

锂电池和材料安全隐患关键因素剖析及解决途径

吕文广 赖祖明 赖 兴

江西江铼新材料科技有限公司 江西萍乡 337013

摘 要: 作者研究发现, 当前全球锂电池均存在不可避免的安全隐患, 主要原因是锂电池材料及电池生产过程中夹带金属微粒(国家标准定义技术指标为“磁性物质”) 对电池造成微短路, 形成热失控, 从而引起锂电池着火、爆炸。“磁性物质”主要来源于不锈钢生产设备运行中磨损而夹杂到各种金属盐类中。常规除磁设备不能吸附 304、316 之类非磁性不锈钢(奥氏体型不锈钢是不具有磁性的物质, 尽管其是含铁、铬、镍元素的金属合金) 金属微粒, 也不能正确检测电池材料“磁性物质”的含量。这种情况未引起科学家和企业制造商的注意、重视。

不锈钢设备在运行中, 不可避免磨损, 其金属微粒只有是磁性物质, 才能被除磁设备吸附, 达到去除的目的。故, 采用含磁马氏体不锈钢代替不含磁奥氏体型不锈钢, 可望达到降低磁性物质, 防止锂电池内部微短路、热失控、着火、爆炸。但是, 这是一个系统工程, 它不仅要解决电池及电池材料生产工艺的问题, 还需要更多的相关材料配合、统一合作, 否则, 不能得到很好的效果。

文中还分析了国家标准 GB/T 41704-2022《锂离子电池正极材料检测方法 磁性异物含量和残余碱含量的测定》“适用于锂离子电池正极材料中磁性异物含量和残余碱含量的测定。磁性异物含量测定范围为 $\geq 1 \mu\text{g/kg}$, 残余碱含量测定范围(质量分数) 为 0.001% ~ 2.500%。注: 磁性异物通常为铁、铬、镍、锌的单质或化合物”。

标准 GB/T 41704-2022 存在诸多问题: (1) “磁性异物通常为铁、铬、镍、锌的单质或化合物” 显然不符合理论和实际, 铁、镍是可以被磁性设备吸附, 可以达到去除及分析检测的预处理, 其它, 则不然; (2) “锂离子电池正极材料中, 磁性异物的来源主要是设备磨损、原料引入, 为铁、铬、镍、锌的单质或化合物, 存在形式一般是铁单质、不锈钢等”, 显然没有考虑, 生产设备最主要的不锈钢是奥氏体型不锈钢, 它是非磁性不锈钢, 也就是说, 它虽然是含铁、铬、镍元素的金属合金, 但它是非磁性的, 不能被除磁设备吸附, 即不能在产品工艺中吸附去除, 也不能作为磁棒吸附来进行分析铁、镍、铬等金属元素的定量分析测试。

关键词: 锂电池; 材料; 磁性物质; 安全隐患; 奥氏体型不锈钢; 马氏体不锈钢

热失控是影响锂电池安全的重要因素。电池材料中含有金属微粒, 如铬(Cr)、锰(Mn)、铁(Fe)、镍(Ni)、钴(Co)、铜(Cu)、锌(Zn) 等金属微粒(几微米--几十微米) 时, 电池化成阶段的电压达到这些金属元素的氧化还原电位后, 这些金属就会先在正极氧化再到负极还原, 当负极处的金属单质累积到一定程度, 其沉积金属坚硬的棱角就会刺穿隔膜, 造成电池自放电、电池过充、存贮性能差、影响电池的一致性, 甚至引起电池内部短路, 引起火灾、爆炸。因此, 世界各国锂电

池行业提出在电池材料中要控制“磁性物质”的含量, 中国工信部《锂离子电池行业规范条件》、电池正负极材料国家(行业) 标准以及不少专利中加强磁性物质的控制方法(见表1)。

作者撰文指出^[1]: 现有除镍钴锂盐及锂电池材料中金属微粒采用控制的技术指标为“磁性物质或磁性异物” 控制指标为 $0.n \times 10^{-6} \sim n \times 10^{-6}$, 甚至 $10 \sim 100 \times 10^{-9}$ 。但是, 控制指标元素却比较乱, 少则为三种元素, 多则为六种元素。“磁性物质或磁性异物” 概念定义及范围很不科学, 也不严谨, 甚至是错误的。仅电池级碳酸锂标准的“磁性物质” 元素种类差异巨大^[2], 如 YS/T 582-2013 电池级碳酸锂, 磁性物质为铁、锌、铬三种; T/CSP 4-2018 颗粒技术 盐湖卤水 电池级碳酸锂, 磁性物质为铁、锌、铬、锰、钴、镍六种(分析方法中缺明示五种, 无钴), 一个标准中出现两个说法, 不严谨。

