**行业标准**

**《镍钴钛三元素复合氢氧化物》**

**编制说明**

**（送审稿）**

**华友新能源科技（衢州）有限公司**

**2020年9月**

**一、工作简况**

**1.1 任务来源**

根据《工业和信息化部办公厅关于印发2018年第二批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》（工信厅科[2018]31号），由华友新能源科技（衢州）有限公司负责起草《镍钴钛三元素复合氢氧化物》行业标准，项目计划编号2018-0516T-YS，计划于2020年完成。

**1.2 标准制定的必要性**

作为国家重点扶持的战略新兴产业，新能源汽车产业近年来呈现快速发展态势，产销规模持续保持大幅增长。受此带动，车用动力锂电正极材料的需求量大幅增加，而随着能量密度、使用寿命、充电效率等综合性能要求的不断提高，凭借优异的性能，高镍多元材料正逐步成为市场主流。同时，国家通过实施新的补贴政策和“双积分”政策，引导和鼓励新能源汽车企业使用能量密度更高、续航里程更远的动力电池，未来市场对于高镍多元材料的需求量将进一步增加，但高镍三元材料存在氧原子的损失问题，而富含钴和钛的镍钴钛三元素复合氧化物前驱体材料（NixCoyTi1-x-y(OH)2），由于钛具有很强的亲氧性，可以解决高镍正极材料氧原子的损失问题，改善材料的结构稳定性，同时具备放电容量高、循环寿命长特点，未来市场增加对镍钴钛三元素复合氢氧化物的需求量是大势所趋。

2018年标准化工作要点中也明确提出，要围绕培育发展中高端消费、绿色低碳、共享经济、现代供应链、人力资本服务等新业态、新动能发布实施新材料标准领航行动计划，加大先进基础材料、关键战略材料及前沿新材料标准的有效供给。

因此，制定镍钴钛三元素复合氢氧化物的行业标准十分必要，且迫在眉睫。

**1.3适用范围**

本文件规定了镍钴钛三元素复合氢氧化物的技术要求、试验方法、检验规则和包装、标志、运输、贮存、质量证明书及合同（或订货单）等内容。

本标准适用于湿法共沉淀生产的镍钴钛三元素复合氢氧化物，是用于制备镍钴钛酸锂等正极材料的重要原材料。

**1.4标准项目的可行性及拟解决的问题**

随着电动汽车市场的兴起，中国市场新能源汽车爆发式增长，国内各大电池材料商家都在扩产布局。目前国内做正极材料前驱体的企业主要包括浙江华友钴业股份有限公司、华友新能源科技（衢州）有限公司、格林美股份有限公司、湖南邦普循环科技有限公司、宁波荣百新能源科技有限公司、中伟新材料有限公司、广东佳纳能源科技有限公司、金驰能源材料有限公司、浙江帕瓦新能源股份有限公司等，预计未来随着新能源汽车产量的迅速增加，会进一步拉动锂电池正极材料及其前驱体的需求增长。

根据国务院颁布的《节能与新能源汽车产业发展规划(2012-2020年)》中提及的目标，至2020年动力电池模块的能量密度达到300Wh/kg(对应的单体电池能量密度至少达到330Wh/kg以上)，镍钴钛三元材料与锰酸锂、镍钴锰酸锂、磷酸铁锂等传统正极材料相比，具备放电容量高、循环寿命长特点等优势，未来市场对于高镍多元材料的需求量将进一步增加。我司开发的镍钴钛三元前驱体材料属于高镍型811，其中镍元素的摩尔比达到80 %以上。

国内目前尚未见镍钴钛三元素复合氢氧化物前驱体材料的开发研究报道，没有相关的市场应用。我司对该产品进行工艺研发，填补国内外空白。国外很多国家也停留在镍钴钛三元复合氢氧化物的研发阶段，如韩国、日本等，目的在于早日将镍钴钛三元复合氢氧化物应作前驱体材料用于正极材料中，进一步提升电池性能。

