ICS 77.150.70

H 62

|  |
| --- |
|  |

YS

中华人民共和国有色金属行业标准

YS/T ×××××—××××

|  |
| --- |
| 代替 YS/T 633-2015 |

四氧化三钴

Cobaltosic oxide

点击此处添加与国际标准一致性程度的标识

|  |
| --- |
|  |
| （本稿完成日期：）  在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。 |

×××× - ×× - ××发布

×××× - ×× - ××实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前  言

本文件按照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》的规定起草。

本文件代替YS/T 633—2015 《四氧化三钴》。与 YS/T 633—2015相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

1. 更改了Co3O4-0类产品Mg、Pb、Zn、Si杂质元素含量指标（见表1，2015年版的表1）；
2. 更改了Co3O4-1类产品Mg、Pb、Si杂质元素含量指标（见表1，2015年版的表1）；
3. 更改了Co3O4-2类产品Na、Mg、Al杂质元素含量指标（见表1，2015年版的表1）；
4. 更改了物理指标：振实密度、中位径、磁性异物（见表2，2015年版的4.3）。
5. 增加了水分物理指标（见表2）。

请注意本文件的有些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）提出并归口。

本文件起草单位：格林美股份有限公司、荆门市格林美新材料有限公司、衢州华友钴新材料有限公司、厦门厦钨新能源材料股份有限公司、兰州金川新材料科技股份有限公司、中伟新材料股份有限公司、浙江华友钴业股份有限公司、广东邦普循环科技有限公司、格林美（江苏）钴业股份有限公司、北京当升材料科技股份有限公司、长沙矿冶院检测技术有限责任公司、清华广州研究院、北京工业大学等。

本文件主要起草人：XXX、XXX、

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

——2007年首次发布为YS/T 633-2007，2015年第一次修订；

——本次为第二次修订。

四氧化三钴

1. 范围

本文件规定了四氧化三钴（Co3O4）的分类、技术要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输、贮存及随行文件和订货单内容。

本文件适用于供生产锂离子电池材料、磁性材料及其他用途的四氧化三钴。

1. 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 1479.1 金属粉末 松装密度的测定 第1部分：漏斗法

GB/T 5162 金属粉末 振实密度的测定

GB/T 5314 粉末冶金用粉末 取样方法

GB/T 19587 气体吸附BET法测定固态物质比表面积

GB/T 19077.1 粒度分析 激光衍射法 第1部分：通则

YS/T 281.17 钴化学分析方法 第17部分：铝、锰、镍、铜、锌、镉、锡、锑、铅、铋量的测定 电感耦合等离子体质谱法

YS/T 281.18 钴化学分析方法 第18部分：钠量的测定 火焰原子吸收光谱法

YS/T 710.1 氧化钴化学分析方法 第1部分：钴量的测定 电位滴定法

YS/T 710.5 氧化钴化学分析方法 第5部分：硅量的测定 钼蓝分光光度法

YS/T 710.6 氧化钴化学分析方法 第6部分：钙、镉、铜、铁、镁、锰、镍、铅和锌量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法

YS/T 1057-2015 四氧化三钴化学分析方法 磁性异物含量的测定 磁选分离-电感耦合等离子体发射光谱法

JY/T 0584-2020 分析型扫描电子显微镜方法通则

1. 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

1. 分类

产品按其化学成分，可以分为Co3O4-0、Co3O4-1、Co3O4-2三个牌号。

1. 技术要求
   1. 产品的化学成分

产品的化学成分应符合表1的规定。

1. 产品的化学成分

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 牌号 | | Co3O4-0 | Co3O4-1 | Co3O4-2 |
| Co含量/% | | 72.6~73.6 | | |
| 杂质含量/%，不大于 | Ni | 0.005 | 0.010 | 0.020 |
| Cu | 0.001 | 0.003 | 0.005 |
| Fe | 0.003 | 0.005 | 0.005 |
| Na | 0.010 | 0.020 | 0.040 |
| Ca | 0.005 | 0.010 | 0.020 |
| Mg | 0.006 | 0.008 | 0.010 |
| Pb | 0.001 | 0.001 | 0.005 |
| Al | 0.001 | 0.003 | 0.010 |
| Zn | 0.002 | 0.005 | 0.010 |
| Mn | 0.005 | 0.005 | 0.010 |
| Si | 0.002 | 0.003 | 0.010 |
| 注：如需方有其他要求时，根据客户的要求进行。 | | | | |

