

ДИОКСИД ЦИРКОНІЮ. ОГЛЯД

Руслана Горда

канд. хім. наук, старший викладач кафедри хімії та екології, Уманський державний педагогічний університет імені Павла Тичини

e-mail: ruslana88@ukr.net

ORCID: 0000-0001-7581-9676

Одним з оксидів металів, до яких прикута увага дослідників, є оксид цирконію, загальна формула ZrO_2 . Його унікальні властивості, а саме: поліморфізм; хімічна, механічна та термічна стабільність; твердість; амфотерна природа; висока іонна провідність; висока діелектрична стала; каталітична активність; висока розчинність домішок, – зумовлюють його широке застосування.

Метою даної роботи була систематизація та огляд загальних властивостей діоксиду цирконію, порівняння основних його методів синтезу, огляд способів стабілізації з використанням іонів різних металів та визначення основних областей і подальших перспектив його застосування.

Ключові слова: діоксид цирконію; синтез; стабілізація; використання діоксиду цирконію; керамічні паливні комірки.

ZIRCONIUM DIOXIDE. REVIEW

Ruslana Horda

candidate of chemical sciences, senior lecturer at the department of chemistry and ecology, Pavlo Tychyna Uman state pedagogical university

e-mail: ruslana88@ukr.net

ORCID: 0000-0001-7581-9676

One of the metal oxides to which the attention of researchers is zirconium dioxide, the general formula of which is ZrO_2 . Its unique properties, namely: polymorphism; chemical, mechanical and thermal stability; hardness; amphoteric nature; high ionic conductivity; high dielectric constant; catalytic activity; high solubility of impurities, cause its wide application. In particular, nanopowders, thin films and ceramics of zirconium dioxide doped with various types of impurities are promising materials for modern microelectronics and sensors, alternative energy, etc. In addition, materials based on zirconium dioxide are actively use in various industries. In particular, for the creation of thermoluminescent ultraviolet dosimeters, marking of biological objects, catalysts, etc. Zirconium dioxide has also become widely used as a ceramic, especially in the form of ceramic fuel cells. In each case, different properties of zirconium dioxide are used. The properties of zirconium dioxide depend on its dispersion, which in turn depends on the method of synthesis zirconium dioxide. That is why considerable attention is paid to the improvement of existing synthesis methods and the development of new ones, for example, the so-called green synthesis method has recently gained considerable popularity.

The purpose of this work was to systematize and review the general properties of zirconium dioxide, to compare the main methods of its synthesis, to review methods of stabilization using ions of various metals, and to determine the main areas and future prospects of its application.

Keywords: zirconium dioxide; synthesis; stabilization; use of zirconium dioxide; ceramic fuel cells.

Діоксид цирконію (ZrO_2) відрізняється гарними фізико-механічними властивостями такими як стійкість до стирання, стійкість до високих температур, міцність, пружність, стійкість до корозії, регульований коефіцієнт розширення та біосумісність [1–3]. Дослідження показали, що зі зменшенням розмірів частинок покращуються такі фізико-хімічні властивості, як міцність, теплопровідність, стійкість до високих температур, в'язкість і питома поверхня, порівнюючи мікронний ZrO_2 з нано- ZrO_2 [4–6]. Нанокераміка на основі ZrO_2 та її композити мають широкий спектр застосувань, включаючи матеріали для зубних протезів [7], задню панель мобільних телефонів [8], каталізатори [9], люмінесцентні матеріали [10], біосенсори [11], кісткові імплантати [12], біомедичні елементи [13], паливні елементи [14], сонячні елементи, теплоізоляційне покриття [15], газові датчики [16],

суперконденсатори [17] і кераміку з пам'яттю форми [18]. І це лише частина галузей застосування діоксиду цирконію.

Враховуючи все вище сказане, і розпорошеність у літературі відомостей про діоксид цирконію, метою даної роботи було зробити детальний огляд властивостей, методів синтезу та перспектив використання діоксиду цирконію.