作者简介: 吕文广, 1965年, 男, 汉族, 江西省萍乡, 高级工程师, EMBA。研究方向为有色金属地质岩石矿物分析、二次电池材料、有色金属循环利用、有色金属新材料、石油化工催化剂材料、金属(非金属) 表面处理材料、标准化管理等。

表 1-1 国家（行业）标准、部委规范、专利对电池材料中磁性物质的规定

国家标准或专利	磁性物质内容	方法及含量
GB/T 37167-2018 颗粒无机粉体中微量和痕量磁性物质分离与测定	铁.镍.锌.铬.钴.锰	实例用于磷酸铁锂
YS/T 582-2013 电池级碳酸锂	铁、铬、锌	0.0003%
GB/T 8766-2013 单水氢氧化锂	--	--
HG/T 2824-2009 工业硫酸镍	--	--
GB/T 26524-2011 精制硫酸镍	--	--
HG/T 4822-2015 工业硫酸钴	--	--
GB/T 26523-2011 精制硫酸钴	--	--
HG/T 4823-2015 电池用硫酸锰	--	--
YS/T 1125-2016 镍钴铝酸锂	铁、铬、锌	GB/T 24533-2009 中附录 K 0.00003%
GB/T 20252-2014 钴酸锂		GB/T 24533-2009 中附录 K
YS/T 677-2016 锰酸锂		GB/T 24533-2009 中附录 K
GB/T 33818-2017 碳纳米管导电浆料	铁.锌.铬.镍、钴	浆料磁性物质不超过碳管的 0.002%
GB/T 24533-2009 锂离子电池石墨类负极材料	铁.锌.铬.镍	0.1ppm
GB/T 24533-2019 锂离子电池石墨类负极材料	铁.钴.铬.镍.锌	0.1ppm
YS/T 633-2015 四氧化三钴	铁.锌、铬、镍	0.0001%
《锂离子电池行业规范条件》（2015 年 10 月 1 日实施）工信部	铁、锌、铜等金属	检测精度不低于 1ppm 磁性不纯物含量≤ 100ppb
《锂离子电池行业规范条件》（2018 年本）工信部	磁性异物及锌、铜等	检测精度不低于 10ppb
YS/T 1057-2015 《四氧化三钴化学分析方法 磁性异物含量测定 磁选分离-电感耦合等离子体发射光谱法》	铁、镍、锌、铬	0.01g/t--5.0g/t
GB/T 33827-2017 锂电池用纳米负极材料中磁性物质含量的测定	铁、钴、铬、镍、锌	$0.02 \times 10^{-6} \sim 20 \times 10^{-6}$
锂离子电池正极材料磁性物质含量测试方法 CN103884571A	铁、镍、锌、铬、钴、铜	深圳德方纳米科技有限公司
一种锂离子电池粉体材料中磁性物质的检测方法 CN106525954A	铁.铬、铜、锌、镍、钴	深圳市比克电池有限公司
一种检测碳酸锂中磁性物质含量的方法 CN106525954A	铁、锌、钴	天齐锂业股份有限公司
一种用于锂电池材料除磁性异物的装置及方法 ZL2015108489379	铁、锌、铬、镍	金川集团股份有限公司
用盐湖锂盐制备低磁性高纯碳酸锂的方法 ZL2014105515381	Fe ≤ 0.081g/t Cr ≤ 0.002g/t Zn ≤ 0.002g/t	金川集团股份有限公司

为进一步探索“磁性物质”在电池材料生产工艺流程控制，笔者对“磁性物质”元素概况、以及其生产工艺来源、除去方法、检测方式、标准完善进行讨论及研究。指出现有锂电池材料“磁性物质”存在多处问题，既不具备科学性，也不具备实用操作，具体体现在：（1）“磁性物质”元素种类，即，能被磁铁吸附的金属元素，仅铁、镍、钴三种；（2）电池材料生产的设备，主流为奥氏体不锈钢（如 304、316 不锈钢），它们是非磁性不锈钢，即不能被除磁设备吸附达到除去的目的，也不能被化验表征定量含量；（3）现有国家标准“磁性物质”技术指标基本失去预想的目的。

一、“磁性物质”元素种类

物质的宏观磁性有多种形式，从弱磁性质的抗磁性、顺磁性、反铁磁性到强磁性质的铁磁性、亚铁磁性。原子核磁矩比电子磁矩小 3 个数量级，所以宏观物质的磁性主要来源于其内部电子的磁性。根据内部电子不同的相互作用和宏观体现出的性质，物质的磁性可以分成五类：抗磁性、顺磁性、铁磁性、亚铁磁性和反铁磁性。抗磁性、顺磁性、反铁磁性属于弱磁性，铁磁性、亚铁磁性属于强磁性^[3]。

