

《锂离子电池正负极材料中磁性金属异物分析方法》标准编制说明

1、工作简况

1.1 任务来源

《锂离子电池正负极材料中磁性金属异物分析方法》团体标准由中国汽车动力电池产业创新联盟提出、发布和归口。

1.2 主要起草单位及任务分工

牵头单位：贝特瑞新材料集团股份有限公司

共同起草单位：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。

1.3 主要工作过程

1.3.1 锂离子电池正负极材料中磁性金属异物分析方法标准立项评审会议

2021年11月29日，由中国汽车动力电池产业创新联盟组织召开《锂离子电池正负极材料中磁性金属异物分析方法》标准立项评审会议，会议由7名专家组成评审专家组。贝特瑞负责人对本团体标准进行了立项工作汇报，专家组进行了咨询，并给与了具体的指导和修改意见，最后，同意《锂离子电池正负极材料中磁性金属异物分析方法》通过立项申请。

立项专家提出的意见如下：

| | |
|--------|-----------------------|
| 序 号 | 锂离子电池正负极材料中磁性金属异物分析方法 |
|--------|-----------------------|

| | |
|---|---|
| 1 | 增加了分析方法。可以参考正极材料异物分析方法，对于现有标准进行借鉴，来扩展此标准项目。 |
| 2 | 磁性异物颗粒要区分清楚，磁性异物是一类，颗粒是另一类要分开。 |
| 3 | 同意立项，参考现有标准，不要做重复了，可以拿来作参考，在此基础上满足发展实际来完善此团体标准。 |
| 4 | 同意立项，做好费用的规划和预算。 |

1.3.2 工作组会议

标准编制小组对修改意见进行讨论并对照文本逐一修改草案内容，最终形成《锂离子电池正负极材料中磁性金属异物分析方法》征求意见稿。各单位意见和建议及采纳情况如下：

| 序号 | 标准章节编号 | 修改/工作意见 |
|----|--------|---------------------------------------|
| 1 | 全文 | 统一文中表述，将“磁性异物”统一为“磁性金属异物” |
| 2 | 2 | 更新引用的标准，GB/T 4842-2017 氩气→GB/T 4842 氩 |
| 3 | 4.6 | 修改了标准物质的使用要求，限制改为有证标准物质CRM |

| | | |
|----|---------|----------------------|
| 4 | 4.15 | 将滚动装置、辊机统一为辊机 |
| 5 | 4.16 | 增加设备“电热板” |
| 6 | 4.20 | 修改X射线能谱仪（EDS）参数 |
| 7 | 4.21 | 增加了热封机参数 |
| 8 | 5.1.3.4 | 增加取出磁棒详细描述 |
| 9 | 5.2.4 | 简化了EDS 法磁性异物吸附前处理的描述 |
| 10 | 附录A | 删除附录A中的适用范围 |
| 11 | 附录B | 删除附录B |

2 标准编制原则和主要内容

2.1 标准制定原则

标准文本按GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的要求编写。

在充分调研、比较和总结国内外关于锂离子电池材料中磁性异物测试的要求和测试方法的基础上，参考国际标准 IEC TS 62607-4-7 《纳米制造关键特性：纳米储能器件用负极材料中磁性物质测试》和国家标准GB/T 33827-2017

《锂电池用纳米负极材料中磁性物质含量的测定方法》的有关内容进行编写。

通用性原则： 本标准提出锂离子电池正负极材料中磁性金属异物的三种分析方法，在锂离子电池的测试中，具有代表性和合理性。

指导性原则：现有国际标准和国家标准中，仅规定了使用电感耦合等离子体发射光谱法测定锂离子电池用纳米负极磁性物质含量，本标准适用范围扩展到锂离子电池用正负极材料，包括石墨、硅炭等负极材料以及三元、磷酸铁锂等正极材料，且增加了两项新的测试分析方法，分别是扫描电镜和能谱仪联用测试异物颗粒的尺寸及其金属含量关系的统计分析、清洁度测试仪对金属颗粒进行统计学分析，给行业提供参考。

兼容性原则：本标准属于锂离子电池正负极材料测试标准体系，适用于各种类型的锂离子电池正负极材料中磁性异物分析检测，具有通用性。

2.2 标准主要内容

本标准共分为6章，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。

本标准适用锂离子电池正负极材料中磁性金属异物的分析的测定范围：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、长度在20 μm ~1000 μm 之间。

2.2.1 主要技术内容

本标准适用于锂离子电池正负极材料中磁性金属异物的分析，包括石墨、硅炭等负极材料、磷酸铁锂、三元正极材料等。规定了三种分析方法，分别是：

2.2.1.1 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)