然而，目前我国也尚无相应的前驱体国家标准或行业标准，制定该行业标准，对镍钴钛三元素氢氧化物的性能指标、检测方法等关键技术内容进行规定，能够促进国内企业生产工艺装备、技术水平、试验检测的升级发展，加强供需双方的技术理解和交流，指导和规范产品的生产和贸易，满足市场相关领域的不同需求。

**1.5 主要工作过程**

2018年7月，华友新能源科技（衢州）有限公司接受《镍钴钛三元素复合氢氧化物》行业标准编制任务后，成立了《镍钴钛三元素复合氢氧化物》行业标准编制组，标准编制工作组成员查阅了大量的资料，收集、整理、对比分析了国内镍钴钛三元素复合氢氧化物的技术资料，结合华友新能源科技（衢州）有限公司多年对镍钴二元素复合氧化物的使用情况，编制组组织相关技术和管理人员进行多次讨论后，2018年10月初步确定了《镍钴钛三元素复合氢氧化物》的主要技术指标，提出了该版的标准草案。

2019年7月23日~7月25日，在大理白族自治州由全国有色金属标准化技术委员会组织召开了本标准的讨论会。来自有色金属技术经济研究院、金川集团股份有限公司、浙江华友钴业股份有限公司、北京矿冶科技集团有限公司、衢州华友钴新材料有限公司、天津市茂联科技有限公司、万宝矿产有限公司、北京当升材料科技股份有限公司、广东佳纳能源科技有限公司、清远佳致新材料研究院有限公司、格林美股份有限公司、金驰能源材料有限公司、广东邦普循环科技有限公司、大冶有色金属有限责任公司、铜陵有色金属集团股份有限公司、中条山有色金属集团有限公司、云南铜业股份有限公司、西南铜业分公司、江西铜业股份有限公司、江西铜业股份有限公司贵溪冶炼厂、河南豫光金铅股份有限公司、江西理工大学22家单位的30余名代表参加了会议。标准编制组对本标准进行修改和完善，形成该标准的预审稿；

2020年9月11日，全国有色标准化技术委员会在西安市组织召开了有色金属工作会议，来自浙江华友钴业股份有限公司、衢州华友钴新材料有限公司、北京当升材料科技股份有限公司、金驰能源材料有限公司、广东邦普循环科技有限公司、天津国安盟固利新材料科技股份有限公司、中伟新材料股份有限公司等单位的代表参加会议，会议对《镍钴钛三元素复合氢氧化物》标准进行讨论。会议提出以下意见：

1、规范性引用文件，引用文件排序重新调整，行标按英文字母顺序先后；引用文件检测方法适用范围重新核实；YS/T 928引用所有部分，建议修改按实际引相用部分列出 ；“GB/T24533-2019 锂离子电池石墨类负极材料 附录K 磁性异物含量的测定”建议删除“附录K 磁性......”；所有引用文件标准名称再核对；

2、4 要求改为“4 技术要求”；

3、表2化学成分中删除氯指标；增加铬铅镉指标；表2中增加表注“如供需双方对化学成分有特殊要求的，供需双方协商，并在合同中约定”；

4、4.3条至4.5.4条指标与单位之间空一格；

5、5.1.1条方法中硫酸根测试不能直接采用YS/T928，需单独制定测试方法；

6、5.1.2钛测定采标方法需重新修改，YS/T 1339适用范围与本标准不匹配；

7、5试验方法中采用方法标准，按修改后表2化学成分项目进行同步修改；

8、6.1.2条“应在收到产品之日起三个月内以书面形式向供方提出，由供需双方协商解决”，改为“应在收到产品之日起30日内以书面形式向供方提出，由供需双方协商解决”；

