

ВЛИЯНИЕ МОЩНОСТИ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ОКСИГИДРОКСИДА ЦИРКОНИЯ

В.В. Авдин[✉], **А.О. Куваева**, **Д.А. Жеребцов**, **Д.А. Учаев**
Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия
[✉] avdinvv@susu.ru

Аннотация. Металлоксидные материалы, в том числе диоксид циркония, широко применяются в различных современных технологиях, так как обладают высокой прочностью, химической инертностью и термостабильностью. Для управления функциональными свойствами данных материалов необходимо знать закономерности роста их нано- и микроструктур, влияние на структурообразование различных факторов. Основные подходы к управлению формированием структуры данных материалов заключаются в применении мощных воздействий – ультразвукового, СВЧ излучения, гидротермальной обработки. Однако на этапе золь-гель синтеза даже слабые воздействия оказывают существенное влияние на ход процессов структурообразования и позволяют управлять формой, размером и дисперсией характеристик кристаллических структур.

В данной работе исследовано влияние ультрафиолетового излучения (УФ) небольшой мощности (электрическая мощность облучателя – 15 и 30 Вт, освещённость в реакторе – 600 и 1200 Вт/м² соответственно) на структурообразование оксигидроксида циркония, полученного золь-гель методом при разных соотношениях скоростей образования (V_o) и роста (V_p) зародышей. Методами термического анализа (термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии), рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения установлено, что УФ облучение, в зависимости от уровня освещённости, оказывает разное воздействие на структурообразование оксигидроксида циркония. При $V_o \gg V_p$ основное действие УФ облучения заключается в формировании огранённых кристаллитов. При $V_o \approx V_p$ и $V_o \ll V_p$ действие УФ облучения зависит создаваемой освещённости. Так, при мощности облучателя 15 Вт (освещённость в реакторе 600 Вт/м²) изменения в основном проявляются в повышении размера и качества огранки кристаллитов в облучённых образцах, особенно выраженном при $V_o \ll V_p$. При мощности облучателя 30 Вт (освещённость в реакторе 1200 Вт/м²) наблюдается формирование иерархически структурированных материалов.

Ключевые слова: оксигидроксид циркония, структурообразование, влияние УФ излучения на структуру, длительность гидролиза, огранка кристаллитов, иерархическая структура

Благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-13-20018), <https://rscf.ru/project/24-13-20018/>.

Для цитирования: Влияние мощности ультрафиолетового излучения на структурообразование оксигидроксида циркония / В.В. Авдин, А.О. Куваева, Д.А. Жеребцов, Д.А. Учаев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 1. С. 167–176. DOI: 10.14529/chem260114

Original article
DOI: 10.14529/chem260114

THE INFLUENCE OF ULTRAVIOLET RADIATION POWER ON THE STRUCTURE FORMATION OF ZIRCONIUM OXYHYDROXIDE

V. V. Avdin[✉], **O. A. Kuvaeva**, **D. A. Zherebtsov**, **D. A. Uchaev**
South Ural State University, Chelyabinsk, Russia
[✉] avdinvv@susu.ru

Abstract. Metal oxide materials, including zirconium dioxide, are widely used in various modern technologies due to their high strength, chemical inertness, and thermal stability. Regulating the functional properties of these materials requires understanding the growth patterns of their nano- and microstructures,

© Авдин В.В., Куваева А.О., Жеребцов Д.А., Учаев Д.А., 2026.

as well as the influence of various factors on structure formation. The main approaches to controlling the structure formation of these materials involve the use of powerful irradiation techniques, such as ultrasound, microwave radiation, and hydrothermal treatment. However, during the sol-gel synthesis stage, even weaker irradiation techniques have a significant impact on the course of structure formation processes and allow controlling the shape, size, and dispersion of crystalline structure characteristics.

In the present study the effect of low-power ultraviolet (UV) radiation (electric power values of an irradiator are 15 and 30 W, reactor irradiance values are 600 and 1200 W/m², respectively) on the structure formation of zirconium oxyhydroxide obtained by the sol-gel method at different ratios of formation rates (V_o) and growth rates (V_p) for nuclei has been investigated. Using thermal analysis (thermogravimetry and differential scanning calorimetry), X-ray phase analysis, high-resolution scanning and transmission electron microscopy, it has been established that UV irradiation, depending on the created illumination, has different effects on structure formation of zirconium oxyhydroxide. At $V_o \gg V_p$, the main influence of UV irradiation consists in formation of faceted crystallites. At $V_o \approx V_p$ and $V_o \ll V_p$, the influence of UV irradiation depends on the illumination created. Thus, at irradiator power of 15 W (illumination in the reactor is 600 W/m²), the changes primarily affect the size and faceting quality of crystallites in irradiated samples, especially pronounced at $V_o \ll V_p$. At irradiator power of 30 W (illumination in the reactor is 1200 W/m²), the formation of hierarchically structured materials is observed.

Keywords: zirconium oxyhydroxide, structure formation, influence of UV radiation on structure, duration of hydrolysis, crystallite faceting, hierarchical structure.

Acknowledgments. This work was financially supported by the Russian Science Foundation (grant no. 24-13-20018), <https://rscf.ru/en/project/24-13-20018/>.