* 1. 物理性能
     1. 产品的松装密度：≥0.5 g/cm3，振实密度：≥2.0 g/cm3，比表面积：≥0.5 m2/g。产品的中位径（D50）：2 μm ~20 μm。
     2. 产品的氧化亚钴（CoO）相不超过5%。
     3. 应用于电池材料的四氧化三钴产品中磁性异物含量不大于0.0005%。
     4. 产品的水分不超过0.15%。
     5. 产品的微观形貌宜为球形或类球形。

1. 产品的物理性能

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 牌号 | Co3O4-0 | Co3O4-1 | Co3O4-2 |
| 松装密度 g/cm3 | ≥0.5 | | |
| 振实密度 g/cm3 | ≥2.0 | | |
| 比表面积 m2/g | ≥0.5 | | |
| 中位径（*D*50）μm | 2 .0 ~20 .0 | | |
| 氧化亚钴（CoO）相 % | ≤5.0 | | |
| 微观形貌 | 宜为球形或类球形 | | |
| 磁性异物 % | 0.00005 | | |
| 水分 % | ≤0.15 | | |
| 注：如需方有其他要求时，根据客户的要求进行。 | | | |

* 1. 外观质量

5.3.1产品应呈灰黑色粉末状，同批颜色保持一致；

5.3.2产品应洁净、干燥、均匀、不得有结块及目视可见的外来夹杂物。

* 1. 其他

如需方对产品有其他特殊要求，由供需双方协商确定,并在订货单中注明。

1. 试验方法
   1. 产品中钴含量的测定按YS/T 710.1的规定进行。
   2. 产品中钠含量的测定按YS/T 281.18的规定进行。
   3. 产品中镍、铜、铁、钙、镁、铅、锌和锰含量的测定按YS/T 710.6的规定进行。
   4. 产品中铝含量的测定按YS/T 281.17的规定进行。
   5. 产品中硅含量的测定按YS/T 710.5的规定进行。
   6. 产品的松装密度的测定按GB/T 1479.1的规定进行。
   7. 产品的振实密度的测定按GB/T 5162的规定进行。
   8. 产品的比表面积的测定按GB/T 19587的规定进行。
   9. 产品的中位径（D50）按GB/T 19077.1的规定进行。
   10. 产品中氧化亚钴相的测定按本文件附录A的规定进行，或由供需双方协商。
   11. 产品中磁性异物的测定按YS/T 1057的规定进行。
   12. 产品的微观形貌按JY/T 0584-2020的规定进行。
   13. 产品的水分按GB/T 6284的规定进行。
   14. 产品的外观质量用目视法进行检查。
2. 检验规则
   1. 查检与验收
      1. 产品应由供方进行检验，保证产品质量符合本文件或合同（或订货单）的规定，并填写质量证明书。
      2. 需方应对收到的产品按照本文件或合同（或订货单）的规定进行检验。如检验结果与本文件或合同（或订货单）的规定不符时，应在收到产品之日起一个月内向供方提出，由供需双方协商解决。如需仲裁，仲裁取样在需方，由供需双方共同进行。
   2. 组批

产品应成批提交验收，每批应由同一生产周期、同一牌号、同一规格的产品组成，每批重量不超过5 t。需方有特殊要求时，可由双方协商确定。

* 1. 检验项目及取样

每批产品出厂前应进行化学成分、物理性能和外观质量的检验，产品的检验项目及取样方法应符合表3的规定。

表3 产品检验项目及取样规定

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 检验项目 | 取样规定 | 要求章节号 | 试验方法章节号 |
| 化学成分 | 按GB/T 5314的规定 | 4.2 | 5.1~5.5 |
| 松装密度 | 4.3 | 5.6 |
| 振实密度 | 5.7 |
| 比表面积 | 5.8 |
| 中位径（D50） | 5.9 |
| 氧化亚钴（CoO）相 | 5.10 |
| 磁性异物 | 5.11 |
| 微观形貌 | 5.12 |
| 外观质量 | 逐桶（袋） | 4.4 | 5.13 |

