

利用紫外-可见光谱法对锂离子电池电解质和溶剂进行质量控制

使用配备 Cary 蠕动泵的 Agilent Cary 3500 多功能紫外-可见分光光度计进行颜色测量和安全化学品操作

作者

Wesam Alwan
安捷伦科技有限公司



摘要

确保锂离子电池 (LIBs) 中所用电解液的质量对于保证这些储能设备的安全性、性能和使用寿命至关重要。LIB 电解液由溶解在有机溶剂中的锂盐组成。这些接近透明的溶液如果出现任何变色（发黄），都表明它们可能受到污染或发生降解。可以采用行业方法（如 ASTM D5386-16《使用三刺激比色法测定液体颜色的标准测试方法》），通过紫外-可见光谱法进行仪器颜色测量来评估电解液的质量。鉴于 LIB 电解质和溶剂等无色或接近无色液体样品的吸光度较低，必须使用高度准确和灵敏的紫外-可见分光光度计。

本研究展示了一种使用配备可选的 Agilent Cary 蠕动泵流通池泵的 **Agilent Cary 3500 多功能紫外-可见分光光度计** 对 LIB 电解质和溶剂进行有效质量评估的方法。该方法适用于危险样品的生产质量控制，确保生产中关键化学品的安全样品操作、高通量和高质量结果。

前言

美国公共卫生协会 (APHA) 颜色标度，也称为铂-钴 (Pt-Co) 或 Hazen 颜色标度，是广泛用于测量液体颜色（黄度值）的标准。该颜色标度的范围为 0–500 个 Pt-Co 单位，其中 0 表示蒸馏水，500 个单位表示黄色液体，可有效评估水和其他接近无色的物质的黄度。APHA 颜色标度用于化工、能源、环境和制药等多个行业。常见用途包括评估废水纯净度、检测杂质或污染物，以及确保试剂和产品的质量控制。

目前有两个主要的 ASTM 标准规定了根据 APHA 色度标准对样品进行颜色测量的方法，包括：

- 1. ASTM D1209：该标准依赖于透明液体与 APHA/Pt-Co/Hazen 色度标准的视觉比较^[1]
- 2. ASTM D5386：该标准采用国际照明委员会 (CIE) 的三刺激比色法，使用先进的分光光度计进行精确一致的颜色测量^[2]

在锂离子电池 (LIB) 领域，原材料的质量控制 (QC) 测试对于防止缺陷、确保安全和保持最终电池的整体质量至关重要。电解质或溶剂如果出现变色（发黄），表明可能受到污染或发生降解。作为预防措施，LIB 制造商通常会在使用前通过 APHA 相关测量方法对材料进行颜色测试。由于人眼可能无法识别材料的颜色变化，因此通常会使用灵敏的仪器颜色测量，如 ASTM D5386 标准方法的规定。

ASTM D5386 方法在可见光区域 (400–700 nm) 测量液体的颜色，流程涉及以下三个步骤：

- 1. 计算样品的三刺激值 X、Y 和 Z。要获得这些值，首先必须用 ASTM E-308^[3] 中基于 CIE C 光源和 2° 观察者提供的值，计算出归一化系数和加权因子
- 2. 按照 ASTM D5386 中提供的公式，将 W_x 、 W_y 和 W_z 之和乘以样品透射率值，计算出 X、Y 和 Z 三刺激值。按照 ASTM E-313^[4] 将 X、Y、Z 三刺激值转换为黄度指数 (YI) 值

- 3. 然后利用测得的 YI 值与 Pt-Co 单位颜色标准溶液之间的相关性，得出液体样品的等效仪器 Pt-Co 等级

实验部分

配制颜色标样

使用购自 Merck（产品编号 1.00246）的 NIST SRM 930e 可追溯铂-钴色度标准溶液 (HAZEN 500) 制备六种标样。在容量瓶中用超纯水 (Milli-Q, Millipore, Burlington, MA, USA) 将不同体积的 Pt-Co (HAZEN 500) 校准标样稀释至 100 mL，详见表 1。

表 1. 六种颜色标样的配制详情

颜色标准 Pt-Co 单位	Pt-Co (HAZEN 500) 标准品 (mL)	Milli-Q 水 (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

