

ICSXX. XX. XX

T XX

团 体 标 准

T/ CAAMTB XX—2022

锂离子电池正负极材料中磁性金属异物分 析方法

Method for analysis of magnetic metal foreign bodies in anode and cathode materials
of lithium ion batterie

征求意见稿

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中国汽车工业协会 发布

目 次

前 言.....	III
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 试剂与设备.....	2
5 试验方法.....	5
6 试验报告.....	10
附录 A.....	11

前 言

本文件按照GB/T 1.1-2020给出的规则起草。

本文件某些内容可能涉及专利，本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由中国汽车动力电池产业创新联盟提出、发布和归口。

本文件起草单位：贝特瑞新材料集团股份有限公司、湖南杉杉能源科技股份有限公司、浙江锋锂新能源科技有限公司、湛江市聚鑫新能源有限公司、国际铜业协会。

本文件主要起草人：王玉辉、张瑞芳、王平渊、田芙蓉、马晓晴、张庆来、李子坤、张楠、XXX.....

本文件为首次发布。

锂离子电池正负极材料中磁性金属异物分析方法

1 范围

本文件规定了锂离子电池正负极材料中磁性金属异物的分析方法，包括电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定磁性金属异物的含量、扫描电镜和能谱仪法测定磁性金属异物颗粒形貌和个数、清洁度分析法测定磁性金属异物颗粒尺寸等分析方法的原理、试剂和仪器、测试步骤、结果分析与计算以及测试报告内容等。

本文件适用于锂离子电池正负极材料中磁性金属异物的分析，测定范围为磁性金属异物（铁、钴、铬、镍、锌含量总和）含量在 0.02 ppm~20 ppm 之间、磁性物金属异物（铁、钴、铬、镍、锌等成分）长度在 20 μm~1000 μm 之间。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682-2008	分析实验室用水规格和试验方法
GB/T 4842-2017	氩
GB/T 6682-2008	分析实验室用水规格和试验方法
GB/T 16594-2008	微米级长度的扫描电镜测量方法通则
GB/T 17359-2012	微束分析 能谱法定量分析
JY/T 0584-2020	扫描电子显微镜分析方法通则
ISO 16232-2018	Road Vehicles-Cleanliness of Components and Systems 道路车辆 部件和系统的清洁度

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

磁性金属异物 magnetic metal foreign bodies

根据本文件中规定的操作条件下磁棒吸附的金属物质的总称。

注：锂离子电池正负极材料中被磁棒吸附出来的颗粒中一般含有铁、钴、铬、镍、锌

等五种元素的单质或化合物。

4 试剂与设备

4.1 水

符合 GB/T 6682 中规定的三级；

4.2 硝酸

分析纯，质量分数不低于 65%；

4.3 盐酸

分析纯，质量分数不低于 36%；

4.4 无水乙醇

分析纯，质量分数不低于 99.7%；

4.5 氩气

氩气应符合 GB/T 4842 的一般要求，体积分数不低于 99.999%；

4.6 标准溶液

使用有证标准物质（CRM），分别含有铁、钴、铬、镍、锌、磷的液体标准样品，质量浓度均为 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

4.7 样品罐

容积为 500 mL；带内外盖，密封性好，塑料材质，口径宜与锥形瓶口径一致；

4.8 锥形瓶

250 mL 的透明无色玻璃锥形瓶；

4.9 磁棒

6000 GS 强度磁场，直径：15 mm ~ 20 mm，长度：45 mm ~ 55 mm，外表：聚四氟乙烯材料，耐强酸碱；

12000 GS 强度磁场， $\phi 24 \times 240$ mm，磁性区的磁性间距 ≤ 20 mm，表面材质 SUS304，厚度为 0.3 mm；

4.10 塑料罐

$\phi 246 \times 325$ mm，容积 10 L。

4.11 热塑管

厚度：0.31 mm；宽度：41 mm；颜色：白色透明。

4.12 N-甲基吡咯烷酮 (NMP)

含量大于 95%。

4.13 定量滤纸

孔径 20 μm , 直径 45 mm~50 mm。

4.14 电子天平

精度为 0.0001 g;

4.15 辊机

辊径: 10 cm~12 cm, 滚动速度可设置范围: 60 r/min~100 r/min;

