

中华人民共和国国家标准化指导性技术文件

GB/Z 44005.1—2024

纳米技术 黏土纳米材料 第1部分：层状黏土的特性及测量方法

Nanotechnologies—Clay nanomaterials—Part 1: Specification of characteristics and measurement methods for layered clay nanomaterials

(ISO/TS 21236-1:2019, MOD)

2024-04-25 发布

2024-11-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

目 次

前言 III

引言 IV

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 缩略语 3

5 特性及测量方法 3

6 报告..... 11

附录 A（资料性） 层状黏土纳米材料的基本信息 13

附录 B（资料性） 有机改性层状黏土纳米材料(有机黏土) 14

参考文献 15

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。

本文件是 GB/T 44005《纳米技术 黏土纳米材料》的第 1 部分。GB/T 44005 已经发布了以下部分：

——第 1 部分：层状黏土的特性及测量方法。

本文件修改采用 ISO/TS 21236-1:2019《纳米技术 黏土纳米材料 第 1 部分：层状黏土的特性及测量方法》。文件类型由 ISO 的技术规范调整为我国的国家标准化指导性技术文件。

本文件与 ISO/TS 21236-1:2019 的技术差异及其原因如下：

——用我国标准已有的术语定义替换了 ISO/TS 21236-1:2019 中“松装密度”“黏土”及“振实密度”的定义（见 3.2、3.4、3.22）。

本文件做了下列编辑性改动：

——用 GB/T 31057.1—2014 和 GB/T 31057.2—2018 分别替换了资料性引用的《日本药典》(JP) 和《欧洲药典》以适应我国技术发展（见 5.4.6）；

——用 GB/T 22879—2008 和 GB/T 40277—2021 分别替换了资料性引用的 TAPPI T646 和 TAPPI T452，以适应我国技术发展（见 5.4.11）；

——用 GB/T 7702.6—2008 替换了资料性引用的 ASTM C837-09(2014)，以适应我国技术发展（见 5.4.13）。

——调整了参考文献。

请注意本文件的某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。

本文件由中国科学院提出。

本文件由全国纳米技术标准化技术委员会(SAC/TC 279)归口。

本文件起草单位：许昌学院、中国医学科学院基础医学研究所、国家纳米科学中心、枣庄学院、许昌市质量技术监督检验检测中心。

本文件主要起草人：何伟伟、杨启、温涛、张亚红、许海燕、吴晓春、纪英露、郑直、刘建波、法文君、郭志勇、谈一兵、李大鹏。

引 言

黏土指的是主要由细粒矿物组成的天然或合成材料,在不同的含水量范围内表现出可塑性,并在烧制或干燥时变硬。黏土中矿物质一般是横向尺寸小于 2 μm 的硅酸盐。地球表面的黏土非常丰富,它们形成的岩石被称为页岩,几乎是所有沉积岩的主要成分。小尺寸颗粒和独特晶体结构赋予黏土材料一些特殊性能,包括阳离子交换容量、润湿时的塑性、催化活性、膨胀和低渗透性^[18]。层状黏土纳米材料是黏土材料的一类,其外部尺寸(厚度)或内部结构尺寸(层间距)为纳米级。

除了结构和组成外,决定黏土和黏土纳米材料特性和应用的其他重要因素见附录 A。这些因素包括矿物杂质、有机材料、可交换离子和可溶性盐的类型、数量以及形态^[2]。作为层状结构矿物,天然和改性黏土是非常重要的工业用料。在原始状态下,黏土材料通常是亚纳米层状结构,呈束状和剥落态。而对于插层态黏土,它们是厚度和层间距均为纳米级的结构化纳米材料。对黏土进行改性,如疏水性、层间距、可交换离子和表面基团等,能扩大其在高性能纳米复合材料、有效流变改性剂或生物医学应用等领域的应用范围。事实证明,聚合物复合材料中少量分散的插层或剥离的有机改性层状黏土纳米材料(见附录 B)对阻隔性、拉伸模量、机械强度和阻燃性等性能具有显著影响。层状黏土纳米材料有许多工业应用,纯化和改性黏土能用于纸张涂层以提高白度并具备适宜的墨水吸收性、轮胎橡胶寿命延长剂、混凝土以及诸多工业生产中的催化剂。由于其良好阳离子交换容量、低渗透性和长期结构稳定性,还能用于石油净化、制药、陶瓷工业、土壤稳定、瓷器、核废料及化学废料屏障。此外,层状黏土纳米材料还用于净化工业、农业和食品工程、聚合物纳米复合材料、除臭剂、杀虫剂载体、农药载体、钻井液、干燥剂、洗涤剂、增塑剂、乳液稳定剂、食品添加剂、化妆品应用及环境修复等其他领域^{[18][19]}。

在黏土纳米材料应用中,其基本性质(如表 1 所示)起着重要作用。这些特性由层状黏土纳米材料的供方测量并给出。事实上,这些基本特性的确定将有助于供需双方的沟通。这些特性适用于所有工业层状黏土纳米材料的应用,如纳米复合材料、纸张、墨水、净化和催化剂。除了表 1 中列出的基本性质外,表 2 中列出了层状黏土纳米材料的其他可选特性,根据供需双方的协议来测量和报告。

GB/T 44005《纳米技术 黏土纳米材料》拟由 2 个部分构成。

- 第 1 部分:层状黏土的特性及测量方法。目的在于给出层状黏土纳米材料相关术语与定义,明确和规范层状黏土纳米材料特性的分析与表征,允许不同机构测试结果进行比较与评价。
- 第 2 部分:阻气性膜用黏土纳米片的特性及测量方法。目的在于给出阻气性膜用黏土纳米片的相关术语与定义,明确和规范阻气性膜用黏土纳米片的分析与表征,允许不同机构测试结果进行比较与评价。

纳米技术 黏土纳米材料
第 1 部分：层状黏土的特性及测量方法

1 范围

本文件给出了粉状和化学改性层状黏土纳米材料的特性,描述了相关测量方法。
本文件不涉及黏土纳米材料的健康、安全和环境问题。

2 规范性引用文件

本文件没有规范性引用文件。

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

形状因子 aspect ratio
横向尺寸与厚度之比。
[来源:ISO 8336:2017,3.13]

3.2

松装密度 bulk density
在规定条件下颗粒材料自然填充的单位容积的质量。
[来源:GB/T 31057.1—2014,3.1]

3.3

阳离子交换容量 cation exchange capacity
单位质量的黏土纳米材料样品中的可交换阳离子量。

3.4

黏土 clay
以黏土矿物为主体,并含有部分非黏土矿物或有机物,与水混合具有可塑性的天然细颗粒矿物集合体。
注 1: 具体见参考文献[20]。
注 2: 黏土通常含有层状硅酸盐,也可能包含具备可塑性和干燥/烧制硬化属性的其他类型材料。其组成相中还可能含有不具备可塑性的材料和有机物。不同学科对黏土颗粒的大小有独特的定义,在定义中使用了“细颗粒”而不是一个精确值。由于这些尺寸因学科而异,因此在应用中给出颗粒尺寸很重要。
[来源:GB/T 5000—2018,3.4,有修改]

3.5

黏土纳米材料 clay nanomaterials
具有纳米级外部尺寸或内部结构的黏土材料。

3.6

可交换离子 exchangeable ion
黏土中与其他离子进行交换的离子。

注：见参考文献[21]。

3.7

剥离态黏土 **exfoliated clay**

分离状态的多层或单层黏土。

注 1：通常情况下，层状黏土纳米材料的剥离是在液体悬浮液中施加剪切力进行的。

注 2：见参考文献[22]。

3.8

成膜性 **film formability**

黏土形成自支撑膜的能力(均匀有序的层状膜)。

注：见参考文献[23]。

3.9

层间厚度 **gallery thickness**

黏土层之间的距离。

3.10

插层态黏土 **intercalated clay**

将异质材料(原子、分子和纳米颗粒)插入主体结构(晶格或其他大分子结构)的黏土。

3.11

层间距 **interlayer distance**

层间厚度(高度)与单片层厚度之和，等于相邻的相同黏土层之间距离。

3.12

层 **layer**

受限于某一维度，处于一个凝聚相内部或表面的离散材料。

[来源：ISO/TS 80004-11:2017,3.1.2]