样品

两种电池级 LIB 电解质和两种有机溶剂购自 Merck 公司。电解质由 1.0 mol/L 六氟磷酸锂 (LiPF₆) 的碳酸乙烯酯/碳酸二甲酯 (EC/DMC) 50/50 (v/v) 溶液和 1.0 mol/L LiPF₆ 的 EC/碳酸甲乙酯 (EC/EMC) 50/50 (v/v) 溶液组成。在采用紫外-可见光谱法直接测量之前，电解质在不同的条件下保存，详见表 4。此外，本研究还对两瓶使用过的 LIB 有机溶剂 DMC 和 EMC 进行了分析。

仪器

本研究使用 Cary 3500 多功能紫外-可见分光光度计（图 1）。Cary 3500 多功能型号包括可变光程池支架，可增强稀释样品的测量，并实现低浓度样品的准确测量。这些池支架支持多种光程（2、4、5 和 10 cm），兼容矩形和圆柱形比色皿。

为避免直接接触和操作危险样品，仪器配备 Cary Sipper 三通道蠕动泵附件。蠕动泵可将样品溶液泵送通过仪器大样品室内的流通池。如果化学品需要在手套箱或通风橱中进行操作，可将此装置与这些设备一起使用。

如图 1 所示，将蠕动泵入口管插入待分析样品中即可进行测量。然后使用黄色溶剂适应性 PVC 管 (Solvaflex) 将溶液泵入单个 10 mm 光程、390 µL 石英流通池（安捷伦部件号 5061-3398）中。在两次扫描之间，使用 Milli-Q 水冲洗流通池，以免交叉污染。将每个标样和样品重复测量三次。



图 1. 配备 Agilent Cary 蠕动泵附件（左）和流通池（位于 Cary 3500 样品室内部）的 Agilent Cary 3500 多功能紫外-可见分光光度计是危险液体分析的理想之选。这种配置可确保操作人员的安全，同时大幅提高样品通量并节省大量时间

安捷伦提供多种易于安装的耐化学腐蚀管线，它们可以处理腐蚀性化学物质。必须根据样品基质和应用选择正确的管线（参见“蠕动泵管耐化学腐蚀性表”）。

Cary 蠕动泵在 80 rpm 的固定转速下运行。在测量之前将溶液泵送到流通池中所需的时间称为“填充”时间。随后的无泵送时间段（使溶液静置去除气泡及颗粒干扰）称为“保持”时间。最后设定蠕动泵将冲洗溶液泵送通过流通池的持续时间（“冲洗”时间）。所有这三个时间均在 Agilent Cary UV Workstation 软件中进行设置，并可以另存为已存储方法的一部分。为防止水的任何干扰，样品填充时间应足够长，确保样品池中的水被完全去除。仪器操作参数列于表 2。

表 2. 配备 Agilent Cary 蠕动泵的 Agilent Cary 3500 多功能紫外-可见分光光度计的操作参数

参数	设置
波长范围	400–700 nm
光谱带宽	2 nm
数据间隔	5 nm
信号平均时间	0.1 s
重复次数	3
光程	10 mm 流通池
填充时间	30 s
保持时间	5 s
冲洗时间	30 s
基线	水

结果与讨论

颜色标样校准曲线

在 1–10 个 Pt-Co 单位范围内制备颜色校准标样，该范围涵盖测定从无色到接近无色的液体样品颜色所需的最低颜色水平。如图 2 所示，Cary 3500 多功能紫外-可见分光光度计具有出色的灵敏度和检出限性能，可以测量吸光度范围为 0.0003–0.0028 的标样。

Agilent Cary WinUV Color 应用程序是一个可选的软件包，它扩展了 Cary WinUV Workstation 软件，使用户可以对通过 Cary 分光光度计采集的数据进行颜色计算^[5]。用户可以从 Color 应用程序中的多个计算选项中进行选择。选定后，任何计算都会自动执行，并可生成和导出报告，显示所选计算的所有值，如图 3 所示。