4.16 电热板

可控温电热板或等同加热装置, 最高温度不小于 300 $^{\circ}\text{C}$;

4.17 超声波清洗仪

超声频率: 28 kHz ~ 40 kHz。

4.18 电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES)

分辨率: 谱线半高宽应不大于 0.030 nm;

短期稳定性: 被测元素最大质量浓度溶液连续测量 10 次, 其发射光绝对强度的相对标准偏差应小于 1.0%;

工作曲线的线性: 其相关系数应大于 0.9995

使用电感耦合等离子体发射光谱仪测试样品溶液时, 参考表 1 设定参数

表 1 仪器参数表

工作参数	设定值
等离子体流量 (L/min)	12
辅助流量 (L/min)	1
雾化器流量 (L/min)	0.6
射频发生器功率 (kW)	1.2
样品流量 (L/min)	1.5
观测方向	轴向

测定时, 应根据不同仪器对上述参数作适当的调整, 以达到金属元素的最佳测定条件

测试波长按表 2 要求设置:

表 2 磁性物质测试波长

金属元素	测试波长/nm
铁	238.204

钴	228.616
铬	267.716
镍	231.604
锌	213.857
磷	213.617

4.19 搅拌机

最高转速不小于 2250 r/min;

4.20 X 射线能谱仪 (EDS)

X 射线谱线分辨率: Mn Ka 线处测量分辨率优于 127eV;

F Ka 线处测量分辨率优于 65eV;

C Ka 线处测量分辨率优于 56eV;

定量分析误差: $\pm 3\%$。

4.21 热封机

热封口温度不低于 200 °C, 可调, 最大封口长度不小于 200 mm, 最大封口宽度不小于 0.3 mm。

4.22 抽滤装置

带有布氏漏斗的抽滤瓶 (滤纸直径应略大于布氏漏斗内径, 防止磁性金属异物颗粒顺边缘漏下)。

4.23 清洁度自动分析仪

具有两次发射垂直角度偏振光的发射器与可自动转换角度的滤光光栅;

具有自动调焦功能;

可自动调节图像比例尺;

可自动调节亮度;

具有自动定位扫描的功能, 扫描面积不小于 12.56 cm²;

测试倍率范围不小于 (0.75-5); 配备颗粒标准块;

数据处理模块中可通过调节倍率将测试结果放大不同倍数; 具有颗粒判定错误修改功能 (删除误判的大颗粒或者链接长段纤维的功能)。

设备内置检测方法原理基于标准 ISO 16232-2018 Road Vehicles-Cleanliness of Components and Systems 道路车辆 部件和系统的清洁度。

4.23 清洁度测试仪配备颗粒标准块示例

表 3 标准块示例: 所含颗粒的数量与尺寸

颗粒尺寸	颗粒数量
------	------

最大直径 (μm)	等级范围 (μm)	
3000	>1000	20
620	600-1000	20
420	400-600	20
220	200-400	20
170	150-200	12
120	100-150	12
70	50-100	12

5 试验方法

5.1 电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES)

5.1.1 测试原理

将样品分散在乙醇介质中，利用具有一定磁场强度的磁棒对样品滚动吸附一定时间，对所吸附上的带磁性的颗粒在酸溶液中加热使之溶出，使用电感耦合等离子体发射光谱仪测定铁、钴、铬、镍、锌含量，并计算五种元素含量的总和。

磷酸铁锂材料具有弱磁性，计算其磁性金属异物含量时需要扣除被磁棒吸附的磷酸铁锂含量，即应扣除测得的磷含量。

5.1.2 标准溶液配制

贮存混合标准溶液 (50 $\mu\text{g}/\text{mL}$)：分别移取 5.00 mL 铁、钴、铬、镍、锌、磷标准溶液于 100 mL 容量瓶中，加入 4 mL 硝酸，定容，摇匀，备用。保存期限为 1 个月。

分别移取 0.00 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL 贮备溶液 (6.7.1) 置于 6 个 100 mL 容量瓶中，各加入 4 mL 硝酸，定容，摇匀，配置成铁、钴、铬、镍、锌、磷元素浓度为 0.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.25 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、2.50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标样空白及系列混合标准溶液。

