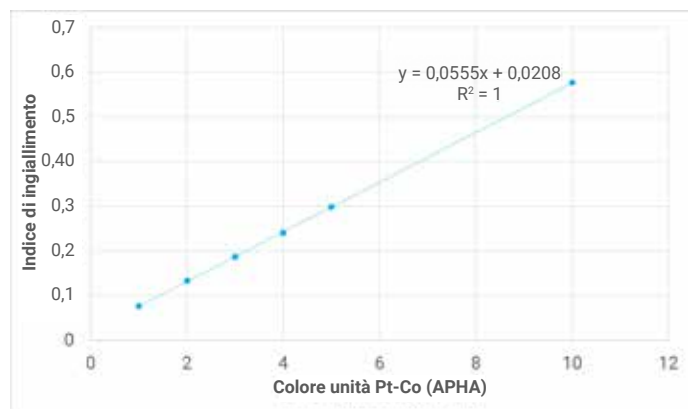


Figura 4. Curva di calibrazione calcolata dal rapporto tra indice di ingiallimento e colore dell'unità Pt-Co, generata utilizzando lo spettrofotometro UV-Vis flessibile Agilent Cary 3500 con la pompa Agilent Cary Sipper.

Misurazioni del colore di elettroliti e solventi per LIB

La curva di calibrazione è stata utilizzata per determinare una valutazione strumentale equivalente di Pt-Co per i due elettroliti e i due solventi per LIB. Dopo la raccolta dei dati, il valore YI dei campioni è stato ottenuto mediante il software Cary Color. Il valore YI è stato poi facilmente convertito in unità Pt-Co (APHA) utilizzando l'equazione derivata dalla curva di calibrazione.

La misurazione delle unità di colore Pt-Co (APHA) è un metodo efficace per valutare la qualità degli elettroliti per LIB. Come mostrato nella Tabella 4, per le bottiglie nuove degli elettroliti sono stati ottenuti valori di Pt-Co (APHA) inferiori rispetto alle bottiglie usate (aperte).

I valori più elevati di Pt-Co suggeriscono cambiamenti di colore non visibili all'occhio umano (Figura 5) e una potenziale degradazione nel tempo una volta aperta la bottiglia. Il valore di Pt-Co (APHA) per 1,0 M LiPF_6 in EC/EMC è aumentato da 2,8318 (flaconi nuovi) a 5,4138 (flaconi usati) (Tabella 4).

Analogamente, la qualità dei solventi per LIB incolori o quasi incolori DC ed EMC è stata valutata utilizzando le misurazioni di colore Pt-Co (APHA). Le bottiglie usate di questi solventi hanno prodotto valori di colore Pt-Co (APHA) rispettivamente di 3,5272 e 3,5661, che ne riflettono la qualità.

In generale, valori più elevati di colore Pt-Co (APHA) indicano una diminuzione della qualità dovuta a cambiamenti cromatici. I risultati sottolineano l'importanza delle misurazioni UV-Vis per mantenere l'affidabilità e l'efficacia degli elettroliti e dei solventi per LIB sia per il controllo della qualità in ambito industriale sia nei laboratori di ricerca e sviluppo (R&S).