9、6.3.2产品取样保存期限，镍钴钛、镍钴三份标准统一要求；

10、6.4.2删除“微观形貌判定要求”，将微观形貌单独为6.4.4条，镍钴二元标准同步修改；

11、7.1.1产品包装要求中删除“热塑密封”，修改为“产品采用内衬铝塑袋或PE袋的纸桶或塑料桶密封包装，每桶净重25kg”；7.1.2条同样修改；

12、7.3 运输和贮存“产品应堆放于通风干燥处，运输及贮存时应防止包装破裂及受潮结块”修改为“运输及贮存时应防止包装破裂及受潮结块，产品应堆放于通风干燥处。”；

13、第6、7、8章格式按GB/T1.1-2020标准要求重新修改。

1. **标准编制原则**
2. 以满足国内镍钴钛三元素复合氢氧化物的实际生产和使用的需要为原则，提高标准的适用性。
3. 按照GB/T1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》要求编写。
4. 以与实际结合为原则，提高标准的可操作性。

**三、标准主要内容的依据**

**3.1企业生产和使用情况**

镍钴钛三元素复合氢氧化物的主要使用客户为国内外一些电池正极材料供应商，如：日本化学工业株式会社、户田工业株式会社和住友金属工业株式会社；国内广东芳源环保股份有限公司、荆门格林美新材料有限公司、深圳市贝特瑞新能源材料有限公司、桑顿新能源科技有限公司、北京当升材料科技有限公司、深圳市比克电池有限公司等，使用企业根据使用需求对生产企业的主要产品指标提出要求。

**3.2上下游企业调研结果**

本标准所规定的检验项目符合镍钴二元素氧化物生产制作工艺要求，各项指标满足锂离子电池生产设备的设计要求，同时适用于工业化生产镍钴钛三元素复合氢氧化物材料的实际水平。市场调研结果如下：

表1 企业A、B反馈数据

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 一级指标 | 二级指标 | 单位 | 细分产品指标水平 |
| 牌号1 | 牌号2 | 牌号3 | 牌号4 | 牌号5 | 牌号6 |
| 化学成分 | 主元素含量 | Ni | wt.% | 53.74 | 54.06 | 57.36 | 55.20 | 55.14 | 55.09 |
| Co | wt.% | 8.53 | 8.15 | 3.83 | 6.62 | 6.55 | 6.01 |
| Ti | wt.% | 0.98 | 1.03 | 1.97 | 0.41 | 0.46 | 0.82 |
| 杂质含量 | Na | wt.% | 0.0168 | 0.0194 | 0.0132 | 0.018 | 0.015 | 0.017 |
| Ca | wt.% | 0.0016 | 0.0021 | 0.0011 | 0.008 | 0.008 | 0.005 |
| Mg | wt.% | 0.0021 | 0.0018 | 0.0014 | 0.005 | 0.006 | 0.006 |
| Mn | wt.% | 0 | 0 | 0 | 0.006 | 0.004 | 0.005 |
| Fe | wt.% | 0.0003 | 0.0004 | 0.0003 | 0.003 | 0.004 | 0.002 |
| Cu | wt.% | 0.0001 | 0.0001 | 0.0001 | 0.001 | 0.001 | 0.001 |
| Zn | wt.% | 0.0001 | 0.0001 | 0.0001 | 0.001 | 0.001 | 0.001 |
| Al | wt.% | 0.0002 | 0.0002 | 0.0001 | 0.002 | 0.003 | 0.003 |
| Si | wt.% | 0.0001 | 0.0001 | 0.0001 | 0.002 | 0.001 | 0.002 |
| Cr | wt.% | 0.0001 | 0.0001 | 0.0001 | 0.31 | 0.28 | 0.25 |
| SO42- | wt.% | 0.3058 | 0.3426 | 0.2984 | 0.0008 | 0.0005 | 0.0007 |
| 物理指标 | 水分含量 | wt.% | 0.31 | 0.28 | 0. 31 | 0.90 | 0.85 | 0.88 |
| 磁性异物 | ppb | 17 | 14 | 16 | 78 | 65 | 61 |
| 松装密度 | g/cm3 | 1.01 | 1.66 | 0.91 | 1.15 | 1.10 | 1.02 |
| 振实密度 | g/cm3 | 1.72 | 2.02 | 1.62 | 1.96 | 1.93 | 1.78 |
| 粒度分布/D50 | μm | 3.50 | 10.1 | 3.50 | 5.8 | 5.7 | 6.4 |
| 比表面积 | ㎡/g | 20.5 | 12.5 | 24.7 | 12.8 | 12.3 | 12.4 |
| 微观形貌 | - | 球形或类球形 | 球形或类球形 | 球形或类球形 | 球形或类球形 | 球形或类球形 | 球形或类球形 |
| 外观质量 | - | 绿色粉末 | 绿色粉末 | 绿色粉末 | 颜色一致 | 颜色一致 | 颜色一致 |

