◆分析与检测◆

利用清洁度分析仪测定电池用磷酸二氢铵中可磁化金属颗粒

刘程勇

（云南三环中化化肥有限公司，云南 昆明 650113）

［摘 要］可磁化金属颗粒会造成新能源电池失效、性能变差，甚至引发电池内部短路，磷酸铁锂可磁化金属颗粒的管控是生产控制安全性能关键指标，从原料到产品整个生产环节准确测定和合理评价可磁化金属颗粒具有重要的意义。针对磷酸铁锂的原料磷酸二氢铵中可磁化金属颗粒的检测问题，系统研究了一种基于清洁度分析仪的测定方法。该方法通过磁吸附富集颗粒，结合偏振光学识别与图像分析技术，实现了对金属颗粒尺寸、数量及形貌特征的精准统计。实验表明，在取样量为1 kg、盐酸清洗配比为1∶(2～4)、超声处理2 min的条件下，方法具有良好的精密度（RSD = 2.35%）和准确性，有效避免了颗粒团聚与腐蚀带来的误差。该方法为电池原料质量控制和工艺优化提供了可靠的技术支持。

［关键词］清洁度；电池用磷酸二氢铵；可磁化金属颗粒

［中图分类号］O657 ［文献标志码］A ［文章编号］2097-4566（2026）07-0112-06

Determination of magnetizable metal particles in ammonium dihydrogen phosphate for batteries with cleanliness analyzer

LIU Chengyong

(*Yunnan Three Circles-Sinochem Chemical Fertilizer Co., Ltd., Kunming* 650113, *China*)

Abstract: Magnetizable metal particles can cause failure, performance deterioration, and even internal short circuits in new energy batteries. The control of magnetizable metal particles in lithium iron phosphate is a key indicator of production control safety performance. Accurately measuring and reasonably evaluating magnetizable metal particles throughout the entire production process from raw materials to products is great significance. A measurement method based on cleanliness analyzer is systematically studied for the detection of magnetizable metal particles in ammonium dihydrogen phosphate as the raw material of lithium iron phosphate. This method enriches particles through magnetic adsorption and combines polarization optical recognition and image analysis techniques to achieve accurate statistics on the size, quantity, and morphology characteristics of metal particles. Experiments have shown that under the conditions of a sampling volume of 1 kg, hydrochloric acid cleaning ratio of 1∶(2-4), and ultrasound treatment for 2 minutes, the method has good precision (RSD 2.35%) and accuracy, effectively avoiding errors caused by particle aggregation and corrosion. This method provides reliable technical support for quality control and process optimization of battery raw materials.

Key words: cleanliness; ammonium dihydrogen phosphate for batteries; magnetizable metal particles

随着我国新能源电池的发展，磷基新能源电池不断涌现，磷酸铁锂（$LiFePO_4$）因其较高的安全性及较好的循环性能已被用于电动汽车用锂离子电池[1]。而电池用磷酸二氢铵是生产新能源电池中间体磷酸铁、磷酸铁锂的重要原料。在磷酸铁和磷酸铁锂的生产过程中，为了防止新能源电池失效，须严格控制生产原料中带入的可磁化金属颗粒物。可磁化金属颗粒物会造成新能源电池产生自放电，容量快速衰减，循环性能变差，甚至引发电池内部短路。因此可磁化金属颗粒是锂离子电池重要的性能和安全指标。GB/T 41704—2022《锂离子正极材料 检测方法 磁性异物含量和残余碱含量的测定》[2]采

收稿日期:2024-09-09； **修回日期**:2025-09-01

作者简介:刘程勇(1973—),男,云南宣威人,高级工程师,长期从事化工分析检验与质量管理。

用电感耦合等离子体发射光谱法及扫描电镜-能谱法测定磁性异物含量，不能对异物颗粒尺寸、数量及形貌特征进行统计分析；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》[3]采用电感耦合等离子体发射光谱法分析磁性物质铁、钴、铬、镍、锌5种元素的单质或化合物的化学含量，而并非磁性颗粒物；HG/T 5742—2020《电池用磷酸二氢铵》[4]中并未规定可磁化金属颗粒物指标的相关检测。笔者介绍清洁度自动分析系统在电池用磷酸二氢铵检测中的应用，对可磁化金属颗粒的尺寸、数量及形貌特征进行统计分析，取得了较为满意的效果。