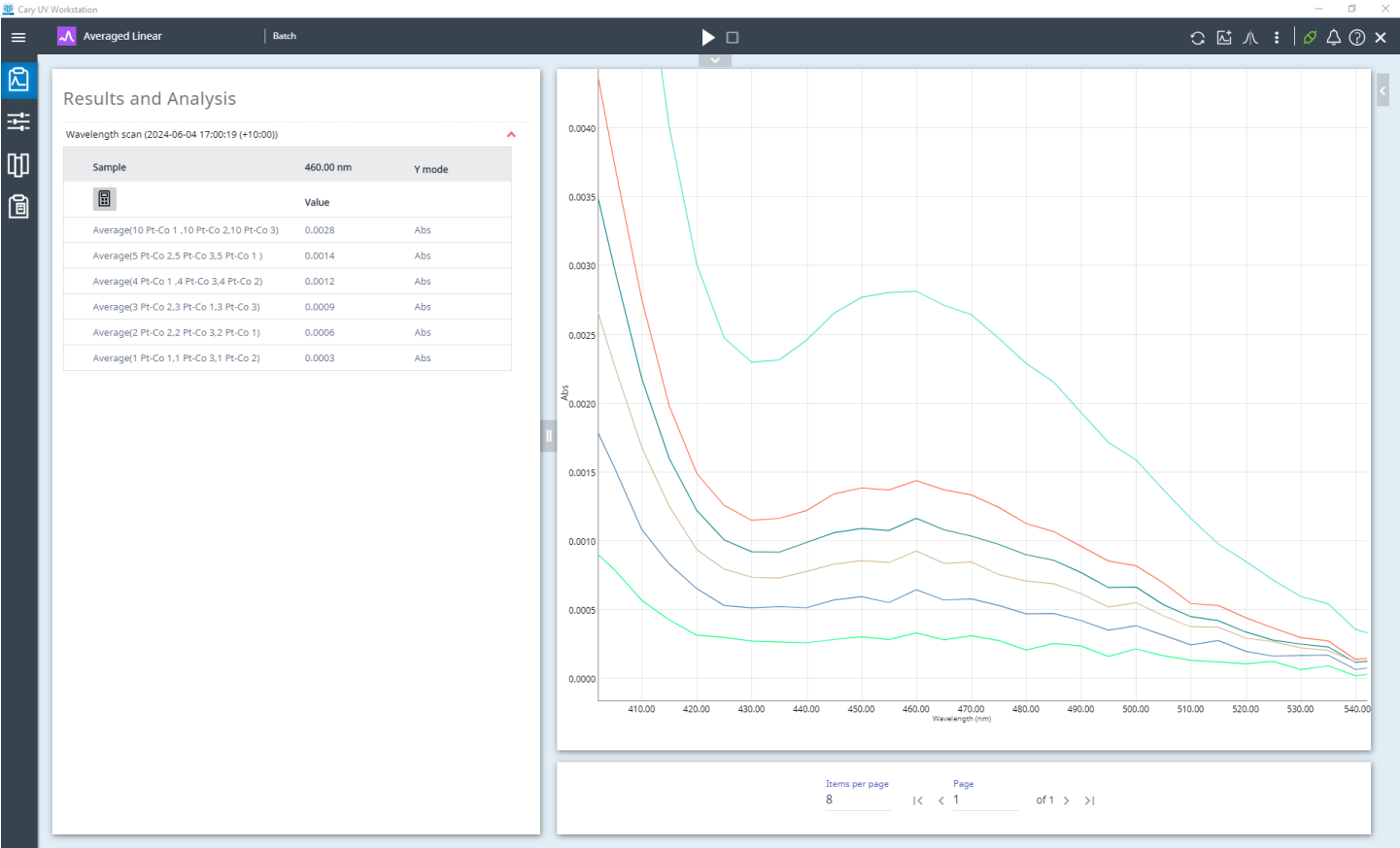


图 2. 右：六种颜色标准溶液（1、2、3、4、5 和 10 Pt-Co 单位）的波长扫描图像。左：所有标样在 460 nm 处的吸光度值，范围为 0.0003–0.0028