Знаходження в природі. Сполуки цирконію широко поширені в літосфері. По різних даних кларк цирконію складає від 170 до 250 г/т. Концентрація у морській воді $5 \cdot 10^{-5}$ мг/дм³. Цирконій – літофільний елемент. В природі відомі його сполуки виключно з киснем, у вигляді оксидів і силікатів. Не дивлячись на те, що цирконій розсіяний елемент, нараховується близько 140 мінералів цирконію: циркон (ZrSiO_4), бадделейт (ZrO_2), евідіаліт $(\text{Na,Ca})_5(\text{Zr,Fe,Mn})[\text{O,OH,Cl}][\text{Si}_6\text{O}_{17}]$ та ін. Циркон є найбільш поширеним мінералом цирконію. Найбільші родовища цирконію знаходяться на території США, Австралії, Бразилії, Індії [19–20]. В Україні зосереджені великі запаси цирконієвих руд, зокрема 7 розсипних і 1 корінне родовище. Найбільшим є Малишівське розсипне родовище на базі якого працює Вільногірський гірничо-металургійний комбінат [21].

Синтез і хімічні властивості діоксиду цирконію. Діоксид цирконію може бути отриманий окисленням металу, окисленням тетрахлориду в атмосфері кисню, прожарюванням термічно не стійких сполук – оксіхлориду, нітрату, окслату та ін., а також гідроксидів. В останньому випадку спочатку утворюється діоксид цирконію, який перетворюється у моноклінну модифікацію при 450–480 °С, при чому в якості проміжних фаз можуть бути метастабільні в даних умовах кубічна та тетрагональна модифікації. Також широко використовуваними підходами для синтезу діоксиду цирконію є золь-гель, ультразвукова обробка, співосадження, гідротермальний [22] та зелений синтез [23].

Гідротермальний процес можна охарактеризувати як будь-яку неоднорідну реакцію в присутності мінералізатора або водних розчинників за умов високої температури та тиску для розчинення та перекристалізації нерозчинних речовин. Реакція та кристалізація можуть відбуватися як у розчині, так і на поверхні гелю [20]. У гідротермальних реакціях продукти зазвичай отримуються в автоклаві в атмосферних умовах за температури і тиску вище умов навколишнього середовища [24]. Гідротермальний синтез дозволяє отримувати високомонодисперсні наночастинки з контрольованими розміром та морфологією. Основними факторами гідротермального процесу є концентрація, температура та мінералізатор. Саме вони впливають на фазовий склад і розмір зерна. Контролюючи ці фактори можна отримати кристаліти діоксиду цирконію тетрагональної модифікації [25]. Замість водного середовища можуть використовуватися і розчинники, такий процес має назву сольватотермального.

Золь-гель метод складається з двох стадій: 1) золь, що утворюється після гідролізу і конденсації прекурсорів, якими зазвичай є неорганічні солі металів чи алкоксиди металів. 2) гель, який утворюється внаслідок завершення полімеризації і втрати розчинника. Загалом золь-гель метод можна зобразити за допомогою таких стадій: гідроліз, поліконденсація, старіння, сушіння, ущільнення та кристалізація. Різні форми, розміри та формати (наприклад, нановолокна, нанострижні, нанотрубки, плівки, моноліти та нанопорошки) можна отримувати за допомогою золь-гель процесу [26; 27]. Між усіма методами, використаними для синтезу нано- ZrO_2 , золь-гель метод є одним із найпоширеніших.

Також простим і часто використовуваним методом є метод співосадження. Він базується на основі взаємодії прекурсору цирконію з осаджувачем, найчастіше в якості осаджувача використовують аміак.

Зелені методи синтезу, також відомі як екологічно чисті методи, які використовуються щоб мінімізувати вплив хімічних процесів шляхом зменшення або відмови від споживання небезпечних матеріалів та споживання енергії. Зелений синтез – це метод, який тільки почав розвиватися, використовується для виготовлення наночастинок і став багатообіцяючою сферою досліджень в останні роки завдяки своїй значній важливості, оскільки він має кілька переваг, таких як екологічність, біосумісність, економічність, простота, нетоксичність і може бути розширений для промислового виробництва. Сировина

для синтезу нано- ZrO_2 одержується з відновлюваних джерел, включаючи сільськогосподарські відходи або рослинні екстракти. Щоб виготовити нано- ZrO_2 за допомогою екологічних методів, спочатку використовується біопрекурсор. Солі цирконію або органічні сполуки, що містять цирконій, можуть бути обрані як природні екстракти або матеріали на біологічній основі. По-друге, розчин прекурсора повинен бути виготовлений з використанням екологічно чистих розчинників, включаючи воду або нетоксичні органічні розчинники. Згодом, контролюючи параметри реакції, такі як температура, pH і тиск, відбуваються бажані хімічні реакції та утворюються наночастинки діоксиду цирконію. Додавання поверхнево-активних речовин і шаблонних агентів може допомогти контролювати розмір і морфологію наночастинок ZrO_2 [28–30].