1　实验部分

1.1　主要仪器和材料

清洁度自动分析系统，型号HFD，德国JOMESA MESSSYSTEMS GmbH（阅美测量系统公司）；电子天平，ME2002TE/02型，最大称量2 200 g，分度值0.01 g，瑞士梅特勒-托利多公司；滚筒搅拌机，型号DECO-PM-4.10L，长沙市德科仪器设备有限公司；塑料密封搅拌桶，容积10 L；ϕ24 mm × 240 mm磁棒（磁感应强度12和（6±1） KGS）；ϕ25 mm热缩管；热封口机；圆形小磁块1个（ϕ（24±1） mm，高度/直径=1，磁感应强度为（6.0±0.5）kGS）；陶瓷剪刀；超声仪；烘箱；绝缘胶带；封口膜；去离子水；盐酸溶液（1+1）；微孔滤膜，规格ϕ47 mm，孔径0.45 μm。

1.2　实验前准备

正式实验前使用12 kGS磁棒对操作台面、手套、热缩管、烧杯等器具进行吸附除磁。塑料热缩管在套入磁棒前需要使用12 kGS磁棒对塑料管表面整体吸附3遍。

1.3　可磁化金属颗粒收集步骤

称取（1.00±0.01） kg电池用磷酸二氢铵样品，放入10 L的塑料搅拌桶，向搅拌桶内加入6 L除磁处理的去离子水充分溶解，放入一根用塑料热缩管封口的磁感应强度为（6±1）kGS的ϕ24 mm × 240 mm磁棒，然后密封好搅拌桶，将桶放置在调好转速的滚筒搅拌机内，设置搅拌转速为60 r/min，开启设备，运行15 min。

取出吸附样品磁颗粒的磁棒，用去离子水从上至下冲洗磁性物质至500 mL烧杯内，同时把热塑管的一头用陶瓷剪刀剪开，缓慢旋转抽出内部磁棒，用去离子水从上至下冲洗磁性物质至500 mL烧杯内；用小磁块吸着烧杯底部，按同一方向摇动液体聚集磁性颗粒，待液体漩涡状消失后，将烧杯内溶液缓慢倒掉，再加入100 mL去离子水进行漂洗，直至烧杯内的溶液清澈后倒掉烧杯内的水。沿烧杯壁倒入（1+1）盐酸15 mL，然后烧杯口封膜并超声清洗2 min。使磁性颗粒聚集于烧杯底部后缓慢倒掉酸，再加入100 mL去离子水进行漂洗，直至烧杯内的溶液清澈。将烧杯内的磁性物质倒入已放好滤膜的抽滤装置内，使用去离子水沿烧杯壁冲洗烧杯后缓慢倒入抽滤装置（滤膜孔径0.45 μm）；将滤膜放入烘箱内，在70 ℃干燥15 min，直至滤膜干燥，取出冷却待用。

1.4　可磁化金属颗粒测定

检测分为两个步骤，首先导入标准块（标准块为仪器自带的有116个粒径大小、形态不同的固化颗粒参照物的标准校验模块，编号为PN-V1.1-3467）分析参数，将标准块置于显微镜下扫描，核对扫描结果是否符合标称值要求，以验证仪器的准确度。再导入样品分析参数，将1.3节收集可磁化金属颗粒的滤膜置于清洁度分析仪下，调整倍率和清晰度，启动系统进行扫描分析，扫描后得到可磁化金属颗粒的尺寸、数量及形貌特征。分析参数见表1。

表1　可磁化金属颗粒分析参数

Table 1　Analysis parameters of magnetizable metal particles

项目	扫描面积/cm²	显微镜倍率	滤膜孔径/μm	FOC对焦值	偏振镜校准	显微镜亮度/%
标准模块	15.20	1.0		最大	自动校准	55
分析样品	15.20	2.5	0.45	最大	自动校准	55

