ICS 77.150.70

CCS H 62

 



YS/T 633— 20 × ×

代替 YS/T 633-2015



四氧化三钴

Cobaltosic oxide

(送审稿)

 (本稿完成日期： )

20XX -XX -XX 发布 20XX -XX -XX 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：

 a ) 修改了产品牌号和分类，分类方式由按化学成分修改为按生产工艺和化学成分（见第4章，2015版4.1）；

b) 更改了Co3O4-0类产品Mg、Pb、Zn、Si杂质元素含量要求；更改了Co3O4-1类产品Mg、Pb、Si杂质元素含量要求；更改了Co3O4-2类产品Na、Mg、Pb杂质元素含量要求；增加了Co3O4-X1和Co3O4-X2 、Co3O4-P1类产品的化学成分要求(见表1 ，2015年版表1) ；

c ) 更改了产品的松装密度、振实密度、中位径、磁性异物要求 (见表2 ，2015年版4.3) ；

d) 增加了产品水分要求 (见5.3) ；

e ) 更改了产品杂质元素钠和硅含量的测定方法（见6.1.2和6.1.5，2015版5.2和5.5）；

f ) 更改了产品微观形貌的检测方法（见6.2.7，2015版5.12）；

g ) 增加了产品水分的检测方法（见6.3）；

h) 更改了产品化学成分的判定内容（见7.4.1，2015版6.4.1）；

i）更改了产品物理性能的判定内容（见7.4.2，2015版6.4.2）；

j）增加了随行文件的内容（见8.5）；

k）删除了质量证明书的内容（见2015版7.5）。

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、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、浙江华友钴业股份有限公司、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、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 ) 的牌号和分类、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。

2 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 6284 化工产品中水分测定的通用方法 干燥减量法

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 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 710.6 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 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

YS/T 1057.3 四氧化三钴化学分析方法 第3部分：硅含量的测定电感耦合等离子体原子发射光谱法

YS/T 1057.4 四氧化三钴化学分析方法 第4部分：钾和钠含量的测定 火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体 原子发射光谱法

JY/T 0584 扫描电子显微镜分析方法通则

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 牌号和分类

产品按其生产工艺，可以分为碳酸系、羟基系和喷雾系，碳酸系有 Co3O4-0 、Co3O4-1 和Co3O4-2 三个牌号，羟基系Co3O4-X1和Co3O4-X2 两个牌号，喷雾系有牌号Co3O4-P1，共计6个牌号。

5 技术要求

5.1 化学成分

产品的化学成分应符合表1的规定。

表 1 产品的化学成分

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 牌号 | 碳酸系 | 羟基系 | 喷雾系 |
| Co3O4-0 | Co3O4- 1 | Co3O4-2 | Co3O4-X1 | Co3O4-X2 | Co3O4-P1 |
| Co 含量wt /%， | 72.6~73.6 |
| 杂质含量wt/%， 不大于 | Ni | 0.005 | 0.010 | 0.020 | 0.015 | 0.015 | 0.005 |
| Cu | 0.001 | 0.003 | 0.005 | 0.001 | 0.003 | 0.002 |
| Fe | 0.003 | 0.005 | 0.005 | 0.003 | 0.005 | 0.002 |
| Na | 0.010 | 0.020 | 0.030 | 0.040 | 0.040 | 0.010 |
| Ca | 0.005 | 0.010 | 0.020 | 0.015 | 0.015 | 0.010 |
| Mg | 0.006 | 0.008 | 0.010 | 0.015 | 0.015 | 0.010 |
| Pb | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.005 | 0.005 | 0.005 |
| Al | 0.001 | 0.003 | 0.005 | 0.020 | 0.020 | 0.005 |
| Zn | 0.002 | 0.005 | 0.010 | 0.003 | 0.005 | 0.002 |
| Mn | 0.005 | 0.005 | 0.010 | 0.005 | 0.005 | 0.005 |
| Si | 0.002 | 0.003 | 0.010 | 0.010 | 0.010 | 0.010 |
| 注：如需方有其他要求时，根据客户的要求进行。 |

5.2 物理性能

产品的物理性能应符合表2的规定。

表 2 产品的物理性能

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 牌号 | 碳酸系 | 羟基系 | 喷雾系 |
| Co3O4-0 | Co3O4- 1 | Co3O4-2 | Co3O4-X1 | Co3O4-X2 | Co3O4-P1 |
| 松装密度 g/cm3 | ≥0.50 | ≥0.75 | ≥0.75 |
| 振实密度 g/cm3 | ≥2.0 | ≥2.0 | ≥2.0 |
| 比表面积 m2/g | ≥0.5 | ≥0.5 | ≥0.5 |
| 中位径 (*D*50 ) μm | 2.0~20.0 | 2.0 ~20.0 | 1.0~6.0 |
| 氧化亚钴 (CoO) 相 % | ≤5.0 | ≤5.0 | / |
| 微观形貌 | 宜为球形或类球形 | / | / |
| 磁性异物 % | ≤0.00005 | ≤0.00005 | ≤0.00004 |
| 注：如需方有其他要求时，根据客户的要求进行。 |  |  |