5.1.3 测试步骤

5.1.3.1 清洁磁棒

将磁棒放入清洗干净的锥形瓶中，加入 2.00 mL 硝酸，6.00 mL 盐酸，加水至浸没磁棒，置于加热装置上，将溶液加热至微沸，并保持 30 min，加热过程中需手动摇晃至少 3 次。加热完毕后，取下锥形瓶，自然冷却至室温，然后用水将磁棒清洗 3 次，备用。

注：清洗时需要用另一磁棒在锥形瓶外底部吸住瓶内磁棒，以防溶液倒出时磁棒掉出。

5.1.3.2 称量样品：

准确称取一定量（按表 4 要求）的样品于清洗干净的样品罐中。

表 4 样品称样量与其松装密度对应表

松装密度 (g/cm ³)	称样量 (g)
<0.5	49.5~50.5
0.5~1.0	99.0~101.0
>1.0	195.0~205.0

5.1.3.3 吸附磁性金属异物

向装有样品的样品罐，加入 300 mL 无水乙醇，加入清洗干净的磁棒，盖紧罐盖，充分摇匀后，将样品罐置于辊机上，将滚动速度设置在 60 r/min ~ 80 r/min，滚动 30 min，滚动过程中摇晃不少于 3 次。

5.1.3.4 清洗

打开盖子，用另一磁棒吸住样品罐内的磁棒，取干净的锥形瓶，瓶口朝下，贴着样品罐口，缓慢向上提罐外的磁棒，将罐内的磁棒带入锥形瓶中。取走锥形瓶外磁棒。用水清洗后，加入 50 mL 无水乙醇，在超声波清洗仪中用 40kHz 的条件下超声 1 min，重复 3 次，除去粘附在磁棒及锥形瓶上的不带磁性的物质。然后再用水清洗磁棒和锥形瓶 3 次。

5.1.3.5 消解磁性金属异物

向装有磁棒的锥形瓶中加入 2.00 mL 硝酸，6.00 mL 盐酸，加水使磁棒刚好完全浸没，置于电热板上加热，加热并保证微沸 30 min。加热过程中需摇晃不少于 3 次，尽量使酸液覆盖磁棒的表面。加热完毕后，取下，自然冷却至室温。将冷却后的溶液移至 50 mL 容量瓶中，用少量水洗涤锥形瓶和磁棒 3 次，洗涤液合并到容量瓶中，定容，摇匀。

5.1.3.6 试验空白制备

随同样品进行的空白试验。

5.1.3.7 测定

使用电感耦合等离子体发射光谱仪，选择相应的元素波长，依次测试系列混合标准溶液绘制工作曲线，然后再将样品空白及待测样品以同样的方法测定，采用扣除空白进行结果校正。

5.1.4 结果计算与数据处理

对于非磷酸铁锂的正负极材料，磁性金属异物含量按公式（1），（2）计算：

$$X_i = (C_i - C_0)V/m \dots\dots\dots (1)$$

$$X = X_{Fe} + X_{Co} + X_{Cr} + X_{Ni} + X_{Zn} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

X_i —— 样品中某元素含量，单位为毫克每千克 (mg/kg)；

C_i —— 自工作曲线上测定的待测样品溶液中某元素的浓度，单位为微克每毫升 (μg/mL)；

C_0 —— 自工作曲线上测定的样品空白溶液中某元素的浓度，单位为微克每毫升 (μg/mL)；

- V —— 样品溶液定容体积，单位为毫升（mL）；
 m —— 称样的质量，单位为可（g）；
 X —— 磁性金属异物含量总和，单位为毫克每千克（mg/kg）。

对于磷酸铁锂正极材料，磁性金属异物含量按公式（3）计算：

$$X = X_{Fe} - X_P \times 55.84/30.97 + X_{Co} + X_{Cr} + X_{Ni} + X_{Zn} \dots \dots \dots (3)$$

5.1.5 重复性

此方法没有合适的标准样品可供于确定偏差。因此以重复测定的方式确定其重复性。将同一个样品，分4个实验室测试，实验室间的样品平均值、重复性限标准偏差见表5。

表5 实验室间的样品平均值、重复性限标准偏差实例

项目	要求 (mg/kg)
实验室间平均值	0.254
实验室间标准偏差	0.012
重复性限标准偏差	0.025

5.2 扫描电镜 (SEM) 和能谱仪分析法 (EDS)