For citation: Avdin V.V., Kuvaeva O.A., Zherebtsov D.A., Uchaev D.A. The influence of ultraviolet radiation power on the structure formation of zirconium oxyhydroxide. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(1):167–176. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260114

Введение

Металлоксидные соединения являются основой большинства современных функциональных материалов, используемых в качестве эффективных гетерогенных катализаторов, высокоселективных сорбентов, высокочувствительных сенсоров и полупроводниковых изделий. Диоксид циркония широко применяется как проводник ионов кислорода, отличающийся высокой термической стойкостью, механической прочностью и долговременной химической устойчивостью [1–8]. В работах [9–13] показано, что незначительные по мощности воздействия излучения ультрафиолетового (УФ) и видимого диапазона изменяют направления структурообразования: наблюдается снижение дефектности и улучшение огранки кристаллитов, изменяется термическое поведение образцов, их сорбционные и структурно-морфологические характеристики. В работе [13] установлено, что действие излучения зависит от скорости гидролиза при проведении золь-гель синтеза, то есть от соотношения скорости образования новых зародышей (V_o) и скорости роста существующих (V_p) [14]. Наибольшее влияние УФ излучения достигается при низкой скорости гидролиза (при введении гидролитического агента в течение 24 ч), то есть когда $V_p \gg V_o$. Энергия квантов УФ излучения соответствует энергии разрыва связей О–Н [15], то есть возможен разрыв связей как внутри полимерных частиц, так и между ними, что изменяет направление структурообразования. Вероятно, при этом в большей степени подвержены разрушению структуры, имеющие дефекты, несовершенства в расположении структурных элементов [14]. В работе [13] облучённые оксигидроксиды циркония сравнивали с образцами, полученными без облучения, то есть в условиях стандартного освещения в лаборатории. Цель работы состояла в изучении влияния мощности источника УФ излучения и стандартного лабораторного освещения на процессы структурообразования оксигидроксидов циркония.

В данной работе исследованы образцы оксигидроксида циркония, полученные при различном соотношении V_o и V_p ($V_o \gg V_p$, $V_o \ll V_p$ и $V_o \approx V_p$) и различной мощности УФ излучения (мощность облучателя – 15 и 30 Вт, чему соответствует освещённость в реакторе 600 и 1200 Вт/м²). Для сравнения синтезировали образцы в таких же условиях в полной темноте (поместив реактор с мешалкой в светоизолированном коробе), а также провели сравнение с образцами, полученными ранее [13] в таких же условиях без облучения какими-либо источниками в условиях обычного освещения, мощность которого составляет менее 1 Вт/м² [16].

Методами термического анализа (ТГ–ДСК) проанализировано термическое поведение образцов, методом рентгенофазового анализа (РФА) определены размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) и изменение соотношения долей тетрагональной (Т) и моноклинной (М) фаз оксида циркония после прокаливания до 1000 °С. При помощи сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (СЭМ ВР и ПЭМ ВР) выявлены морфологические особенности кристаллитов оксида циркония, сформированных в разных условиях облучения и соотношения V_0 и V_p .

Экспериментальная часть

Реагенты

Оксихлорид циркония(IV) октогидрат ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, ч.д.а., ООО «АО РЕАХИМ»), аммиак водный (25 %, х. ч., ООО «НеваРеактив») использованы без предварительной очистки.

Аналитические инструменты и методы

Навески брали на весах Sartorius серии CPA, 5 знак точности (0,01 мг). pH определяли иономером «Измерительная техника», pH-150МИ. Для синтеза использовали магнитную мешалку BIOSAN MSH-300, перистальтический насос Masterflex, 7518-00, вакуумный сушильный шкаф Binder VD 115 (8 мБар), центрифугу Hermle LaborTechnic Z383 (9000 об/мин).

Электронно-микроскопические исследования выполнили на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения (СЭМ ВР) Jeol JSM 7001F с ускоряющим напряжением 20 кВ и на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения (ПЭМ ВР) Jeol JEM-2100 с ускоряющим напряжением 160 кВ. Электронную дифракцию осуществляли при длине дифракционной камеры (CL, camera length) 200...400 мм. Образцы перед исследованием прокаливали при температуре 1000 °С, затем диспергировали в этаноле при помощи ультразвука в течение 1 ч.

Термическое поведение исследовали методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при скорости нагрева 10 К/мин в диапазоне комн. – 1000 °С в атмосфере аргона (50 мл/мин), при предварительном трёхкратном вакуумировании (до 1 мбара) в печи термоанализатора с последующим заполнением пространства печи сухим аргоном. Использовали синхронный термический анализатор Netzsch STA 449 F3 Jupiter. Образцы помещали в корундовые микроиглы (85 мкл) с крышечкой с газообменным отверстием. Кривую дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) получили численным дифференцированием кривой ТГ в программе Netzsch Proteus V. 8.0.3. Для достоверного определения различий в термическом поведении по-разному облучённых образцов, для каждого из них термоаналитические кривые записали по 3 раза, затем усреднили. Кроме того, проверили воспроизводимость термоаналитических характеристик при одних и тех же условиях синтеза.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков, прокалённых при температуре 1000 °С проводили на дифрактометре Rigaku Ultima IV с излучением $CuK\alpha$ (1,5405952 Å) в диапазоне 5–90° по 2 θ со скоростью сканирования 5°/мин (шаг – 0,02°) при ускоряющем напряжении 40 кВ. По данным РФА при помощи уравнения Шеррера вычислили размеры областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей (ОКР), а на основе базы данных ICDD-COD-Inorg Rev218120 2019.09.10 идентифицировали тетрагональную (Т) и моноклинную (М) фазы и вычислили их процентное соотношение.

Исследования методами ТГ–ДСК, РФА, СЭМ ВР и ПЭМ ВР провели на оборудовании научно-образовательного центра «Нанотехнологии» Южно-Уральского государственного университета.