3.13

层状黏土纳米材料 **layered clay nanomaterial**

由单层或多层结构组成的黏土纳米材料。

3.14

烧失量 **loss on ignition**

在高达 1 000 ℃ 的热处理过程中，干燥样品的质量损失。

3.15

含水量 **moisture content**

样品中含水质量与样品质量之比。

3.16

纳米复合材料 **nanocomposite**

由两个或多个相分离的材料组成的混合物固体，其中一相或多相为纳米相。

[来源：GB/T 30544,4—2019,3.2]

3.17

纳米结构 **nanosstructure**

具有纳米尺度的内部或表面结构。

[来源：ISO/TS 80004-11:2017,3.1.8]

3.18

有机黏土 **organoclay**

通过用有机阳离子交换原有的层间阳离子改性后的黏土。

3.19

页硅酸盐 **phyllosilicate**

硅酸盐矿物,如云母,其四面体硅酸盐基团连成片状。

注:见参考文献[24]。

3.20

蒙脱石 **smectite**

黏土矿物(如膨润土)吸水时将发生可逆膨胀。

3.21

比表面积 **specific surface area**

样品的绝对表面积除以样品质量。

[来源:GB/T 19587—2017,3.15]

3.22

振实密度 **tap density**

在规定条件下粉体经振实后所测得的单位体积的质量。

[来源:GB/T 31057.2—2018,3.1]

3.23

总表面积 **total surface area**

外表面积和内表面积之和。

4 缩略语

下列缩略语适用于本文件。

AFM:原子力显微镜(Atomic Force Microscopy)

BET:布鲁诺尔-埃米特-泰勒法(Brunauer-Emmett-Teller)

FESEM:场发射扫描电子显微镜(Field Emission Scanning Electron Microscopy)

FTIR:傅里叶变换红外光谱(Fourier Transform Infrared Spectrometry)

ICP-MS:电感耦合等离子体质谱法(Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry)

ICP-OES:电感耦合等离子体发射光谱法(Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry)

LOI:烧失量(Loss On Ignition)

SEM:扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscopy)

TEM:透射电子显微镜(Transmission Electron Microscopy)

TGA:热重分析(Thermogravimetric Analysis)

UV-Vis:紫外可见分光光度法(Ultraviolet-visible Absorption Spectrophotometry)

XPS:X射线光电电子能谱(X-ray Photoelectron Spectrometry)

XRD:X射线衍射分析(X-ray Diffraction)

XRF:X射线荧光光谱(X-ray Fluorescence)

5 特性及测量方法

5.1 概述

本章给出了层状黏土纳米材料的基本特性、可选特性及其相关测量方法。本章还列出了描述各个特性的测量方法相关标准。需要注意,这些标准尚未经完全验证应用于层状黏土纳米材料。

5.2 基本特性

表 1 列出了层状黏土纳米材料的基本特性。需测量的特性应根据供需方的协议从表 1 中选择。表 1 还给出了各基本特性测量结果的推荐测量方法、其他测量方法和相关标准等信息。

表 1 基本特性和相关测量方法

| 特性 | | 单位 | 推荐测量方法 | 其他测量方法 | 相关测量标准 |
|------|---------|-------------------|---------|-----------------------|-------------------|
| 1-1 | 化学成分含量 | kg/kg | ICP-MS | ICP-OES 或 XRF 法 | — |
| 1-2 | 矿物成分含量 | kg/kg | XRD 法 | — | — |
| 1-3 | 层间距 | nm | XRD 法 | TEM 法或者 FESEM 法 | — |
| 1-4 | 厚度 | nm | AFM 法 | TEM 法或者 FESEM 法 | — |
| 1-5 | 形状因子 | — | AFM 法 | SEM 法,TEM 法或者 FESEM 法 | — |
| 1-6 | 松装密度 | kg/m ³ | 漏斗法 | — | GB/T 31057.1—2014 |
| 1-7 | 阳离子交换容量 | cmol(+)/kg | 斯科伦伯格方法 | — | ISO 23470:2018 |
| 1-8 | 烧失量 | kg/kg | TGA 法 | 加热称重法 | ISO/TR 18230:2015 |
| 1-9 | 吸水率 | kg/kg | 吸水法 | Enslin-Neff 法 | ISO 10769:2011 |
| 1-10 | 含水量 | kg/kg | TGA 法 | 炉干法 | ISO 10769:2011 |

5.3 可选特性

除了基本特性(表 1),还有一些与特定应用有关的其他重要特性。表 2 中所列的可选特性可根据供需双方的协议进行测量。表 2 还给出了各可选特性测量结果的推荐测量方法、其他测量方法和相关标准等信息。

表 2 可选特性和相关测量方法

| 特性 | | 单位 | 推荐测量方法 | 其他测量方法 | 相关测量标准 |
|-----|----------|-------------------|---------------|---------------------|-------------------|
| 2-1 | 亮度 | — | 反射计法 | — | GB/T 22879—2008 |
| 2-2 | 颜色 | — | 比色法 | — | — |
| 2-3 | 亚甲基蓝吸附能力 | mmol/100 g | 滤纸法 | UV-Vis | GB/T 7702.6—2008 |
| 2-4 | 内聚系数 | kPa | 直剪试验法 | — | ISO 17892-7:2017 |
| 2-5 | 振实密度 | kg/m ³ | 固定质量法 | — | GB/T 31057.2—2018 |
| 2-6 | 比表面积 | m ² /g | 气体吸附法 | 乙二醇单甲基吸附法 | ISO 9277:2010 |
| 2-7 | 薄膜成型性 | — | 薄膜注塑及外观检查法 | — | — |
| 2-8 | 电阻率 | Ω·m | 四探针法 | — | — |
| 2-9 | 修饰类型 | — | 红外光谱法或 FTIR 法 | 拉曼光谱法、XPS 法或 UV-Vis | — |

5.4 特性和测量方法说明

以下是对表 1 和表 2 中所列特性以及测量方法的描述。

5.4.1 化学成分含量

化学成分含量是指层状黏土纳米材料样品中所包含的某种化学元素的质量与干燥样品的质量之比。层状黏土纳米材料样品的化学成分含量应使用适当的测量方法进行测量。测量结果通常以质量分数(%)表示。

ICP-MS 湿化学分析能用于化学成分含量(即使是杂质水平的元素)的测量。该方法在常压、氩气等离子体中,高温下产生离子,并使用质谱仪进行检测。

层状黏土纳米材料样品能用多种溶解剂进行分解,包括强酸、氢氟酸或其混合物。偏硼酸锂(LiBO_2)熔融是分解硅酸盐材料的主要选择之一,因为它能有效地溶解最难处理的矿物。或采用等离子体源将样品解离成其组成原子或离子,用 ICP-MS 或 ICP-OES 来分析。在化学成分报告中,除了给出主要元素外,也需要给出杂质。

XRF 法也是一种在实验室和工业环境中定性和定量测定层状黏土纳米材料样品元素成分含量的方法。这种方法耗时较少,但它有最低检测含量限制,因此不能用于杂质水平的化学成分含量测量。

