

تغییرهای ساختار اوپال مصنوعی طی آزمون گرمایی

زیبا دلپسند^۱، فریبرز مسعودی^{۱*}، علیرضا میرحبیبی^۲

۱- مرکز گهرشناسی دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

۲- دانشکده مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۴/۱۱/۲۰، نسخه نهایی: ۱۴۰۵/۱۱/۱۵)

چکیده: اوپال مصنوعی دارای بازی رنگ ساخته شده از رسوب‌گذاری خودبه‌خودی نانوکره‌های سیلیکا به عنوان گهرسنگ به کار می‌رود. تغییرهای ساختاری اوپال‌های ساخته شده از محلول تترا اتیل ارتو سیلیکات (TEOS) با ذرات با اندازه ۲۰۰ تا ۲۵۰ میکرون و یک نمونه اوپال طبیعی اتیوپی به عنوان معرف با آزمون گرمایی بررسی شدند. تا دمای 1000°C ، کاهش جرم $12/22$ تا $17/45$ درصد برای نمونه‌های مصنوعی و $9/58$ درصد در نمونه طبیعی دیده شد. در نمونه طبیعی به طور متوسط هر 100°C افزایش دما با حدود یک درصد کاهش جرم همراه است. در نمونه‌های مصنوعی تا دمای 180°C کاهش جرم بین $6/80$ تا $10/74$ درصد است که در این گستره، آب سطحی و بین فضاها از دست می‌رود. این مقدار به طور میانگین $43/39$ درصد کل کاهش جرم نمونه‌هاست. آب جذبی و سیلانول‌های آزاد در گستره 270°C تا 430°C با کاهش جرم $1/43$ تا $2/88$ درصد آزاد می‌شوند. بین 400 تا 450 درجه سانتیگراد، یک قله گرمازا در نمودار گرماسنجی تفاضلی (DTA) نمونه‌ها دیده می‌شود که در نمونه طبیعی وجود ندارد. این قله مربوط به خروج گروه اتوکسی بوده که از مواد کربن‌دار اولیه حل نشده باقیمانده است. به دلیل همگنی اندازه کره‌ها و یکنواختی فضاها، خروج این مواد در یک مرحله و در گستره دمایی مشخص و محدود انجام شده است. سیلانول‌های ساختاری در دمای بالای 1000°C و تنها با کاهش جرم $0/57$ درصد در نمونه طبیعی و بین $0/23$ تا $0/48$ درصد با یک قله گرما گیر آشکار همزمان با تلاشی ساختار اوپال از بین می‌رود. روند تغییرهای جرم با افزایش دما برای نمونه‌های طبیعی و مصنوعی کاهشی بوده و به جز دو مرحله خروج آب‌های سطحی و بین فضاها و خروج گروه اتوکسی مشابه هستند و نمودارهای DTA تقریباً روندی موازی را برای هر دو نشان می‌دهند. برای تثبیت اوپال مصنوعی لازم است که مواد فرار آن خارج و فضاها با مواد ثابت پر شوند. داده‌های این پژوهش تغییرهای ساختاری اوپال با افزایش دما و مقدار گرمای لازم به منظور حذف مواد فرار را مشخص نمود. ایجاد کره‌ها در کلئوئید و چگونگی توزیع و انباشت آن‌ها به فرایند ساخت محلول اولیه و افزودن سازنده‌های محلول در دقایق آغازین وابسته است.

واژه‌های کلیدی: اوپال مصنوعی؛ گهرسنگ؛ آزمون گرمایی؛ سیلانول؛ گروه اتوکسی.

مقدمه

[۱]. ویژگی بی‌مانند «بازی‌رنگ» در اوپال قیمتی ناشی از پراش

نور توسط آرایه‌های منظم کره‌های سیلیسی با قطرهای نانومتری است [۲].

پژوهش‌های علمی پیرامون ساختار اوپال و امکان بازآفرینی آن به روش مصنوعی از میانه قرن بیستم سرعت گرفت. نقطه

اوپال ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) از ارزشمندترین گهرسنگ‌های سیلیسی بوده که از دیرباز به‌عنوان سنگ زینتی استفاده شده است. شواهد باستان‌شناسی نشانگر کاربرد آن از حدود ۱۴۰۰ سال پیش از میلاد در تمدن‌های اروپایی و مدیترانه‌ای است

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۲۱۲۹۹۰۵۶۰۲، پست الکترونیکی: f_masoudi@sbu.ac.ir



عطف این مسیر با انتشار نتایج پژوهش ساندرز در سال ۱۹۶۴ بود. او مدل منظم‌بودن آرایه‌های کلئیدی اوپال طبیعی را به عنوان پایه نظری تولید اوپال مصنوعی ارائه کرد [۳-۵]. در ادامه، کشف روش سنتزی بر اساس آبکافت کنترل‌شده پیش‌ماده تترااتیل‌اورتوسیلیکات (TEOS) در محیط آمونیاک تحول بنیادین در تولید ذرات کروی یکنواخت سیلیسی ایجاد کرد [۶]. گسترش روش‌های خودآرایی در دهه‌های بعد، امکان تشکیل آرایه‌های مکعبی رخ مرکزدار (FCC) و ششگوشی تنگ پکیده (HCP) از نانوکره‌های سیلیسی را فراهم نمود و کیفیت اپتیکی اوپال مصنوعی را تا حد چشمگیری بهبود داد [۶] از آن زمان، پژوهش‌های گسترده و متنوعی در مورد چگونگی تشکیل و ساختار اوپال‌های طبیعی و مصنوعی انجام شده است [۷-۱۰]. در رده‌بندی مرجع [۱۱] اوپال‌های مصنوعی از نظر ساختاری از نوع AG هستند که کره‌ها در ساختار بی شکل ژل مانند توزیع شده‌اند.

در دو دهه گذشته، کاربرد اوپال مصنوعی و لایه‌های مبتنی برپایه نظم کلئیدی تنها محدود به زیورآلات نبوده است. این مواد با قابلیت مهندسی دقیق، در حوزه‌های مختلف چون حسگرهای نوری، حسگرهای زیستی، کانالیزور، دارورسانی، اپتوالکترونیک و مواد پیشرفته به کار رفته‌اند [۱۲]. نانوذره‌های سیلیسی به دلیل یکنواختی اندازه، پایداری شیمیایی، سطح ویژه بالا و قابلیت اصلاح‌پذیری سطح، از مواد اولیه نوظهور در گسترش فناوری‌های نوین هستند [۱۳].

در سال‌های اخیر، روش‌های نوین ساخت اوپال مصنوعی گسترش یافته‌اند که دقت بسیار بالاتری در کنترل آرایش نانوکره‌ها و یکنواختی ساختار بلور فوتونی فراهم می‌کند [۱۴، ۱۵]. برخی پژوهشگران برای ساخت انواع مصنوعی اوپال شرایط طبیعی زمین‌شناسی را بازسازی کرده‌اند [۱۶]. با توجه به هزینه پایین در تولید اوپال مصنوعی به‌عنوان گوهرسنگ، همان روش بنیادین و اغلب برپایه تبلور کلئید کره‌های سیلیکا استفاده می‌شود [۶].

اندازه، یکنواختی، توزیع کره‌های کلئیدی و فضای بین آن‌ها بسیار وابسته به مقدار و نوع مواد اولیه و شرایط فیزیکی آزمایشگاهی در زمان ساخت آن‌هاست. از این رو ویژگی‌های

اوپال مصنوعی از جمله رنگ، شدت بازتاب و پهنای نوار فوتونی بسیار وابسته به عوامل یادشده است [۱۷]. از این‌رو شناسایی ساختار اوپال و عوامل موثر بر تغییر آن دارای اهمیت ویژه است. از سویی، برای تولید اوپال‌های دارای بازی رنگ به عنوان گوهرسنگ لازم است که پس از خشک‌سازی محلول کلئیدی تولید شده، مواد فرار شبکه کره‌ها با عملیات گرمایی خارج شوند. در پایان، فضاهای خالی توسط پرکننده اغلب سیلیسی جایگزین می‌شود. تعیین دمای لازم برای خروج گازها نیازمند دانش ساختاری کلئیدهای خشک شده است.

در این پژوهش، با روش آزمون گرمایی فازهای سازنده و تغییرهای ساختاری کره‌های کلئیدی اولیه بررسی شده است. نتایج بدست آمده مکمل اطلاعات برآمده از دیده مستقیم شبکه، با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) است.