Що стосується хімічних властивостей діоксиду цирконію, то він є досить хімічно інертним. Діоксид цирконію при нагріванні не повністю відновлюється магнієм; відновлюється гідридом кальцію до металічного цирконію при $800\text{ }^\circ\text{C}$. При нагріванні з оксидами кальцію, стронцію, барію та лугами чи карбонатами лужних металів він утворює метацирконати. Легко розчиняється в киплячій плавиковій кислоті з утворенням гексафторцирконієвої кислоти. Практично не розчиняється в холодних і гарячих хлоридній та нітратній кислотах. Реагує з гарячою концентрованою сульфатною кислотою. Хімічна активність діоксиду цирконію збільшується при переході його у наностан [31].

У кристалографії поліморфізм визначається як стан, за якого кристалічна тверда речовина, утворена одним типом атомів, молекул або іонів, може існувати в більш ніж одній кристалічній формі. Таке явище є характерним і для діоксиду цирконію. Зокрема відомо про існування його 3-х кристалічних форм: моноклінна ($m\text{-ZrO}_2$, стабільна при кімнатній температурі – $1175\text{ }^\circ\text{C}$), тетрагональна ($t\text{-ZrO}_2$, стабільна при $1175\text{ }^\circ\text{C}$ – $2370\text{ }^\circ\text{C}$) і кубічна кристалічна форма ($c\text{-ZrO}_2$, стабільна при $2370\text{ }^\circ\text{C}$ – $2706\text{ }^\circ\text{C}$). Такі поліморфні перетворення можуть бути ініційовані в результаті процесів зовнішнього впливу, наприклад, нагрівання або механічної деформації. При цьому поліморфні перетворення, як правило, супроводжуються зміною об'єму кристалічної решітки та щільності кераміки, а також щільності дислокаційних і точкових дефектів.

Що стосується наноструктур діоксиду цирконію, то повідомлялося про його існування у вигляді: нанодротики, нанотрубок, наночастинок, нанолістів, наносфер, наноквітів, нанострижнів, і т. д. [32].

ZrO_2 фазовий перехід $t \rightarrow m$ належить до мартенситного перетворення з відповідним об'ємним ефектом близько 4 %, таким чином легко спричинити збільшення напруги зсуву, що значно зменшить опір термічного удару та зменшить обсяг руйнування матеріалу. Відповідно, діапазон застосування $m\text{-ZrO}_2$ часто обмежений нижче температури фазового переходу. Щоб вирішити цю проблему, важливо включити деякі іони рідкоземельних або лужноземельних металів у решітку ZrO_2 для стабілізації тетрагональної або кубічної фази до кімнатної температури за відповідної схеми термічної обробки. Залежно від кількості доданого стабілізатора діоксид цирконію можна розділити на полікристалічний тетрагональний діоксид цирконію (TZP), частково стабілізований діоксид цирконію (PSZ), повністю стабілізований діоксид цирконію (FSZ) тощо.

Легування металами і неметалами в решітці ZrO_2 впливає на структурні, оптичні та морфологічні характеристики, які, у свою чергу, впливають на його продуктивність у різних застосуваннях. Наприклад, легування рідкоземельних елементів у структуру ZrO_2 створює кисневі вакансії, і ZrO_2 має змішану моноклінну та тетрагональну фазу, тоді як нелегований вид супроводжується чистою моноклінною фазою [33].