Синтез образцов оксигидроксида циркония

В качестве исходной соли для синтеза использовали 0,1 М раствор оксихлорида циркония (концентрацию определили титрованием трилоном Б с индикатором ксиленоловым оранжевым). Гидролиз проводили золь-гель методом, вводя 0,1 М водный аммиак при помощи перистальтического насоса в течение 0,1; 1,0 и 24 ч до pH 9,5 по методике, изложенной в работе [17]. Выбор pH основан на данных работ [18, 19], согласно которым данный pH выше pH точки нулевого заряда оксигидроксида циркония и при данном значении оксигидроксиды обладают наименьшим разбросом размеров и формы частиц. Время гидролиза ($t_{гидр}$) выбрали на основании предварительных экспериментов, по результатам которых установили, что достоверные изменения характеристик оксигидроксида циркония (по данным термического и рентгенофазового анализа), превы-

шающие погрешность определения, наблюдаются при времени гидролиза менее 10 минут, в интервале 0,5...1,5 ч и более 15 ч. Время гидролиза 0,1 ч, по-видимому соответствует условиям $V_0 \gg V_p$, 24 ч – $V_p \gg V_0$, а 1 ч – $V_p \approx V_0$ [14].

В процессе введения гидролитического агента образцы облучали УФ. В качестве источника УФ использовали облучатель оригинальной конструкции, состоящий из 30 трёхваттных светодиодов, закреплённых на радиаторах с вентиляторами (рис. 1). Длина волны излучения светодиодов – 395 нм, электрическая мощность, на которой работал УФ-облучатель, составила 15 и 30 Вт. Освещённость в реакторе, измеренная методом актинометрии [20, 21] составила около 600 и 1200 Вт/м² соответственно. Облучение при мощности источника 15 Вт обозначили УФ1, 30 Вт – УФ2. Внутри облучателя помещали кварцевый стакан ёмкостью 100 мл в качестве реактора. Общий вид установки для синтеза показан на рис. 1. В качестве образцов сравнения в аналогичных условиях проводили синтез в темноте (реактор с мешалкой помещали внутрь светоизолированного короба). Таким образом получили образцы в 9 наборах условий, в каждом из которых осуществили по 3 синтеза. Кроме то, полученные результаты сравнили с образцами, синтезированными ранее [13] в таких же условиях без облучения и без светоизоляции. Все образцы после созревания геля декантировали и шестикратно отмывали дистиллированной водой (до отсутствия в промывных водах противоионов исходных солей), после чего сушили на воздухе до воздушно-сухого состояния (около 1 мес.) и затем в течение недели сушили в вакуумном сушильном шкафу при температуре 50 °С и давлении 8 мбар. Перед исследованиями образцы тщательно перетирали в агатовой ступке.

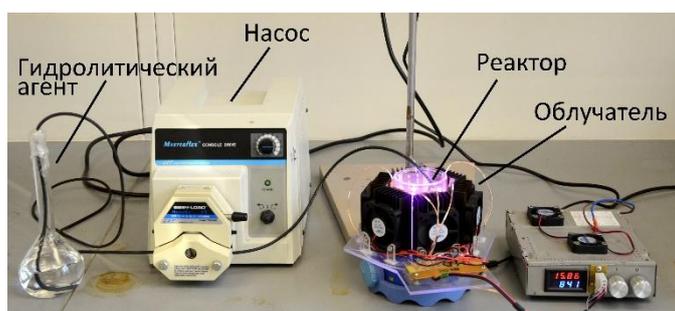


Рис. 1. Установка для золь-гель синтеза образцов с УФ облучением

Результаты и обсуждение

Как известно [22–25] термическое разложение оксигидроксидов циркония протекает в три стадии. На первой (комн. – 350 °С) удаляется физически связанная вода (поровая, адсорбированная, гидратная) и частично химически связанная вода (находящаяся в виде концевых и мостиковых ОН-групп), оксигидроксид циркония при этом превращается в диоксид с небольшим содержанием межслоевой и внутримицеллярной воды. На второй стадии (340–500 °С) происходит превращение аморфного диоксида циркония в кристаллический в тетрагональной фазе, и на третьей (480...500–1000 °С) – тетрагональный ZrO_2 переходит в моноклинный. Удаление межслоевой и внутримицеллярной воды завершаются на второй и третьей стадиях, что видно по масс-спектру в режиме сканирования для 18 м. ч. [13].

В упомянутой работе отмечено, что при тщательном соблюдении всех параметров синтеза (концентрация реагентов, температура, $t_{гидр}$, условия облучения и условия сушки) воспроизводимость всех измеренных характеристик оксигидроксида циркония довольно высока – разброс данных, полученных для образцов, синтезированных в одинаковых условиях, методами термического и рентгенофазового анализа, сопоставим с разбросом, полученным для одного и того же образца при повторных записях кривых ТГ–ДСК и РФА.

На рис. 2 представлены термоаналитические кривые образцов, полученных при разном облучении и с разным $t_{гидр}$. Для сравнения приведены кривые образцов, синтезированных без облучения, в условиях естественного освещения в лаборатории [13]. Как видно из приведённых данных облучение значительно влияет на термическое поведение оксигидроксида циркония при всех соотношениях V_0 и V_p . Отметим, что наличие некоторой освещённости, соответствующей типичным условиям работы в лаборатории (не более 1 Вт/м², согласно [16]) уже оказывают существен-

ное воздействие на термическое поведение образцов в сравнении с полным отсутствием облучения.