5.2.1 测试原理

边搅拌边用磁棒吸附磁性金属异物，收集后用扫描电镜获取形貌的电子图像，用 X-射线能谱仪（EDS）确定异物颗粒的成分，结合其长度，统计出磁性金属异物大颗粒（不小于 100 μm）的个数。

5.2.2 样品称量

将 2000 mL 塑料杯清理干净，用磁片对内部进行吸附，确保杯内无残留的异物；将塑料杯放置于天平上，称取约 500.0 g 样品。

5.2.3 样品搅拌

向塑料杯内加入 1000 mL 水，用洗净的玻璃棒搅拌。用磁片吸附搅拌浆表面，确保搅拌浆上无残留的异物，将含有样品的塑料杯放置于搅拌机下；将 12000 GS 的磁棒磁棒套入塑料套筒的底端，固定套筒。调节好塑料套筒与搅拌浆的距离，避免搅拌时撞击磁棒。开启搅拌机，将转速缓慢增加到 1000 rpm，搅拌 5 min。

5.2.4 磁棒上磁性金属异物的收集

关闭搅拌机。连同磁棒和塑料套筒一起取下，用水冲洗塑料套筒外面吸附的粉末，反复冲洗 3 次；迅速取出磁棒，用水冲洗塑料套筒外表面，将冲洗的水和粉末收集到烧杯中，重复 3 次；将烧杯置于超声波清洗器中，超声 10 min；用磁片吸住有水和异物的烧杯底部，倒出上层粉末和水；向烧杯中加入无水乙醇，用磁片吸住烧杯底部的磁性金属异物，倒出无水乙醇；用电吹风将在底部烘烤干燥；取一张洁净的称量纸，轻轻敲打烧杯底部，将磁

性金属异物全部倒出；将称量纸上的磁性金属异物汇集在一处，轻轻把粘附在导电胶上，移动到 60 °C 的干燥箱中干燥 10 min，用无尘袋装好，备用。

5.2.5 测试步骤

5.2.5.1 SEM 测试磁性金属异物颗粒长度

将粘有磁性金属异物样品的导电胶粘到到样品台上，放置到扫描电镜的样品仓中。根据设备操作要求将扫描电镜调节到最佳状态后，获取磁性金属异物颗粒的电子图像，用扫描电镜自带的测量软件寻找出长度大于 100 μm 的颗粒，并标记该颗粒的长度值。

5.2.5.2 EDS 测试磁性金属异物颗粒的元素组成及含量

根据设备操作要求将 EDS 调节到最佳状态后，获取磁性金属异物颗粒的点或面扫描能谱图，分析确认颗粒的元素组成，如果颗粒中含有铁/钴/镍/铬/锌等成分即判定为磁性金属异物颗粒。

5.2.6 结果计算与数据处理

检测结果包含扫描电镜图和 EDS 能谱分析报告：扫描电镜图中标注出长度大于 100 μm 的磁性金属异物的长度值，EDS 能谱报告分析了此磁性金属异物颗粒的元素组成及含量。

5.2.7 重复性

此方法没有合适的标准样品可供于确定偏差。因此以重复测定的方式确定其重复性。将同一个样品，分 3 个实验室测试，实验室间的样品平均值、重复性限标准偏差见表 6。

表 6 实验室间的样品平均值、重复性限标准偏差实例

项目	要求	
	长度 (μm)	数量 (个)
实验室间平均值	104	1
实验室间标准偏差	1.53	0
重复性限标准偏差	2.14	0

5.3 清洁度分析法

5.3.1 测试原理

金属与非金属对偏振光的反射效果不同，采用磁棒对一定量样品中的磁性物质进行收集，将收集到的样品过滤于一定尺寸的滤纸上，在两次反射光偏振镜垂直的条件下对样品进行连续扫描，即可区分金属与非金属颗粒，并将特定尺寸的滤纸数字化划分为多个分格，通过样品所占据分格的面积统计颗粒的尺寸。

5.3.2 磁性金属异物收集

5.3.2.1 包裹磁棒

为防止磁性金属异物直接吸附于磁棒表面，无法收集，采用热塑管包裹于磁棒表面，并进行密封，具体操作如下：取一段热塑管（4.11）。采用热封机加热封口约 5 s，封住热塑管一端，加水确认不会漏水后倒出。磁棒两头用皱纹胶封三圈。用无尘布蘸取乙醇对磁棒表面进行擦拭。后将磁棒装入上述热塑管套中，对另外一头进行热封封口。将封好的磁棒放在干净的无尘纸上待用。