5.4.2 矿物成分含量

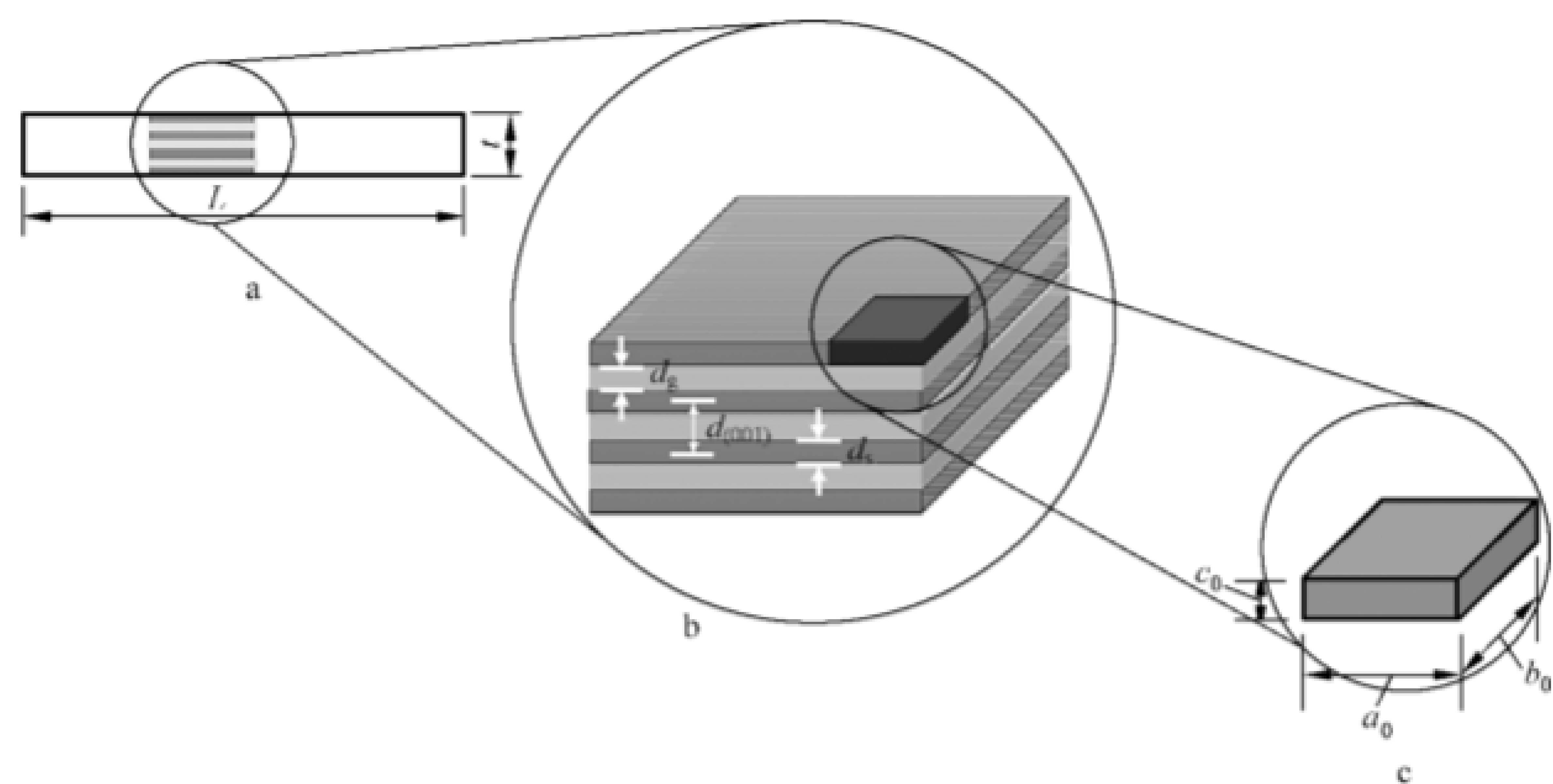
矿物成分含量是指包含在层状黏土纳米材料样品中的矿物成分的质量与干燥样品的质量之比。矿物成分含量应使用适当的测量方法进行测量。测量结果通常以质量分数(%)表示。

层状黏土纳米材料样品的主要矿物成分含量采用干燥样品的 XRD 法来确定。这种技术通过观察 X 射线束击中样品时产生的衍射图案来提供样品的晶体学信息^{[25][26]}。

尽管许多基于 XRD 技术的量化方法准确度很高,但样品制备、数据处理和标准的选择对于层状黏土纳米材料样品的 XRD 量化至关重要^[27]。

5.4.3 层间距

层状黏土纳米材料的厚度、长度和其他一些结构参数如图 1 所示。



- 标引符号说明：
- a —— 层状黏土纳米材料；
 - b —— 深灰色区域代表单片黏土材料，浅灰色区域代表相邻两片黏土的间距；
 - c —— 层状纳米黏土结构单元尺寸示例；
 - L —— 层状黏土的横向尺寸；
 - t —— 层状黏土纳米材料厚度；
 - d_s —— 片层厚度；
 - d_g —— 层间厚度；
 - $d_{(001)}$ —— 层间距；
 - a_0, b_0, c_0 —— 结构单元尺寸参数。

图 1 层状黏土纳米材料的结构参数

黏土和黏土纳米材料的层间距采用 XRD 图谱、布拉格方程($n\lambda = 2d \sin \theta$)计算。在布拉格方程中, d 是黏土的层间距, λ 是 X 射线的波长, θ 是峰值角度, n 是层数。在 $n=1$ 的情况下,布拉格方程中的 d 是 d_{001} ,这是层状黏土纳米材料样品的层间距。图 2 显示了层状黏土纳米材料的典型 XRD 图谱。

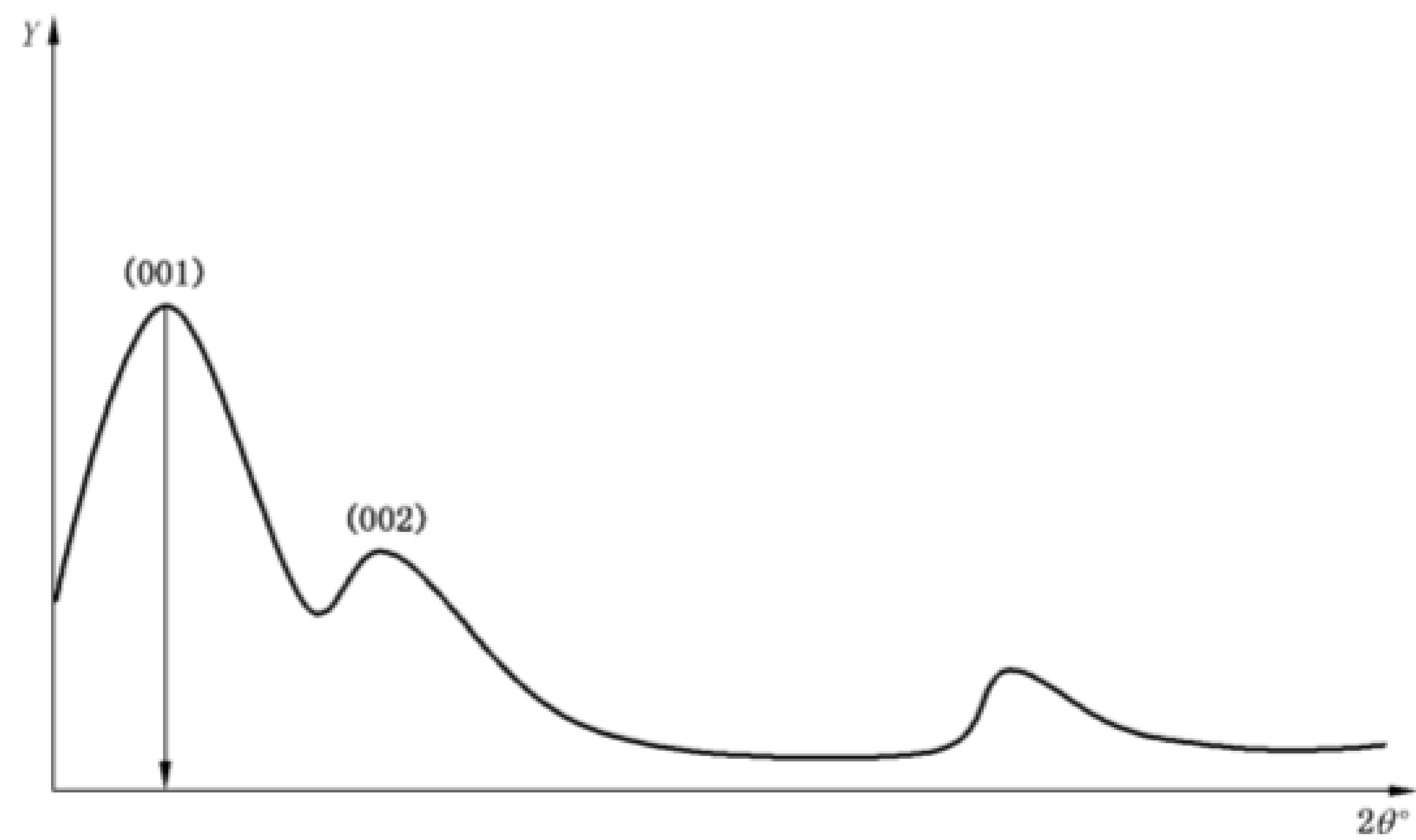


图 2 层状黏土纳米材料样品典型低角度 X 射线衍射图谱

XRD 法简单易行,是测定层状黏土纳米材料样品层间距的首选方法。其他方法,如 TEM 和 FESEM,可对层状黏土纳米材料进行更详细的结构分析。TEM 可用于层状黏土纳米材料的结构分析。该方法通过电子束与样品相互作用并到达检测器,产生具有原子级分辨率的图像和衍射图案。