مواد و روش‌ها

متداول‌ترین روش تولید اوپال مصنوعی بر پایه رسوب‌گذاری خودبه‌خودی نانوکره‌های سیلیکا استوار است که به روش استوبر (Stöber) شناخته می‌شود [۶]. مراحل کامل ساخت اوپال مصنوعی با این روش در مراجع [۱۸، ۱۹] ارائه شده است. در این پژوهش از روش مشابه برای ساخت شبکه کره‌های همسان از کلئید استفاده شده است. مقدار مواد استفاده شده برای تشکیل کره‌های با اندازه مناسب و ایجاد بازی رنگ پیشتر توسط نویسندگان بررسی شده است [۲۰].

برای تهیه نمونه‌ها، نخست ۵۰ میلی‌لیتر (M ۱۲/۱) اتانول با خلوص ۹۶ درصد، ۸ میلی‌لیتر (M ۱/۵۷) آمونیاک با خلوص ۲۵ درصد و ۳ میلی‌لیتر (M ۸/۲۱) آب مقطر در یک ظرف در بسته ترکیب شدند. آمیختگی اولیه با استفاده از همزن مغناطیسی در محیط با دمای ثابت ۶۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۵ دقیقه انجام شد تا محیطی یکنواخت حاصل شود. سپس ۷ میلی‌لیتر (M ۰/۴۶) TEOS در حالی که سامانه همچنان تحت همزدن شدید (۸۰۰ r.p.m) قرار داشت، به محلول افزوده شد. برای نمونه D، همه ۷ میلی‌لیتر در یک مرحله به سامانه اضافه شد، اما برای نمونه‌های E و E1 این ماده در سه بخش مساوی و در مدت سه دقیقه، برای نمونه D1 در چهار قسمت مساوی و در مدت چهار دقیقه و برای نمونه D2

بحث و بررسی

بررسی‌های ماکروسکوپی و میکروسکوپی

ساختار ظاهری و میزان بازی رنگ نمونه‌ها با میکروسکوپ سه بعدی زایس در آزمایشگاه گوهرشناسی دانشگاه شهید بهشتی بررسی شد. نمونه D (شکل‌های ۱ الف و ب) و نمونه طبیعی (شکل ۱ پ) بازی رنگ را آشکارا نشان دادند.

ساختار داخلی نمونه‌های معرف انتخابی پس از پوشش دهی با طلا با میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. وضوح تصاویر تهیه شده در بزرگنمایی‌های زیاد با افزایش ناهمگنی سطحی کاهش قابل توجهی را نشان می‌دهد. نمونه E (شکل-های ۲ الف و ب و پ) کره‌های تقریباً هم اندازه را در محیطی با تخلخل ناهمگن نشان می‌دهد. تخلخل در نمونه D (شکل‌های ۲ ت، ث) همگن‌تر است و این نمونه ساختاری یکسان را در بخش‌های مختلف نشان داد. کره‌ها در نمونه طبیعی (شکل ۲ ج) آشکارا دیده می‌شوند و تخلخل نمونه بالاست. لایه‌بندی یا توزیع ترجیحی در نمونه‌ها دیده نشد.

پراکندگی و توزیع اندازه کره‌های تشکیل شده بررسی و نتایج در جدول ۱ آمده است. فراوانی قطر تمامی نمونه‌ها دامنه محدود حداکثر ۳۰ میکرونی را نشان می‌دهد. در نمونه طبیعی تغییرهای فراوانی کره‌ها در بازه حدود ۵۰ میکرون است.

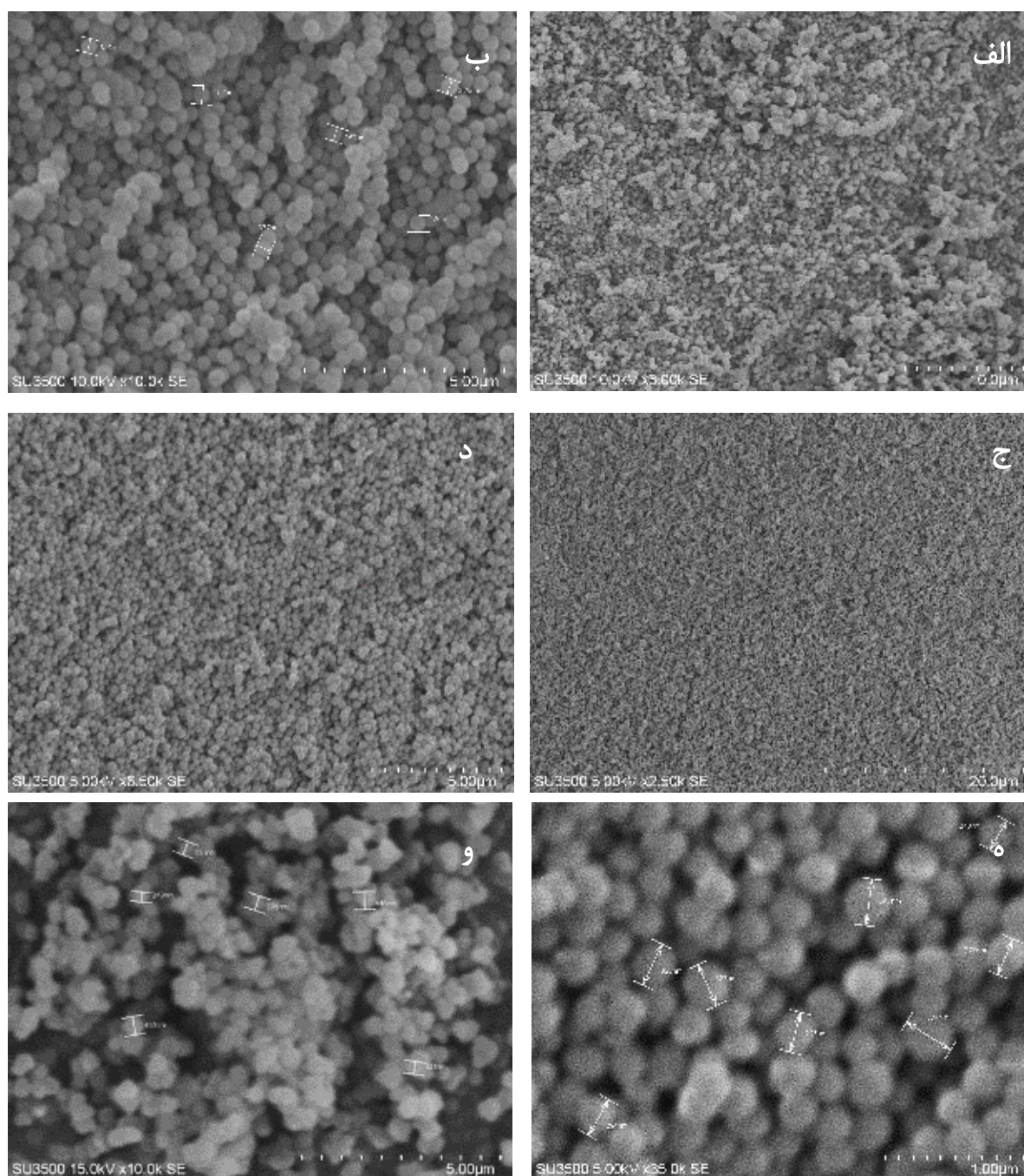
در ۷ بخش مساوی و طی ۷ دقیقه به محلول اضافه شدند. فرایند هم زدن با گرمکن مغناطیسی و در دمای ثابت ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶۰ دقیقه ادامه یافت. محلول‌های تهیه‌شده به مدت ۱۰ روز در دمای اتاق نگهداری شد تا فرایند ژل شدن و استحکام‌یابی ساختار مرطوب سیلیسی تکمیل گردد. ژل به دست آمده سپس در محیطی تاریک قرار گرفت و نمونه‌ها آهسته و تدریجی در زمان تقریبی ۴ ماه خشک شدند.

ترکیب پایه محلول در همه نمونه‌ها شامل اتانول به عنوان حلال اصلی، آمونیاک به عنوان کاتالیزور و آب مقطر به عنوان محیط واکنش بود. تنها نمونه‌های ساخته شده با ۷ درصد TEOS بازی رنگ نشان می‌دهند [۲۰]. ۵ نمونه شاخص E, E1, D, D1, D2 برای آزمون گرمایی انتخاب شدند. یک نمونه اوپال طبیعی اتیوپی (نمونه N) به عنوان معرف به‌طور همزمان با نمونه‌های ساخته شده آزمایش شد.

نمونه‌ها در آزمایشگاه گوهرشناسی دانشگاه شهید بهشتی ساخته شدند. پس از خشک شدن کامل نمونه‌ها، ویژگی‌های ساختاری، اندازه ذره‌ها، توزیع اندازه و آرایش کره‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) فیلیپس در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه شهید بهشتی با شرایط 10kV بررسی و سپس آزمون گرمایی در مرکز تحقیقات فراوری مواد معدنی ایران با آهنگ افزایش دمای ۵ K/min انجام شد.