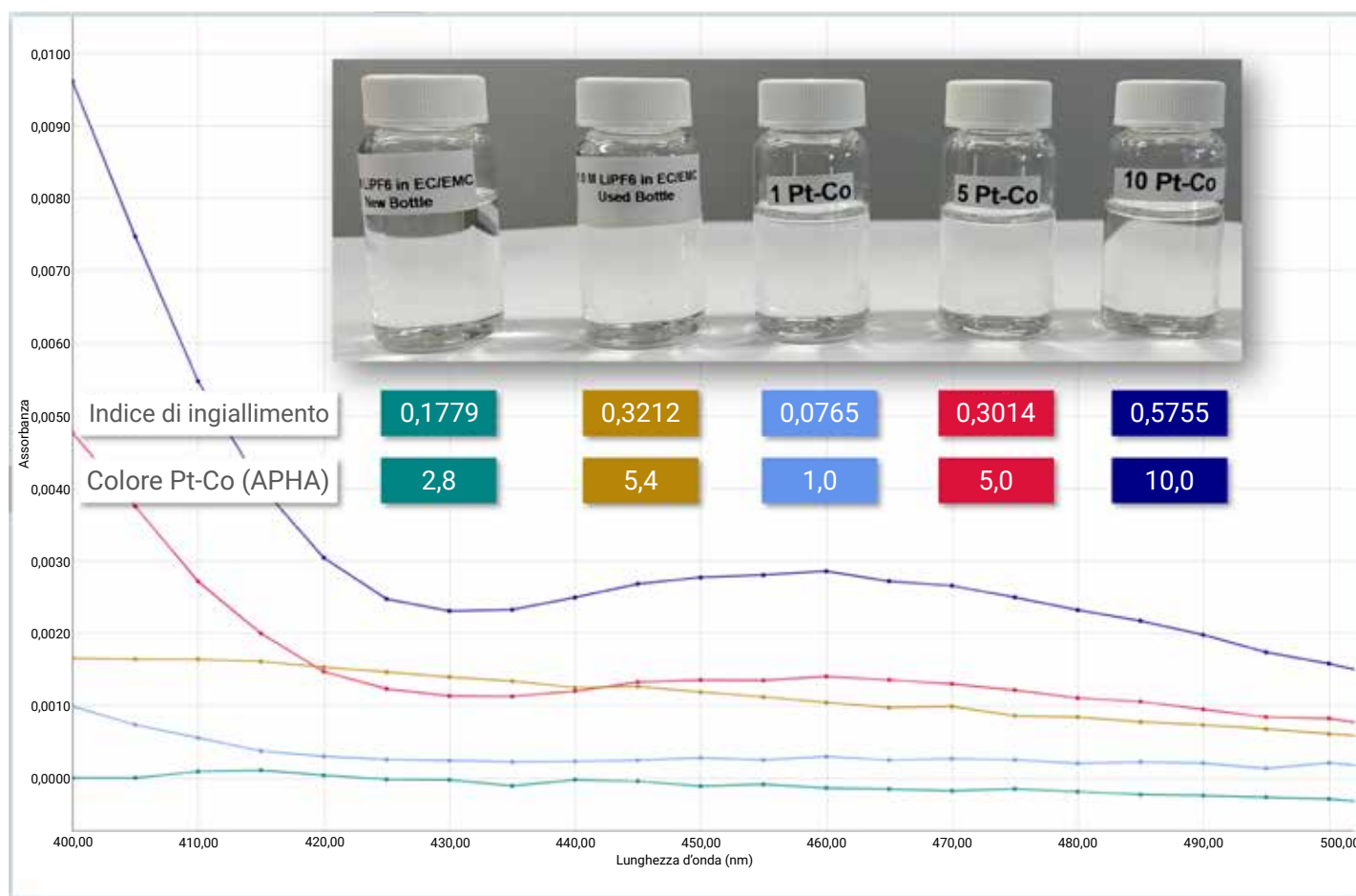


Figura 5. Spettri di assorbanza UV-Vis di soluzioni standard da 1, 5 e 10 Pt-Co e di bottiglie nuove e usate di 1,0 M LiPF_6 in EC/EMC che mostrano la correlazione tra l'indice di ingiallimento, i valori di colore Pt-Co (APHA) e l'aspetto visivo dei campioni nei flaconi trasparenti.

Tabella 4. Valori YI e colore Pt-Co (APHA) degli elettroliti e dei solventi per LIB misurati utilizzando lo spettrofotometro UV-Vis flessibile Agilent Cary 3500 con la pompa Agilent Cary Sipper.

Campione	Codice dell'apparecchiatura	Stato	YI (n = 3)	Colore Pt-Co (APHA) (n = 3)
1,0 M LiPF ₆ in EC/DMC = 50/50 (v/v)	746711	Bottiglia nuova	0,2078	3,3699
1,0 M LiPF ₆ in EC/EMC = 50/50 (v/v)	746738	Bottiglia nuova	0,1779	2,8318
1,0 M LiPF ₆ in EC/DMC = 50/50 (v/v)	746711	Bottiglia usata	0,2884	4,8228
1,0 M LiPF ₆ in EC/EMC = 50/50 (v/v)	746738	Bottiglia usata	0,3212	5,4138
Dimetil-carbonato	D152927	Bottiglia usata	0,2165	3,5272
Etil-metil-carbonato	754935	Bottiglia usata	0,2187	3,5661

Conclusione

Lo spettrofotometro UV-Vis flessibile Agilent Cary 3500 fornisce misurazioni accurate e precise del colore per gli elettroliti e i solventi per LIB da incolore a quasi incolore, in conformità al metodo dello standard ASTM D5386. Il metodo con lo spettrofotometro flessibile Cary 3500 e i risultati basati sul set di dati hanno fornito i seguenti vantaggi:

