

料引入的金属及磁性异物含量是影响产品品质的关键因素，相同条件下，若原料中磁性异物含量较高，则相应产出的成品磁性异物含量也随之升高。

还有<sup>[9]</sup>“共沉淀法制备镍钴锰三元正极材料前驱体的生产流程主要分为配料、共沉淀、洗涤、烘干、包装五大工序。从磁性异物引入产品角度分析，铜、锌、铁、铬等金属单质的引入可分为三大类，第一为作业人员引入；第二为原材料引入即在配料过程镍钴锰三种原料的带入；第三为生产过程中相关金属设备带入”。

那么，问题来了，既然不锈钢是锂电池材料主要接触的来源，可是，不锈钢有非磁性不锈钢和有磁性不锈钢的区别，怎么区别？怎么去除？

### 三、生产设备中有磁不锈钢与非磁不锈钢的分类

在钢中含铬量大于12.5%以上，具有较高的抵抗外界介质（酸、碱盐）腐蚀的钢，称为不锈钢。根据钢内的组织状况，不锈钢可分为马氏体型、铁素体型、奥氏体型、铁素体—奥氏体型，沉淀硬化型不锈钢，依据国家标准GB32 80—92规定，共有55个规定。

表2 常见几种不锈钢成分特征及磁性<sup>[10]</sup>

不锈钢分类	基本成分特征	磁性
奥氏体不锈钢	一般含12%~25%的铬，含8%~30%的镍约含0.1%的碳。按不锈钢中的合金成分奥氏体不锈钢可分为铬—锰系奥氏体不锈钢（200系列）和铬—镍系奥氏体不锈钢（300系列）。 由于奥氏体不锈钢具有全面、良好的综合性能，因此在工业上具有广泛的应用，是不锈钢中产品最庞大，最成熟的一类不锈钢，其生产和使用量约占整个不锈钢产品中的65%~70%。自从1913年奥氏体不锈钢在德国问世后，在随后的100年内，其成分在18-8（Cr18Ni8）的基础添加其它金属	无铁磁性 常见牌号如304、321、316、310等
马氏体不锈钢	铬含量一般为12%~18%碳含量较高可达到0.1%~1%	铁磁性 常见牌号如404B、430、420、410等
铁素体不锈钢	铬含量一般在12%~30%碳含量在0.1%以下	强铁磁性
沉淀硬化型不锈钢	该类不锈钢的成分与奥氏体不锈钢近似，只是含镍较低，并添加了少量的铝、钛、铜等元素，按不锈钢中主要合金元素含量和加入不同的硬化元素，将本类不锈钢分为四大类：马氏体型、半奥氏体型、奥氏体型和奥氏体+铁素体型，其中的马氏体型又分为马氏体沉淀硬化不锈钢和马氏体时效不锈钢两种。	型号不同，具有无磁性和磁性
双相不锈钢	指不锈钢的微观组织中主要由两种相即铁素体和奥氏体组成。双相不锈钢中铬含量较高，为18%~28%，镍含量较低，为1%~10%，还含有钼、铜等合金元素，碳含量较低。由于双相不锈钢具有两相组织的点，使其兼有奥氏体不锈钢和铁素体不锈钢的优点。	型号不同，具有无磁性和磁性

在日常生活中我们接触较多的奥氏体型不锈钢（有人称之为镍不锈）和马氏型不锈钢（有人称之为不锈铁，但不科学，易误解，应回避）两大类。奥氏体型不锈钢典型的牌号为0Cr18Ni9，即“304”和1Cr18Ni9Ti。马氏体型不锈钢就是我们制造刀剪的不锈钢，牌号主要有2Cr13、3Cr13、6Cr13、7Cr17等。由于这两类不锈钢组织成分的差异，使其内装金属显微组织也不相同。中国不锈钢的应用以奥氏体不锈钢为主，比例超过90%，而世界不锈钢生产中，奥氏体不锈钢平均约占75%，日本为60%，而美国则小于60%。

#### 1. 奥氏体型不锈钢

奥氏体型不锈钢由于在钢中加入较高的铬和镍（含铬在18%左右，Ni在4%以上），钢的内部组织呈现一种

叫奥氏体的组织状态，这种组织是没有导磁性的，不能被磁铁所吸引。常见牌号如304、321、316、310等。

#### 2. 马氏体型不锈钢

常用来作装饰材料，如不锈钢管、毛巾架、餐具、炉具等。制作刀剪类的不锈钢要采用马氏体型不锈钢。因为刀剪具有剪切物品的功能，必须有锋利度，要有锋利度必须有一定的硬度。这类不锈钢必须通过热处理使其内部发生组织转变。增加硬度后才能作刀剪。但这类不锈钢内部组织为回火马氏体，具有导磁性，可被磁铁吸引。常见牌号如404B、430、420、410等。