Облучение приводит к изменению профиля термоаналитических кривых и изменению температуры термолитических процессов. Температуры экстремумов на кривых ДСК и ДТГ представлены в табл. 1. При быстром гидролизе (0,1 ч), когда $V_0 \gg V_p$, влияние облучения незначительно, но синтез в полной темноте приводит к заметному изменению профиля кривой ДСК на второй стадии термолитического процесса (ДСК (2)) в области кристаллизации аморфного диоксида циркония в кристаллический (в тетрагональной фазе) [13]. Максимум ДСК (2) уширяется и уменьшается по амплитуде.

С увеличением $t_{\text{гидр}}$ до 1 ч амплитуда пика ДСК (2) существенно снижается, пик уширяется. У образцов, синтезированных в темноте, уширение данного пика наиболее заметно, кроме того на нём появляется удвоение. При $t_{\text{гидр}} = 24$ ч у образцов, полученных при всех видах облучения, пики ДСК (2) более чем в 2 раза уменьшаются по амплитуде и значительно уширяются, на них появляется утроение. Возможно, такое усложнение пиков кристаллизации обусловлено формированием нескольких типов кристаллитов, различающихся размерами или строением. Наибольшие изменения термического поведения образцов, полученных при $t_{\text{гидр}} = 24$ ч, наблюдаются на кривой ДТГ в виде значительного увеличения пика ДТГ (2), соответствующего удалению межслоевой и внутримицеллярной воды (за исключением образцов, полученных в условиях стандартного освещения). Данный пик остаётся унимодальным, причём температура максимума ниже, чем температура максимума ДСК (2) в данной области (рис. 2, табл. 1). Перечисленные факты свидетельствуют о том, что удаление межслоевой воды не связано непосредственно с кристаллизацией – перед кристаллизацией происходит перестройка структуры и межслоевая вода получает возможность покинуть образец, тогда как процессы кристаллизации протекают от дегидратации не зависят. Поэтому появление мультимодальности экзоэффектов на кривых ДСК, по-видимому, связано с образованием в данных образцах кристаллитов различного размера.

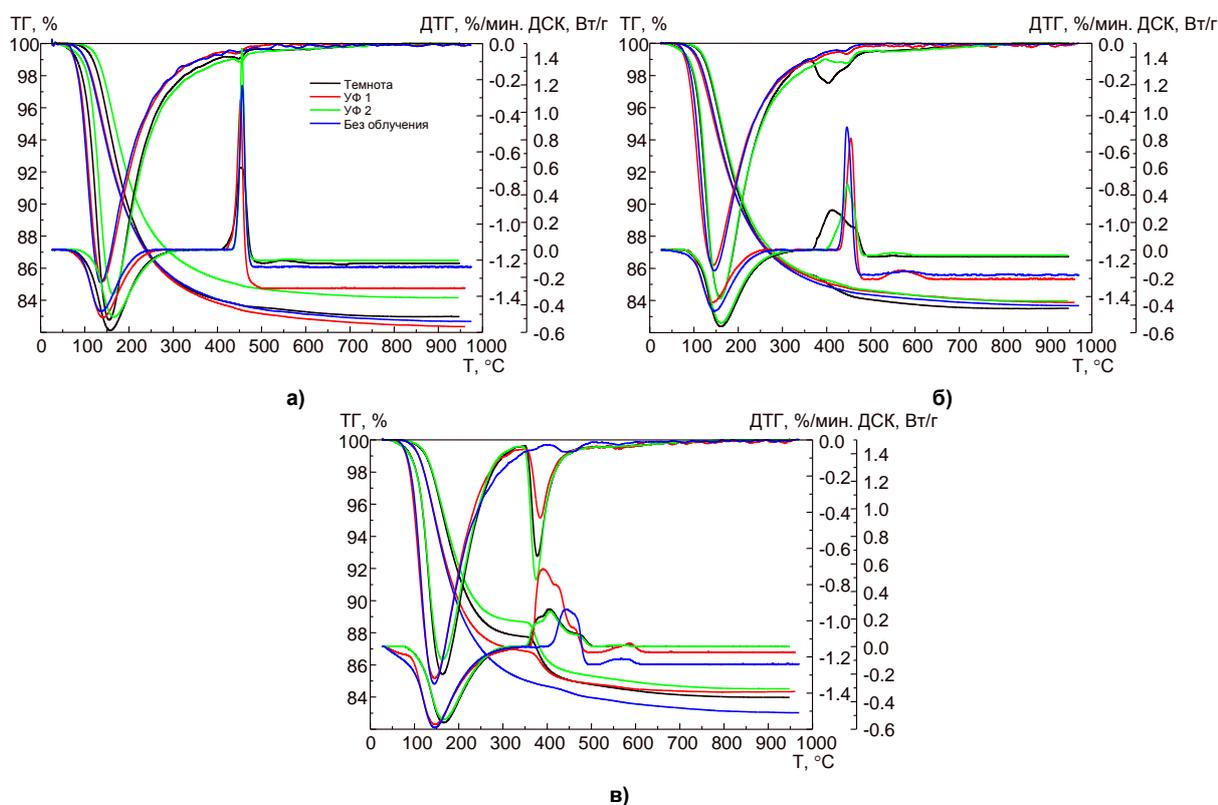


Рис. 2. Кривые термического анализа (ТГ, ДТГ и ДСК) для образцов, по-разному облучённых при синтезе, полученных при $t_{\text{гидр}}$ 0,1 (а), 1,0 (б) и 24 ч (в)

Таблица 1

Температуры максимумов на кривых ДСК и ДТГ, образцов, полученных в разных условиях