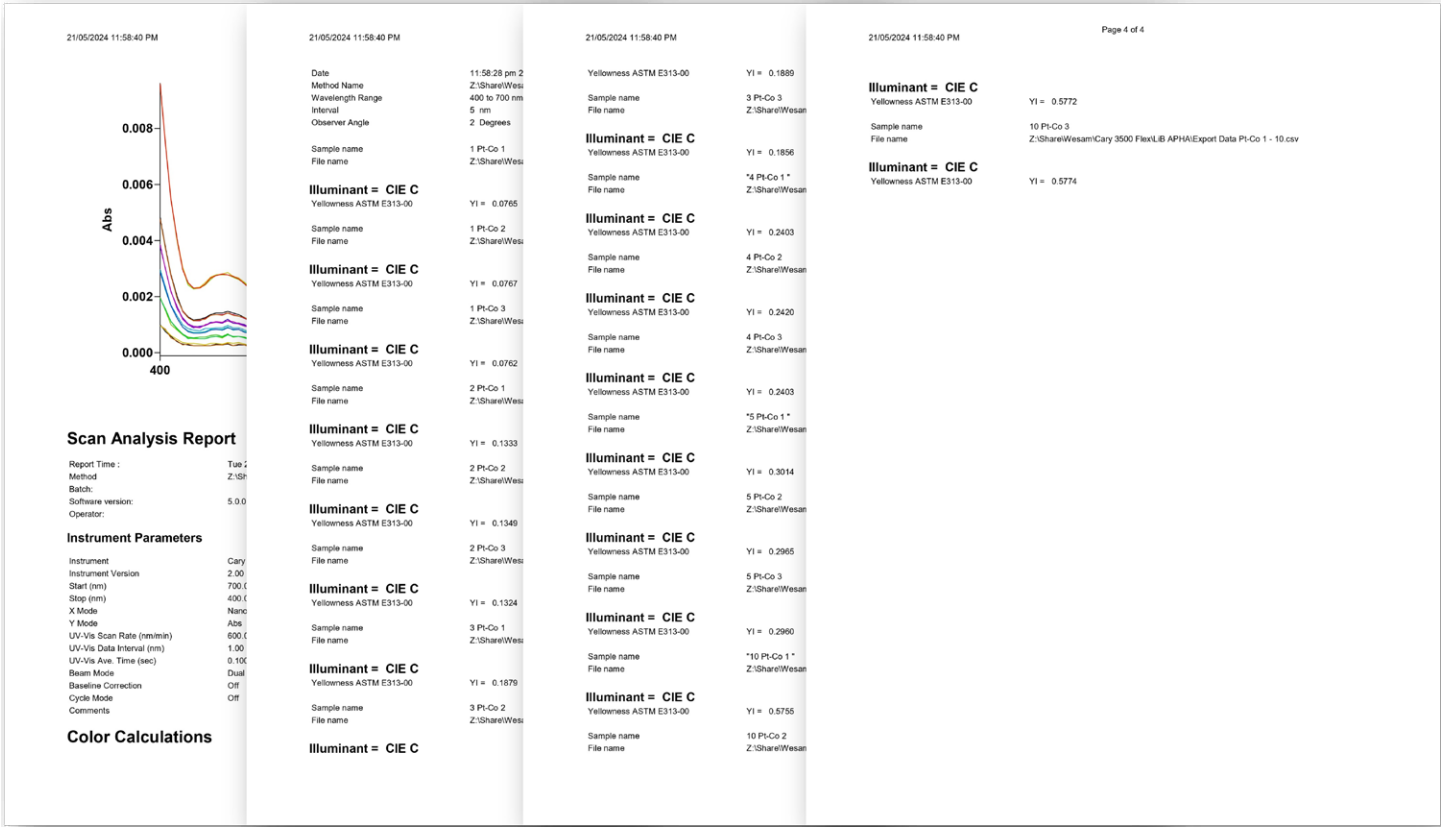


图 3. Agilent Cary WinUV Color 应用程序自动计算 YI 后生成的报告

在本研究中，使用 Cary 3500 多功能和 Cary UV Workstation 软件采集的颜色标样数据被导出到 Cary WinUV Color 应用程序，以获得 YI 数据。然后根据测得的 YI 值和 Pt-Co 单位颜色标样生成校准曲线。