FESEM 法是通过用一次电子束扫描,引起二次电子、背散射电子、吸收电子和 X 射线辐射来检测

和分析样品的表面。由这些信号构建的图像能用来确定层状黏土纳米材料的层间距。

5.4.4 厚度

层状黏土纳米材料的厚度定义为：垂直于层表面的横断面线上两条边之间的距离。当纳米材料表面厚度不同时，最大的厚度值被记为厚度。层状黏土纳米材料的厚度应使用适当的方法测量。测量方法有两种。推荐的方法是 AFM 法，另一种方法是根据层状黏土纳米材料的结构参数进行计算。测量结果以纳米(nm)为单位表示。

AFM 图像用于测定层状黏土纳米材料的厚度。当纳米材料横向沉积在基底上时，纳米材料顶部和基底表面之间三维图像上的台阶高度为层状黏土纳米材料的厚度。

从图 1 中的 b 得出，层状黏土纳米材料的内部结构呈现为包含 N 个单硅酸盐片的多层堆叠，层间距均匀^[28]。层状黏土纳米材料的厚度也能通过测量结构参数来计算。其中层间距通过 XRD 用布拉格方程计算，硅酸盐单层厚度可通过 TEM 或 FESEM 图像进行识别。厚度 t 按公式(1)计算：

$$t = (N - 1) \times d_{001} + d_s \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

d_{001} ——硅酸盐层间距，单位为纳米(nm)；

d_s ——硅酸盐单层厚度，单位为纳米(nm)；

N ——每个堆叠的平均硅酸盐层数。

5.4.5 形状因子

层状黏土纳米材料的形状因子是指层状黏土纳米材料的平均横向尺寸与平均厚度的比值^{[29][30]}。层状黏土纳米材料的形状因子应使用适当的测量方法进行测量。测量结果以无量纲数字表示。

层状黏土纳米材料的横向尺寸和厚度通过分析 AFM、SEM、FESEM 或 TEM 的图像来测量。

5.4.6 松装密度

层状黏土纳米材料粉末样品的松装密度是指未紧堆的粉末样品的质量与其体积的比值，包括颗粒间空隙的体积。应使用适当的测量方法测量松装密度，测量结果以千克每立方米(kg/m^3)为单位表示。

层状黏土纳米材料粉末样品的松装密度取决于粉末颗粒的密度和粉末中颗粒的空间排列，因此粉末松装密度测量的可重复性较差。在报告结果时，需要明确给出松装密度的测量条件。

层状黏土纳米材料粉末样品的松装密度能用量筒来确定。在该方法中，确定可能通过筛子进入具有预定体积的量筒或量杯的粉末样品的质量。具体测量方法参考相关文献，包括 GB/T 31057.1—2014 和 GB/T 31057.2—2018。

5.4.7 阳离子交换容量

阳离子交换容量是指单位质量的层状黏土纳米材料粉末样品的可交换阳离子量。阳离子交换容量应使用适当的测量方法进行测量。阳离子交换容量的测量结果以国际单位厘摩尔每千克 [$\text{cmol}(+)/\text{kg}$]表示。

ISO 23470:2018 规定了以三氯化六氨合钴溶液为萃取剂测定土壤中阳离子交换容量和可交换阳离子(Al^{3+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Na^+)含量的方法。该方法适用于参考 ISO 11464 制备的所有类型的层状黏土纳米材料粉末样品。

5.4.8 烧失量

烧失量(LOI)是指在 1 000 °C 的热处理过程中，干燥的层状纳米材料样品的重量损失。从层状黏土纳米材料样品中流失的挥发性物质包括“结合水”(水合物和不稳定羟基化合物)、有机物和挥发性无

机物,包括层状黏土纳米材料的有机改性剂。1 000 ℃时的 LOI 可通过 TGA 仪器对预干燥的样品进行重量分析。ISO/TR 18230:2015 不用于测定层状黏土纳米材料的 LOI,但在这些材料没有任何有关标准时,其中提到的程序可能有助于测量层状黏土纳米材料的 LOI。LOI 的测量结果以质量分数(%)表示。

5.4.9 吸水率

吸水率为层状黏土纳米材料样品在测试仪器中通过毛细作用吸收水的质量与样品的干燥质量的比率。吸水率 W_A 按公式(2)计算:

$$W_A = \frac{m_{wg}}{m_{wd}} \dots\dots\dots (2)$$

式中:
 m_{wg} ——试验期间吸收水的极限值,单位为克(g);
 m_{wd} ——干燥的样品质量,单位为克(g)。

吸水率宜使用适当的方法进行测量。吸水率测量结果以质量分数(%)表示。ISO 10769:2011 规定了膨润土吸水率的测量程序^[31]。

5.4.10 含水量

层状黏土纳米材料的含水量应使用适当的方法进行测量。含水量的测量结果以质量分数(%)表示。测定含水量最常用的方法是 TGA,即在 110 ℃下将层状黏土纳米材料的样品烘干至恒量。TGA 商业仪器能测量样品在惰性气体中等温加热时的质量变化与时间的关系。含水量也能用烘箱干燥法测定,即在对流烘箱中以 110 ℃加热样品至恒量,然后称量剩余样品。

5.4.11 亮度

亮度被定义为在特定的有效波长 457 nm(半峰带宽为 44 nm)下测量的从样品表面反射的蓝光的百分比。层状黏土纳米材料的亮度会影响使用层状黏土纳米材料的聚合物复合材料、纸张和其他材料的亮度。测量的亮度可能会受到测量方法的显著影响。事实上,测量值在很大程度上取决于样品的制备方式。样品制备、测量和结果报告方法宜参照 GB/T 22879—2008 或同等标准测试方法进行。GB/T 22879—2008 矿物颜料的亮度描述了一种确定黏土或其他矿物颜料亮度的程序,这些颜料在受控条件下被粉碎并制成均匀压实的颜料斑块。该方法适用于制造纸张的常用矿物,不适用于高度着色的颜料。所采用的仪器具有与 GB/T 40277—2021 中“纸浆、纸和纸板的亮度(457 nm 处的定向反射)”相同的光谱、几何和光度特性。

5.4.12 颜色

颜色作为层状黏土纳米材料的一种物理特性,使我们能预估其一些重要特性,如矿物杂质成分、铁化合物和有机化合物的存在。在层状黏土纳米材料的许多应用中,包括其在造纸和聚合物行业的应用,层状黏土纳米材料需要没有颜色或颜色受控。因此,用于此类应用的层状黏土纳米材料的用户除了要注意透明度和亮度外,还要注意样品的颜色。颜色通过视觉观察和光谱反射法来测量。色度计能用于测量样品的表面颜色。在使用色度计测量颜色的过程中,将样品(规定尺寸如 4 cm×4 cm)放在白色标准板上,用 Hunter 实验室色标来指示颜色^{[32][33]}。

5.4.13 亚甲基蓝吸附量

亚甲基蓝吸附量是一个简单的可测量的指标,它提供了黏土活性和黏土特性的指示,如阳离子交换

容量、干结合强度、溶胀潜力和浇铸速率。层状黏土纳米材料样品的亚甲基蓝吸附能力定义为：分散在水中的干燥样品所吸附的亚甲基蓝染料的最大量与干燥样品的质量比值。

亚甲基蓝吸附量宜使用适当的方法进行测量。测量结果以毫摩尔每一百克($\text{mmol}/100\text{ g}$)为单位表示。亚甲基蓝的吸附能力根据测量精度使用滤纸法或 UV-Vis 法来测量。

亚甲基蓝吸附量的测量因其应用简单且不需要特殊设备而被广泛关注^[34]。可借鉴 GB/T 7702.6—2008 给出的测量方案进行黏土材料亚甲基蓝吸附能力测定。