5.3.2.2 样品分散

准备一个干净的塑料罐（4.10），加入 4.0 kg NMP，用磁棒搅拌 2.0 min；然后称取 500.0 g 待测样品粉料，加入塑料罐中，将密封好的磁棒放入罐中，密封。

5.3.2.3 磁性金属异物的提取

将塑料罐置于辊机上，将滚动速度设置在 60r/min~100 r/min，滚动 15 min。准备一个干净的塑料罐，罐内加入 4.8~5.2 L 的 NMP。取出搅拌完的磁棒，把热塑管上的磁性金属异物冲洗到装有溶剂的干净的塑料罐中。重新密封磁棒，放入此塑料罐中，塑料罐密封严实，放在辊机上以 60 r/min 的转速滚动 15 min，取出磁棒。

5.3.2.4 清洗

取出磁棒，用 NMP 溶剂将热塑管表面附着磁性金属异物全部冲洗到烧杯中，用小磁块吸附在烧杯底部，倒掉上层溶液，加入干净 NMP 试剂，对磁性金属异物进行清洗，重复 2 次。

5.3.2.5 酸洗

在通风处内，用量筒量取 10 mL 水加入到干净的 100 mL 烧杯中，缓慢加入同体积的浓盐酸。

注：浓盐酸易挥发，配制过程需在通风橱内完成，佩戴手套和口罩。

向提取磁性金属异物的烧杯中倒入 13~18 mL 盐酸溶液，以封口膜对烧杯封口，防止酸挥发。将烧杯置于超声清洗仪中超声 2.0 min，同时避免烧杯倾倒，水倒灌入烧杯。

5.3.2.6 再次清洗

用小磁块在烧杯外将磁性金属异物吸附聚集，倒出酸液。向烧杯内加入 8~12 mL 水；重复清洗 3 次后，加入 8~12 mL 水抽滤，用水冲洗烧杯内壁，将所有的磁性金属异物收集在同张滤纸上。放在清洁度自动分析仪的载物片上，置于 60 °C 烘箱内，干燥 8~12 min 后取出冷却至室温，将滤纸装入设备配套的样品夹中待测。

5.3.3 颗粒尺寸与数量的测试

5.3.3.1 标样的测试

选择标准 ISO 16232 V2.6 方法，根据设备操作程序对标准块进行测试。

对标样测试结果，颗粒尺寸及数量符合表 3 的要求。如果不符合：（1）检查是否有纤维或灰尘，修改并重新计算。（2）严格按照中所描述的步骤重新测量。

5.3.3.2 样品的测试

选择标准 ISO 16232 V2.6 方法，根据设备操作程序对样品进行测试。过程中需注意调节聚焦使聚焦程度最高，倍率设置基于检测设备对于异物最小尺寸的检出限。

6 试验报告

报告包括但不限于以下信息：

- a) 报告编号；
- b) 测试日期；
- c) 测量者、审核者；
- d) 测试环境、温湿度；
- e) 样品信息描述，包括厂家、名称、型号等；
- f) 所使用仪器的类型，品牌与型号；
- g) 测试结果；
- h) 任何不包括在本标准中的操作或是自由选择的实验条件。

附录 A
(资料性附录)
磁棒密封与取出注意事项

A.1 磁棒密封步骤

- (1) 取一截长 25.0~26.0cm，壁厚 0.3mm， ϕ 25 mm 白色透明热缩管。热封机加热调至 3 档，进行封口约 5 s，热封住塑料管一端，塑料管每端需要热封 4~5 道。
- (2) 在塑料管另一端灌入水确认封口完整不会漏水，确认完后倒出里面的水。
- (3) 磁棒两头用皱纹胶封三圈。
- (4) 将塑料管套在磁棒上。
- (5) 把塑料管的另外一头进行封口，封好的磁棒放在干净的无尘纸上待用

A.2 磁棒取出步骤

- (1) 将提取后取出的磁棒竖立于干净的烧杯内；
- (2) 把包裹磁棒的塑料管上端沿两侧剪开，使塑料管上边缘部分翻折，取出磁棒后用 NMP 溶剂将塑料管表面吸附的磁性物质全部冲洗进收集容器中。