1.5　可磁化金属颗粒的计算

可磁化金属颗粒数N[5]按式（1）计算。不同粒径的金属颗粒数采用加权折算的方式，粒径25 μm以下颗粒不作统计，粒径25 ~ 100 μm颗粒按0.5颗粒计算，粒径100 μm以上的按1颗粒计算。

$$N=\frac{(a+b)\times 0.5+c}{m}。\tag{1}$$

式中　a —— 粒径在25 ~ 50 μm范围内的可磁化金属颗粒数量；

b —— 粒径在50 ~ 100 μm范围内的可磁化金属颗粒数量；

c —— 粒径 > 100 μm的可磁化金属颗粒数量；

m —— 电池用磷酸二氢铵称样量，kg。

2　结果与讨论

2.1　可磁化金属颗粒的分析原理

电池用磷酸二氢铵中杂质颗粒分为金属颗粒与非金属颗粒。通常的检测方法有目视法、化学分析法、荧光发光法、重量法、电镜扫描法（SEM）、显微镜扫描法等[6]。笔者采用显微镜扫描法检测。

金属颗粒分为可磁化金属颗粒与非可磁化金属

颗粒。可磁化金属颗粒是指原料及产品中Fe、Cr、Ni、Co等金属单质及其合金直接或间接被磁化后能够被磁场吸附收集的杂质异物的统称，反之为非可磁化金属颗粒。可磁化金属颗粒与非可磁化金属颗粒在实验过程中通过磁棒进行筛选区分。在电池用磷酸二氢铵生产中主要控制可磁化金属颗粒。

经过筛选后可磁化颗粒样品收集到滤膜上进入仪器后，杂质颗粒在线性偏振光照射时会形成反射、散射、吸收，金属与非金属的反射有本质上的区别。线性偏振光照射到金属颗粒表面的反射方向不会发生变化，而非金属会发生改变（见图1、图2），以此区别出金属和非金属颗粒。仪器通过自动调整偏振功能对比偏振前后两次扫描结果，以此实现区分金属颗粒和非金属颗粒。从而筛选出可磁化金属颗粒。

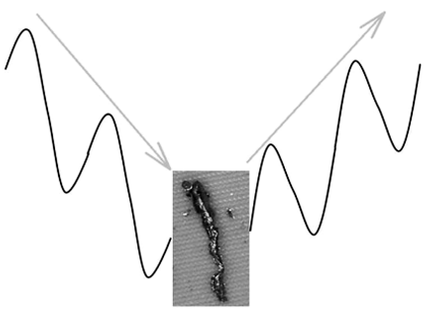


图1　光照射在金属颗粒上的偏振现象

Fig. 1　Polarization phenomenon of light shining on metals

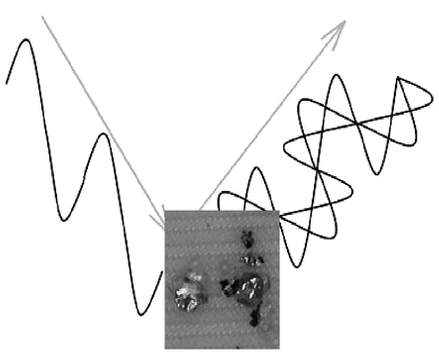


图2　光照射在非金属颗粒上的偏振现象

Fig. 2　Polarization phenomenon of light shining on non-metals

2.2　样品量的选择

电池用磷酸二氢铵可磁化金属颗粒的限量要求，目前没有统一的标准，不同生产厂家要求有一定差异，一般要求在200个/kg以下。可磁化金属颗粒物在产品中的分布并非均匀性分布，具有一定的随机性。评价产品中可磁化金属颗粒物时，取样量不能太少，否则评价结果不具有代表性；也不能太多，否则分析目标物不能均匀分散在滤膜上，会造成目标物的严重重叠，软件识别率降低，影响分析结果。

取同一电池用磷酸二氢铵样品，横坐标为取样量（等量递增），纵坐标为磁颗粒数偏差和滤膜覆盖率，结果见图3。磁颗粒数偏差以第1份样品磁颗粒数为基准磁颗粒数，此时偏差计为0；第2份磁颗粒数偏差=2×基准样品磁颗粒数−第2份样品磁颗粒数，以此类推。滤膜覆盖率为每份样品磁颗粒数占滤膜分析面的比值，由仪器自动统计给出。