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，并计算含有5种元素物质含量的总和。主要技术内容有：

(1) 规定了混合标准溶液的保存期限为1个月；明确了标准溶液的配制过程；

(2) 规定了使用6000GS强度磁场的磁棒进行磁性金属异物的吸附。通过对比不同磁场强度作用在不同样品上的试验结果可以得知，选用磁场强度为6000GS的磁棒吸附效果最好，试验结果如下：

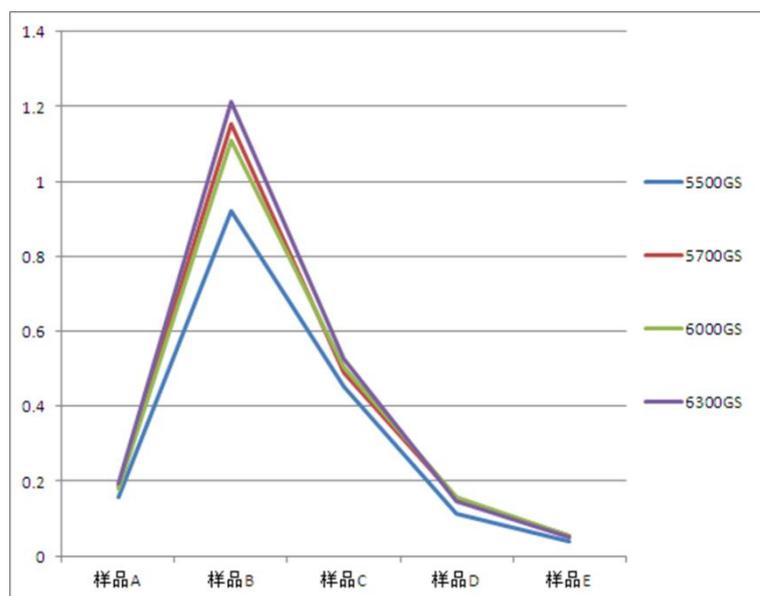


图1. 不同磁场强度的磁棒对磁性金属异物的吸附效果影

响

(3) 规定了吸附磁性金属异物过程中辊机的滚动参数：滚动速度设置在60 r/min ~ 80 r/min，滚动30 min。通过对比试验，可以得到，滚动速度在60 r/min ~ 80 r/min时，吸附效果大致相同；同时，样品罐在辊机上分别滚动30 min与60 min，吸附效果并无明显区别，故将滚动时间设置在30min。