表2 企业C、D、F反馈数据

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 一级指标 | 二级指标 | 单位 | 细分产品指标水平 |
| 牌号1 | 牌号2 | 牌号3 | 牌号4 | 牌号5 | 牌号6 |
| 化学成分 | 主元素含量 | Ni | wt.% | 55.6 | 56.92 | 56.79 | 57.13 | 56.97 | 57.51 |
| Co | wt.% | 3.78 | 4.14 | 4.30 | 5.09 | 5.18 | 3.42 |
| Ti | wt.% | 2.02 | 0.209 | 0.363 | 1.10 | 1.01 | 2.51 |
| 杂质含量 | Na | wt.% | 0.0083 | 0.0069 | 0.0128 | 0.0219 | 0.0176 | 0.0058 |
| Ca | wt.% | 0.0011 | 0.0013 | 0.0008 | 0.0056 | 0.0047 | 0.0050 |
| Mg | wt.% | 0.0029 | 0.0007 | 0.0005 | 0.0013 | 0.0021 | 0.0034 |
| Mn | wt.% | 0.0003 | 0.0005 | 0.0001 | 0.0023 | 0.0030 | 0.0017 |
| Fe | wt.% | 0.0008 | 0.0008 | 0.0008 | 0.0006 | 0.0005 | 0.0009 |
| Cu | wt.% | 0.0001 | 0.0001 | 0.0001 | ND | ND | ND |
| Zn | wt.% | 0.0003 | 0.0001 | 0.0001 | 0.0003 | ND | ND |
| Al | wt.% | 0.0003 | 0.0001 | 0.0001 | / | / | / |
| Si | wt.% | 0.001 | 0.0001 | 0.0001 | / | / | / |
| Cr | wt.% | \_ | 0.0001 | 0.0001 | 0.0002 | 0.0001 | 0.0003 |
| SO42- | wt.% | 0.33 | 0.1803 | 0.2541 | 0.31 | 0.24 | 0.26 |
| 物理指标 | 水分含量 | wt.% | 0.84 | 0.75 | 0.76 | 0.57 | 0.34 | 0.36 |
| 磁性异物 | ppb | 18 | 86 | 25 | 43 | 37 | 45 |
| 松装密度 | g/cm3 | - | - | - | 1.67 | 1.30 | 1.20 |
| 振实密度 | g/cm3 | 2.15 | 2.20 | 2.16 | 1.90 | 1.78 | 1.74 |
| 粒度分布/D50 | μm | 10.096 | 17.000 | 16.033 | 9.57 | 3.75 | 15.44 |
| 比表面积 | ㎡/g | 5.52 | 7.46 | 9.80 | 13.45 | 6.35 | 8.98 |
| 微观形貌 | - | 球形或类球形 | 球形或类球形 | 球形或类球形 | 球形 | 球形 | 球形 |
| 外观质量 | - | 绿色粉末 | 绿色粉末 | 绿色粉末 | 绿色 | 绿色 | 绿色 |