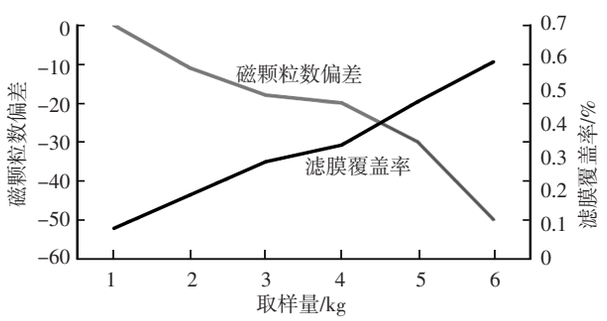


图3　样品量对结果的影响分析

Fig. 3　Analysis of the influence of sample quantity on the results

从图3可以看出：取样量增加，滤膜覆盖率也随之增加，磁颗粒数偏差呈下降趋势；说明磁颗粒总数增加，相同分析面磁颗粒有部分重叠，分析结果有降低的趋势。通过实验，取样量1 kg为宜，若可磁化金属颗粒太多时，可适当减少称样量，最终折算为统一的表达方式。

2.3　金属颗粒团聚对分析结果的影响

溶剂萃取法是目前国内外应用最广泛的湿法磷酸净化技术之一[7]，大部分厂家采用该工艺净化酸生产电池用磷酸二氢铵，净化过程中残存的有机溶剂会造成金属颗粒物包裹或团聚，为了防止金属颗粒团聚对分析结果造成影响，通常采用一定浓度的盐酸对可磁化金属颗粒物进行清洗。盐酸浓度的控制对分析结果的影响较大：盐酸浓度太低，会使金属颗粒物分散性较差，容易造成金属颗粒团聚，使测定结果存在偏差；盐酸浓度太高，会使金属颗粒物腐蚀加剧，容易造成金属颗粒溶解，使测定结果不准确。为了使可磁化金属颗粒物更好地分散，同时防止盐酸加入量过大造成金属颗粒腐蚀，通过实验选择水与盐酸体积比为1～4为宜，同时在水浴中超声清洗2 min。超声清洗有利于金属颗粒的分

散，避免团聚造成分析结果偏差。

采用同一电池用磷酸二氢铵样品等分为7份，在改变清洗盐酸配比的情况下按1.3节步骤处理样品，处理后的样品可磁化金属颗粒分析统计结果见表2。

表2　金属颗粒团聚对分析结果的影响

Table 2　Impact of metal particle agglomeration on analytical results

V(盐酸):V(水)	各粒径(μm)颗粒数							总颗粒数	加权粒径/μm
	≤25	>25～50	>50～100	>100～150	>150～200	>200～250	>250		
2:1	19	37	32	7	3	1	0	99	59.5
1:1	16	39	30	6	3	1	1	96	61.1
1:2	14	40	30	6	4	1	1	96	62.8
1:3	13	37	31	6	4	0	2	93	64.4
1:4	15	41	29	6	2	1	1	95	59.6
1:5	14	37	33	6	3	0	1	94	61.0
1:6	13	41	34	5	5	1	1	100	63.9

注：加权粒径=∑(各粒径范围颗粒数×相应范围(平均粒径)/总数量。

从表2统计结果可以看出：随着盐酸浓度降低，金属颗粒加权粒径有上升趋势，盐酸与H_2O体积比达到1∶3时，加权粒径值最大，此时磁颗粒腐蚀较小且有较好的分散效果；随着盐酸浓度继续降低，磁颗粒加权平均粒径由降转升，说明磁颗粒有团聚效应。综合考虑优选盐酸与水体积比1:(2～4）有利于金属颗粒分散，又同时避免金属颗粒的腐蚀造成结果偏差。

2.4　可磁化金属颗粒结果的表达方式

研究表明锂离子电池的正负极材料含有可磁化金属颗粒物是导致电池自放电、容量快速衰减，甚至造成内部短路的重要因素之一[8-9]。可磁化金属颗粒物粒径越大，对锂电池造成的危害和风险也越大，为了合理评价这一安全因素，行业内通常采用1 kg产品中含有不同粒径的金属颗粒数加权折算的方式作为量化评价的标准。具体为粒径25 μm以下的金属颗粒不作统计、粒径25～100 μm的按0.5颗粒计算、粒径100 μm以上的按1颗粒计算，单位为个/kg。