5.3 水分

产品的水分不大于 0. 15%。

5.4 外观质量

产品外观为灰黑色粉末，颜色均一，无结块，无夹杂物。

5.5 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。

6 试验方法

6.1 化学成分

6.1.1 产品中钴含量的测定按 YS/T 710. 1 的规定进行。

6.1.2 产品中钠含量的测定按YS/T 1057.4的规定进行。

6.1.3 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。

6.1.4 产品中铝含量的测定按 YS/T 281. 17 的规定进行。

6.1.5 产品中硅含量的测定按YS/T 1057.4的规定进行。

6.2 物理性能

6.2.1 产品的松装密度的测定按 GB/T 1479. 1 的规定进行。

6.2.2 产品的振实密度的测定按 GB/T 5162 的规定进行。

6.2.3 产品的比表面积的测定按 GB/T 19587 的规定进行。

6.2.4 产品的中位径 (D50) 按 GB/T 19077. 1 的规定进行。

6.2.5 产品中氧化亚钴相的测定参照本文件附录 A或附录B 的规定进行，或由供需双方协商。

6.2.6 产品中磁性异物的测定按 YS/T 1057 的规定进行。

6.2.7 产品的微观形貌按 JY/T 0584 的规定进行。

6.3 水分

产品的水分按 GB/T 6284 的规定进行。

6.4 外观质量

产品的外观质量用目视法进行检查。

7 检验规则

7.1 检查与验收

7. 1. 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。

7. 1.2 需方可对收到的产品按照本文件的规定进行检验。如检验结果与本文件或订货单 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，由供需双方在需方共同取样。

7.2 组批

产品应成批提交验收，每批应由同一生产周期、同一牌号的产品组成，每批重量不超过10t 。需方有 特殊要求时，可由双方协商确定。

7.3 检验项目及取样

产品的检验项目及取样方法应符合表 3 的规定。每批取样总量不~~应~~少于 5 kg。

表 3 产品检验项目及取样规定

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 检验项目 | 取样规定 | 技术要求的章条号 | 试验方法的章条号 |
| 化学成分 | 按 GB/T 5314 的规定 | 5.1 | 6. 1 |
| 松装密度 | 5.2 | 6.2 |
| 振实密度 |
| 比表面积 |
| 中位径 (D50) |
| 氧化亚钴 (CoO) 相 |
| 磁性异物 |
| 微观形貌 |
| 水分 | 按 GB/T 6284的规定 | 5.3 | 6. 3 |
| 外观质量 | 逐桶 (袋) | 5.4 | 6. 4 |

7.4 检验结果判定

7.4.1 产品的化学成分不合格时，应从该批产品中另取双倍数量的试样进行重复试验。重复试验结果合格，则判定该批产品合格。如结果仍有结果不符合本文件的规定时，则判该批产品为不合格检验结果的数值按GB/T 8170的规定进行修约，并采用修约值比较法判定。

7.4.2 产品的物理性能和水份检验不合格时，应从该批产品中另取双倍数量的试样进行重复试验。重复试验结果合格，则判定该批产品合格。如结果仍有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 产品的外观质量不合格时，则判该桶 (袋) 产品不合格。

8 标志、包装、运输、贮存及随行文件

8.1 标志

8.1.1 产品标志

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。

8.1.2 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。

8.2 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 、1t ，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。

8.3 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。

8.4 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。

8.5 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。

9 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：

a) 产品名称；

b) 牌号、类别；

c) 产品净重；

d) 本文件编号；

e) 本文件中其他需要供需双方协商确定的内容；

f) 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：

*Xa* ——待测相在试料中的质量含量，（%）；

*K* —— 比例常数。对同一辐射，该常数与待测相及参考物质有关；

*I*a *(hi* *ki* *ii* *)* ——试料加入参考物质后，待测相*(hi* *ki* *ii* *)* 晶面的衍射线累积强度； *Ir* *(hj* *kj* *ij* *)*——试料加入参考物质后，参考相*(hj* *kj* *ij* *)* 晶面的衍射线累积强度； *I(hi* *ki* *ii* *)* ——参考试样中待测相*(hi* *ki* *ii* *)* 晶面的衍射线累积强度；

*I(hj* *kj* *ij* *)* ——参考物质加入纯待测物质后，参考相*(hj* *kj* *ij* *)* 晶面的衍射线累积强度； *Wr* ——待测粉末加入参考物质后，参考物质的质量；

*Wa* ——待测粉末加入参考物质后，所取待测粉末的质量；

*Wrr* ——参考试样中参考物质的质量；

*War* ——参考试样中纯待测物质的质量。

本方法特点是通过先求*K*值，最后测定*Xa* 。

A.2 样品的要求与制备

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：

a) 在测试过程中，其物理、化学性质稳定，不易潮解；

b) 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；

c) 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.2.1.2.2 的 要求。

YS/T × × × × ×— × × × ×

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：

*μ*1 ——氧化亚钴的线吸收系数，1/Bm；

*μ* ——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*K*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：参考样品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.2.1.2.2的要求。