使用 Cary 3500 多功能紫外-可见分光光度计和蠕动泵测量六种标样生成校准曲线，该曲线的 R^2 值为 1 (图 4)。该仪器对极轻的液体样品具有出色的光度线性，可对高度稀释的溶液进行准确的光度测量。

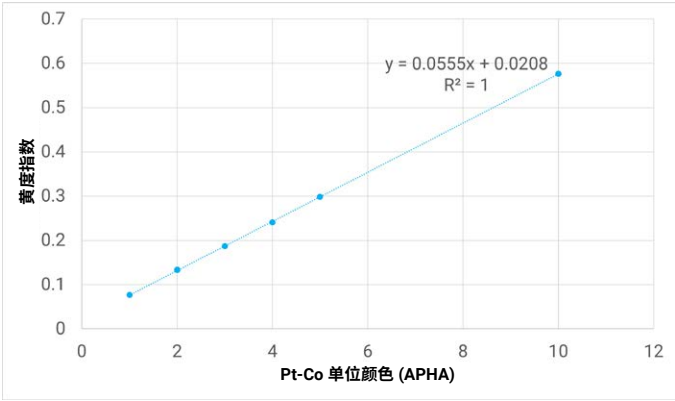


图 4. 使用配备 Agilent Cary 蠕动泵的 Agilent Cary 3500 多功能紫外-可见分光光度计生成的黄色指数与 Pt-Co 单位颜色校准曲线

LIB 电解质和溶剂的颜色测量

校准曲线用于确定两种 LIB 电解质和两种溶剂的等效仪器 Pt-Co 等级。采集数据后，使用 Cary Color 软件获取样品的 YI。然后利用校准曲线得出的等式，将 YI 轻松转换为 Pt-Co 单位 (APHA)。

测量 Pt-Co 颜色 (APHA) 单位是评估 LIB 电解质质量的有效方法。如表 4 所示，新的瓶装电解液的 Pt-Co (APHA) 值低于用过（已打开过）的电解液。

Pt-Co 值较高，表明发生了人眼无法识别的颜色变化（图 5），而且一旦开瓶，随着时间的推移可能会发生降解。1.0 mol/L LiPF_6 的 EC/EMC 溶液的 Pt-Co (APHA) 值从 2.8318（新）升至 5.4138（旧）（表 4）。

同样，通过 Pt-Co 颜色 (APHA) 测量评估了无色和接近无色 LIB 溶剂 DC 和 EMC 的质量。使用过的这些溶剂的 Pt-Co 颜色 (APHA) 值分别为 3.5272 和 3.5661，反映了它们的质量水平。

总体而言，Pt-Co 颜色 (APHA) 值较高，表明颜色变化导致质量下降。结果强调了 UV-Vis 测量对于在制造 QC 环境和研发 (R&D) 实验室中保持 LIB 电解质和溶剂的可靠性和有效性的重要性。