**3.3 产品的主要指标及确定依据**

**3.3.1化学成分**

镍钴钛三元素复合氢氧化物所含元素中Ni、Co、Ti三个元素为主元素，依据常规要求，其标准范围的制定是根据镍钴钛三元素复合氢氧化物的理论分子式及生产工艺和测试结果综合而定的。杂质元素标准范围主要是依据客户的技术规格书、原料品味及生产工艺的实际水平制定的，同时参考了YS/T 1127-2016《镍钴铝三元素复合氢氧化物》、GB/T 26300-2010《镍钴锰三元素复合氢氧化物》及其修订报批稿，因镍钴钛三元素复合氢氧化物主要用于生产镍钴钛酸锂等锂离子正极材料，因此也参考了YS/T 1125-2016《镍钴铝酸锂》、GB/T 20252《钴酸锂》、YS/T 798-2012《镍钴锰酸锂》及YS/T 825-2013《钛酸锂》等下游产品标准中杂质元素的种类及标准范围的相关内容。根据反馈意见，最终确定镍钴钛三元素复合氢氧化物产品化学成分见表3。

表3 产品化学成分

|  |  |
| --- | --- |
| 化学成分 | 含量（质量分数）/% |
| 主含量 | Ni | 50.93~58.31 |
| Co | 4.44~9.60 |
| Ti | 0.25~2.60 |
| 杂质含量 | Na | ≤0.030 |
| Ca | ≤0.010 |
| Mg | ≤0.010 |
| Mn | ≤0.010 |
| Fe | ≤0.010 |
| Cu | ≤0.0050 |
| Zn | ≤0.0050 |
| Al | ≤0.0050 |
| Si | ≤0.010 |
| Cr | ≤0.0010 |
| SO42- | ≤0.36 |

**3.3.2水分含量的确定**

水分虽然对电池极片的制备、性能影响较大，但因为镍钴钛三元素复合氢氧化物还需要经过煅烧成其氧化物、再与锂盐合成成电池材料，故对其指标要求不太严格，本文件规定不大于1.0 %。

**3.3.3 磁性异物**

在生产过程中，由于设备的磨损、环境等因素会引入铁、铜、锌等金属单质，使得制成电池后发生低电压、短路、自放电等异常现象，造成成品率低和安全隐患。虽然在经过煅烧成氧化物的过程中，铁、铜、锌等单质也会生成氧化物，但使得其元素含量升高，不利于后续电池材料的性能，因此对铁、铜、锌等磁性单质也必须进行规定并控制。标准规定了镍钴钛三元素复合氢氧化物磁性异物含量应不大于0.00001 %。

**3.3.4松装密度和振实密度的确定**

为了满足客户的使用要求，同时考虑到生产工艺实际水平和总体性能均衡，标准规定了镍钴钛三元素复合氢氧化物的松装密度定应不小于0.8 g/cm3，振实密度应不小于1.2 g/cm3。

**3.3.5 粒度分布的确定**

镍钴钛三元素复合氢氧化物为微米级粉体材料，粒度分布要求呈正态分布，且不可过于宽化，根据目前生产工艺水平，以及镍钴钛三元素复合氢氧化物自身特点，标准规定了镍钴钛三元素复合氢氧化物的粒度分布特征值范围： D50应在3.0 μm~18.0 μm。

**3.3.6 比表面积的确定**

考虑到客户使用时，能更好的控制烧结过程，标准规定了镍钴钛三元素复合氢氧化物的比表面积应在3 m2/g~30 m2/g。

**3.3.7 微观形貌的确定**

在众多镍钴钛三元素复合氢氧化物的微观形貌中，球形和类球形颗粒的压实密度是最高的，也是层状结构和均一性最好的，标准规定了镍钴钛三元素复合氢氧化物的微观形貌为球形或类球形。