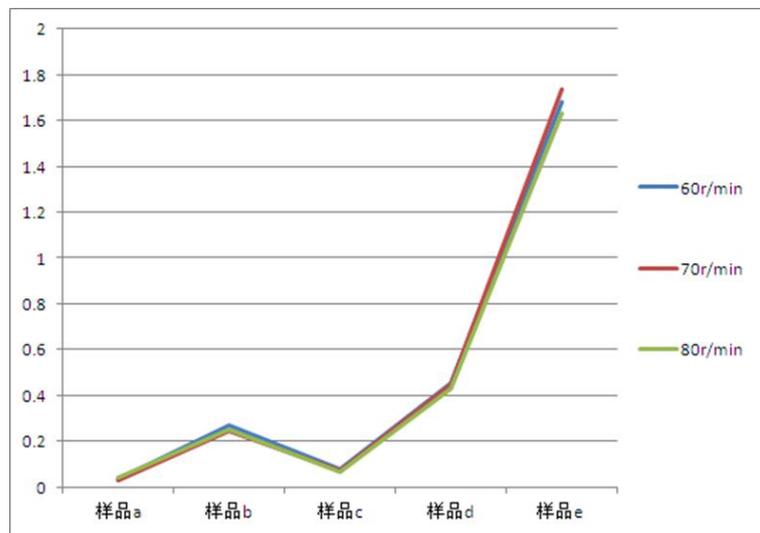


图2. 不同滚动速度对磁棒吸附磁性金属异物的效果影响

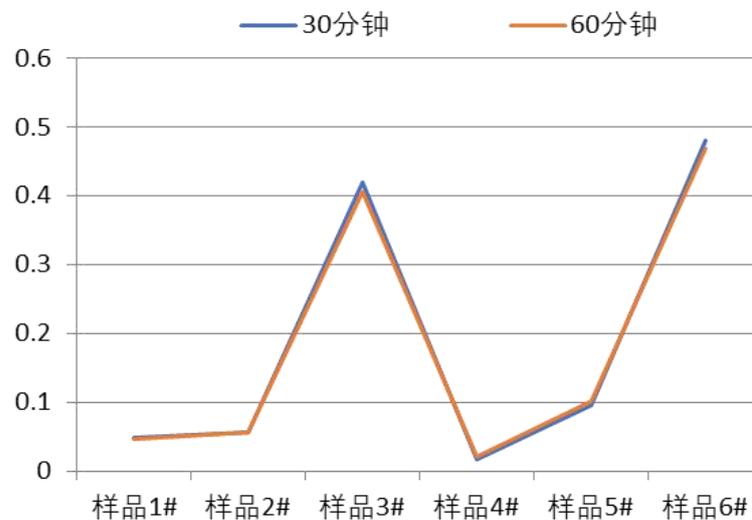


图3. 不同滚动时间对磁棒吸附磁性金属异物的效果影响

(4) 规定了非磷酸铁锂的正负极材料和磷酸铁锂正极材

料的磁性金属异物含量计算公式。

2.2.1.2 扫描电镜(SEM)和能谱仪分析法(EDS)

用扫描电镜获取磁性金属异物颗粒的形貌的电子图像，然后用X-射线能谱仪(EDS)测出磁性异物颗粒的成分，结合其长度和成分，计算出磁性异物大颗粒的个数。主要技术内容有：

(1) 明确了用SEM自带的测量软件可以测试长度大于100微米的磁性金属异物颗粒，并标记该颗粒的长度值。通过试验得到的结果如下图所示，可以清晰的测量到长度大于100微米的磁性金属异物颗粒的长度并标记。

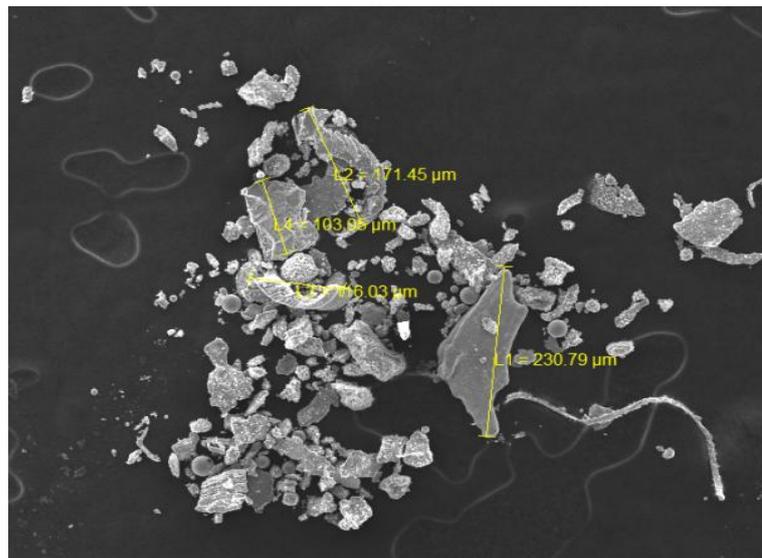


图4. 扫描电镜下磁性金属异物的长度

(2) 明确了用EDS测试磁性金属异物颗粒的元素组成及含量的办法。通过试验，可准确地得知磁性金属异物的元素组成及含量。

2.2.1.3 清洁度分析法

金属与非金属对偏振光的反射效果不同(图5)，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两次连续扫描，即可区分金属与非金属颗粒，而其尺寸的确定则通过将以上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。主要技术内容有：

(1) 规定了磁性金属异物的收集过程，包括包裹磁棒、样品分散、磁性金属异物的提取等。

(2) 规定了使用标准ISO 16232 V2.6的设备操作程序对样品进行测试。通过试验验证，可得到两个偏振镜在不同状态下扫描样品的扫描图，再通过软件比对两次扫描图片最终得到磁性金属异物颗粒的统计学分析结果（表1）。