$t_{\text{гидр}}$, ч	Тип максимума	Тип облучения			
		Темнота	УФ 1	УФ 2	Без облучения
0,1	ДСК (1), °С	158,0	140,3	166,8	141,5
	ДСК (2), °С	452,4	452,4	455,6	456,6
	ДТГ (1), °С	155,1	140,7	163,7	135,3
	ДТГ (2), °С	447,9	441,6	451,1	445,7
1	ДСК (1), °С	161,4	142,9	161,7	147,1
	ДСК (2), °С	412,5	454,8	447,4	446,1
	ДТГ (1), °С	159,7	143,6	158,9	146,0
	ДТГ (2), °С	404,1	445,3	444,7	439,3
24	ДСК (1), °С	166,4	146,1	166,5	146,7
	ДСК (2), °С	405,6	391,1	406,9	442,5
	ДТГ (1), °С	164,2	145,9	163,5	145,3
	ДТГ (2), °С	378,0	385,0	375,5	441,7

Облучение ультрафиолетом и рост $t_{\text{гидр}}$ способствуют появлению на кривых ДСК ещё одного экзоэффекта в области 550...600 °С, соответствующего переходу тетрагональной кристаллической фазы в моноклинную. Если данный эффект не наблюдается на кривых ДСК, такой переход в любом случае протекает, но в большом интервале температур, то есть он как бы растягивается по абсциссе [13], по-видимому, вследствие дисперсии кристаллитов по размерам. Проявление выраженного второго экзоэффекта позволяет предположить, что происходит снижение дисперсии размеров кристаллизующихся частиц. В наибольшей степени второй экзоэффект на кривых ДСК заметен для образцов, облучённых УФ 1, а также для оксигидроксидов, синтезированных в условиях стандартного освещения.

Из других особенностей термоаналитических кривых следует отметить, что наиболее близки профили и количественные показатели образцов, полученных в темноте и при облучении УФ 2, особенно при $t_{\text{гидр}} = 24$ ч.

На рис. 3 представлены дифрактограммы образцов, прокалённых при температуре 1000 °С, синтезированных в разных условиях облучения. В табл. 2 приведены вычисленные по данным РФА доли (в процентах) тетрагональной (Т) и моноклинной (М) фаз, а также размеры ОКР.

Таблица 2

Данные, вычисленные из рентгеновских дифрактограмм

$t_{\text{гидр}}$, ч	М/Т и ОКР, нм	Тип облучения			
		Темнота	УФ 1	УФ 2	Без облучения
0,1	Т, %	2,62	10,30	1,99	8,30
	М, %	97,38	89,70	98,01	91,70
	ОКР	18,25	20,81	17,80	15,92
1	Т, %	6,60	1,55	4,00	20,70
	М, %	93,40	98,45	96,00	79,30
	ОКР	19,38	22,50	18,25	15,55
24	Т, %	8,80	2,10	10,00	21,60
	М, %	91,20	97,90	90,00	78,40
	ОКР	19,93	24,85	20,70	17,05