5.4.14 黏聚力

层状黏土纳米材料粉末样品的黏聚力与粉末样品在剪切条件下的强度有关。黏聚力宜采用适当的方法进行测量,测量结果以千帕(kPa)为单位表示。

层状黏土纳米材料的这一特性随着其表面特性和含水量的变化而变化。该测试通过使被测样品在单一剪切平面上或附近以受控应变速率产生变形而进行(由仪器配置决定)。通常测试三个或更多样品,使每个试样处于不同法向载荷下,以确定对剪切阻力、位移以及粉体强度性能的影响。

ISO 17892-7 规定了土壤黏聚力的测试程序,该文件能用于层状黏土纳米材料的黏聚力测量。

5.4.15 振实密度

层状黏土纳米材料粉末样品的振实密度取决于颗粒堆积方式。该测量方法的原理是通过敲击仪器来振实容器中定量的粉末样品,直到粉末样品的体积不再减少。测试后,粉末的质量除以其体积,就得到了振实密度。测量粉末状材料的振实密度的标准方法可借鉴参考文献[2]。

5.4.16 比表面积

层状黏土纳米材料粉末样品的比表面积是外表面积和内表面积的总和,是一个将颗粒尺度特性与层状黏土纳米材料的宏观物理和化学特性联系起来的因素。比表面积宜使用适当的方法测量。测量结果以平方米每克(m^2/g)为单位表示。

大的表面积会导致离子和分子与层状黏土纳米材料的相互作用增强。因此,总比表面积会影响黏土和黏土纳米材料的许多物理和化学特性^{[35][36]}。层状黏土纳米材料粉末样品比表面积的大小主要取决于黏土矿物的类型及其特性。特别是在细粒插层态黏土中,能区分外表面和内表面,后者是矿物的层间空间。内表面是通过测量总表面并从中减去外表面来确定^[37]。

层状黏土纳米材料粉末样品的比表面积宜通过 BET 进行测量。BET 在规定的温度和压力下测量惰性气体吸附-解吸等温线来确定吸附剂的比表面积。总表面积和宏观孔径分布也能通过 BET 和 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)解吸曲线来计算^[37]。ISO 9277:2010 规定了根据 BET,通过测量物理吸附的气体量来确定粉末或多孔固体的整体外表面积和内表面积。

然而,由于气体在孔隙内表面不能完全吸附,BET 可能有一些局限性。作为一种用于科学研究的替代方法,乙二醇单甲醚(EGME)吸附可用于测量层状黏土纳米材料的总比表面积^{[38][39]}。

5.4.17 成膜性

层状黏土纳米材料悬浮液样品的成膜性是指悬浮液在浇铸和干燥后形成独立薄膜的能力。在某些应用中,如高分子材料的不透气多层膜,这一特性很重要,宜进行测量和报告。在水^{[23][40]}或其他适当有机溶剂(如有机改性层状黏土纳米材料的庚烷)中精细分散 3%(质量分数)黏土纳米材料的悬浮液,宜在剧烈搅拌下制备,然后在适当的真空室内脱气。将约 110 mL 脱气悬浮液倒入聚丙烯托盘($200\text{ mm}\times 140\text{ mm}\times 25\text{ mm}$),并在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥 1 d。对成膜性的评价可按以下方式进行:

宜对得到的薄膜进行目测,并对其进行低速手动剥离测试。成膜性能分为 A、B、C、D 四级:A 级代表具有良好形状保持能力和与基材分离能力的柔性独立薄膜,B 级代表具有良好形状保持能力的独立

薄膜,C 级代表保持能力差的非均匀易碎薄膜,D 级代表在干燥样品中无法观察到连续性的情况。更多成膜性评估及其在气体阻隔膜上的应用相关信息查阅 ISO/TS 21236-2:2021。

5.4.18 电阻率

层状黏土纳米材料样品的电阻率是指经各向同性压制的颗粒状粉末样品,在给定横截面积和给定长度下的电阻。电阻率宜使用适当的方法进行测量。测量结果以欧姆米($\Omega \cdot \text{m}$)为单位表示。

包括水分和有机物含量在内的许多因素都会影响黏土纳米材料的电阻率。共线四探针法(见图 3)或开尔文探针法是最常用的测量低导电性材料电阻率的方法。其中两个探针提供电流,另外两个探针测量电压。该技术包括将四个等距的探头与未知电阻的样品接触。探针阵列通常以适当的压力放置在粒状层状粘土纳米材料样品的中心,如图 3 所示。体积电阻率用公式(3)计算(见 IEC 62899-202):

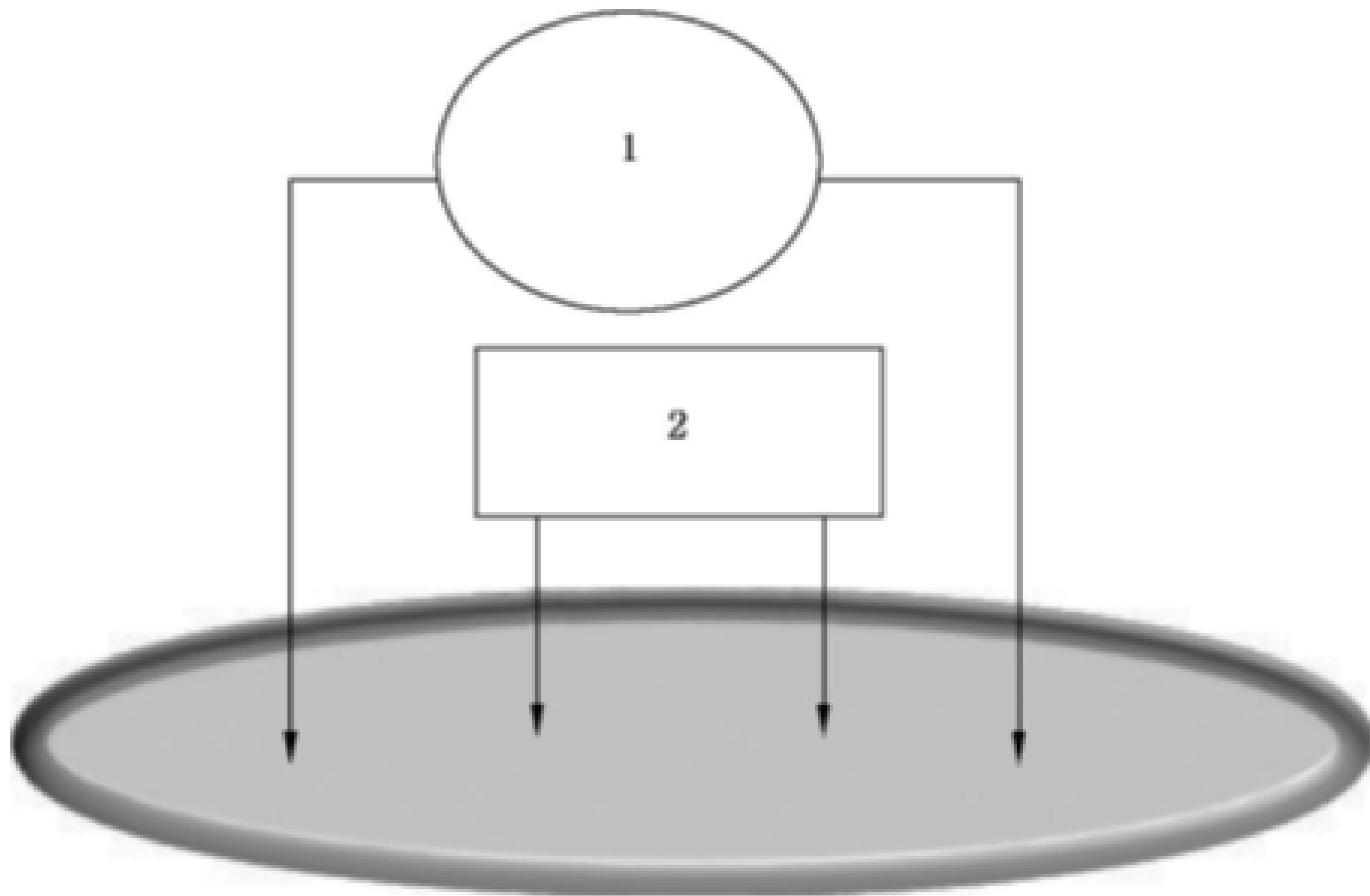
$$\rho = F \times t \times \frac{V}{I}$$