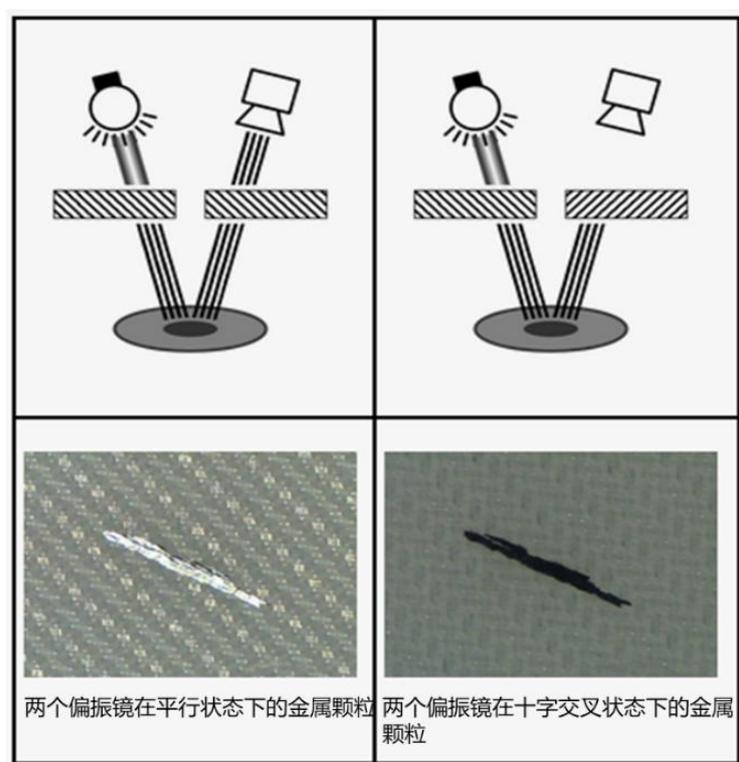


图5. 试验原理及偏振镜在不同状态下的金属颗粒

表1. 磁性金属异物颗粒的统计学分析结果

| | | Particle count ¹ on membrane 每滤膜 | |
|-------------------------------|------------|--|----------------|
| Particle size 等级[μm] | Code 代码 | Total ¹ 总数 | Metallic 金属 |
| Summarized results 汇总: | | | |
| > 600 | J-K | 0 | 0 |
| 100 - 600 | F-I | 10 | 2 |
| 15 - 100 | C-E | 7726 | 335 |
| Detailed results 明细: | | | |
| > 1000 | K | 0 | 0 |
| 600 - 1000 | J | 0 | 0 |
| 400 - 600 | I | 0 | 0 |
| 200 - 400 | H | 0 | 0 |
| 150 - 200 | G | 4 | 1 |
| 100 - 150 | F | 6 | 1 |
| 50 - 100 | E | 149 | 23 |
| 25 - 50 | D | 2119 | 153 |
| 15 - 25 | C | 5458 | 159 |
| 5 - 15 | B | 34597 | 196 |

3 采用国际标准和国外先进标准情况

无。

4 国际、国外标准对比情况

国内外关于锂电材料中磁性物质测试的相关标准包括2018年发布的国际标准IEC TS 62607-4-7 《纳米制造关键特性：纳米储能器件用负极材料中磁性物质测试》和2017年发布的国家标准GB/T 33827-2017 《锂电池用纳米负极材料中磁性物质

含量的测定方法》，这两项标准中主要规定了电感耦合等离子体发射光谱法测定锂离子电池用纳米负极磁性物质含量的原理、测定环境条件、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。

与上述已有标准相比，本团体标准的适用范围扩展到锂离子电池用正负极材料，包括石墨、硅炭等负极材料以及三元、磷酸铁锂等正极材料，且分析方法除了使用电感耦合等离子体发射光谱测定磁性物质的绝对含量，增加了两项新的测试分析方法，分别是扫描电镜和能谱仪联用测试异物颗粒的尺寸及其金属含量关系的统计分析、清洁度测试仪对金属颗粒进行统计学分析。

5 标准涉及的专利情况

本标准中不涉及专利。

6 预期达到的社会效益、对产业发展的作用

制定本团体标准，除了使用电感耦合等离子体发射光谱测定磁性物质的绝对含量，增加了两项新的测试分析方法，分别是扫描电镜和能谱仪联用测试异物颗粒的尺寸及其金属含量关系的统计分析、清洁度测试仪对金属颗粒进行统计学分析。

(1) 规范了锂离子电池正负极材料中磁性金属异物测试的质量检验和贸易交换的共同依据；

(2) 规范和监控锂离子电池正负极材料的生产应用，控制磁性金属异物含量对电池的存储性能和安全性能的影响。

7 在标准体系中的位置，与现行相关法律、法规、规章及标准的协调性

本标准属于汽车动力电池标准体系中的材料产品标准，与现行相关法律、法规及相关标准没有冲突或矛盾。

8 重大分歧意见的处理经过和依据

无。

9 标准性质的建议说明

建议本标准作为团体标准实施。

10 贯彻标准的要求和措施建议

作为推荐性标准，建议发布实施后由中国汽车动力电池产业创新联盟联合标准起草单位组织标准宣贯，在动力电池领域的主要企业中逐步推广应用。

11 废止现行相关标准的建议

无。

12 其它说明

无。

标准起草工作组
2022 年 9 月