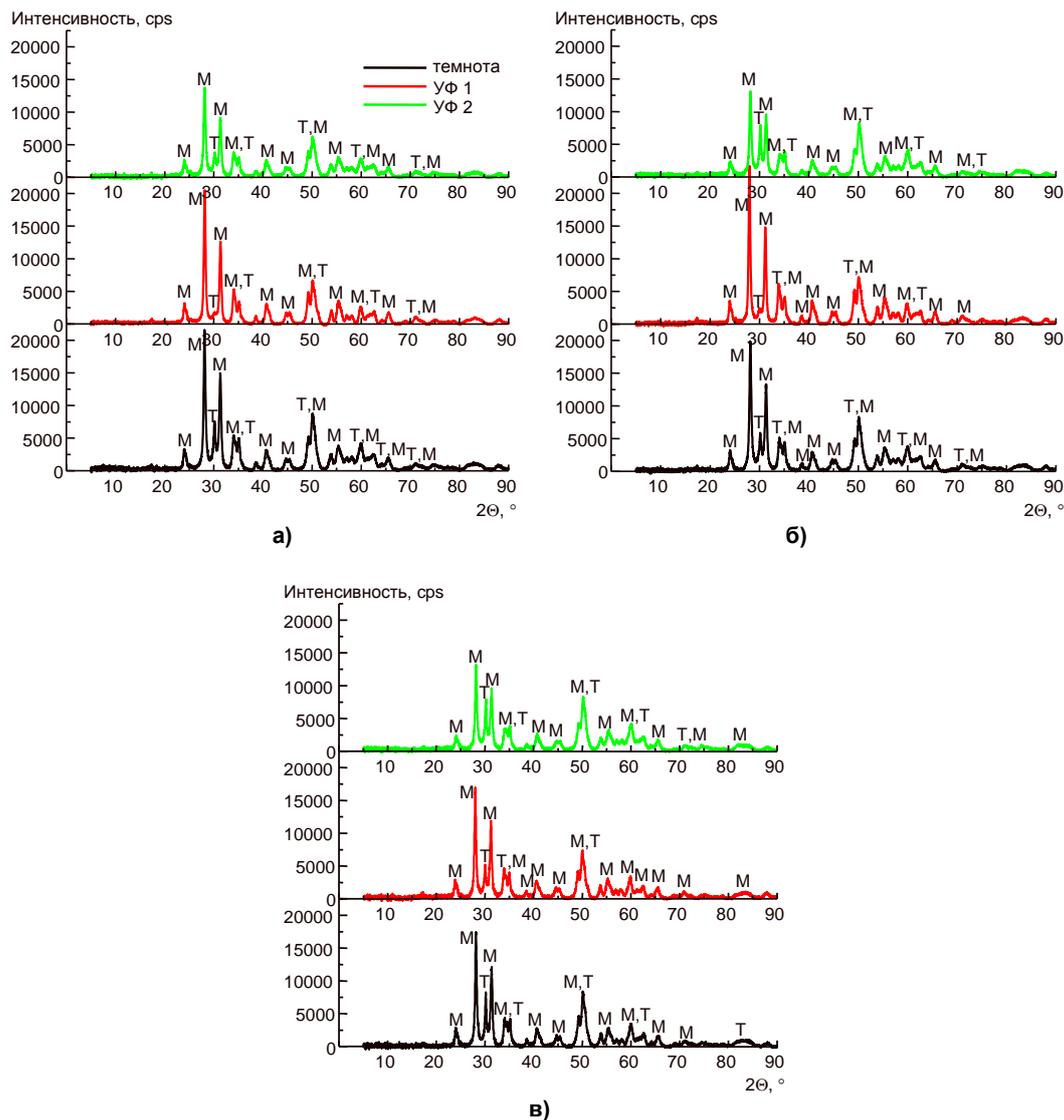


Рис. 3. Дифрактограммы образцов, полученных при $t_{\text{гидр}}$ 0,1 (а), 1,0 (б) и 24 ч (в) в разных условиях облучения

Средний размер ОКР с увеличением $t_{\text{гидр}}$ монотонно растёт, что закономерно обусловлено возрастающим преобладанием V_p над V_o . Самым большим размером ОКР обладают образцы, полученные при облучении УФ 1, а самым маленьким – облучённые УФ 2. Доли моноклинной и тетрагональной фаз характеризуют близость образцов к термодинамической стабильности. Так как для данных условий термодинамически стабильной является М-фаза, рост её доли свидетельствует о повышении упорядоченности. Максимальной долей М-фазы обладают образцы, облучённые УФ 1 (за исключением $t_{\text{гидр}} = 0,1$ ч), а минимальной – полученные в темноте и в условиях обычного освещения.

Анализ данных рентгеновской дифракции показывает, что увеличение мощности УФ облучения не однозначно отражается на изменениях свойств образцов. При любых соотношениях V_o и V_p облучение УФ 1 повышает средний размер ОКР (по сравнению с синтезом в темноте), а удвоенная мощность воздействия УФ 2, напротив, снижает до аналогичных или даже меньших значений. Доля М-фазы при облучении УФ 1 достигает максимума при $V_p \approx V_o$ и $V_p \gg V_o$ ($t_{\text{гидр}}$ 1,0 и 24 ч соответственно). Образцы, синтезированные при облучении УФ 2, характеризуются содержанием М-фазы, которое сопоставимо с образцами, полученными в темноте, либо значительно меньше, чем при прочих условиях облучения.

Анализ морфологии образцов по данным СЭМ ВР показывает, что при синтезе в темноте образцы состоят из слоистых частиц (рис. 4а). Облучение при синтезе УФ, не зависимо от мощности источника приводит к формированию более крупных, но рыхлых образований (рис. 4б).

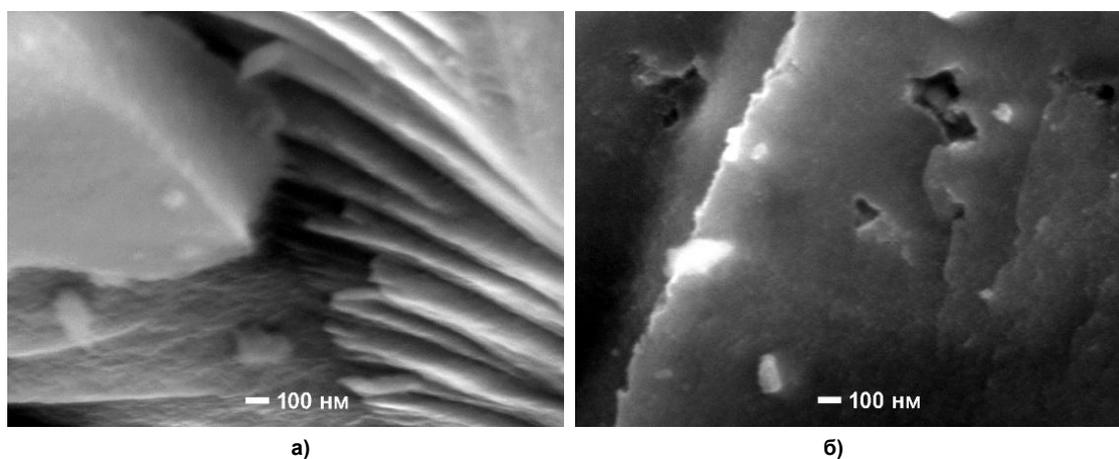


Рис. 4. СЭМ-изображения образцов, полученных без облучения (а) и при облучении УФ 1 (б)

Исследование образцов при помощи ПЭМ ВР подтверждает сформулированное выше предположение о формировании с ростом $t_{\text{гидр}}$ кристаллитов разных размеров. В темноте при $V_0 \gg V_p$ ($t_{\text{гидр}} = 0,1$ ч) ОКР не имеют чёткой огранки, она появляется только при $V_0 \approx V_p$ и в наибольшей степени наблюдается при $V_p \gg V_0$ ($t_{\text{гидр}} = 24$ ч). При облучении как УФ 1, так и УФ 2 хорошо огранённые кристаллиты наблюдаются уже при $V_0 \gg V_p$. На рис. 5 представлены микрофотографии, сделанные методом ПЭМ ВР образцов, синтезированных при $t_{\text{гидр}} = 0,1$ ч в темноте (рис. 5а) и при облучении УФ 1 (рис. 5б). При сопоставимом соотношении V_0 и V_p ($t_{\text{гидр}} = 1,0$ ч) эффект «структурирования» (повышение огранки кристаллов) возрастает, особенно в образцах, облучённых УФ 1.