2.5　电池用磷酸二氢铵实际测试情况及测试精密度

将采集电池用磷酸二氢铵金属颗粒的滤膜装入滤膜盒中，采用清洁度分析仪进行扫描观测，共测定了10次，每次测定结果见表3。

表3　金属颗粒精密度测试结果

Table 3　Precision test results of metal particles

项目	各粒径(μm)颗粒数							总颗粒数
	≤25	>25～50	>50～100	>100～150	>150～200	>200～250	>250	
1	16	41	31	7	3	0	1	99
2	13	38	31	6	3	0	1	92
3	14	36	30	6	4	0	1	91
4	16	37	32	5	3	0	1	94
5	15	38	32	5	4	0	1	95
6	14	40	30	6	4	0	1	95
7	14	38	32	7	4	0	1	96
8	16	38	30	6	3	0	1	94
9	15	37	32	7	3	0	1	95
10	14	39	30	6	3	0	1	93
平均值	15	38	31	6	3	0	1	94

从结果可以看出，10次测定总颗粒数的相对标准偏差为2.35%，结果的重现性较好，测试方法的精密度较高[10]。

2.6　电池用磷酸二氢铵准确度校验

电池用磷酸二氢铵中含有的可磁化金属颗粒物形态复杂，因所含金属颗粒的标准物质难以获取，使用清洁度分析仪配备的编号为PN-V1.1-3467的标准模块用于准确度的校验检测。具体操作如下：将标准模块置于显微镜头下，导入标准块颗粒参数，调整倍率为1，调整清晰度为最优进行扫描。

若在扫描测试过程中，与标称颗粒不相符，可采用无尘布清扫标准模块表面，直至完全符合颗粒标称要求；也可检查受灰尘或纤维污染的颗粒修改并重新计算。标准模块的颗粒参数分布如表4所示。

表4　标准模块颗粒分布

Table 4　Particle distribution of standard modules

颗粒直径/μm	颗粒数
>1 000	20
>600 ~ 1 000	20
>400 ~ 600	20
>200 ~ 400	20
>150 ~ 200	12
>100 ~ 150	12
50 ~ 100	12