Одне з широких застосувань діоксиду цирконію це використання його у виробництві паливних комірок. Паливна комірка – електрохімічний пристрій, який перетворює хімічну енергію в електричну. На даний момент доступні різні типи паливних елементів, але найбільш ефективними виявилися так звані твердооксидні паливні елементи (SOFC). Як додаткову їх перевагу можна відзначити можливість використання не тільки водню, а й деяких інших видів палива. Таким чином, вони можуть працювати також на оксиді вуглецю

та вуглеводнях (метан та ін.) [34; 35]. Основними складовими паливної комірки є електроліт, по обидва боки якого, у плоскому його варіанті знаходяться катод та анод. Класичним матеріалом для виготовлення електроліту є діоксид цирконію стабілізований оксидами рідкоземельних елементів. В якості аноду використовують, наприклад кермети складу Ni-ZrO₂. Катод виготовляють із попередньо синтезованих складних оксидів перовскітової структури які вміщують лантан, стронцій, манган, тощо, часто у суміші з діоксидом цирконію.

Оксиди цирконію з кисневими вакансіями, створеними акцепторними домішками, є типовими матеріалами для електролітів твердооксидних паливних елементів (SOFC), як зазначено вище. Ці домішки стабілізують ZrO₂ в кубічній фазі, яка відома своєю високою провідністю, і запобігають фазовим переходам. Для створення кисневих вакансій використовуються такі домішки, як Y₂O₃, Sc₂O₃ та ін. [36]. Оскільки ми розглядаємо цирконієві електроліти, то традиційно використовується 8 мол. % діоксиду цирконію, стабілізований оксидом ітрію (8YSZ), завдяки його гарній хімічній і механічній стійкості та доступній високій якості сировини [37]. Іншим перспективним цирконієвим електролітом є стабілізований діоксид цирконію 10 мол. % скандію (10ScSZ), який показав найвищу іонну провідність [38] завдяки замиканню іонних радіусів легуючої домішки Sc³⁺ та хазійських іонів Zr⁴⁺. Невеликі кількості Ce₂O₃ додають до 10ScSZ для запобігання небажаним фазовим переходам між ромбоєдричною та кубічною фазами при температурах ~ 600 °C [39], що призводить до різкого зниження іонної провідності [40], а також до зменшення електричної деградації електролітів, а отже, продовження їхнього життя [41].

Найбільш часто використовуваним матеріалом для виробництва аноду SOFC є кераміка системи ZrO₂-Y₂O₃-NiO. Кермет ZrO₂-Y₂O₃-Ni після відновлення в робочих водневовмісних середовищах повинен мати високу електропровідність, задовільну міцність (≥ 100 МПа), коефіцієнт теплового розширення, порівняний з відповідним коефіцієнтом електроліту, і пористість 25–35 % [37]. Різноманітні домішки (H₂O, H₂S, CO₂ та ін.), присутні в робочих середовищах FC, можуть призводити до деградації матеріалу аноду під час експлуатації, що проявляється у втраті каталітичної здатності нікелю, спричиненої осадженням вуглецю на його поверхні, зміни морфології та властивостей (наприклад, міцності та електропровідності матеріалу) внаслідок дифузії вуглецю та утворення сполук нікелю, зокрема з сіркою.

В огляді наведено загальні відомості про діоксид цирконію, його розповсюдженість у природі, розглянуто основні методи синтезу та основні галузі застосування. Виходячи з вище сказаного можна зробити висновок, що діоксид цирконію є перспективним матеріалом, завдяки своїй міцності, високій твердості, термічній та хімічній стійкості та біоінертності. Саме ці властивості забезпечують йому перспективи використання у багатьох галузях та роблять подальші дослідження його синтезу і застосування актуальними навіть на даний час.

References

1. Ming, W., Zhiwen, J., Guofu, L., Yingjie, X., Wenbin, H., Zhuobin, X., Dili, S., Liwei, L. (2022). Progress in transparent nano-ceramics and their potential applications. *Nanomaterials*, Vol. 12, 9. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano12091491>
2. Lyskov, N., Shchegolikhin, A., Kolbanov, I., Stolbov, D., Gomes, E., Abrantes, J., Shlyakhtina, A. (2022). Study of oxygen-ion conductivity and luminescence in the ZrO₂ – Nd₂O₃ system: Impact of local heterogeneity. *Electrochimica Acta*, Vol. 403. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139632>
3. Tchinda, A., Chézeau, L., Pierson, G., Kouitat-Njiwa, R., Rihn, B. H., Bravetti, P. (2022). Biocompatibility of ZrO₂ vs. Y-TZP Alloys: Influence of Their Composition and Surface Topography. *Materials (Basel)*, Vol. 15, 13. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma15134655>
4. Du, Z., Zeng, X. M., Liu, Q., Lai, A., Amini, Sh., Miserez, A., Schuh, Ch. A., Gan, Ch. L. (2015). Size effects and shape memory properties in ZrO₂ ceramic micro- and nano-pillars. *Scripta Materialia*, Vol. 101, 40–43.
5. Wang, Y., Bai, Y., Yuan, T., Chen, H., Kang, Y., Shi, W., Song, X., Li, B. (2017). Failure analysis of fine-lamellar structured YSZ based thermal barrier coatings with submicro/nano-grains. *Surface and Coatings Technology*, 319, 95–103. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.03.055>