- I campioni pericolosi sono stati introdotti direttamente in una cella a flusso dotata di lunghezza del percorso pari a 10 mm utilizzando la pompa Cary Sipper, garantendo in questo modo la sicurezza dell'utente e un'elevata produttività in termini di campioni analizzati, senza compromettere la qualità dei dati.
- L'eccellente sensibilità (elevato rapporto segnale-rumore) di Cary 3500, utilizzato in combinazione con il software applicativo Agilent Cary WinUV Color, ha permesso di monitorare e controllare in modo affidabile le proprietà degli elettroliti analizzando l'assorbimento della luce nello spettro del visibile.

- I valori di colore Pt-Co (APHA) più elevati degli elettroliti per LIB usati rispetto ai campioni di elettroliti nuovi hanno suggerito un deterioramento della qualità dovuto a cambiamenti cromatici.
- Le misurazioni del colore potrebbero essere utilizzate per migliorare il controllo di qualità degli elettroliti e dei solventi per LIB: una decolorazione è un segnale di una contaminazione o degradazione che potrebbe influire sulle prestazioni della batteria.
- Questo metodo efficace potrebbe essere implementato sia per il controllo della qualità in ambito industriale sia nei laboratori R&S.

Le misurazioni del colore per il controllo della qualità con lo spettrometro UV-Vis flessibile Cary 3500 garantirebbero l'utilizzo esclusivo di elettroliti di alta qualità nella produzione di LIB, migliorandone la sicurezza, l'efficienza e la durata.

Gestione sicura di sostanze chimiche pericolose

- La pompa accessoria Cary Sipper riempie una cella a flusso e consente la gestione sicura di campioni pericolosi

Riduzione della frequenza e del costo di sostituzione della lampada

- Lampade pulsate allo xeno di lunga durata con garanzia di sostituzione di 10 anni
- Rimozione della necessità di riscaldamento giornaliero
- Esclusiva sorgente con lampada pulsata allo xeno per dati di alta qualità in tutto l'intervallo UV-Vis

Raccolta di dati con prestazioni fotometriche superiori

- Prestazioni fotometriche adatte per la ricerca, stabilità ed elevato range dinamico lineare con una preparazione minima del campione

Realizzazione di obiettivi di sostenibilità

- Il sistema ha ottenuto l'etichetta ACT (Accountability, Consistency, Transparency) di My Green Lab a seguito di audit e verifiche indipendenti del suo impatto ambientale nell'intero ciclo di vita del prodotto
- Questo strumento ha ricevuto il premio 2023 per il prodotto sostenibile dell'anno da parte di SelectScience



Vano per i campioni di grandi dimensioni

- Il sistema è dotato di un ampio vano per i campioni e di un pannello di utilità che facilita la gestione dei tubi
- Il sistema è stato progettato con una dimensione tale da poter inserito nella maggior parte delle cappe aspiranti standard

Semplice cambiamento della lunghezza del percorso

- Il sistema è dotato di supporti cella rettangolari o cilindriche, unici e di lunghezza del percorso variabile
- Questo design guida l'operatore nell'impostazione della lunghezza del percorso richiesta tramite una procedura semplice, riproducibile e senza attrezzi, senza necessità di allineamento

Nessuna perdita di punti di dati

- Per misurazioni rapide delle cinetiche di reazione, la tecnologia con sorgente xeno pulsata fornisce una velocità di raccolta dei dati di 250 punti al secondo
- La lampada illumina il campione solamente durante la raccolta dei dati, proteggendo i campioni sensibili e riducendo il consumo di energia

Figura 6. Panoramica dei vantaggi dello spettrofotometro UV-Vis flessibile Agilent Cary 3500 per le esigenze di produzione e di R&S nel settore chimico ed energetico.

Bibliografia

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

Ulteriori informazioni

- Spettrofotometro UV-Vis flessibile Agilent Cary 3500
- Software Agilent Cary UV Workstation
- Domande frequenti sugli spettrofotometri e sulla spettroscopia UV-Vis

www.agilent.com

DE-003098

Le informazioni fornite possono essere soggette a modifica senza preavviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2024
Stampato negli Stati Uniti, il 4 dicembre 2024
5994-7602ITE