شکل ۱ تصاویر ماکروسکوپی اوپال ساخته شده و طبیعی: الف و ب) نمونه D به ترتیب در محیط آزمایشگاه با منبع نور مهتابی و در میدان تاریک میکروسکوپ گوهرشناسی با منبع نور آفتابی، پ) نمونه N اوپال طبیعی اتیوپی در محیط آزمایشگاه با منبع نور مهتابی.



شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از الف، ب و پ) نمونه E، ت و ث) نمونه D و ج) نمونه اپال طبیعی اتیوپی (N).

جدول ۱ توزیع و پراکندگی اندازه کره‌های نمونه‌های منتخب.

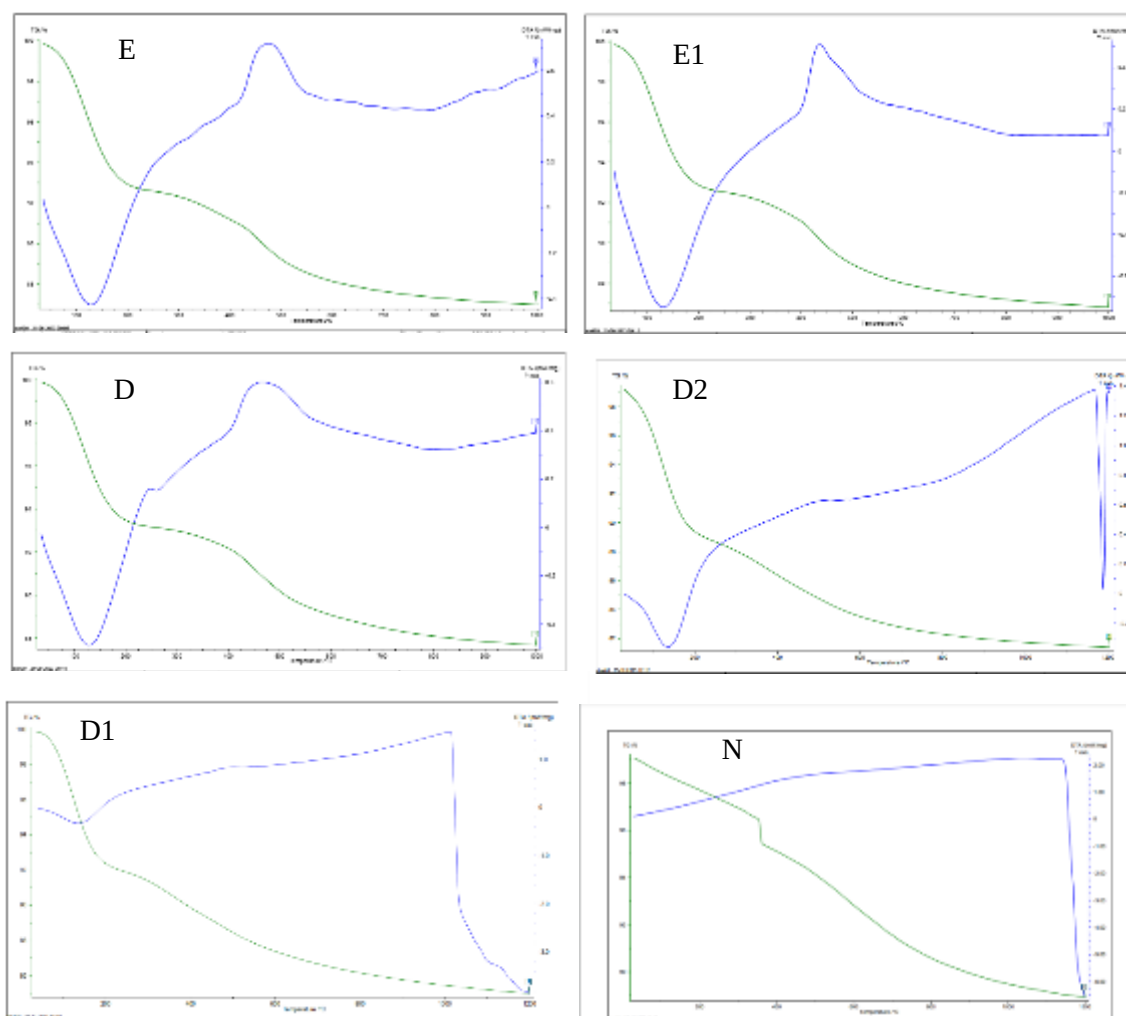
شماره نمونه	TEOS= 7%					اوپال طبیعی N
	D	D1	D2	E	E1	
فراوانی قطر کره‌ها (میکرون)	۲۳۵ / ۲۴۵	۲۴۰ / ۲۶۰	۲۲۰ / ۲۳۵	۲۳۰ / ۲۴۰	۲۳۰ / ۲۶۰	۳۰۰ / ۳۵۰
دامنه تغییرات قطر کره‌ها (میکرون)	۲۲۰ / ۳۴۰	۲۰۰ / ۳۸۰	۱۹۰ / ۳۶۰	۲۲۰ / ۳۳۵	۲۴۰ / ۳۸۰	۲۳۰ / ۴۷۰
انحراف معیار دامنه فراوان کره‌ها	۳	۳	۳	۳	۵	

آزمون گرمایی

آزمون گرمایی ۵ نمونه انتخابی ساخته شده و یک نمونه اوپال طبیعی ایتیوپیی برای مقایسه انجام شد. شکل ۳ نتایج بررسی DTA و گرماوزن سنجی (TGA) نمونه‌ها را نشان می‌دهد. نمودار DTA برای همه نمونه‌ها قله گرماگیر بین ۱۲۵ تا ۱۴۰ درجه سانتیگراد را نشان می‌دهد. این تغییر همزمان با ایجاد انحنا در نمودارهای TGA است. برای همه نمونه‌ها، یک قله گرمازا در گستره ۴۲۰ تا ۵۰۰ درجه سانتیگراد نیز دیده می‌شود. با افزایش دما تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد، تغییر چندانی به‌صورت ایجاد قله در نمودار DTA دیده نمی‌شود و نمودار TGA کاهش جرم با شیب آهسته‌ای کاهش جرم را نشان می‌دهد.

به‌منظور بررسی تغییرها بالای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد،

برای دو نمونه D1 و D2 دما تا ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد افزایش داده شد که بین ۱۰۰۰ تا ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد یک تغییر ناگهانی گرماگیر در نمودار DTA دیده شد (شکل ۳). در پژوهشی مشابه، فازهای موجود در این گستره دمایی با پراش پرتوی x (XRD) بررسی شده [۱۴] و تغییرهای فازی اوپال به انواع بی‌شکل SiO_2 گزارش شده‌اند. در این آزمایش، وزن مخصوص در این حالت به $2/2 \text{ g/cm}^3$ رسیده است که با فاز معرفی شده همخوانی دارد. در این دما فضاهای بین ذره‌ای کاملاً از بین رفته و ساختار کره‌ای نیز متلاشی شده است. چنین تغییر ساختاری توسط سایر پژوهشگران نیز گزارش شده است [۹، ۲۱]. برای نمونه طبیعی این فرایند در دمای ۱۱۴۰ درجه سانتیگراد رخ داده است (شکل ۳).



شکل ۳ نمودارهای آزمون گرمایی نمونه‌های ساخته شده (E, E1, D, D1, D2) و نمونه طبیعی ایتیوپیی (N).

نیز پیوند هیدروژنی با گروه‌های سیلانول متصل به یک اتم سیلیسیم مشابه دیده می‌شوند (شکل ۵). نمونه‌های ساخته شده در نمودار DTA در دمای حدود ۱۳۵ درجه سانتیگراد یک قله نشان می‌دهند که در اثر خروج آب جذبی موجود در ساختار اوپال است که تا ۱۸۰ درجه سانتیگراد ادامه دارد. در گستره ۸۰-۱۲۰ °C یک کمینه/پیشینه مشخص در نمودار DDTA دیده می‌شود که حذف آب سطحی را تایید می‌نماید. مورد مشابه در دمای ۱۳۰-۱۴۰ درجه سانتیگراد گزارش شده است [۲۳].

در گستره ۲۵۰-۳۳۰ درجه سانتیگراد، نمودار DDTA نمونه E قله بزرگ و آشکاری را نشان می‌دهد (شکل ۴). نمودار DTA نمونه D نیز تغییری را پس از ۲۰۰ درجه سانتیگراد دارد. این امر مربوط به حذف آب حبس‌شده یا پیوند هیدروژنی متوسط است. حذف آب جذبی در دمای بین ۲۰۰ تا ۵۰۰ درجه سانتیگراد بیشتر بیان شده است [۲۴]. پژوهش‌های جدید گستره محدودتر بین ۲۱۵ تا ۳۵۰ درجه سانتیگراد را معرفی کرده‌اند [۲۲].