.....(3)

式中:

- ρ ——体积电阻率,单位为欧姆米($\Omega \cdot \text{m}$);
- V ——测试电压,单位为伏特(V);
- I ——恒流源,单位为安培(A);
- t ——样品厚度,单位为米(m);
- F ——校正因子。

试验结果中宜给出造粒压力、湿度条件和温度。



- 标引序号说明:
- 1——恒流源;
 - 2——电压表。

图 3 共线四探针法测量示意图

5.4.19 改性剂类型

改性剂类型是指用于改变黏土化学或结构性质的材料类型,以烷基季铵盐(见附录 B)为典型代表。可采用适当的方法确定层状黏土纳米材料的改性剂类型,如红外分光光度法或 FTIR 法;也可用拉曼光谱法、XPS 法或 UV-Vis。

红外分光光度法和 FTIR 法是基于化学键对红外辐射的吸收,来识别黏土改性剂的组成。黏土材料的红外光谱对化学成分、同晶置换很敏感。该方法适于表征具有简单化学式的化合物。

6 报告

6.1 通则

报告中应包括层状黏土纳米材料的基本特性相关信息和测量结果,也可包含可选特性相关内容。

6.2 信息

报告中所列信息示例如下:

- 产品名称;
- 批次和批量编号;
- 供方名称;
- 生产日期。

6.3 测量结果

报告中所列测量结果示例如下:

- 化学成分含量;
- 矿物成分含量;
- 层间距;
- 厚度;
- 形状因子;
- 松装密度;
- 阳离子交换容量;
- 烧失量;
- 吸水率;
- 含水量。

6.4 示例

表 3 给出了报告的示例格式,可采用或不必采用。表 2 中描述的可选特性也可添加到报告项目中。

表 3 层状黏土纳米材料基本特性示例

| 产品名称 | | | 供方名称 | | |
|------|--------|----|------|------|------|
| 批次编号 | | | 批量编号 | | |
| 生产日期 | | | | | |
| 特性 | | 单位 | 值 | 测试方法 | 标准偏差 |
| 1 | 化学成分含量 | | | | |
| 2 | 矿物成分含量 | | | | |
| 3 | 层间距 | | | | |
| 4 | 厚度 | | | | |
| 5 | 形状因子 | | | | |
| 6 | 松装密度 | | | | |

表 3 层状黏土纳米材料基本特性示例（续）

| 特性 | | 单位 | 值 | 测试方法 | 标准偏差 |
|----|---------|----|---|------|------|
| 7 | 阳离子交换容量 | | | | |
| 8 | 烧失量 | | | | |
| 9 | 吸水率 | | | | |
| 10 | 含水量 | | | | |

附录 A

(资料性)

层状黏土纳米材料的基本信息

A.1 概述

黏土是一系列层状水合铝/镁硅酸盐,其中层间厚度可从原始亚纳米到膨胀或改性夹层结构的几纳米不等。单层或几层黏土纳米材料可在黏土剥离状态下获得。黏土纳米材料主要由具有纳米级外部尺寸或纳米级内部或表面结构的黏土组成。

A.2 结构方面

黏土的片状结构主要由 2 种晶胞组成,二氧化硅四面体(SiO_4)和氧化铝或其他金属八面体(MetO_6)。在二氧化硅四面体中,一个硅原子被四个氧原子吸引,并将它们排列在彼此附近,与共享氧原子结合,形成了四面体片。在金属八面体中,一个金属原子被六个氧原子吸引,并将它们排列在彼此附近,与共享氧原子结合,形成八面体片。二氧化硅和金属氧化物片的分层排列产生不同的黏土。

在每个八面体片被一个四面体片包围的情况下, $m:n$ 结构为 1:1(例如高岭土)。

在每个八面体片夹在两个四面体片之间的情况下, $m:n$ 结构为 1:1(如蒙脱石)。此时,由于没有氢键将各层固定在一起,故存在相当大的层间距。这种结构属于膨胀黏土,由一定数量的水分子和离子决定其层间距,并产生收缩和膨胀。

A.3 层间

层间是黏土层之间的空间。层间因阳离子、水分子和其他可能夹杂在黏土层之间的分子存在而产生。一般来说,当同晶置换(和断边)导致黏土带负电时,阳离子会聚集在这里。两片相邻黏土之间的距离被称为黏土的层间厚度或层间高度。

A.4 同晶置换

在同晶置换中,四面体或八面体片中的一个或多个离子被不同的离子取代。当 Mg^{2+} 取代 Al^{3+} 时(以此为例),产生的额外负电荷能吸引适当的阳离子,使黏土改性。在四面体片中,用 Al^{3+} 取代 Si^{4+} 将产生正电荷,也能将其用于黏土的进一步改性。

A.5 改性

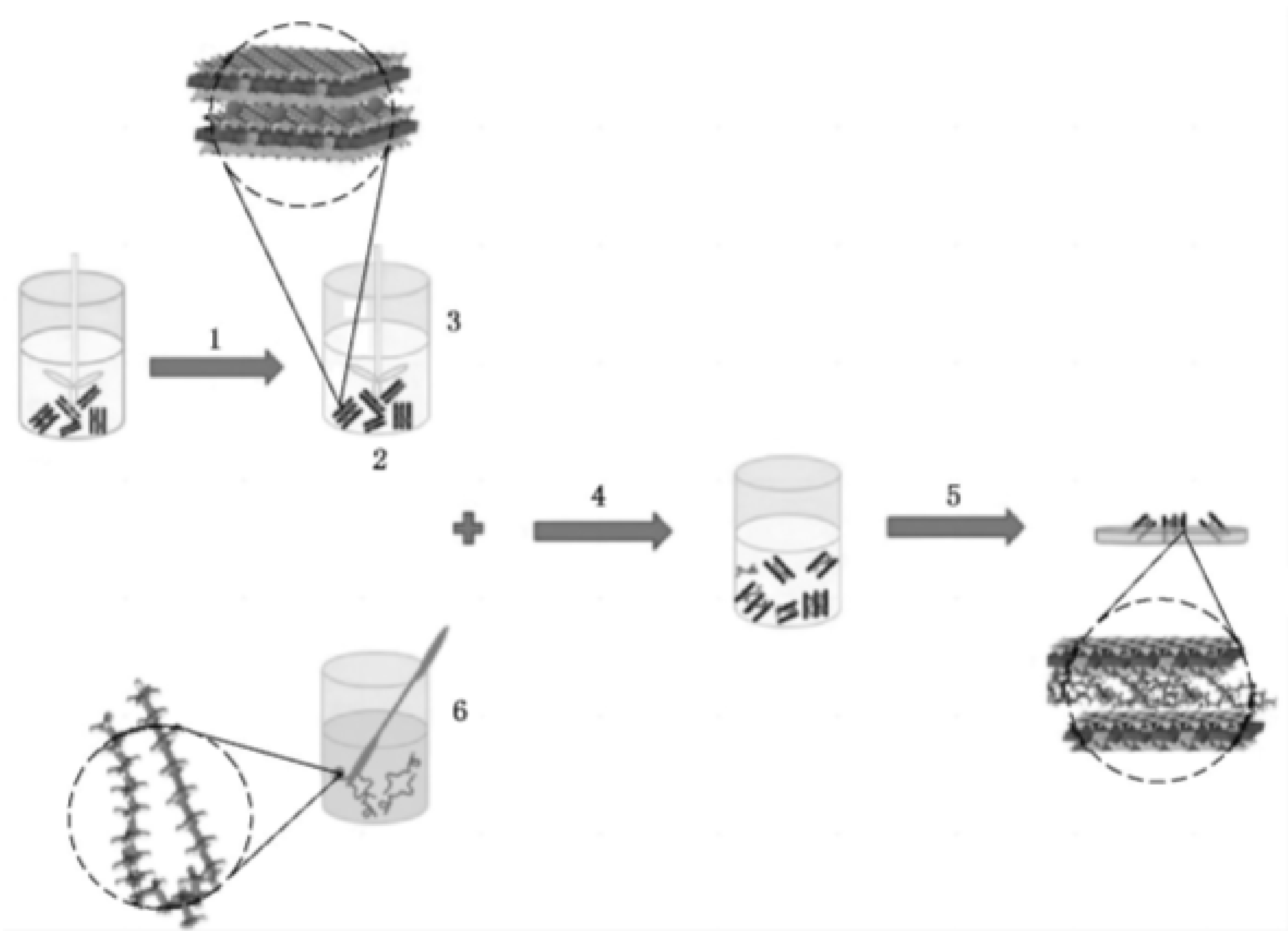
大多数层状硅酸盐黏土是天然亲水的,这使得它们不适合与大多数疏水聚合物基质混合和相互作用^{[41][43]}。此外,静电力使黏土层紧密堆叠在一起,因此,黏土在用于制造聚合物纳米复合材料之前应进行处理(见附录 B)。用未经处理的黏土制备复合材料可能效果不佳,因为大部分黏土无法与基体相互作用。黏土表面改性的一个简单方法是传统的离子交换法。由于阳离子与黏土表面的结合力不强,因此小分子阳离子能取代黏土中的阳离子。通过用有机阳离子交换层间存在的离子,蒙脱石黏土能与多种基体聚合物相容。同时,这一过程有助于分离黏土片晶,使其更容易插层和剥离。

