



中华人民共和国有色金属行业标准

YS/T 633—2015
代替 YS/T 633—2007

四氧化三钴

Cobaltous oxide

2015-04-30 发布

2015-10-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 YS/T 633—2007《四氧化三钴》。本标准与 YS/T 633—2007 相比,主要有如下变动:

- 增加了产品分类及牌号;
- 化学成分中增加了杂质元素 Zn 及磁性异物的要求及其检测方法;
- 物理性能中增加了振实密度、比表面积的要求及其检测方法;
- 删除了化学成分中 S、C 含量限定及其检测方法。

本标准由全国有色金属标准化技术委员会(SAC/TC 243)提出并归口。

本标准负责起草单位:深圳市格林美高新技术股份有限公司、金川集团股份有限公司、浙江华友钴业股份有限公司、广东邦普循环科技有限公司、北京当升材料科技股份有限公司。

本标准主要起草人:李智专、吴亚辉、陈雪华、李长东、张云河、蒋晓锋、周良、余海军、刘亚飞、许开华、闫忠强、谢柏华、谢英豪、宋顺林。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- YS/T 633—2007。

四氧化三钴

1 范围

本标准规定了四氧化三钴(Co_3O_4)的要求、试验方法、检验规则及标志、包装、运输、贮存、质量证明书和合同(或订货单)内容。

本标准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

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 四氧化三钴化学分析方法 磁性异物含量测定 磁选分离-电感耦合等离子体发射光谱法

JY/T 010 分析型扫描电子显微镜方法通则

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

磁性异物 magnetic impurity

在一定的磁场强度下,四氧化三钴产品中能被磁体吸附的磁性铁、镍、锌和铬。

4 要求

4.1 产品分类

产品按其化学成分,分为 Co_3O_4 -0、 Co_3O_4 -1、 Co_3O_4 -2 三个牌号。

YS/T 633—2015

4.2 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		Co ₃ O ₄ -0	Co ₃ O ₄ -1	Co ₃ O ₄ -2
Co 含量/%		72.6~73.6		
杂质含量(质量分数)/%, 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	0.030
	Ca	0.005	0.010	0.020
	Mg	0.010	0.015	0.020
	Pb	0.005	0.005	0.005
	Al	0.001	0.003	0.005
	Zn	0.003	0.005	0.010
	Mn	0.005	0.005	0.010
	Si	0.005	0.010	0.010

注：如需方有其他要求时，根据客户的要求进行。

4.3 物理性能

4.3.1 产品的松装密度 ≥ 0.5 g/cm³，振实密度 ≥ 1.5 g/cm³，比表面积 ≥ 0.5 m²/g。

4.3.2 产品的中位径(D50)为 2 μ m ~ 25 μ m。

4.3.3 产品的氧化亚钴(CoO)相不超过 5%。

4.3.4 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 0.000 1%。

4.3.5 产品的微观形貌为球形或类球形。

4.4 外观质量

4.4.1 产品应呈灰黑色粉末状、同批颜色保持一致。

4.4.2 产品应保持干燥洁净，且无目视可见夹杂物或结块。

4.5 其他

如需方对产品有其他特殊要求，由供需双方协商确定。

5 试验方法

5.1 产品中钴含量的测定按 YS/T 710.1 的规定进行。

5.2 产品中钠含量的测定按 YS/T 281.18 的规定进行。

5.3 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。

5.4 产品中铝含量的测定按 YS/T 281.17 的规定进行。

- 5.5 产品中硅含量的测定按 YS/T 710.5 的规定进行。
- 5.6 产品的松装密度的测定按 GB/T 1479.1 的规定进行。
- 5.7 产品的振实密度的测定按 GB/T 5162 的规定进行。
- 5.8 产品的比表面积测定按 GB/T 19587 的规定进行。
- 5.9 产品的中位径(D50)按 GB/T 19077.1 的规定进行。
- 5.10 产品中氧化亚钴相的测定按附录 A 的规定进行,或由供需双方协商。
- 5.11 产品中磁性异物的测定按 YS/T 1057 的规定进行。
- 5.12 产品的微观形貌按 JY/T 010 的规定进行。
- 5.13 产品的外观质量用目测进行检查。