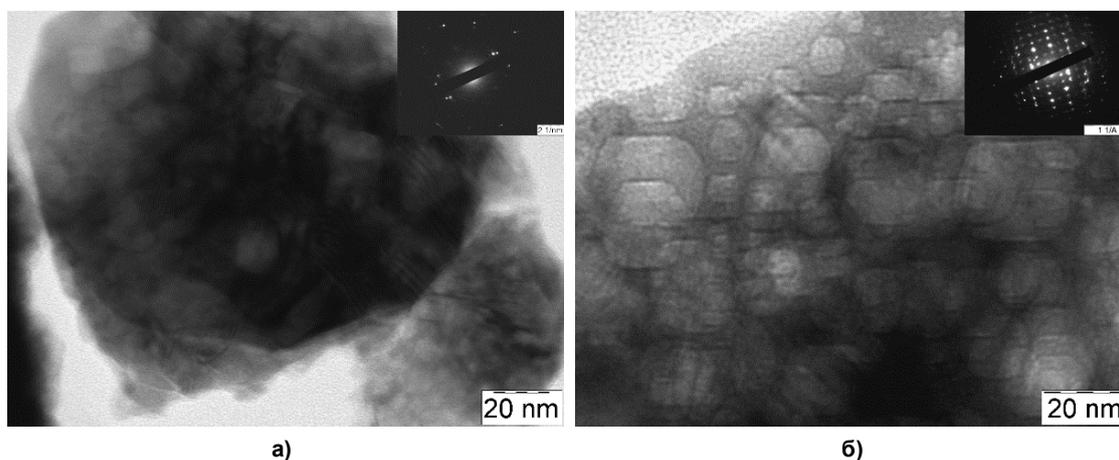


Рис. 5. ПЭМ-изображения образцов, полученных при $t_{\text{гидр}} = 0,1$ ч в темноте (а) и при облучении УФ 1 (б)

При $V_p \gg V_0$ ($t_{\text{гидр}} = 24$ ч) облучение при синтезе УФ приводит к возникновению иерархических структур: наночастицы размером около 4 нм формируют агрегаты размером около 16 нм, а те, в свою очередь, объединяются в образования около 100 нм. В наибольшей степени данный эффект заметен при облучении УФ 2. На рис. 6 показаны микрофотографии, сделанные при помощи ПЭМ ВР образцов, синтезированных при $t_{\text{гидр}} = 24$ ч в темноте (рис. 6а) и при облучении УФ 2 (рис. 6б). Таким образом, облучение при синтезе УФ 1 повышает огранку кристаллитов, а облучение УФ 2 способствует формированию иерархических структур.

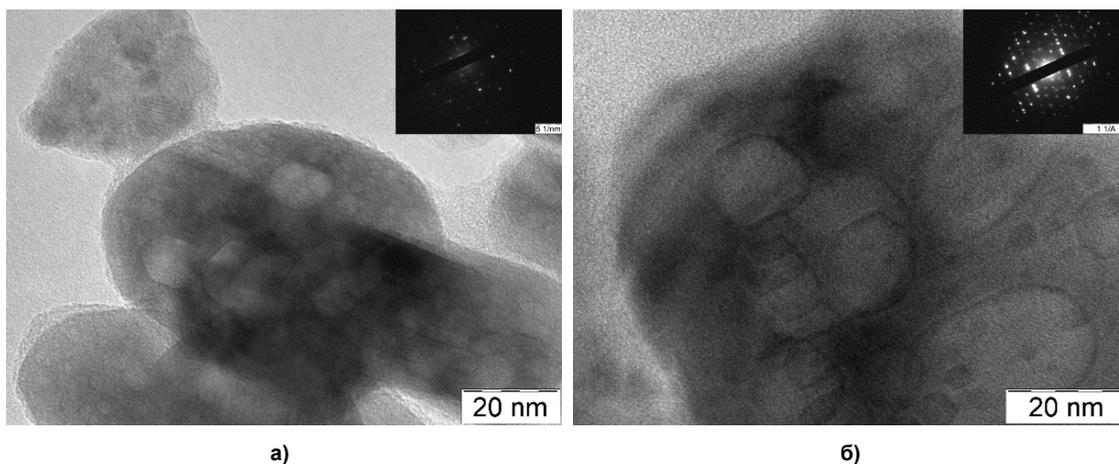


Рис. 6. ПЭМ-изображения образцов, полученных $t_{\text{гидр}} = 24$ ч в темноте (а) и при облучении УФ 2 (б)

Заключение

Электромагнитное излучение оказывает существенное влияние на структурообразование оксигидроксида циркония. Образцы, синтезированные при стандартной освещённости в лаборатории (менее 1 Вт/м^2), имеют заметные отличия в физико-химических свойствах от образцов, полученных в темноте. При использовании более мощных источников облучения (с освещённостью в реакторе 600 и 1200 Вт/м^2) наблюдаются эффекты, проявляющиеся в значительных изменениях физико-химических характеристик. Существенно меняется термическое поведение, в частности температуры процессов термической деструкции и фазовых переходов при превращении аморфного ZrO_2 в кристаллический смещаются на $15\text{--}30 \text{ }^\circ\text{C}$, усложняются профили кривых ДСК и ДТГ, изменяются размеры областей когерентного рассеяния, соотношение кристаллических фаз (после прокаливания до $1000 \text{ }^\circ\text{C}$), улучшается огранка кристаллитов.