6. Li, Q., Zhang, H., Liu, R., Liu, B., Li, D., Zheng, L., Liu, J., Cui, T., Liu, B. (2015). Nanosize effects assisted synthesis of the high pressure metastable phase in ZrO_2 . *Nanoscale*, 8(4), 2412–2417. DOI: <https://doi.org/10.1039/c5nr07503c>
7. Bapat, R. A., Yang, H. J., Chaubal, T. V., Dharmadhikari, S., Abdulla, A. M., Arora, S., Rawal, S., Kesharwani, P. (2022). Review on synthesis, properties and multifarious therapeutic applications of nanostructured zirconia in dentistry. *RSC Advances*, Vol. 12, 20, 12773–12793. DOI: <https://doi.org/10.1039/d2ra00006g>
8. Yang, C., Jin, Z., Chen, X., Fan, J., Qiu, M., Fu, K., Fan, Y. (2021). Modified wet chemical method synthesis of nano- ZrO_2 and its application in preparing membranes. *Ceramics International*, Vol. 47, 10, 13432–13439. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.201>
9. Liu, J., He, Y., Yan, L., Ma, C., Zhang, C., Xiang, H., Wen, X., Li, Y. (2019). Nano- ZrO_2 as hydrogenation phase in bi-functional catalyst for syngas aromatization. *Fuel*, Vol. 263. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116803>
10. Cong, Y., Li, B., Yue, S., Fan, D., Wang, X. (2009). Effect of oxygen vacancy on phase transition and photoluminescence properties of nanocrystalline zirconia synthesized by the One-Pot reaction. *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 113, 31, 13974–13978. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp8103497>
11. Malhotra, B. D., Das, M., Solanki, P. R. (2012). Opportunities in nano-structured metal oxides based biosensors. *Journal of Physics Conference Series*, Vol. 358. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/358/1/012007>
12. Yu, W., Wang, X., Zhao, J., Tang, Q., Wang, M., Ning, X. (2015). Preparation and mechanical properties of reinforced hydroxyapatite bone cement with nano- ZrO_2 . *Ceramics International*, Vol. 41, 9, 10600–10606. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.04.159>
13. Zhang, B., Ma, B., Zhang, X., Zhu, Q., Ren, X., Zhang, Y., Qu, X., Yu, J., Yu, J. (2018). Effects of YSZ and nano- ZrO_2 contents on the properties of Ti2448- ZrO_2 biomedical composites fabricated by SPS. *Ceramics International*, Vol. 44, 11, 13293–13302. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.160>
14. Gouda, M. H., Konsowa, A. H., Farag, H. A., Ellessawy, N. A., Tamer, T. M., Eldin, M. S. M. (2021). Development novel eco-friendly proton exchange membranes doped with nano sulfated zirconia for direct methanol fuel cells. *Journal of Polymer Research*, Vol. 28, 7. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10965-021-02628-5>
15. Zhou, X., Chen, T., Yuan, J., Deng, Z., Zhang, H., Jiang, J., Cao, X. (2019). Failure of plasma sprayed nano-zirconia-based thermal barrier coatings exposed to molten $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ deposits. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 102, 10, 6357–6371. <https://doi.org/10.1111/jace.16498>
16. Yan, Y., Ma, Z., Sun, J., Bu, M., Huo, Y., Wang, Z., Li, Y., & Hu, N. (2021). Surface microstructure-controlled ZrO_2 for highly sensitive room-temperature NO_2 sensors. *Nano Materials Science*, Vol. 3, 3, 268–275. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2021.02.001>
17. Ashiq, M. N., Aman, A., Alshahrani, T., Iqbal, M. F., Razzaq, A., Najam-Ul-Haq, M., Shah, A., Nisar, J., Tyagi, D., Ehsan, M. F. (2020). Enhanced electrochemical properties of silver-coated zirconia nanoparticles for supercapacitor application. *Journal of Taibah University for Science*, Vol. 15, 1, 10–16. <https://doi.org/10.1080/16583655.2020.1867338>