نمودارهای نمونه طبیعی (شکل ۳) نشان می‌دهد که روند تدریجی کاهش وزن با شیب کم و تا دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد ادامه دارد که می‌تواند در اثر خروج بنیان هیدروکسیل از ساختارهای منفرد و دوگانه سیلانول در ساختار اوپال باشد [۲۳].

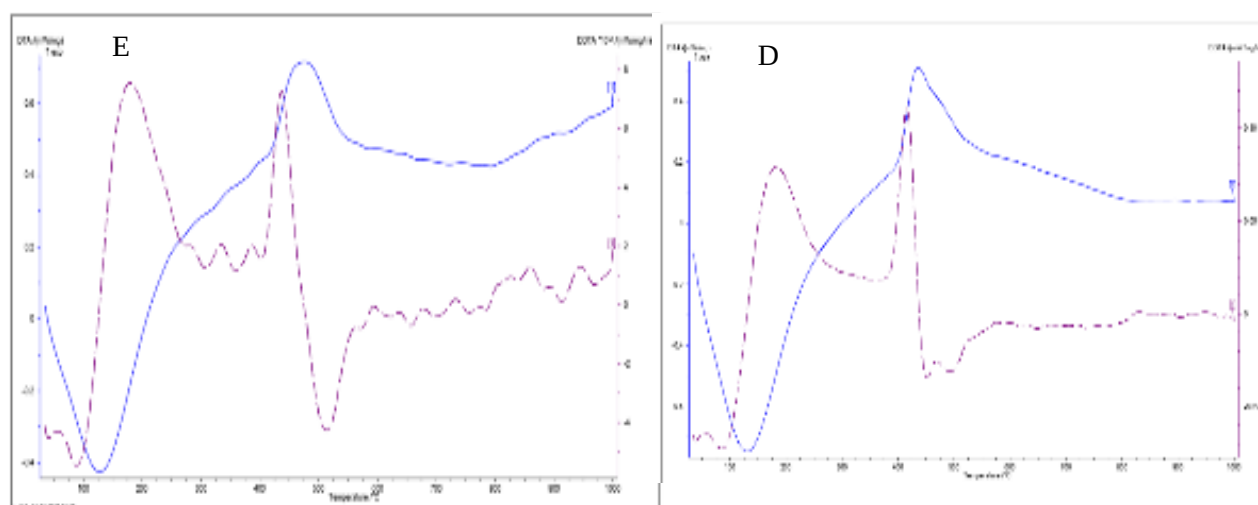
برای نمونه D یک تغییر بین ۲۱۰ تا ۲۴۰ دیده می‌شود که در سایر نمونه‌ها دیده نمی‌شود (شکل ۳). از این رو به منظور آشکارسازی بیشتر نمودارهای مشتق DTA (DDTA) نیز رسم و بررسی شد (شکل ۴).

نمودار DTA تغییرهای جابجایی گرمایی (گرماگیر/گرمازا) را نشان می‌دهد، اما نمودار DDTA گاهی می‌تواند تغییرهای گرمایی را بیشتر آشکار نماید. به این ترتیب نقاطی که DTA به تنهایی به صورت یک قله یا شانه مبهم ظاهر می‌شوند، تیز و قابل جداسازی هستند و به ویژه در نمونه E تشخیص دقیق مکان شروع و پایان رویدادهای گرمایی ممکن شد (شکل ۴).

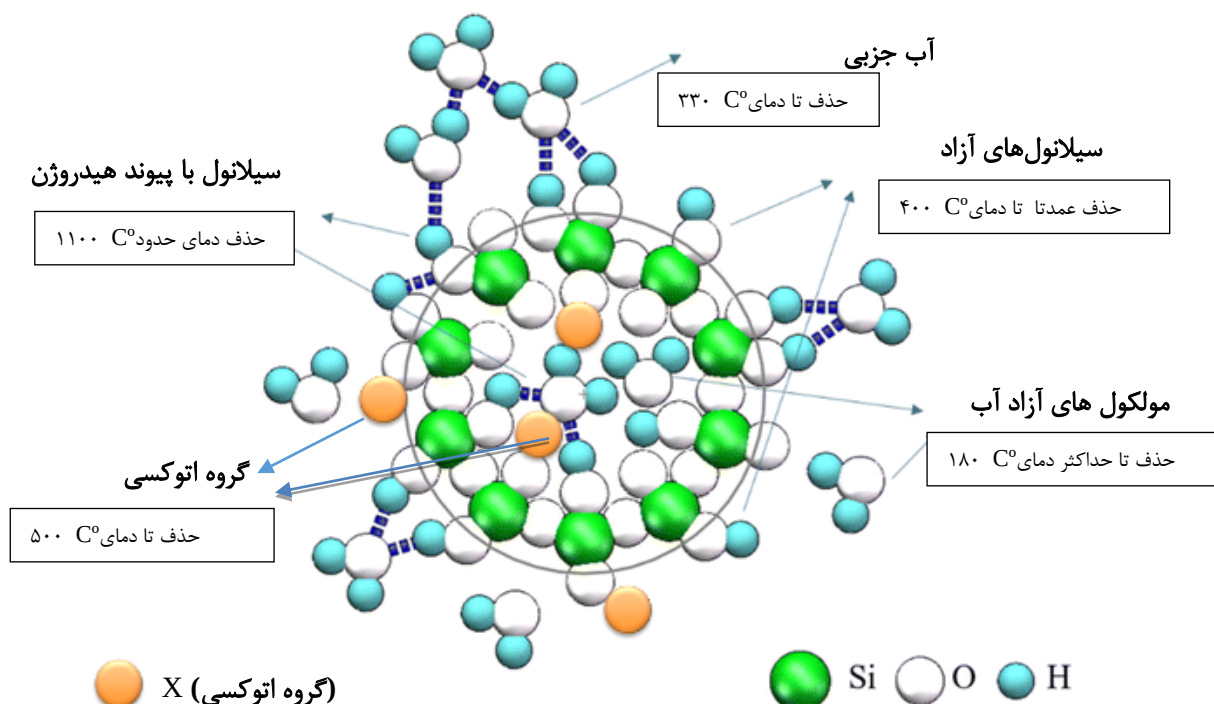
بررسی‌های ساختاری

نمودارهای آزمون گرمایی تغییرهایی در دماهای مشخص برای اوپال‌های مصنوعی ساخته شده نسبت به اوپال طبیعی را نشان می‌دهد. این تغییرها می‌تواند در اثر خروج گروه‌های مختلف آب در اوپال و در نتیجه تغییر ساختار آن باشد.

بسیاری از پژوهش‌ها نشان داده‌اند که آب در اوپال به دو صورت، آب مولکولی (H_2O_{mol}) و گروه‌های سیلانول (H_2O_{SiOH}) حضور دارد [۹، ۲۲]. آب مولکولی به صورت آب جذب‌شده، مولکول‌های آزاد آب که بر سطح یا در حفره‌ها باقی مانده‌اند، وجود دارد (شکل ۵). گروه‌های سیلانول به صورت گروه‌های آزاد سیلانول، پیوند هیدروژنی آزاد با مولکول‌های آب یا گروه‌های هیدروکسیل در سطح یا حفره، و



شکل ۴ نمودارهای DDTA نمونه‌های E و D. در نمونه D تغییرهای گرمایی در گستره ۲۲۰ تا ۴۲۰ درجه سانتیگراد به خوبی آشکار است.



شکل ۵ آرایش فرضی انواع آب و گروه اتوکسی در ساختار اوپال مصنوعی. انواع آب توسط [۲۲] معرفی و گروه اتوکسی و حرارت‌های حذف آن‌ها در این تحقیق اضافه شده است.

است. در این پژوهش، بخش اتوکسی به آن اضافه شده و همچنین دمای حذف هر یک از اجزا نیز بر اساس نمودارهای گرمایی بررسی شده درج گردیده است.