### 四、锂电池材料技术指标“磁性物质”的讨论

根据国家标准化管理委员会《关于下达2019年第四批推荐性国家标准计划的通知》（国标委发（2019）40

号)的文件精神,国家标准《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》由全国有色金属标准化技术委员会负责归口,由北京当升材料科技股份有限公司牵头起草。该项目计划编号为20194101-T-610,项目计划完成时间为2021年12月。起草单位有:北京当升材料科技股份有限公司等数十家企业和科研院所。

最终,确定国家标准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 $\geq 1 \mu\text{g}/\text{kg}$ ,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”。

《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方法》编制说明(征求意见稿)认为: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,磁性异物对电池性能影响很大,正极材料中残留的磁性异物尤其是直径在 $10 \mu\text{m}$ 及以上的大颗粒磁性异物,在电池中可能会刺穿隔膜,造成短路、自放电现象,严重降低电池的安全性,因此要严格控制在正极材料中磁性异物的含量。

《编制说明》指出:近年来,用于手机、笔记本、数码相机中的锂离子电池爆炸伤人事件时有发生,锂离子电池的安全问题引起广泛关注,而用于交通工具的大型动力电池由于容量更高,出现安全问题的后果也更严重。

锂离子电池安全性能的一个重要的影响方面即是其电极材料中的磁性异物的存在。

磁性异物主要以Fe、Cr、Ni、Zn等单质或氧化物形式存在,在产品中均以ppb数量级存在,对电池造成不同程度的伤害,导致安全性降低。

如果含有过多磁性杂质,不仅会降低材料的比容量和能量密度,而且还会在电解液中溶解发生一系列副反应,导致锂离子电池的使用寿命、一致性和安全性降低。

磁性杂质对锂离子电池自放电也有直接的影响,且磁性杂质含量与电池自放电率成正比,即磁性杂质含量越高的材料,其组成的锂离子电池自放电率越大。

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。

艺利磁铁(天津)有限公司有着80年历史的磁选产品企业认为<sup>[1]</sup>:随着市场竞争的日益白热化和对电池安全性的不断追求,下游电池厂商对于降低锂电原料中磁性异物的要求越来越强烈,磁性异物含量指标已经成为衡量电池级材料最重要的指标之一。以下是部分锂电行业电池级产品磁性异物含量基本要求:

物料类型	含铁量要求	备注
高纯硫酸锰	$\leq 0.001\%$	
高纯四氧化三锰	$\leq 0.005\%$	
硫酸钴	$\leq 0.001\%$	
四氧化三钴	$\leq 0.003\%$	
电池级碳酸锂( $\text{Li}_2\text{CO}_3 \geq 99.5\%$ )	$\leq 0.001\%$	
电池级氢氧化锂( $\text{LiOH} \geq 98\%$ )	$\leq 0.0008\%$	

注:艺利磁铁(天津)有限公司直接把“磁性异物”定义为含铁量。

作者曾在“2020第四届国际正极材料产业链技术与市场高峰论坛”、中源协《锂电世界》、中国电池联盟、“第40届中国化工学会无机酸碱盐学术年会暨科技创新与前沿应用技术青年学者论坛”等数个学术会议撰文<sup>[1-2]</sup>,认为全球锂电池企业采用的电池材料控制指标“磁性物质或磁性异物”,是不恰当的(甚至是错误的伪命题)。并就该问题向工业和信息化部电子信息司提出修订建议,《全球锂电池及材料热失控重要指标及检测方法存在缺陷 国家标准应及时修订完善》--《关于推动能源电子产业发展的指导意见(征求意见稿)》的建议。工信部2021版《锂离子电池行业规范条件》废除了2015版、2018版的“磁性不纯物”“磁性异物”的称谓,仅以“正负极材料企业应具有有害杂质的控制能力,控制精度不低于 $10\text{ppb}$ ”表述。这是新版的一个显著不同。

目前,电池材料及镍钴锂盐除“磁性物质”的方法,普遍采用磁选法(电磁或永磁),把磁性物质与电池材料分离;分析方法也是通过磁棒吸附,酸分解,ICP检测。显然,仅对铁、镍、钴金属微粒有效,对主流设备-奥氏体型不锈钢磨损的金属微粒去除和定量分析是无效的。因此,有效去除生产设备磨损产生的非磁性不锈钢

金属微粒，尚没有好的办法。尽量减少物料与金属设备的接触，不失为一种无奈之举。有人<sup>[12]</sup>采用微波干燥替代其它干燥方式，具有一定效果，经微波干燥物料的磁性异物引入量很低，闪蒸干燥方式及盘式干燥方式均有大量的磁性异物引入，主要原因是采用微波干燥方式，物料直接在无纺布材质的传送带上进行干燥，不与铁质材质设备进行接触，因此基本不存在磁性异物的引入。闪蒸干燥或盘式干燥由于设备本身的特点，无法避免物料与金属材质部件接触，从而引入磁性异物，且磁性异物含量最高达 $1587 \times 10^{-9}$ ，严重影响电池材料的安全性能。