При проведении гидролиза за короткое время ($0,1$ ч), когда скорость образования зародышей (V_0) значительно выше скорости из роста (V_p), роль излучения, при освещённости как 600 , так и 1200 Вт/м^2 преимущественно проявляется в «структурировании» оксигидроксидных частиц – кристаллиты приобретают огранку. Вероятно, ультрафиолет инициирует деструкцию растущих частиц, содержащих структурные дефекты или обладающих неоптимальным расположением структурных элементов. При повышении мощности излучения не наблюдается кратное изменение физико-химических характеристик образцов. С увеличением времени гидролиза до $1,0$ и 24 ч облучение УФ с освещённостью 600 Вт/м^2 в основном влияет на огранку кристаллитов, а с освещённостью 1200 Вт/м^2 способствует возникновению иерархически структурированных материалов.

Список источников

1. Зимичев А.М., Соловьева Е.П. // Авиационные материалы и технологии. 2014. № 3. С. 55. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-3-55-61
2. Жигачев А.О., Головин Ю.И., Умрихин А.В. и др. Мир материалов и технологий. Керамические материалы на основе диоксида циркония. М.: ТЕХНОСФЕРА, 2018. 358 с.
3. Gurushantha K., Anantharaju K.S., Sharma S.C. et al. // J. Mol. Cat. A: Chem. 2015. No 397. P. 36. DOI: 10.1016/j.molcata.2014.10.025
4. Renuka L. Anantharaju K.S., Sharma S.C. et al. // Journal of Alloys and Compounds, 2016. No. 672. P. 609. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.02.124
5. Кульков. С.Н. // Физическая мезомеханика. 2007. № 3. С. 81–94. EDN: IJWEX
6. Головин Ю.И., Коренков В.В., Разливалова С.С. и др. // Деформация и разрушение материалов. 2018. № 9. С. 16. DOI: 10.31044/1814-4632-2018-9-16-22
7. Примаченко В.В., Мартыненко В.В., Шулик И.Г. и др. // 2012. №3. С. 166. EDN: SJCCHL
8. Zhang D., Yu Y., Feng X. et al. // J. Ceramics International. 2022. No. 1. P. 1349. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.09.219
9. Авдин В.В., Сухарев Ю.И., Енбекова Е.А. // Изв. Чел. научн. центра УрО РАН. 2002. № 1. С. 58. EDN: BGWXMZ

10. Авдин В.В., Сухарев Ю.И., Батист А.В. и др. // Изв. Чел. научн. центра УрО РАН. 2005. № 2. С. 67. EDN: HRUJYH
11. Авдин В.В., Батист А.В., Лымарь А.А. // Сорбц. и хром. проц. 2006. Т. 6. Ч. 6. С. 1104.
12. Авдин В.В., Лымарь А.А., Батист А.В. и др. // Журн. структ. хим. 2007. Т. 48, № 4. С. 796. EDN: IBISBN
13. Авдин В.В., Куваева А.О., Жеребцов Д.А. // Журн. структ. хим. 2025. № 12. (В печати). DOI: 10.26902/JSC_id157812
14. Мелихов И.В. Физико-химическая эволюция твердого вещества. М.: Лаборатория знаний, 2021. 312 с.
15. Химическая энциклопедия: в 5 т. Т. 1. Гл. ред. И.Л. Кнунянц. М.: Сов. энцикл., 1988. С. 402.
16. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03 Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий. 2003.
17. Буланова А.В. Особенности структурообразования оксигидроксида иттрия, полученного золь-гель и гидротермальным методами: дис. ... канд. хим. наук: Челябинск: ЮУрГУ, 2021. 118 с.
18. Печенюк С.И., Семушина Ю.П. Сорбция ионов на поверхности оксигидроксидов металлов. Челябинск: Изд. центр ЮУрГУ, 2021. 244 С.
19. Сухарев Ю.И., Авдин В.В., Лымарь А.А. и др. // Журнал физической химии. 2004. Т. 78, № 7. С. 1192. EDN: LITELV
20. Galbavy E.S., Ram K., Anastasio C. // J. Photochem. Photobiol. 2010. V. 209. P. 186. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2009.11.013
21. Willett K. L., Hites R. A. // Journal of Chemical Education. 2000. V. 77, No. 7. P. 900. DOI: 10.1021/ed077p900
22. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. М.: Академкнига, 2007. 309 с.
23. Василевская А.К., Альмяшева О.В., Гусаров В.В. // Журн. общ. хим. 2015. Т. 85, вып. 12. С. 1937. EDN: UYACRL
24. Альмяшева О.В. Формирование оксидных нанокристаллов и нанокомпозитов в гидротермальных условиях, строение и свойства материалов на их основе: дис. ... д-ра хим. наук. СПб.: СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2017. 362 с.
25. Жуков А.В., Чижевская С.В., Пьяе Пьо и др. // Журнал неорганической химии. 2019. Т. 55, № 10. С. 1051. DOI: 10.1134/S0002337X19080190

Авдин Вячеслав Викторович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой экологии и химической технологии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: avdinvv@ susu.ru

Куваева Алёна Олеговна – аспирант кафедры экологии и химической технологии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: kuvaeva_chem@mail.ru

Жеребцов Дмитрий Анатольевич – доктор химических наук, старший научный сотрудник кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: zherebtcovda@susu.ru

Учаев Даниил Анатольевич – научный сотрудник Научно-образовательного центра «Нанотехнологии», Челябинск, Россия. E-mail: uchaevda@susu.ru

*Статья поступила в редакцию 21 ноября 2025 г.
The article was submitted 21 November 2025.*