تغییرهای حجم و توزیع فضاهای بین کره‌ای

خلاصه تغییرهای جرم در آزمون گرمایی با افزایش دما برای گستره‌های مختلف دمایی در جدول ۲ آمده است. در جدول ۳ برای پنج نمونه معرف میانگین نیز محاسبه و داده‌ها مقایسه شده است. درصد کاهش جرم در هر گستره نیز برای میانگین نمونه‌ها محاسبه شده است. برای نمونه طبیعی از آغاز به‌طور متوسط تقریباً به ازای هر ۱۰۰ درجه سانتیگراد افزایش دما، حدود یک درصد به‌طور پیوسته کاهش جرم دیده می‌شود. این روند تا بالای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد ادامه دارد که در آنجا ساختار اوپال با حذف کره‌ها و سیلانول تغییر می‌کند و در مجموع ۱۰/۱۵ درصد کاهش جرم در نمونه طبیعی ثبت شد.

داده‌ها نشان می‌دهد که تغییرهای جرم برای اوپال‌های مصنوعی در مراحل مختلف متفاوت است. در نخستین مرحله و با خروج آب سطحی و آزاد و بین ذره‌ای تا دمای ۱۸۰ درجه

در نمودارهای DTA نمونه‌های ساخته شده، یک قله گرمایی مشخص بین ۴۲۰ تا ۵۰۰ درجه سانتیگراد دیده می‌شود. این امر در نمونه طبیعی مورد بررسی و سایر نمونه‌های طبیعی دیده نمی‌شود [۲۲]. این تغییر به دلیل خروج مواد اتوکسی ($\text{CH}_4\text{CH}_2\text{O}$) است که در سطح و فضاهای بین کره‌ها قرار دارند. حضور مواد اتوکسی در اوپال‌های مصنوعی توسط طیف جذبی تبدیل فوریه IR (FTIR) با نوار در cm^{-1} ۲۹۰۰ مربوط به C-H گزارش شده است و آن را مربوط به TEOS حل نشده در محلول معرفی کرده‌اند [۲۵]. حضور دی اکسید کربن و بنیان CH_x ($x=2-4$) در طیف‌های نمونه‌های مصنوعی گزارش شده‌اند [۲۵]. پژوهشگران دیگر نیز به حضور اتوکسی در اوپال اشاره نموده‌اند [۲۶].

نمونه‌های مورد بررسی تفاوت آشکار نمونه طبیعی و نمونه‌های ساخته شده در آزمایشگاه را برای حضور گروه اتوکسی نشان دادند. از این رو می‌توان این گروه را به سازنده‌های اوپال اضافه نمود. شکل ۵ به‌طور فرضی انواع آب موجود در اوپال را نشان می‌دهد براون و همکاران رسم شده

سانتیگراد، کاهش جرم به‌طور میانگین ۷/۰۸ درصد بوده است. در مرحله دوم با خروج آب جذبی و بین ساختاری و آغاز حذف سیلانول‌های آزاد تا حدود ۲۷۰ درجه سانتیگراد کاهش جرم انباشتی به طور میانگین ۸/۰۹ درصد بوده که یک درصد نسبت به مرحله پیش کاهش داشته است. در مرحله سوم و با خروج گروه‌های اتوکسی در دمای حدود ۴۵۰ درجه سانتیگراد، کاهش انباشتی جرم به ۱۰/۱۷ درصد می‌رسد که نسبت به مرحله پیش کاهش جرم حدود دو درصد بوده است. در ادامه تا

دمای حدود ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد، کاهش جرم حدود ۰/۵ درصد برای هر صد درجه افزایش دما دیده می‌شود و در ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد نمونه‌ها بین ۱۲/۲۲ تا ۱۷/۴۵ درصد کاهش جرم داشته‌اند. در مرحله آخر و با حذف ساختار سیلانول، تنها کاهش جرم کمتر از ۰/۵ درصد با مقادیر ۰/۵۷ برای نمونه طبیعی و ۰/۳۲ تا ۰/۴۸ درصد برای دو نمونه مصنوعی D1 و D2 دیده می‌شود.

جدول ۲ خلاصه داده‌های کاهش جرم (درصد) طی آزمون گرمایی نمونه‌های برگزیده.

درصد کاهش جرم						
E	E1	D	D1	D2	N	C° دما
۰/۰۰	۰/۰۲	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۳۵
۰/۱۷	۰/۲۰	۰/۱۴	۰/۱۰	۰/۴۱	۰/۱۴	۵۰
۰/۸۰	۰/۸۷	۰/۷۱	۰/۶۸	۱/۳۹	۰/۳۷	۷۵
۲/۱۱	۲/۲۲	۱/۹۳	۱/۹۸	۳/۰۴	۰/۵۸	۱۰۰
۳/۸۲	۳/۹۶	۳/۵۵	۳/۸۴	۵/۲۹	۰/۷۸	۱۲۵
۵/۳۷	۵/۴۸	۴/۹۹	۵/۶۸	۷/۴۴	۰/۹۷	۱۵۰
۶/۳۸	۶/۴۷	۵/۹۳	۶/۹۱	۸/۹۱	۱/۱۴	۱۷۵
۶/۹۲	۶/۹۹	۶/۴۱	۷/۵۰	۹/۶۷	۱/۳۲	۲۰۰
۷/۱۵	۷/۲۳	۶/۶۳	۷/۸۰	۱۰/۰۸	۱/۵۱	۲۲۵
۷/۲۶	۷/۳۴	۶/۷۳	۸/۰۰	۱۰/۳۸	۱/۷۱	۲۵۰
۷/۳۷	۷/۴۶	۶/۸۱	۸/۲۲	۱۰/۶۷	۱/۸۹	۲۷۵
۷/۵۳	۷/۶۱	۶/۹۱	۸/۴۹	۱۱/۰۰	۲/۰۸	۳۰۰
۷/۷۴	۷/۸۲	۷/۰۴	۸/۸۳	۱۱/۳۷	۲/۳۱	۳۲۵
۸/۰۱	۸/۰۹	۷/۲۳	۹/۲۱	۱۱/۷۹	۲/۵۴	۳۵۰
۸/۳۲	۸/۴۲	۷/۴۵	۹/۶۱	۱۲/۲۳	۳/۷۲	۳۷۵
۸/۶۵	۸/۷۹	۷/۷۱	۱۰/۰۰	۱۲/۶۷	۳/۹۲	۴۰۰
۸/۹۹	۹/۳۸	۸/۱۱	۱۰/۳۶	۱۳/۱۱	۴/۱۴	۴۲۵
۹/۵۲	۱۰/۰۳	۸/۶۶	۱۰/۷۱	۱۳/۵۲	۴/۳۷	۴۵۰
۱۰/۱۰	۱۰/۵۳	۹/۲۰	۱۱/۰۶	۱۳/۹۱	۴/۶۱	۴۷۵
۱۰/۶۰	۱۰/۹۲	۹/۷۰	۱۱/۴۲	۱۴/۲۹	۴/۹۰	۵۰۰
۱۱/۲۸	۱۱/۴۸	۱۰/۳۹	۱۲/۰۲	۱۴/۹۹	۵/۵۲	۵۵۰
۱۱/۷۰	۱۱/۸۷	۱۰/۸۲	۱۲/۵۰	۱۴/۵۴	۶/۲۱	۶۰۰
۱۱/۹۸	۱۲/۱۵	۱۱/۱۴	۱۲/۸۸	۱۵/۹۵	۶/۸۶	۶۵۰
۱۲/۲۰	۱۲/۳۶	۱۱/۴۱	۱۳/۲۱	۱۶/۲۹	۷/۴۸	۷۰۰
۱۲/۳۶	۱۲/۵۳	۱۱/۶۳	۱۳/۴۸	۱۶/۵۵	۸/۰۱	۷۵۰
۱۲/۵۰	۱۲/۶۷	۱۱/۸۰	۱۳/۷۲	۱۶/۷۶	۸/۴۵	۸۰۰
۱۲/۶۲	۱۲/۷۸	۱۱/۹۴	۱۳/۹۲	۱۶/۹۴	۸/۷۹	۸۵۰
۱۲/۷۱	۱۲/۸۸	۱۲/۰۵	۱۴/۱۱	۱۷/۰۹	۹/۰۹	۹۰۰
۱۲/۷۹	۱۲/۹۷	۱۲/۱۴	۱۴/۲۷	۱۷/۲۲	۹/۳۴	۹۵۰
۱۲/۸۶	۱۳/۰۵	۱۲/۲۲	۱۴/۴۲	۱۷/۳۳	۹/۵۵	۱۰۰۰
			۱۴/۵۴	۱۷/۴۲	۹/۷۲	۱۰۵۰
			۱۴/۶۷	۱۷/۵۱	۹/۸۷	۱۱۰۰
			۱۴/۷۹	۱۷/۵۹	۱۰/۰۱	۱۱۵۰
			۱۴/۹۰	۱۷/۶۵	۱۰/۱۲	۱۲۰۰