每批取样总量不~~得~~少于5 kg。

* 1. 检验结果判断
     1. 产品的化学成分检验不符合本文件规定时，应在该批产品中对不符合本文件规定的项目取双倍数量的样品按5.1~5.5所规定的检验项目进行重复检验。如仍有一个结果不符合本文件的规定时，则判该批产品为不合格。
     2. 产品的松装密度、振实密度、比表面积、中位径（D50）、氧化亚钴（CoO）相、磁性异物（未加进去）、微观形貌检验不符合本文件规定时，应在该批产品中对不符合本文件规定的项目取双倍数量的样品按5.6~5.12所规定的检验项目进行重复检验。如仍有一个结果不符合本文件的规定时，则判该批产品为不合格。

7.4.3 产品的外观质量检验不符合本文件规定时，则判该桶（袋）产品不合格。

1. 标志、包装、运输、贮存及随行文件
   1. 标志
      1. 销售包装标志

经检验合格的产品销售外包装上应打印如下标志（或贴标签）：

a) 供方质量监督部门的印记；

b) 供方名称、商标；

c) 产品名称、牌号；

d）产品批号。

* + 1. 贮运包装标志

产品的贮运包装应注明：供方名称、地址、产品名称、商标、牌号、等级、批号、净重和生产日期。并注明“防潮”、“轻放”、“向上”等字样或标志。

* 1. 包装

产品经检验合格后，采用铝塑袋或塑料袋包装，密封，每袋净重25kg、500kg、1000kg，并放于包装桶或吨袋中。

需方对包装有特殊要求时，由供需双方协商确定。

* 1. 运输

运输时防止产品受雨、受潮，运输车辆应清洁。在搬运过程中应轻拿轻放，不应滚动、倒置及剧烈碰撞，并防止产品的密封包装损坏。

* 1. 贮存

产品应存放于干燥、通风、无腐蚀性气体的环境中，严防受潮、腐蚀。

* 1. 随行文件

每批产品应附有随行文件，其中除应包括供方信息、产品信息、本文件编号、出厂日期或包装日期外，还宜包括：

a) 产品质量保证书：

● 产品的主要性能及技术参数；

● 产品特点(包括制造工艺及原材料的特点)；

● 对产品质量所负的责任；

● 产品获得的质量认证及带供方技术监督部门检印的各项分析检验结果；

b) 产品合格证：

● 检验项目及其结果或检验结论；

● 批号；

● 检验日期；

● 检验员签名或盖章；

c)产品质量控制程中的检验报告及成品检验报告；

d) 产品使用说明：正确搬运、使用、贮存方法等；

e) 其他。

1. 订货单内容

需方可根据自身需要，在订购本文件所列产品的订货单内，列出如下内容：

1. 产品名称；
2. 牌号、等级；
3. 产品数量；
4. 本文件编号；
5. 其他。

附录A

（资料性）

四氧化三钴中氧化亚钴相的定量分析 X射线衍射K值法

A.1 工作原理

一种物相的X射线衍射图谱是该物相的晶体结构特征表征。

用K值法对两相或两相以上试样进行X射线衍射定量分析时，某相的衍射线累积强度与该物相在试样中的含量由公式（A.1）、公式（A.2）进行计算；

 ………………………… （A.1）

 ………………………… （A.2）

式中：

——待测相在试料中的质量含量；

——比例常数。对同一辐射，该常数与待测相及参考物质有关；

——试料加入参考物质后，待测相晶面的衍射线累积强度；

——试料加入参考物质后，参考相晶面的衍射线累积强度；

——参考试样中待测相晶面的衍射线累积强度；

——参考物质加入纯待测物质后，参考相晶面的衍射线累积强度；

——待测粉末加入参考物质后，参考物质的质量；

——待测粉末加入参考物质后，所取待测粉末的质量；

——参考试样中参考物质的质量；

——参考试样中纯待测物质的质量。

本方法特点是通过先求值，最后测定。

A.2 试样的要求与制备

A.2.1 配样

A.2.1.1 称重

配样称重时，称重的相对偏差不得大于0.1%。

A.2.1.2 参考物质与参考试样

A.2.1.2.1 参考物质的选择

选择参考物质的原则是：

1. 在测试过程中，其物理、化学性质稳定，不易潮解；
2. 用于测试的衍射线强度要强，其峰位与待测相的测量衍射线接近而又互不重叠，也不受其他衍射线的干扰；
3. 参考物质的线吸收系数、颗粒直径应与待测相尽量接近，颗粒直径要符合本文件A.3.1.2.2的要求。