材料以是否导磁可分为铁磁材料与非铁磁材料，铁、钴、镍等具有良好导磁性，称为铁磁材料。一般的有色

表 1-2 磁性物质处理专利

专利	方法过程	磁性物质
一种基于 SEM 磁性异物的测试方法 2017109154719	圆环磁铁	铁、不锈钢SOS
对正极前驱体材料制备中的高磁物料进行回收的方法及镍钴锰前驱体材料的制备方法 201711131504.7	电子除铁器或者永磁除铁器	镍钴锰前驱体氧化物等正常物料
除磁性异物的装置 2016108341412	电子除铁器或者永磁除铁器	
除磁性异物的自动化控制系统 201610834041X	电子除铁器或者永磁除铁器	
从液体中除去磁性异物的方法及装置 2004800125181	磁性球体	切屑铁粉
一种降低锂离子电池正极材料磁性异物含量的方法及装置 2015101962978	磁棒、磁板	铁锌铬
一种能源材料中磁性异物含量的测定方法 2016112319623	磁棒	铁镍锌铬
一种锂离子电池正极材料中非磁性异物的引入源判断方法 2019103336040	浮选, 滤网	非磁性杂物: 铜镍锌
一种磁性异物提取设备和方法 2017111881162	磁棒	铁镍锌铬
一种去除锂离子电池正极材料中磁性物质的方法 2015105350608	温度为 300-900℃, 处理时间为 3-15h, 铁镍锌铬成氧化物	铁镍锌铬
一种锂电池正极材料的磁性物质吸收装置 2014104072780	永磁铁	
一种锂电池正极材料中磁性物质的去除方法及检测方法 2019107283038	磁性物质和过氧化氢溶液在常温碱性环境下反应	铁镍镉铜锌
锂离子电池用材料磁性物质检测方法 2019106941726	磁棒	铁、锌、铬、镍、钴
一种转动式除磁性异物的装置 2017107110913	磁棒	
一种循环式除磁性异物的装置 2017108462322	磁棒	

金属, 不能被磁化, 都是非铁磁材料, 不锈钢里面的奥氏体是不能被磁化的, 而其它的不锈钢材料则是可以被磁化的。

人们常见的铜、铝、锌以及不锈钢里的 1Gr18Ni9Ti 等都是不导磁的材料。

作者^[1-2]研究结论: 现有国内外锂电池材料标准中的“磁性物质或磁性异物”的技术指标, 种类繁多, 典型的为铁、锌、铬三种, 甚至铁、锌、铬、锰、钴、镍六种, 不科学、不严谨, 甚至是错误。

二、在电池材料工艺中“磁性物质”产生途径

综合分析, “磁性异物”出现在锂电池材料中, 主要途径为: (1) 生产设备; (2) 原料、辅料; (3) 生产过程夹杂、混入。

文献^[5]“绝大部分设备所用的材质为 304 或者 306 型号的不锈钢材质, 特别是湿料进入烘干系统开始所用的螺旋, 经常会产生磨损导致铁屑等磁性异物进入产品中。且现场的辅助性劳动工具都是比较旧和容易腐蚀生锈的铁质材料工具”。

类似的分析^[6](1) 设备: 与物料接触的储槽、反应釜、搅拌、管道、阀门、泵采用了 304 不锈钢材质; 转料螺旋长期使用叶片和壳体摩擦; 盘干机耙叶动作不灵

活导致和盘面刮擦; 混料机长期使用螺旋磨损。上述物料冲刷、摩擦均会给过程产品带入 Fe、Cr 金属离子;

以及^[7]①二氧化锰、碳酸锂、添加剂 3 种原料中磁性物质含量较高, 能直接影响产品的质量; ②生产中使用的原材料和中间产品的引进没有得到有效的监测, 未设立防护措施来防止磁性物质的产生, 厂房属于钢架结构且使用时间较长, 含铁部件会腐蚀磨损; ③车间 5S 管理不足, 现场没有达到完全密闭状态, 粉尘粘附外界异物会因车间气流作用漂浮到物料中, 员工对产品中磁性异物的基础知识没有了解, 携带金属异物进入车间, 日常作业不规范, 磁性物防范意识薄弱; ④作业要求管控点少且方法不规范, 除铁参数设置不当导致电磁除铁器对二氧化锰除铁效果不佳; ⑤生产线大部分设备属于不锈钢材质, 使用年份较久, 设备部件间存在摩擦磨损、老化腐蚀导致金属杂质掉入产品中; ⑥物料与设备间接接触磨损, 设备维修时会引入金属杂质。

还有^[8](1) 设备: 产线制程中物料与设备直接接触, 若设备出现腐蚀生锈、磨损、老化、零部件脱落等现象, 则容易将磁性异物带入产品中。对于 Cu/Zn 单质的管控, 对区域内所有设备进行彻底摸底排查, 建立清单, 杜绝铜锌材质设备和材料的使用。(2) 物料: 原辅