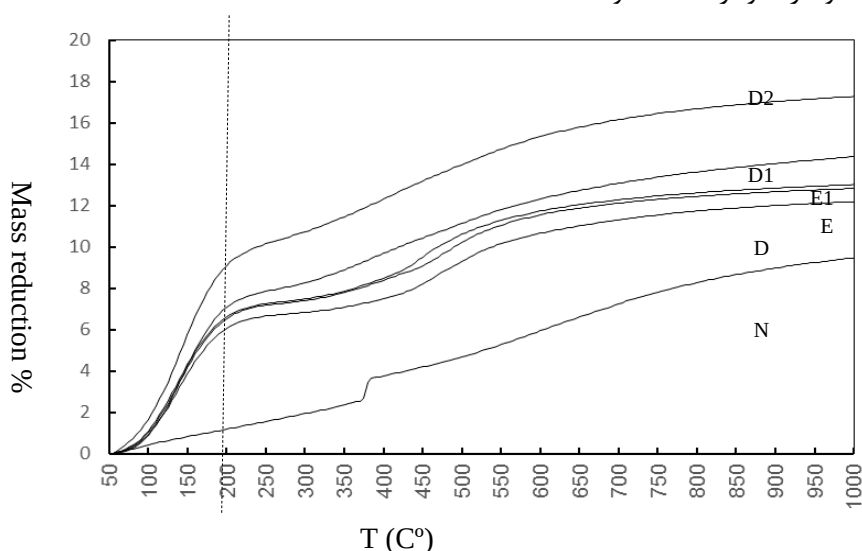
جدول ۳ درصد کاهش انباشتی جرم در نمونه‌های ساخته شده و نمونه معرف طبیعی.

درصد کاهش جرم هر بازه حرارتی	کاهش تجمعی جرم (درصد)							دما °C
	میانگین نمونه های مصنوعی	E	E1	D	D1	D2	نمونه طبیعی N	
۴۳.۳۹	۷.۰۸	۶.۵۳	۶.۵۹	۶.۰۷	۶.۹۹	۹.۲۵	۱.۲۱	۱۸۰
۶.۱۷	۸.۰۹	۷.۳۴	۷.۴۱	۶.۸	۸.۱۸	۱۰.۷۴	۱.۸۸	۲۷۰
۱۲.۷۱	۱۰.۱۷	۹.۰۷	۹.۵	۸.۲۳	۱۰.۴۴	۱۳.۶۲	۴.۲۲	۴۵۰
۱۱.۶۷	۱۲.۰۷	۱۱.۲۸	۱۱.۴۵	۱۰.۴	۱۲.۱۴	۱۵.۱۲	۵.۵۵	۵۵۰
۱۱.۷۳	۱۳.۹۹	۱۲.۸۵	۱۳.۰۲	۱۲.۲۲	۱۴.۴۳	۱۷.۴۵	۹.۵۸	۱۰۰۰
۱۴.۳۰	۱۶.۳۳	-	-	-	۱۴.۹	۱۷.۷۶	۱۰.۱۵	۱۲۰۰

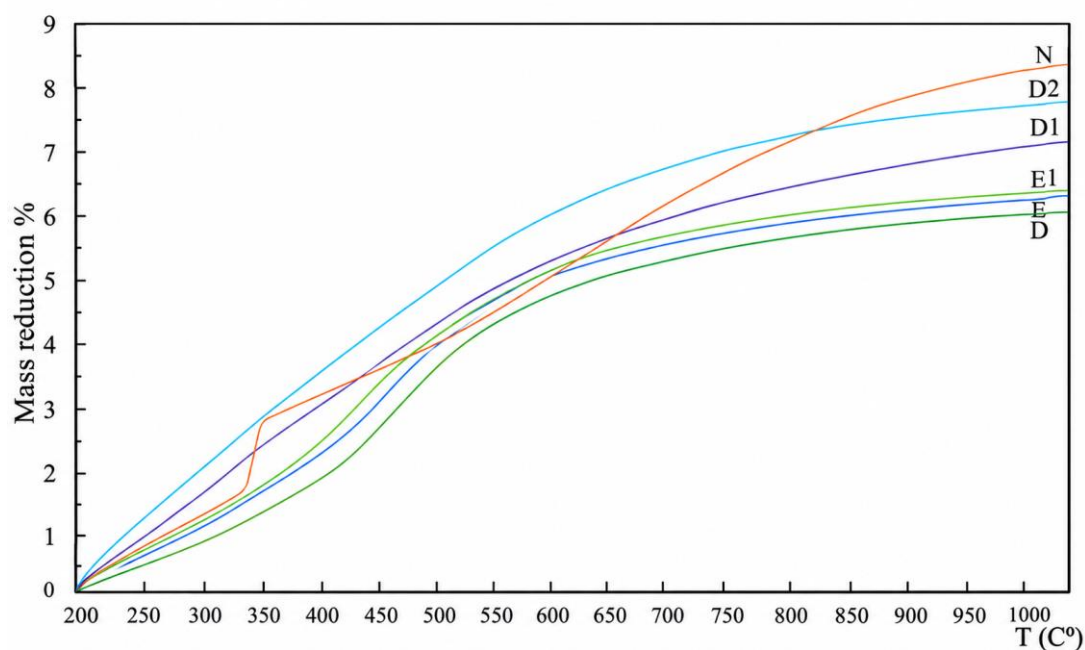
مجزا در این بازه بوجود می‌آید. این محققان در نمودار DTA برای نمونه با ابعاد کره‌های حدود ۱۰۰۰ میکرون سه قله در دماهای ۳۹۰، ۴۳۰ و ۵۰۰ درجه سانتیگراد ظاهر شده‌اند. در نمونه‌های مورد بررسی چنین ناهمگنی و تفاوت‌هایی دیده نمی‌شود و یک تک قله در دمای حدود ۴۵۰ درجه سانتیگراد وجود دارد که گویای توزیع اندازه تقریباً همسان کره‌ها در سه بعد است.

مقایسه کاهش جرم نمونه‌های مصنوعی و طبیعی در شکل ۶ نشان می‌دهد که نمونه طبیعی در آغاز فرایند گرمادهی کاهش جرم قابل توجه ندارد، که گویای نبود آب آزاد زیاد در این نمونه است. در کل با حذف مرحله آغازین مربوط به خروج آب سطحی و بین فضاها، روند کاهشی نمونه طبیعی و نمونه‌های مصنوعی از یک الگوی مشابه کاهشی و تقریباً موازی پیروی می‌نماید (شکل ۷). در انواع مصنوعی اوپال، خروج اتوکسی انحنای در نمودار ایجاد نموده است.

مقایسه مراحل مختلف نشان داد که بیشترین کاهش جرم در مرحله نخست و با حذف آب سطحی و بین فضاها صورت می‌گیرد و به‌طور متوسط ۴۳/۳۹ درصد کاهش کل جرم مربوط به این مرحله است. این در حالی است که برای نمونه طبیعی در گستره مشابه تنها ۱/۲۱ درصد کاهش جرم دیده می‌شود. کاهش جرم در گستره ۱۸۰ تا ۲۷۰ درجه سانتیگراد در نمونه‌های مصنوعی تنها ۶/۱۷ درصد کل را شامل می‌شود و در مراحل بعدی کاهش‌ها با مقادیر ۱۲/۷۱ و ۱۱/۶۷ و ۱۱/۷۳ درصد تقریباً دو برابر این مرحله هستند (جدول ۳ و شکل ۶). [۲۳] در بررسی بر روی اوپال‌های با ساختار داخلی کره‌های انباشتی تا ۱۰۰۰ میکرون نشان دادند که در ذرات بزرگتر توده‌هایی از کره‌ها به دوره کره‌ای کوچکتر به‌عنوان هسته انباشت پیدا می‌کنند و بدین ترتیب دو دسته فضا بین ذرات تشکیل دهنده توده و خارج از آن بوجود می‌آید. در این حالت خروج مواد کربن دار در دو یا سه مرحله با توجه به انواع فضای بوجود آمده انجام می‌شود، و در نمودار DTA دو تا سه قله