A.2.1.4 混合

将A.2.1.2.3和A.2.1.2.4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 试验条件

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 参考样品值的测定

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.2.1.2选择的纯参考物质，应按A.4.1.1进行纯度检测。

A.4.1.3 按A.2.1.1和A.2.1.2分别配样。

A.4.1.4 按A.2.1.4和A.2.2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.2.2.2制样，以使被测的氧化亚钴相所选取的各衍射线符合A.3.3。

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.4.1.7测定的值和A.4.2.2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%。

附录 B

(资料性)

四氧化三钴微观结构分析物相定性、半定量及晶型结构分析方法 X 射线衍射法

B.1 工作原理

一种粉末样品有良好的的晶粒结构，X 射线是电磁波，其波长与晶体中有序排列的原子、离子间距相近，在同一个数量级，因此当 X 射线穿过待测样品晶体时同样会出现衍射现象，得到衍射花样 获得衍射谱图或数据，从而确定晶体结构，衍射谱图和数据库的物质标准卡片对照，获得物相定性、半定量结果。

B.2 试样的要求与制备

B.2.1样品或材料

B.2.1.1标准样品：结晶完美、纯度较高的硅粉、刚玉（α-Al 2 O 3 ）等，用于衍射角校正、相对强度校正、仪器分辨率校正。

B.2.1.2试料板：用于试料填装的各种试料板，常用的有中空铝试料板，凹槽玻璃试料板，侧空铝试料板，单晶硅或多孔材料等无本底试料板。

B.2.1.3专用载玻片。

B.2.2制样

测量前样品应充分混合，确保使用的样品是具有代表性的。粉末样品如晶粒较大或大小不均时，应用玛瑙研钵研磨。注意避免研磨过程中样品发生化学反应、结构转化。将样品座用酒精棉擦干净。将样品粉末装填在合适的试料板内，填满试料板，放入样品座，用载玻片轻轻压平试料，将样品座固定在样品架上。

B.3 试验仪器和实验条件

不同的仪器生产厂家或同一个公司不同型号的仪器，在硬件和软件上会存在一些重大差别，在仪器说明书中应提供足够的信息以判定这些差别。

本方法所述具体参数是基于以下型号的 X 射线衍射仪：D8-Advance，德国 Bruker 公司。

B.4 试验步骤及数据处理

B.4.1实验步骤

B.4.1.1启动计算机。先打开循环水，然后打开 X 射线衍射仪主机电源。 待 Busy 灯灭后，把高压发生器的钥匙从“0”拧到“1”。 打开高压发生器，步骤：

B.4.1.2按加热键持续 2 秒钟直到绿色小灯亮为止。

B.4.1.3循环几分钟后按 On 键。 点击测量软件 DIFFRAC plus XRD Commander，在菜单点击 Init Drives 做仪器初始化。

B.4.2数据测定

B.4.2.1测量：点击测量软件，设定合适的测量条件：电压 40KV， 电流 40mA。 设置测量参数，然后点击Start 进行扫描，结束后点击 Stop。不同样品测量参数设定有异，测量参数见表 1。

表 1 测量参数设定

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | 扫描角度（°） | 步长（°） | 扫描速度（sec/step） | PDF 卡片号 |
| 四氧化三钴 | 30～70 | 0.02 | 0.3 | 42-1467；43-1004 |

B.4.2.2 保存结果。

B.4.2.3点击 XRD EVA 软件，打开 File，点击 Import scan file 导入测量图谱，进行数据处理。

B.4.2.4定性分析

打开 EVA 软件，导入测量图谱，点击 Search/Match 窗口，选中所有元素或者单选可能有的元素，将其元素图标变成绿色或灰色，进行自动寻峰，找出跟衍射峰一致的标准图谱。若测量所得衍射峰与标准谱图一一对应，则只有一种物相，若还有其他衍射峰，则需要继续寻找新物相，直到测试所得全部衍射峰与标准谱图全部一一对应。有几个物相的标准谱图则说明有几种物相。

B.4.2.5半定量分析

根据定性分析结果，打开 Tool Box 窗口，找出测量所得衍射峰最强峰的强度、各物相的参比强度。

B.4.2.6三元样品半峰宽分析

B.4.2.7 001 峰指的是图谱最高峰。

B.4.2.8导入数据，点右键，点 Smooth，在 Smooth Factor 中输入 0.45，点 Replace，进行平滑谱线。

B.4.2.9 点 Tool、点 Create Area，出现对话框，在 Left Angle 中输入 001 峰左侧底部的角度值 18，在 RightAngle中输入001峰右侧底部的角度值21，然后点击FWHM，则会在对话框中显示出数据（如FWHM 0.318），即为 001 半峰宽的数值。

B.4.3试验数据处理

定性结果以所含各物相的分子式表示，半定量结果以所含各物相的分子式及其相应的百分含量表示。半峰宽单位为度。