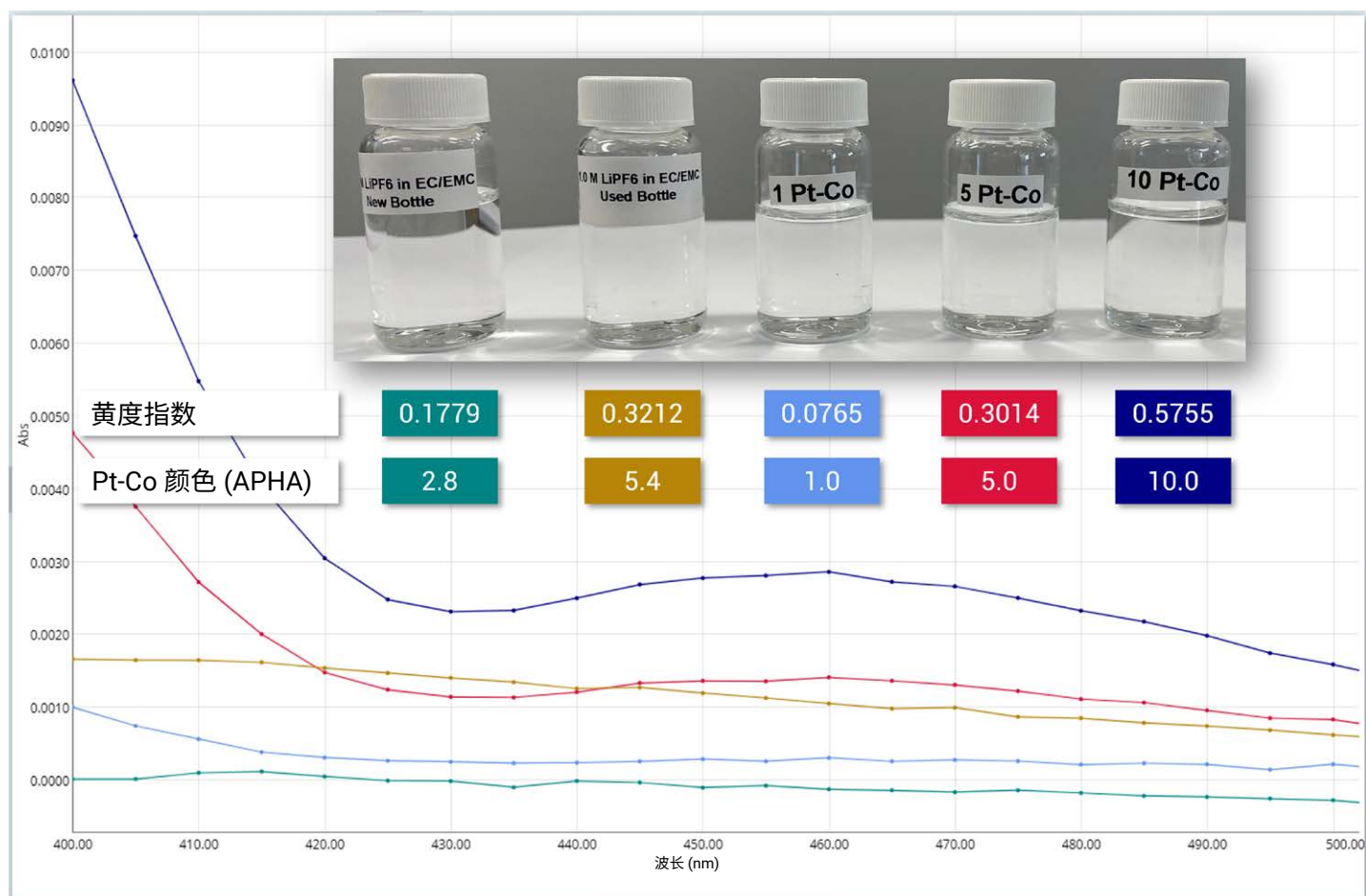


图 5. 1、5 和 10 Pt-Co 标准溶液以及新瓶和旧瓶 1.0 mol/L LiPF_6 的 EC/EMC 溶液的紫外-可见吸收光谱，显示黄度指数、Pt-Co 颜色 (APHA) 值和透明瓶中样品视觉外观之间的相关性

表 4. 使用配备 Agilent Cary 蠕动泵的 Agilent Cary 3500 多功能紫外-可见分光光度计测量得到的 LIB 电解质和溶剂的 YI 和 Pt-Co 颜色 (APHA) 值

样品	产品编号	状态	YI (n = 3)	Pt-Co 颜色 (APHA) (n = 3)
1.0 mol/L LiPF ₆ 的 EC/DMC 溶液 = 50/50 (v/v)	746711	新瓶	0.2078	3.3699
1.0 mol/L LiPF ₆ 的 EC/EMC 溶液 = 50/50 (v/v)	746738	新瓶	0.1779	2.8318
1.0 mol/L LiPF ₆ 的 EC/DMC 溶液 = 50/50 (v/v)	746711	旧瓶	0.2884	4.8228
1.0 mol/L LiPF ₆ 的 EC/EMC 溶液 = 50/50 (v/v)	746738	旧瓶	0.3212	5.4138
碳酸二甲酯	D152927	旧瓶	0.2165	3.5272
碳酸甲乙酯	754935	旧瓶	0.2187	3.5661