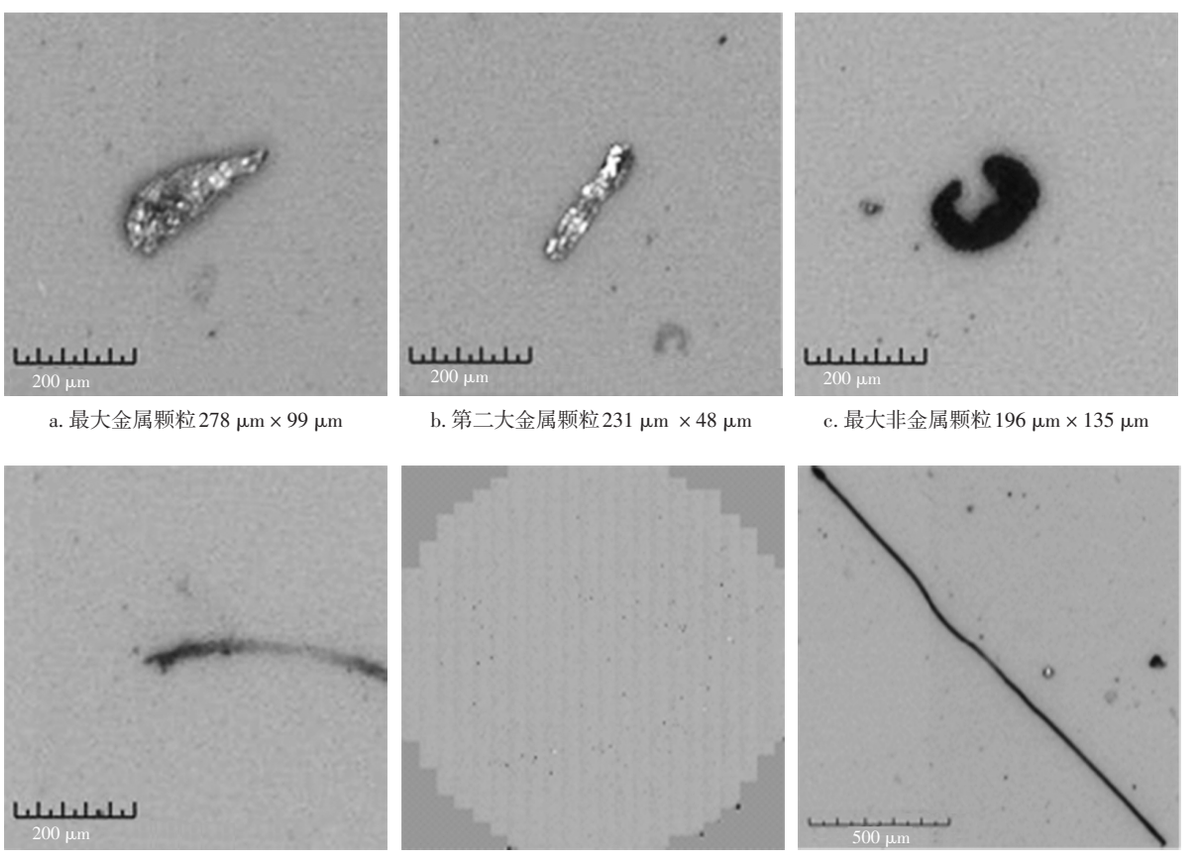
注：检测面积15.20 cm^2。

通过对该标准模块进行测试，结果表明，其颗粒数符合标称情况，由此表明清洁度分析仪的准确度达到要求。

2.7　电池用磷酸二氢铵中金属颗粒与非金属颗粒形貌特征

清洁度分析仪既可分析可磁化金属颗粒数，也可分析非金属颗粒数以及物质的形态、形貌、尺寸等外观指标，具体见图4。

该方法能够精准、高效地区分金属颗粒、非金属颗粒以及纤维颗粒，它可以追根溯源，排查出污染物的引入点，深入剖析污染产生的内在原因，从而为生产工艺管控提供关键信息，助力企业及时、精准地采取有效应对措施，防患于未然。



a. 最大金属颗粒278 μm × 99 μm　b. 第二大金属颗粒231 μm × 48 μm　c. 最大非金属颗粒196 μm × 135 μm

d. 第二大非金属颗粒171 μm × μm　e. 滤膜覆盖率　f. 最长纤维1 846 μm

图4　磷酸二氢铵中金属颗粒与非金属颗粒形貌特征

Fig. 4　Morphological characteristics of metal particles and non-metal particles in ammonium dihydrogen phosphate

3　结语

通过样品预处理，富集可磁化金属颗粒，采用清洁度自动分析系统扫描，软件自动统计计算出产品中可磁化金属颗粒数，同时描绘出金属颗粒的形貌特征，包括外形尺寸及粒径分布情况。分析结果的重现性较好，对电池用磷酸二氢铵产品的质量评价和市场交易提供科学依据，具有重要的参考价值。

[参考文献]

[1]　杨文娟，何宾宾，朱桂华，等.我国磷系新能源电池材料研究现状与展望[J].化工矿物与加工，2024，53(9)：1-8.
Yang Wenjuan，He Binbin，Zhu Guihua，et al. Research status and prospects of phosphorus-based new energy battery materials in China[J]. Industrial Minerals & Processing，2024，53(9)：1-8.

[2] 国家市场监督管理总局,国家标准化管理委员会.锂离子正极材料检测方法　磁性异物含量和残余碱含量的测定:GB/T 41704—2022[S].北京:中国标准出版社,2022.

[3] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.锂电池用纳米负极材料中磁性物质含量的测定方法:GB/T 33827—2017[S]. 北京:中国标准出版社,2017.

[4] 中华人民共和国工业和信息化部.电池用磷酸二氢铵:HG/T 5742—2020[S].北京:中国标准出版社,2021.

[5] 谢佳宏,黄琳荔,张维芹,等.清洁度仪湿法测定磷酸铁锂中磁性金属颗粒的检测方法[J].山东工业技术 ,2024(4):115-121.
Xie Jiahong, Huang Linli, Zhang Weiqin, et al.Detection Method for Cleaning Magnetic Metal Particles in Lithium Iron Phosphate Using Wet Method[J].Shandong Industrial Technology,2024(4):115-121.

[6] 左管军,赵会强.清洁度分析与控制研究[J].汽车实用技术,2016(5):170-172.
Zuo Guanjun, Zhao Huiqang.Research on the analysis and control of cleanliness [J]. Automotive Applied Technology, 2016 (5): 170-172.