通过将可交换阳离子换为有机阳离子(也称为表面活性剂),黏土的表面能降低,层间厚度增加。由此形成的材料称为有机改性黏土纳米材料或有机黏土。所形成的层状有机黏土的基底间距取决于表面活性剂化学结构、阳离子交换程度和硅酸盐层厚度^[44]。有机化学改性蒙脱石在有机-无机杂化、复合材料和纳米复合材料等领域得到了广泛的基础研究和实际应用^[45]。商用有机黏土中使用的铵表面活性剂通常包含短脂肪链和苄基(苯甲基)^{[45][49]}。磷表面活性剂也被用于制备有机黏土^{[50][54]},且磷表面活性剂比铵表面活性剂的热稳定性更高(见附录 B)。

附录 B
(资料性)

有机改性层状黏土纳米材料(有机黏土)

有机黏土是一种有机改性的页硅酸盐,来源于一种天然黏土矿物。通过将原有的层间阳离子替换成有机阳离子(通常是季烷基铵离子),生成一个亲有机表面,由共价连接的有机基团组成(见图 B.1)。层状结构仍然类似于母体层状硅酸盐。离子交换导致的层间分离以及黏土表面化学性质的改变,允许其原位聚合或与某些聚合物混合,可获得我们所熟知的纳米复合材料。当有序硅酸铝或其他金属硅酸盐片彼此平行,并用某种类型的聚合物链隔开时,该系统即被归类为插层纳米复合材料。如果层之间的分离非常明显,不再彼此相对,而是随机排列,那么就得到了剥离黏土纳米复合材料^{[29][30]}。



- 标引序号说明:
- 1——“净化离子”与 Na⁺ 离子交换;
 - 2——搅拌 24 h;
 - 3——水+黏土溶液;
 - 4——弱搅拌 12 h;
 - 5——蒸发/过滤;
 - 6——阳离子盐+乙醚。

图 B.1 有机化学改性层状黏土纳米材料的典型制备工艺

由于其表面积较大以及黏土表面的疏水链,有机黏土能用于水中除油,也用于涂料配方成分或油基钻井液增粘剂,在 高分子化学中还能用作成核剂^[30]。

参 考 文 献

- [1] GB/T 7702.6—2008 煤质颗粒活性炭试验方法 亚甲蓝吸附值的测定
- [2] GB/T 19587—2017 气体吸附 BET 法测定固态物质比表面积(ISO 9277:2010, IDT)
- [3] GB/T 22879—2008 纸和纸板 CIE 白度的测定, C/2°(室内照明条件)(ISO 11476:2000, MOD)
- [4] GB/T 30544.4—2019 纳米科技 术语 第 4 部分: 纳米结构材料(ISO/TS 80004-4:2011, IDT)
- [5] GB/T 31057.1—2014 颗粒材料 物理性能测试 第 1 部分: 松装密度的测量
- [6] GB/T 31057.2—2018 颗粒材料 物理性能测试 第 2 部分: 振实密度的测量
- [7] GB/T 40277—2021 纸、纸板和纸浆 蓝光漫反射因数(ISO 亮度)的测定 室内日光条件(ISO 2470-1:2016)
- [8] ISO 8336:2017 Fibre-cement flat sheets-Product specification and test methods
- [9] ISO 10769:2011 Clay geosynthetic barriers—Determination of water absorption of bentonite
- [10] ISO 11464:2006 Soil quality—Pretreatment of samples for physico-chemical analysis
- [11] ISO 17892-7:2017 Geotechnical investigation and testing—Laboratory testing of soil—Part 7: Unconfined compression test
- [12] ISO/TR 18230:2015 Iron ores—Determination of loss on ignition—Non-oxidised ores
- [13] ISO/TS 21236-2:2021 Nanotechnologies—Clay nanomaterials—Part 2: Specification of characteristics and measurements for clay nanoplates used for gas-barrier film applications
- [14] ISO 23470:2018 Soil quality—Determination of effective cation exchange capacity(CEC) and exchangeable cations using a hexaminecobalt(Ⅲ)chloride solution
- [15] ISO 26824:2013 Particle characterization of particulate systems—Vocabulary
- [16] ISO/TS 80004-11:2017 Nanotechnologies—Vocabulary—Part 11: Nanolayer, nanocoating, nanofilm, and related terms
- [17] IEC 62899-202: Printed electronics—Part 202: Materials—Conductive ink
- [18] Guggenheim S., Introduction to the Properties of Clay Minerals, University of Illinois
- [19] Murray H., Applied Clay Mineralogy, Volume 2, Occurrences, Processing and Applications Kaolins, Bentonites, Palygorskites, Sepiolite, and Common Clays, Elsevier Science, 2006
- [20] Rautureau M., Figueiredo Gomes C. de S., Liewig N., Katouzian-Safadi M., Clays and Health: Properties and Therapeutic Uses, Chapter 2, Clay and Clay Mineral Definition, Springer, 2017
- [21] Encyclopaedia Britannica, <https://www.britannica.com/science/ion-exchange-capacity>
- [22] Hay J.N., Shaw S.J., Clay-Based Nanocomposites(2000)
- [23] Nam H.J., Ebina T., Mizukami F., Formability and Properties of Self-standing Clay Film by Montmorillonite with Different Interlayer Cations, Colloids and Surfaces A, 346(2009)158-163
- [24] Glossary of some engineering and geological terms, Geological Society, London, Engineering Geology Special Publications, 25(2012)393-410
- [25] Newman R.H., Estimation of the Lateral Dimensions of Cellulose Crystallites using ¹³C NMR Signal Strengths, Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 15:1(1999)21-29
- [26] Gonzalez J.C., Retsos H., Verdejo R., Toki S., Hsiao B.S., Giannelis E.P., Lopez-Manchado M.A., Effect of Nanoclay on Natural Rubber Microstructure, Macromolecules 41(2008)6763-6772