结论

Agilent Cary 3500 多功能紫外-可见分光光度计按照 ASTM D5386 标准方法对无色和接近无色的 LIB 电解质和溶剂进行了准确、精密的颜色测量。Cary 3500 多功能方法的优势以及根据数据集得出的结论包括：

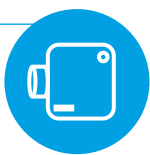
- 使用 Cary 蠕动泵将危险样品直接引入 10 mm 光程流通池，确保用户安全和高样品通量，同时不影响数据质量
- Cary 3500 具有优异的灵敏度（高信噪比），与 Agilent Cary WinUV Color 应用软件相结合，通过分析可见光谱中的光吸收，实现了对电解质特性的可靠监测和控制

- 与新鲜样品相比，使用过的 LIB 电解质的 Pt-Co 颜色 (APHA) 值较高，表明因颜色变化导致质量下降
- 颜色测量可通过识别变色（可能影响电池性能的污染或降解迹象）改进 LIB 电解质和溶剂的质量控制
- 这种有效的方法可在制造 QC 环境和研发实验室中实施

使用 Cary 3500 多功能紫外-可见分光光度计进行 QC 颜色测量，可确保在 LIBs 生产中仅使用高质量电解质，从而提高 LIB 的安全性、效率和耐用性。

安全处理危险化学品

- 利用 Cary 蠕动泵附件填充流通池，可实现危险样品的安全操作



降低灯的更换频率和成本

- 长寿命脉冲氙灯享 10 年更换质保
- 消除每天预热的负担
- 独特的脉冲氙灯，可在紫外-可见光范围内提供高质量数据



以卓越的光度测量性能采集数据

- 仅需极少的样品前处理，即可实现研究级的光度测量性能、稳定性和高线性动态范围



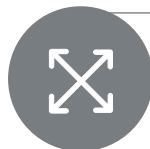
实现可持续发展目标

- 该系统经过独立审计和验证，在整个产品生命周期内的环境影响获得了 My Green Lab 的 ACT（归责性、一致性、透明度）标签
- 该仪器荣获 SelectScience 2023 年度可持续产品奖



利用大样品室

- 系统配备大样品室和工具面板，便于管理管线
- 系统的尺寸设计适合大多数标准通风橱



轻松改变光程

- 该系统具有独特的可变光程矩形或圆柱形样品池支架
- 这种设计可引导客户通过简单、可重现且无需工具和校准的过程选择所需的光程



确保不会遗漏任何数据点

- 适用于快速反应动力学测量，先进的脉冲氙灯技术可提供每秒 250 个点的数据采集速率
- 灯仅在采集数据时照射样品，可保护敏感样品并降低功耗

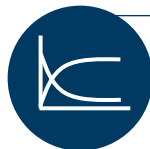


图 6. Agilent Cary 3500 多功能紫外-可见分光光度计在满足化工和能源领域的生产和研发需求方面的优势概述

参考文献

1. ASTM D1209 (2019) Standard Test Method for Color of Clear Liquids (Platinum Cobalt Scale) (accessed July 2024)
2. ASTM D5386 Standard Test Method for Color of Liquids Using Tristimulus Colorimetry, <https://www.astm.org/d5386-16.html> (accessed July 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> (accessed July 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> (accessed July 2024)
5. 使用安捷伦紫外-可见和紫外-可见-近红外分光光度计进行颜色测量，安捷伦科技公司白皮书，出版号 5994-6792ZHCN，2023

更多信息

- Agilent Cary 3500 多功能紫外-可见分光光度计
- Agilent Cary UV Workstation 软件
- 紫外-可见光谱法与分光光度计常见问题解答

www.agilent.com

DE-003098

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2024
2024 年 12 月 4 日，中国出版
5994-7602ZHCN

查找当地的安捷伦客户中心：
www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：
800-820-3278，400-820-3278（手机用户）

联系我们：
LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：
www.agilent.com/chem/erfq-cn

 **Agilent**
Trusted Answers