6 检验规则

6.1 检查和验收

- 6.1.1 产品应由供方进行检验,保证产品质量符合本标准及订货单(或合同)的规定,并填写质量证明书。
- 6.1.2 需方应对收到的产品按本标准的规定进行检验,检验结果与本标准的规定及订货单(或合同)不符时,应在收到产品之日起 30 日内向供方提出,由供需双方协商解决。如需仲裁,仲裁取样由供需双方在需方共同进行。

6.2 组批

产品应成批提交验收,每一批由同一牌号的产品组成,批重不大于 10 000 kg。

6.3 检验项目及取样

每批产品出厂前应进行检验,产品的检验项目及取样方法应符合表 2 的规定。

表 2 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		4.3.1	5.6
振实密度			5.7
比表面积			5.8
中位径(D50)		4.3.2	5.9
氧化亚钴(CoO)相		4.3.3	5.10
磁性异物含量		4.3.4	5.11
微观形貌		4.3.5	5.12
外观质量	逐桶(袋)	4.4	5.13

6.4 检验结果的判定

- 6.4.1 产品的化学成分检验不符合本标准规定时,则判该批产品为不合格。
- 6.4.2 产品的松装密度、振实密度、比表面积、中位径(D50)、微观形貌检验不符合本标准规定时,应在

YS/T 633—2015

该批产品中对不符合本标准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标准的规定时,则判该批产品为不合格。

6.4.3 产品的外观质量不符合本标准的规定时,则判该桶(袋)产品为不合格。

7 标志、包装、运输、贮存及质量证明书

7.1 标志

7.1.1 内包装标志

经检验合格的产品内包装上应打印如下标志(或贴标签):

- a) 供方名称、商标;
- b) 产品名称、牌号;
- c) 供方技术监督部门的印记;
- d) 产品批号。

7.1.2 外包装标志

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

7.2 包装

产品经检验合格后,采用铝塑袋或塑料袋包装,每袋净重 25 kg、500 kg、1 000 kg,并放于包装桶或吨袋中。

7.3 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,不得滚动、倒置,并防止产品的内包装损坏。

7.4 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。

7.5 质量证明书

每批产品应附有产品质量证明书,其上注明:

- a) 供方名称、地址、电话;
- b) 产品名称、牌号;
- c) 产品批号;
- d) 净重和件数;
- e) 各项分析检验结果和技术监督部门的印记;
- f) 本标准编号;
- g) 生产日期。

8 订货单(或合同)内容

本标准所列产品的订货单(或合同)应包括下列内容:

- a) 产品名称；
- b) 产品牌号；
- c) 产品数量；
- d) 本标准编号；
- e) 其他。

附 录 A

(资料性附录)

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 范围

本附录规定了四氧化三钴中氧化亚钴相的测定方法。
本附录适用于四氧化三钴中氧化亚钴相的测定。

A.2 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式(A.1)、式(A.2)进行计算;

$$X_a = \frac{1}{K_r^a} \cdot \frac{I_a(h_i k_i i_i)}{I_r(h_j k_j i_j)} \cdot \frac{W_r}{W_a} \dots\dots\dots (A.1)$$

$$K_r^a = \frac{I_a^r(h_i k_i i_i)}{I_r^r(h_j k_j i_j)} \cdot \frac{W_r^r}{W_a^r} \dots\dots\dots (A.2)$$

式中:

- X_a ——待测相在试料中的含量;
- K_r^a ——比例常数。对同一辐射,该常数与待测相及参考物质有关;
- $I_a(h_i k_i i_i)$ ——试料加入参考物质后,待测相($h_i k_i i_i$)晶面的衍射线累积强度;
- $I_r(h_j k_j i_j)$ ——试料加入参考物质后,参考相($h_j k_j i_j$)晶面的衍射线累积强度;
- $I_a^r(h_i k_i i_i)$ ——参考试样中待测相($h_i k_i i_i$)晶面的衍射线累积强度;
- $I_r^r(h_j k_j i_j)$ ——参考物质加入纯待测物质后,参考相($h_j k_j i_j$)晶面的衍射线累积强度;
- W_r ——待测粉末加入参考物质后,参考物质的质量;
- W_a ——待测粉末加入参考物质后,所取待测粉末的质量;
- W_r^r ——参考试样中参考物质的质量;
- W_a^r ——参考试样中纯待测物质的质量。