经微波干燥处理后，锂离子电池材料的前驱体磁性异物引入量大大降低，分散性好且无团聚现象，与传统干燥前驱体的X射线衍射物相无明显差异，干燥效率提高，一次成品率显著提升。微波干燥技术成功解决了锂离子电池材料磁性异物引入量高、干燥不均匀、分散性差、易团聚等问题。

总之，“磁性异物”技术指标及参数，是锂电池安全重要指标，涉及锂电池内短路、热失控、着火、爆炸的关键指标之一。

热失控是锂电池内短路造成失火、爆炸的重要原因，其中电池材料“金属微粒”、“磁性物质”是造成锂电池内短路的重要因素<sup>[13-19]</sup>，加强锂电池材料的防控，是提高电池安全的重要保障。

## 结论

全球现有锂电池存在不可避免的安全隐患，主要因素是不锈钢材质的生产设备磨损金属微粒不具有磁性，不能被除磁设备吸附达到分离目的，同样原理，分析检测不能定量检测出金属微粒的含量。解决途径是皆采用马氏体不锈钢代替奥氏体型不锈钢，这是一个系统工程，包括电池材料合成的辅料等一系列工程设备的变更。

## 参考文献

[1] 吕文广，郑景宜，吕铂颐等. 镍钴锂盐及锂电池材料国家标准中若干技术问题的研究. 第40届中国化学学会无机酸碱盐学术年会暨科技创新与前沿应用技术青年学者论坛论文汇编，2020年，P200-208.

[2] 吕文广. 现有《电池级碳酸锂》标准中若干关键技术指标问题及修订途径[J]. 中文科技期刊数据库(全文版)工程技术，2022(21): 163-168.

[3] 梅超，刘宁. 浅议物质的磁性分类. 宿州学院学报，2007，22(2): 102-104.

[4] 非铁磁材料 科普中国 科学百科 <https://baike.baidu.com/item/%E9%9D%9E%E9%93%81%E7%A3%81%E6%9D%90%E6%96%99/22390999?fr=aladdin>

[5] 彭莉娟. 降低电池级碳酸锂产品中磁性物质含量的措施. 江西化工，2018(1): 29-32.

[6] 李勇，元亮. 电池级碳酸锂制备过程中磁性物质增加原因分析及降磁措施. 中国石油和化工标准与质量，2020(4): 134-135.

[7] 谭壮璐，杨英全，李春流等. 降低锰酸锂产品中磁性物质含量的措施. 中国锰业，2021，39(4): 62-64.

[8] 惠升，詹永丽，黎江. 锂电正极材料金属及磁性异物过程控制的研究. 世界有色金属，2021(17): 166-168.

[9] 郭翔，冉建军. 镍钴锰三元正极材料前驱体磁性异物的质量管理[J]. 世界有色金属，2019(07): 258-259.

[10] 张喜泽. 无镍不锈钢成分优化的研究. 吉林大学，硕士论文，2013年P14.

[11] 浅谈锂电池行业原料中磁性异物分离技术及应用—艺利磁铁(天津)有限公司. 粉体、浆料中磁性异物磁性分离技术经验分享. [http://www.zgldxny.com/doc\\_22931670.html](http://www.zgldxny.com/doc_22931670.html)

[12] 金倬敏，徐斌，曹果林. 微波干燥在锂离子电池材料生产中的应用. 粉末冶金技术，2019，37(1): 57-73.

[13] 赵飞. 对锂电池安全风险问题的风险管理. 硕士，华东理工大学，2013.

[14] 郭翔，冉建军，毕东亚. 镍钴锰三元正极材料前驱体磁性异物的质量管理. 世界有色金属，2019(4): 258-259.

[15] 贾红英. 锂离子电池正极材料的质量管理[J]. 科技创新导报，2017(17): 174-175.

[16] 王莉，谢乐琼，田光宇等. 锂离子电池安全事故：安全性问题，还是可靠性问题. 储能科学与技术，2021，10(1): 1-6.

[17] 方谋，赵骁，王要武，等. 电动车用锂离子蓄电池模块安全性之热失控[J]. 新材料产业，2013(8): 48-51.

[18] 方谋，赵骁，李建军，等. 电动车用锂离子蓄电池模块安全性之内短路[J]. 新材料产业，2013(10): 26-29.

[19] 朱伟杰，董缙，张树宏. 储能系统锂离子电池国内外安全标准对比分析. 储能科学与技术，2020，9(1): 279-286.