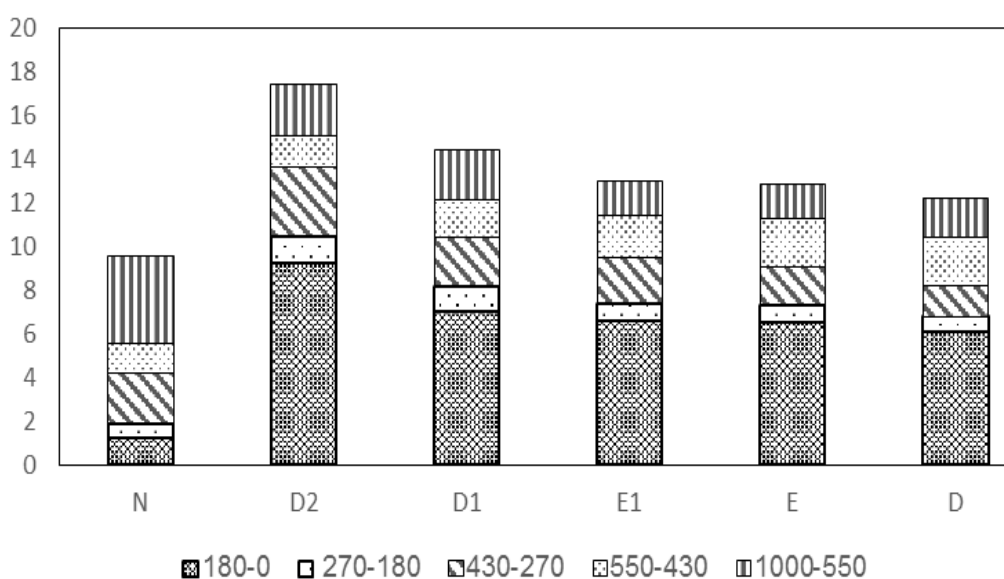
شکل ۶ تغییرهای جرم نمونه طبیعی (N) و نمونه‌های مصنوعی با افزایش دما در آزمون گرمایی. بیشترین کاهش جرم در مرحله نخست و با خروج آب سطحی و بین فضاها نمونه‌های طبیعی با یک جهش مشخص تا دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد است.



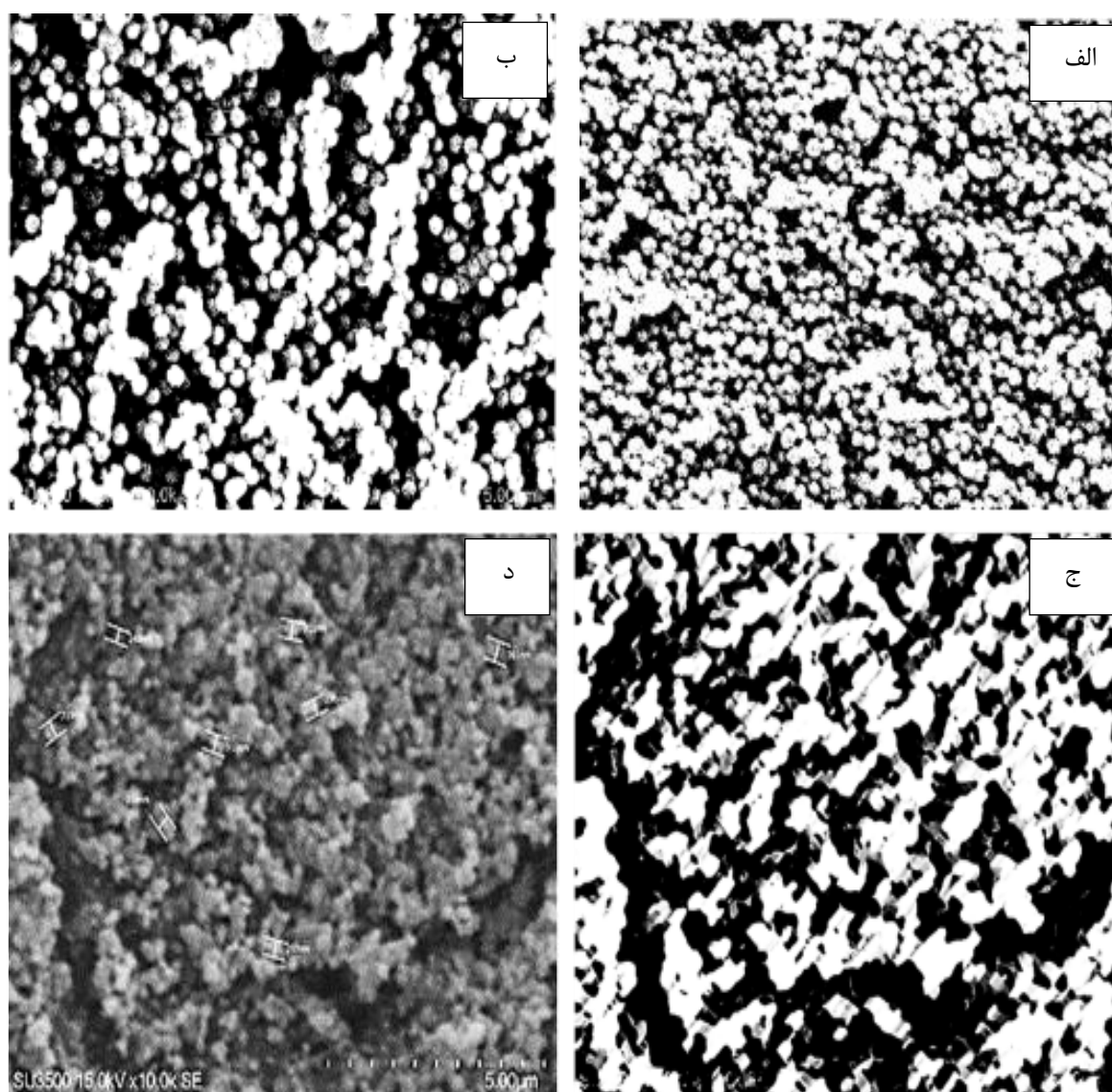
شکل ۷ مقایسه کاهش جرم نمونه طبیعی (N) و نمونه‌های مصنوعی. با حذف مرحله آغازین مربوط به خروج آب سطحی، روند کاهشی هر دو نوع نمونه در کل از یک الگوی مشابه و تقریباً موازی پیروی می‌نماید.

D است (جدول ۳). به منظور بررسی علت این تفاوت، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های D2 و E و D با نرم افزار Fiji برای آشکارسازی بهتر و محاسبه تخلخل پردازش شد (شکل ۹).

در شکل ۸ مقادیر کاهش حجم نمونه‌ها در مراحل مختلف آزمون گرمایی مقایسه شده است. در نمونه‌های مصنوعی کمی تفاوت وجود دارد و روند نزولی کاهش حجم به ترتیب با بیشترین مقدار ۱۷/۴۵ درصد در نمونه D2 و با روندی کاهشی به ترتیب در نمونه‌های D1 و E1 و ۱۲/۲۲ درصد در نمونه



شکل ۸ مقایسه مقدار کاهش حجم نمونه طبیعی (N) با نمونه‌های مصنوعی در مراحل مختلف آزمون گرمایی.



شکل ۹ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از الف، ب و پ) به ترتیب نمونه‌های D, E و D2 که با نرم افزار Fiji برای آشکارسازی بهتر و محاسبه تخلخل پردازش شده‌اند و ت) نمونه D2.

تخلخل نمونه‌های D, E و D2 توسط نرم افزار Fiji به ترتیب ۳۷/۳۳ و ۴۰ درصد محاسبه شد. این درحالی است که وزن مخصوص نمونه‌ها به ترتیب ۱/۴۵، ۱/۴۴ و ۱/۴۲ گرم بر سانتیمتر مکعب است. مقایسه تصویر نمونه‌ها نشان می‌دهد که همگنی توزیع کره‌ها در نمونه‌های E و D2 (شکل‌های ۹ ب، پ، ت) نسبت به نمونه D (شکل ۹ الف) کمتر شده است. در نمونه D2، انبوهه‌های متعدد بوجود آمده‌اند و شکستگی‌های آشکاری نیز دیده می‌شود. چنان که در روش تهیه کلونیدها

بیان شد، محلول TEOS برای این نمونه‌ها با زمان‌بندی متفاوتی به محلول اولیه اضافه شد. باترو [۲۷] اثر مقدار آب و زمان افزودن آن به محلول ساخته شده از سایر مواد را بررسی نمود. او نشان داد که با افزایش نسبی آب به محلول تعداد کره‌های تشکیل شده در کلونید کاهش و اندازه آن‌ها افزایش می‌یابد. با افزایش آب در زمان‌های مختلف به محلول ساخته شده از مواد دیگر، در گستره زمانی ۵ تا ۱۰ دقیقه محلول اولیه، کره‌های ساخته شده بیشترین اندازه را دارند. او نتیجه

فرایند ساخت محلول اولیه و افزودن سازنده های محلول در دقایق آغازین وابسته است.

قدردانی

این پژوهش با حمایت شرکت دانش بنیان گسترش دانش و هنر گوه‌رشناسی و مرکز گوه‌رشناسی دانشگاه شهید بهشتی انجام شده است که بدینوسیله از این همکاری قدردانی می‌شود.