- [27] Zhou X., Liu D., Bu H., Deng L., Liu H., Yuan P., Du H., Son H. XRD-based Quantitative Analysis of Clay Minerals using Reference Intensity Ratios, Mineral Intensity Factors, Rietveld, and Full Pattern Summation Methods, *Solid Earth Sciences* 3;1(2018)16-29
- [28] Sheng N., Boyce M.C., Parks D.M., Rutledge G.C., Abes J.I., Cohen R.E., Multiscale Micromechanical Modeling of Polymer/Clay Nanocomposites and the Effective Clay Particle, *Polymer* 45 (2004)487-506
- [29] Mohan T.P., Kanny K., Using Image Analysis for Structural and Mechanical Characterization of Nanoclay Reinforced Polypropylene Composites, *Engineering*, 2;10(2010)802-812
- [30] Jyi.-J. Jin Luo, Isaac M. Daniel, Characterization and Modeling of Mechanical Behavior of Polymer/clay Nanocomposites, *Composites Science and Technology* 63(2003)1607-1616
- [31] Kaufhold S., Dohrmann R., Klinkenberg M., Water Uptake Capacity of Bentonites, *Clays and clay minerals*, 58(2010)37-43
- [32] Torrent J., Schwertmann U., Fechter H., Alferez F., Quantitative Relationships between Soil Color and Hematite Content, *Soil Science*, 136;6(1983)354-358
- [33] AS/NZS 1580-601.3;1994, (Reconfirmed 2013), Methods of Test for Paints and Related Materials-Colour-Methods of Colour Measurement
- [34] Yukselen Y., Kaya A., Suitability of the Methylene Blue Test for Surface Area, Cation Exchange Capacity and Swell Potential Determination of Clay Soils, *Engineering Geology* 102(2008)38-45
- [35] Petersen L.W., Moldrup P., Jacobsen O.H., Rolston D.E., Relations between Specific Surface Area and Soil Physical and Chemical Properties, *Soil Science*, 161;1(1996)9-21
- [36] Hassani A., Murat Kirans R., Darvishi Cheshmeh Soltani A., Lireza Khataee S., Emra Karaca, Optimization of the Adsorption of a Textile Dye onto Nanoclay Using a Central Composite Design, *Turkish Journal of Chemistry*, 39;4(2015)734-749
- [37] Thomas JR.J., Bohor B.F., Surface Area of Montmorillonite from the Dynamic Sorption of Carbon Dioxide and Nitrogen, *Clays and Clay Minerals*, 16(1968)83-91
- [38] Cerato Amy B, Luttenegger Alan J., Determination of Surface Area of Fine-Grained Soils by the Ethylene Glycol Monoethyl Ether (EGME) Method, *Geotechnical Testing Journal*, 25; 3 (2002)01003
- [39] Macht F., Eusterhues K., Johanna Pronk G., Uwe Totsch K, Specific Surface Area of Clay Minerals: Comparison between Atomic Force Microscopy Measurements and Bulk-gas(N) and-Liquid (EGME) Adsorption Methods, *Applied Clay Science*, 53(2011)20-26
- [40] Ebina T., presentation file, Clay Film Technologies. Advanced Functional Materials Team Research Center for Compact Chemical System National Institute of Advanced Industrial Science and Technology(AIST)
- [41] Jordan J. W., Organophilic Bentonites: I Swelling in Organic Liquids, *The Journal of Physical Chemistry*, 53;2(1949)294-306
- [42] Van Olphen H., An Introduction to Clay Colloidal Chemistry, Wiley, New York, (1977) 66-67
- [43] Giannelis E.P., Polymer Layered Silicate Nanocomposites, *Advanced Materials*, 8;1(1996) 29-35
- [44] Maiti P., Yamada K., Okamoto M., Ueda K., Okamoto K., New Polylactide/Layered Silicate Nanocomposites; Role of Organoclays, *Chemistry of Materials*, 14;11(2002)4654-4661
- [45] Kojima J., Usuki A., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O., One-Pot Synthesis of Nylon 6-

Clay Hybrid, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 31;7(1993)1755-1758

[46] Alexandre M., Dubois P., Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials, *Materials Science Engineering*, 28;1-2(2000)1-63

[47] Vaia R. A., Teukolsky R. K., Giannelis E. P., Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates, *Chemistry of Materials*, 6;7(1994)1017-1022

[48] Xie W., Gao Z., Pan W., Hunter D., Singh A., Vaia R., Thermal Degradation Chemistry of Alkyl Quaternary Ammonium MMT, *Chemistry of Materials*, 13;9(2001)2979-2990

[49] Li Y., Ishida H., A Study of Morphology and Intercalation Kinetics of Polystyrene-Organoclay Nanocomposites, *Macromolecules*, 38;15(2005)6513-6519

[50] Zhu J., Morgan A., Lamelas F., Wilkie C., Fire Properties of Polystyrene-Clay Nanocomposites, *Chemistry of Materials*, 13;10(2001)3774-3780

[51] Hartwig A., Putz D., Scharrel M. and M. Wendschuh, Combustion Behaviour of Epoxide Based Nanocomposites with Ammonium and Phosphonium Bentonites, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 204;18(2003)2247-2257

[52] Hrobarikova J., Robert J. L., Calberg C., Jerome R., Grandjean J., Solid-State NMR Study of Intercalated Species in Poly(ϵ -Caprolactone)/Clay Nanocomposites, *Langmuir*, 20; 22 (2004) 9828-9833

[53] Kim M., Park C., Choi W., Lee J., Lim J., Park O., Kim J., Synthesis and Material Properties of Syndiotactic Polystyrene/Organophilic Clay Nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 92;4(2004)2144-2150

[54] Xie W., Xie R., Pan W., Hunter D., Koene B., Tan L., Vaia R., Thermal Stability of Quaternary Phosphonium Modified Montmorillonites, *Chemistry of Materials*, 14;11(2002)4837-4845

中 华 人 民 共 和 国
国家标准化指导性技术文件
纳米技术 黏土纳米材料
第 1 部分：层状黏土的特性及测量方法
GB/Z 44005.1—2024

*

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.spc.net.cn

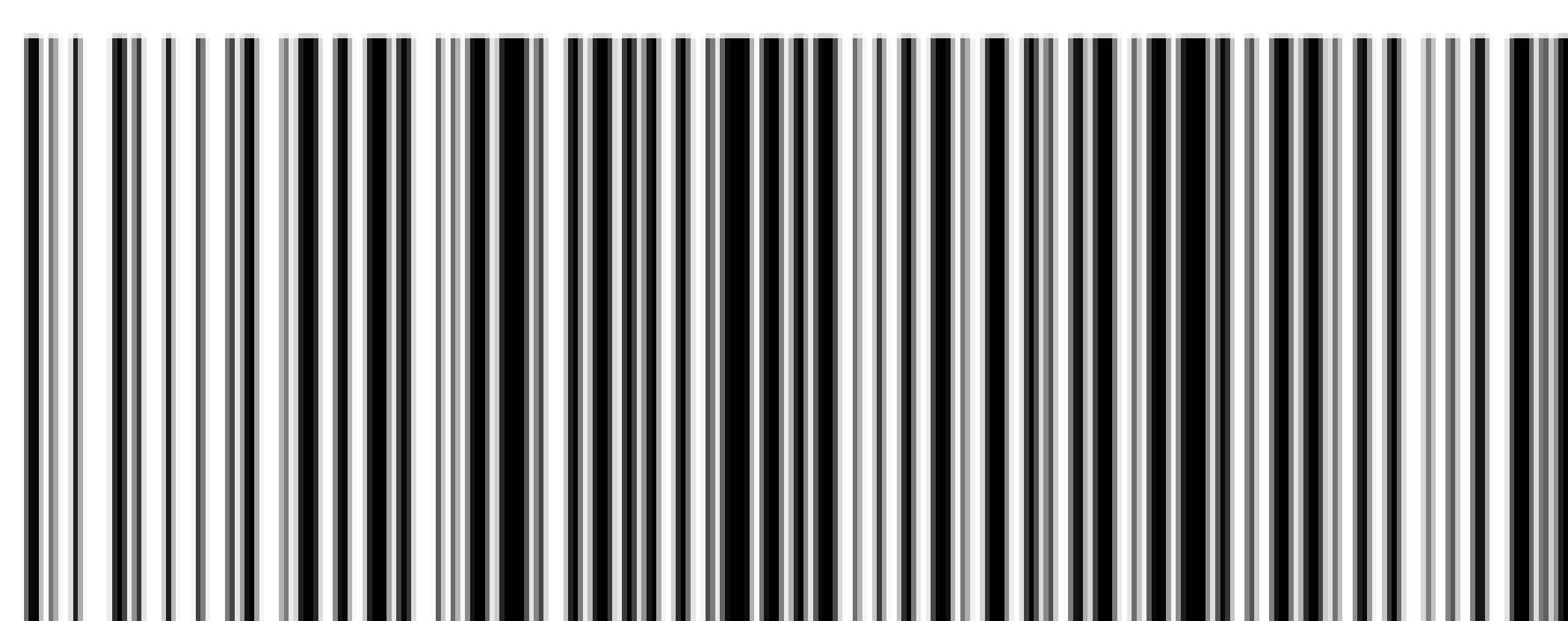
服务热线:400-168-0010

2024 年 4 月第一版

*

书号:155066·1-76059

版权专有 侵权必究



GB/Z 44005.1—2024