本方法特点是通过先求 K_r^a 值,最后测定 X_a 。

A.3 试样的要求与制备

A.3.1 配样

A.3.1.1 称量

配样称量时,称量的相对偏差不得大于 0.1%。

A.3.1.2 参考物质与参考试样

A.3.1.2.1 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 A.3.1.2.2 的要求。

A.3.1.2.2 参考物质、待测相的线吸收系数和颗粒直径应满足式(A.3):

$$|\mu_1 - \bar{\mu}| \cdot \frac{D}{2} \leq 100 \quad \dots\dots\dots (A.3)$$

式中:

- μ_1 ——氧化亚钴的线吸收系数, cm^{-1} ;
- $\bar{\mu}$ ——参考物质与氧化亚钴的混合物的线吸收系数;
- D ——颗粒直径,单位为微米(μm)。

参考物质和待测相的颗粒直径允许范围为 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 。

A.3.1.2.3 求 K_r^a 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:

$$\frac{W_r}{W_a} = 1 : 1$$

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.3.1.2.4 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.3.1.3 纯待测物质与参考物质

A.3.1.3.1 在整个测定过程中,纯待测物质与参考物质应不发生相变、不潮解、化学性质稳定。

A.3.1.3.2 纯待测物质的颗粒直径应满足 A.3.1.2.2 的要求。

A.3.1.4 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.3.2 试料的制备

A.3.2.1 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。

试样的厚度应满足式(A.4):

$$t \geq \frac{3.45 \sin \theta}{\mu_1} \cdot \frac{\rho}{\rho_1} \quad \dots\dots\dots (A.4)$$

式中:

- t ——试样的厚度,单位为厘米(cm);
- θ ——掠射角,单位为度($^\circ$);
- μ_1 ——试样的线吸收系数, cm^{-1} ;
- ρ ——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/cm^3);
- ρ_1 ——混合试料的实测密度,单位为克每立方厘米(g/cm^3)。

A.3.2.2 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.4 实验仪器和实验条件

A.4.1 衍射仪

衍射仪综合稳定度优于 1%。

注 1: 本标准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 10 min 测量一次衍射强度,在 8 h 内所测衍射线强度值的相对标准偏差 σ 。

A.4.2 实验条件

A.4.2.1 扫描步长

选用 0.01°或 0.005°为宜。

A.4.2.2 驻留时间

选用 4 s 或 4 s 以上为宜。

A.4.3 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.5 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.5.1 参考试样 K_p° 值的测定

A.5.1.1 欲求 K_p° 值的纯氧化亚钴相,需先进行 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.5.1.2 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.5.1.3 按 A.3.1.1 和 A.3.1.2 分别配样。

A.5.1.4 按 A.3.1.4 和 A.3.2 制样。

A.5.1.5 记录所选用的各衍射线的累积强度。

A.5.1.6 每个试样至少重复制样 3 次,每次制成的试样测量 3 次衍射线累积强度。把每次的衍射线累积强度值代入式(A.2)求出每次的 K_p° 值,取其平均 K_p° 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 按式(A.5)计算:

$$\sigma = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (\bar{Y} - Y_i)^2}}{\bar{Y}} \dots\dots\dots (A.5)$$

式中:

\bar{Y} —— n 次测量结果的平均值;

Y_i —— 第 i 次测量结果;

n ——测量次数。

A.5.1.7 按式(A.2)计算 K_r^a 值。

A.5.2 氧化亚钴相含量的测定

A.5.2.1 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.5.2.2 按 A.5.1.6 记录各相应衍射线的累积强度。

A.5.2.3 将 A.5.1.7 测定的 K_r^a 值和 A.5.2.2 的结果代入式(A.1)计算出氧化亚钴相的含量 X_a 。

A.5.3 若满足上述要求,则 X_a 相对偏差 $\leq 5\%$ 。

中华人民共和国有色金属
行业标准
四氧化三钴

YS/T 633—2015

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址: www.gb168.cn

服务热线: 400-168-0010

010-68522006

2016年1月第一版

*

书号: 155066·2-29201

版权专有 侵权必究



YS/T 633—2015