مراجع

- [1] Darragh P.J., Gaskin A. J., Sanders J. V., "Opal", Scientific American 234 (1976) 84-95.
- [2] Nassau K., "The origins of color in minerals", American Mineralogist 63 (1978) 219-229,
- [3] Sanders J.V., "Colour of precious opal", Nature 204 (1964) 1151-1153.
- [4] Sanders J.V., "Diffraction of light by opals", Acta Crystallographica 24 (1968) 427-434.
- [5] Sanders J. V., Murry M. J., "Ordered arrangements of spheres of two different sizes in opal", Nature 275 (1978) 201-203.
- [6] Stober W., Fink A., Bohn E., "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range", Journal of Colloid and Interface Science, 26 (1968) 62-69.
- [7] Samusev K.B., Yushin G.N., Rybin M.V., Limonov M.F., "Structural parameters of synthetic opals: Statistical analysis of electron microscopy images", Physics of the Solid State 50 (2008) 1280-1286.
- [8] Murphy R.P., Hong K., Wagner N.J., "Synthetic control of the size, shape, and polydispersity of anisotropic silica colloids", Journal of Colloid and Interface Science 501 (2017) 45-53 DOI:10.1016/j.jcis.2017.04.026
- [9] Lee S., Xu H., Xu H., "Reexamination of the structure of opal-A: A combined study of synchrotron X-ray diffraction and pair distribution function analysis" American Mineralogist 107 (7) (2022) 1353-1360 DOI: 10.2138/am-2022-8017

گرفت که طی ۵ دقیقه آغازین ذره‌ها با هم پیوند خورده و هسته کره‌ها در کلوتید شکل می‌گیرند. این پژوهش نشان داد که افزایش تدریجی TEOS به سایر مواد طی ۷ دقیقه، باعث افزایش نسبی تخلخل، ایجاد ناهمگنی و تشکیل انبوهه‌های توده‌ای می‌شود. این امر افزون بر اهمیت دقایق اولیه فرایند در ایجاد هسته‌های اولیه کره‌ها [۲۷]، شکل‌گیری توزیع آن‌ها و ایجاد ساختار کلی همگن در دقایق آغازین را نیز نشان می‌دهد.

برداشت

بررسی‌ها نشان داد که نمونه‌های ساخته شده با روش رسوب‌گذاری خودبه‌خودی از نانوکره‌های سیلیکا، دارای کره‌های همگن و یکنواخت با بازی رنگ هستند. در مرحله بعد برای ساخت اوپال‌های با سختی مناسب لازم است که مواد فرار از نمونه‌ها خارج و فضاها با محلول‌های سیلیسی جایگزین شوند. آزمون‌های گرمایی دماهای لازم برای خروج آب آزاد و مواد باقیمانده اتوکسی پیش از تخریب ساختار کلی سیلانول‌های داخلی کره‌ها را مشخص نمود. نمودارهای DDTA خروج آب جزیی در گستره دمایی ۲۰۰ تا ۴۰۰ درجه سانتیگراد را بهتر آشکار نمودند. با آزمون گرمایی، همزمان روند و مقدار کاهش جرم نیز تعیین شد که بیشترین کاهش جرم هنگام خروج آب آزاد و تا دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد انجام می‌شود. ساختار اوپال در دماهای بالا و بیشتر از ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد کاملاً تغییر کرده و با تخریب سیلانول‌های داخلی، کره‌ها از بین می‌روند.

به‌طور کلی، بیشتر آب موجود در اوپال پیش از ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد خارج می‌شود؛ اما ادامه‌ی کاهش جرم در گستره‌ی ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان‌دهنده‌ی آب‌زدایی گروه‌های هیدروکسیلی ساختاری است. تفاوت در مقدار آب و دمای آب‌زدایی انواع مختلف اوپال نیز ناشی از تفاوت‌های ساختاری و نظم داخلی شبکه‌ی سیلیکایی آن‌هاست. ایجاد کره‌ها در کلوتید و چگونگی توزیع و انباشت آن‌ها به شدت به

- formation", American Mineralogist 99 (7) (2014) 1488–1499 DOI: [10.2138/am.2014.4791](https://doi.org/10.2138/am.2014.4791)
- [18] Castaño V. M., "Process of preparation of synthetic fire opal", Publication of WO2006043285A1 (2006).
- [19] Filin, S.V., Alexader I.P., Puzynin I., Samoilov V.N. "Some aspects of precious opal synthesis" Scientific Center for Applied Research, Dubna, JINR(2002) Russia.
- [20] Delpasand Z., Masoudi F., Mirhabibi A., "The Effect of Tetraethyl Orthosilicate (TEOS) Content on Sphere Dimensions and Color Formation in Synthetic Opal", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy (2025) DOI:10.22128/IJCM.2025.2964.0
- [21] Arasuna A., Okuno M., Okudera H., Mizukami T., Arai S., Katayama S., Koyano M., Ito N., "Physics and Chemistry of Minerals, Structural changes of synthetic opal by heat treatment", Physics and Chemistry of Minerals 40(9) (2013) 747–755: DOI 10.1007/s00269-013-0609-1
- [22] Brown L.D., Ray A.S., Thomas P.S., & Guerbos J.P., "Thermal Characteristics of Australian Sedimentary Opals" Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 68 (2002) 31–36 DOI:10.1023/a:1014912331807
- [23] Samarov É. N. Mokrushin A. D., Masalov V. M., Abrosimova G. E., Emel'chenko G. A. "Structural modification of synthetic opals during thermal treatment Semiconductors and Dielectrics" Physics of the Solid State (2006) 48, pages 1280–1283
- [24] Jones J.B., Segnit E.R. "The nature of opal I. nomenclature and constituent phases", Journal of the Geological Society of Australia 18(1) (1971) 57-68 DOI:10.1080/00167617108728743
- [25] Hernández-Ortiz M., Hernández-Padrón G., Bernal R., Cruz-Vázquez C., "Nanocrystalline mimetic opals: synthesis and comparative characterization vs. natural stones", International Journal of Basic and Applied Sciences 4 (2) (2015) 238-243 DOI:10.14419/ijbas.v4i2.4174
- [10] Laskowska M., Karczmarzka, AS., Schabikowski M., Adamek M., Maximenko A., Pawlik K., Kowalska O., Olejniczak Z., Laskowski L., "Synthetic Opals or Versatile Nanotools—A One-Step Synthesis of Uniform Spherical Silica Particles", International Journal of Molecular Sciences 24(18) (2023),13693 DOI:10.3390/ijms241813693
- [11] Curtis N.J., Gascooke J.R., Pring A., "Silicon-Oxygen Region Infrared and Raman Analysis of Opals: The Effect of Sample Preparation and Measurement Type" Minerals 11 (173) (2021) doi.10.3390/min11020173
- [12] Tang F., Li L., Chen D. "Mesoporous silica nanoparticles: synthesis, biocompatibility and drug delivery" Advanced Materials 24(12) (2019) 1504-34 DOI: 10.1039/D2RA04197A
- [13] Fathi F., Chaghamirzaei P., Allahveisi Sh., Sohrab Ahmadi-Kandjani S., Rashidi M.R., "Investigation of optical and physical property in opal films prepared by colloidal and freeze-dried microspheres", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects (2021) 611. 125842.
- [14] Bardosova M., Hodge P., Pach L., Pemble M.E., Smatko V., Tredgold R.H., Whitehead D., "Synthetic opals made by the Langmuir–Blodgett method", Thin Solid Films 437 (1-2) (2003) 276-279.
- [15] Bardosova M., Pemble M.E., Povey I.M., Tredgold R.H., "The Langmuir–Blodgett Approach to Making Colloidal Photonic Crystals from Silica Spheres", Advanced Material 22 (2010) 3104-3124 DOI:10.1002/adma.200903708Citations: 168
- [16] Gouzy S., Rondeau B., Vinogradoff V., Chauviré B., Coulet M.V., Grauby O., Terrisse H., Carter J., "Opal Synthesis: Toward Geologically Relevant Conditions" Minerals 2024, 14 (969) (2024) doi.10.3390/min14100969
- [17] Liesegang M., Milke R., "Australian sedimentary opal-A and its associated minerals: Implications for natural silica sphere

[27] Botero O.H.M., “*Engineering Stober silica nanoparticles: insight into the growth mechanism and development of silica-based nanostructure for multimodal imaging*” Doctoral thesis, University of Barcelona (2022).

[26] Sabataityte J., Simkiene I., Reza A., Babonas G.-J., Vaisnoras R., Rasteniene L., Kurdyukov D., Golubev V., “*Studies of opal crystals infiltrated with iron porphyrin*”, *Superlattices and Microstructures* 44 (4–5) (2008) 664-669.