A.2.1.2.2 参考物质、待测相的线吸收系数和颗粒直径应满足公式（A.3）：

 ………………………… （A.3）

式中：

——氧化亚钴的线吸收系数，1/Bm；

——参考物质与氧化亚钴的混合物的线吸收系数；

D——颗粒直径，μm。

参考物质和待测相的颗粒直径允许范围为0.1～50μm。

A.2.1.2.3 求值时，纯参考物质与纯氧化亚钴混合而成的参考试样的配比建议为：

1 ：1

当参考物质与氧化亚钴的被测试样衍射线累积强度相差较大时，应改变配比，增强弱衍射线的累积强度。

A.2.1.2.4 参考物质的加入量应使参考试样中氧化亚钴相与参考物质所选用的衍射线累积强度基本相当。

注：参考试样是指纯待测物质中加入参考物质后制成的试样。

A.2.1.3 纯待测物质与参考物质

A.2.1.3.1 在整个测定过程中，纯待测物质与参考物质必须不发生相变、不潮解、化学性质稳定。

A.2.1.3.2 纯待测物质的颗粒直径应满足A.3.1.2.2的要求。

A.2.1.4 混合

将A.3.1.2.3和A.3.1.2.4配成的粉末分布用玛瑙乳钵研细、混合均匀。

A.2.2 试料的制备

A.2.2.1 参考试样和混合试料的大小与厚度

在任何选用的衍射位置，X射线的照射区域不得超过试样的表面范围。

试样的厚度应满足公式（A.4）：

 …………………………（A.4）

式中：

——试样的厚度，单位为厘米，（cm）；

——掠射角，单位为度，（°）；

——试样的线吸收系数，1/Bm；

——按国际物理常数表计算得的混合粉末密度，单位为克每立方厘米，（ g/cm3）；

——混合试料的实测密度，单位为克每立方厘米，（g/cm3）。

A.2.2.2 制样

采用常用的试样架，将研磨好的参考试样或混合试样倒入试样架内，在框架上面放一块大于框架、约300号的金相砂纸（也可用相应粗糙的毛玻璃），在砂纸上面放一块与试样架大小一致的玻璃片，垂直压紧成型。

A.3 实验仪器和实验条件

A.3.1 衍射仪

衍射仪综合稳定度优于1%。

注1：本文件仪器综合稳定度是指同一实验条件下对同一试样的同一衍射面，每隔10min测量一次衍射强度，在8h内所测衍射线强度值的相对标准偏差σ。

A.3.2 实验条件

A.3.2.1 扫描步长

选用0.01°或0.005°为宜。

A.3.2.2 驻留时间

选用4s或4s以上为宜。

A.3.3 衍射峰形要求

峰高应大于背底波动幅度的4倍。

峰高约为半高宽的4倍为宜。

A.4 实验步骤及结果计算

在作定量测定之前，参考试样和混合试料的衍射强度先要与JBPDS标准卡片校对，检查参考物质和待测相有无择优取向。若存在择优取向，则应重新制样，尽量改善或消除择优取向。

A.4.1 参考试样值的测定

A.4.1.1 欲求值的纯氧化亚钴相，须先进行X射线衍射定性分析检查其纯度，不得出现杂质衍射线条。

A.4.1.2 按A.3.1.2选择的纯参考物质，应按A.5.1.1进行纯度检测。

A.4.1.3 按A.3.1.1和A.3.1.2分别配样。

A.4.1.4 按A.3.1.4和A.3.2制样。

A.4.1.5 记录所选用的各衍射线的累积强度。

A.4.1.6 每个试样至少重复制样三次，每次制成的试样测量三次衍射线累积强度。把每次的衍射线累积强度值代入公式（A.2）求出每次的值，取其平均值。要求每次测量数据的相对标准偏差（σ）要与仪器的综合稳定度相当。σ按公式（A.5）计算：

 ………………………… （A.5）

式中：

——*n*次测量结果的平均值；

——第*i*次测量结果；

*n*——测量次数。

A.4.1.7 按公式（A.2）计算值。

A.4.2 氧化亚钴相含量的测定

A.4.2.1 按A.3.1.2.4在纯待测物质中加入参考物质，按A.3.2.2制样，以使被测的氧化亚钴相所选取的各衍射线符合A.4.3。

A.4.2.2 按A.5.1.6记录各相应衍射线的累积强度。

A.4.2.3 将A.5.1.7测定的值和A.5.2.2的结果代入公式（A.1）计算出氧化亚钴相的百分含量。

A.4.2.4 若满足上述要求，则相对偏差≤5%。

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_