[7] 石通杉,刘旭,杨俊.湿法磷酸净化技术研究现状及发展[J].磷肥与复肥,2023,38(6):26-28.
Shi Tongshan, Liu Xu, Yang Jun. Research status and development of purification technology for wet-process phosphoric acid [J]. Phosphate & Compound Fertilizer,2023,38(6):26-28.

[8] 杨智皋,顾正建.$LiFePO_4$锂离子电池金属异物的来源与控制[J].电池,2022,52(1):97-99.
Yang Zhigao, Gu Zhengjan. Sources and control of metal foreign bodies in $LiFePO_4$ Li-ion batteries [J]. Battery, 2022, 52(1): 97-99.

[9] 杨续来,刘成士,谢佳,等.磷酸铁锂磁性杂质对电池自放电的影响[J].电池,2012,42(6):314-317.
Yang Xulai, Liu Chengshi, Xie Jia, et al.Effects of magnetic impurities in lithium iron phosphate on self-discharge of battery [J]. Battery,2012,42(6):314-317.

[10] 刘程勇.电感耦合等离子体发射光谱法测定含硫锌磷铵中的氧化锌[J].磷肥与复肥,2023,38(5):45-46.
Liu Chengyong.Determination of zinc oxide content in ammonium phosphate containing sulfur and zinc by ICP-OES method [J]. Phosphate & Compound Fertilizer,2023,38(5):45-46.

（上接第85页）

Chemical Research, 2024(6): 9-11.

[38] Borges O, Falsetti L, Souza D, et al. Alkali-based components as slag fluidizers in steelmaking processes: A thermodynamic assessment [J]. Ceramics International, 2024, 50 (2): 3281-3285.

[39] Ji Yanwu, Sun Yunlan, Zhu Baozhong, et al. Calcium fluoride promoting the combustion of aluminum powder [J]. Energy, 2022, 250: 123772.

[40] Jiang Yun, Liu Yuqin, Ma Hongwen, et al. Mechanism of Calcium Fluoride Acceleration for Vacuum Carbothermic Reduction of Magnesia [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2016, 47(2): 837-845.

[41] Su Zijian, Zhang Yuanbo, Liu Bingbing. Effect of CaF_2 On the Reduction Volatilization of Tin Oxide Under CO-CO_2 Atmosphere [J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2017, 38(3): 207-213.

[42] Kisu K, Kim S, Shinohara T, et al. Monocarborane cluster as a stable fluorine-free calcium battery electrolyte [J]. Scientific Reports, 2021, 11(1): 7563.

[43] Tang Chuanqi, Xu Feifan, Liu Hao, et al. Review of quasi-2D CaF_2 materials: from synthesis and properties to device applications and future outlooks[J]. Nanotechnology, 2025, 36 (46): 462001.

[44] Maqsood S, Ishaq M, Ali Z, et al. Optimization of hydrophobic anti-reflection calcium fluoride films for ZnO/GaAs heterojunction solar cell: a simulation study [J]. Indian Journal of Physics, 2024, 98(14): 4919-4932.

[45] Jing Weitao, Zou Kunyang, Dai Xin, et al. A calcium fluoride composite reduction graphene oxide functional separator for lithium-sulfur batteries to inhibit polysulfide shuttling and mitigate lithium dendrites [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 601: 305-316.

[46] Loiko P, Soulard R, Kifle E, et al. Ytterbium calcium fluoride waveguide laser [J]. Optics Express, 2019, 27 (9): 12647-12658.

[47] Li Zhanjun, Zhang Yuanwei, Huang Ling, et al. Nanoscale "fluorescent stone": Luminescent Calcium Fluoride Nanoparticles as Theranostic Platforms[J]. Theranostics, 2016, 6 (13): 2380-2393.

[48] Cao Jing, Yang Danlei, Wang Dan, et al. Spray-drying-assisted fabrication of CaF_2/SiO_2 nanoclusters for dental restorative composites[J]. Dent Mater, 2022, 38(5): 835-847.

[49] Al-ajely M S, Ziadan K M, Al-bader R M. Preparation and Characterization of Calcium Fluoride Nano Particles for Dental Applications [J]. International Journal of Research - GRANTHAALAYAH, 2018, 6(1): 338-346.