**3.3.8 其他**

上述指标包含目前市面上绝大部分镍钴钛三元素复合氢氧化物的产品范围，若需方有特殊要求，供需双方可根据需求协商上述技术指标。

**3.4 试验方法**

**3.4.1 化学成分**

化学成分的测定按供需双方协商认可的方法进行。

**3.4.2 水分含量**

产品水分含量的测定按GB/T 6284的规定进行。

**3.4.3 磁性异物**

产品磁性异物含量的测定按GB/T 24533-2019中附录K的规定进行。

**3.4.4 物理性能**

参照其他前驱体如镍钴锰氢氧化物和镍钴铝氢氧化物中产品振实密度的测定方法，规定本标准中产品的振实密度测定按照GB/T 5162的规定进行。

参照其他前驱体如镍钴锰氢氧化物和镍钴铝氢氧化物中产品松装密度的测定方法，规定本标准中产品的松装密度测定按照GB/T 1479.1的规定进行。

参照其他前驱体如镍钴锰氢氧化物和镍钴铝氢氧化物中产品粒度分布的测定方法，规定本标准中产品的粒度分布测定按照GB/T 19077的规定进行。

参照其他前驱体如镍钴锰氢氧化物和镍钴铝氢氧化物中产品比表面积的测定方法，规定本标准中产品的比表面积测定按照GB/T 19587的规定进行。

参照其他前驱体如镍钴锰氢氧化物和镍钴铝氢氧化物中产品微观形貌的测定方法，规定本标准中产品的微观形貌测定按照JY/T 010的规定进行。

参照其他前驱体如镍钴锰氢氧化物和镍钴铝氢氧化物中产品外观质量的测定方法，规定本标准中产品外观质量直接通过目视检查，方便快捷。

**3.5 产品检验项目及取样数量**

3.5.1每批产品的检验项目及取样数量见表4。

表4 检验项目及取样数量

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 检验项目 | 取样数量 | 要求的章条号 | 试验方法的章条号 |
| 化学成分 | 每批1份 | 4.1 | 5.1 |
| 水分含量 | 每批1份 | 4.2 | 5.2 |
| 磁性异物 | 每批3份 | 4.3 | 5.3 |
| 松装密度 | 每批3份 | 4.4.1 | 5.4.1 |
| 振实密度 | 每批3份 | 4.4.2 | 5.4.2 |
| 粒度分布 | 每批5份 | 4.4.3 | 5.4.3 |
| 比表面积 | 每批3份 | 4.4.4 | 5.4.4 |
| 微观形貌 | 每批1份 | 4.4.5 | 5.4.5 |
| 外观质量 | 逐桶（袋） | 4.5 | 5.5 |

**3.5.2 取样**

产品的取样按GB/T 5314的规定进行。每批取样总量应不少于5 kg。

**3.5.3 检验结果判定**

产品检验结果的判定按6.4的规定进行。

**3.6 包装、标志、运输、贮存和质量证明书**

产品包装、标志、运输、贮存和质量证明书应与标准第7章规定的内容一致。

**四、标准水平分析**

**4.1采用国际标准和国外先进标准的程度**

经查，国外无相同类型的标准。

**4.2国际、国内外同类标准水平对比分析**

经查，国外无相同类型的标准。

**4.3与现有标准及制定中标准协调配套情况**

本文件不存在与相关法律法规相抵触之处，也不与其他标准相冲突。

1. **与有关现行法律、法规和强制性国家标准冲突情况**

 与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。

1. **重大分歧意见的处理经过和依据**

无重大分歧

1. **标准作为强制性标准或推荐性标准的建议**

建议作为中国有色金属标准化技术委员会推荐性文件。

1. **贯彻标准的要求和措施建议**

本文件反映了镍钴钛三元素氢氧化物行业的需求，因此可积极向厂家及国内外用户采用本文件。

1. **废止现行有关标准的建议**

无。

1. **其他予以说明的事项**

无。

标准编制组

 2020.9