18. Du, Z., Zhou, X., Ye, P., Zeng, X., Gan, C. L. (2020). Shape-Memory actuation in aligned zirconia nanofibers for artificial muscle applications at elevated temperatures. *ACS Applied Nano Materials*, Vol. 3, 3, 2156–2166. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b02073>
19. Subbarao, E. C. (1981) Zirconia – An Overview. *Advances in Ceramics*, The American Ceramic Society. A. H. Heuer, L. W. Hobbs (Eds.). Westerville: Scientific Research Publishing, 1–24. URL: <https://www.scrip.org/reference/referencespapers?referenceid=2081539>
20. Atterer, M., Balters, H., Bans, e H. (1958). Zirconium. *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*. Teil 42. Berlin: Springer
21. Small Mining Encyclopedia: in 3 volumes. V. S. Biletsky (Ed.). (2013). Dnipro: Skhidnyi Publishing House [in Ukrainian].
22. Wang, Z., Lu, Y., Yuan, S., Shi, L., Zhao, Y., Zhang, M., Deng, W. (2013). Hydrothermal synthesis and humidity sensing properties of size-controlled Zirconium Oxide (ZrO_2) nanorods. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 396, 9–15. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.12.068>
23. Mosavari, M., Khajehhaghverdi, A., Aghdam, R. M. (2023). Nano- ZrO_2 : A review on synthesis methodologies. *Inorganic Chemistry Communications*, 157. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111293>
24. Morris, R. E. (2009). Ionothermal synthesis – ionic liquids as functional solvents in the preparation of crystalline materials. *Chemical Communications*, Vol. 21. DOI: <https://doi.org/10.1039/b902611h>
25. Feng, S., Li, G. (2017). Hydrothermal and solvothermal syntheses. *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*. X. Ruren, X. Yan (Eds.). Elsevier, 73–104. DOI: <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-63591-4.00004-5>
26. Mishra, S., Debnath, A., Muthe, K., Das, N., Parhi, P. (2020). Rapid synthesis of tetragonal zirconia nanoparticles by microwave-solvothermal route and its photocatalytic activity towards organic dyes and hexavalent chromium in single and binary component systems. *Colloids and Surfaces a Physicochemical and Engineering Aspects*, 608. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125551>
27. Hoffmann, R. C., Kaloumenos, M., Erdem, E., Weber, S., Schneider, J. J. (2014). Microwave-Assisted synthesis, characterisation and dielectric properties of nanocrystalline zirconia. *European Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 32, 5554–5560. DOI: <https://doi.org/10.1002/ejic.201402634>

28. Li, H., Lee, J., Libera, M. R., Lee, W. Y., Kebbede, A., Lance, M. J., Wang, H., & Morscher, G. N. (2002). Morphological Evolution and Weak Interface Development within Chemical-Vapor-Deposited Zirconia Coating Deposited on Hi-NicalonTM Fiber. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 85, 6, 1561–1568. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00312.x>
29. Hemmer, E., Kumakiri, I., Lecerf, N., Bredesen, R., Barth, S., Altmayer, J., Donia, N., Cavelius, C., Soga, K., Mathur, S. (2012). Nanostructured ZrO₂ membranes prepared by liquid-injection chemical vapor deposition. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 163, 229–236. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.06.057>
30. Van Tran, T., Nguyen, D. T. C., Kumar, P. S., Din, A. T. M., Jalil, A. A., Vo, D. N. (2022). Green synthesis of ZrO₂ nanoparticles and nanocomposites for biomedical and environmental applications: a review. *Environmental Chemistry Letters*, Vol. 20, 2, 1309–1331. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01367-9>
31. Blumenthal, W. (1968). Properties of zirconium compounds likely to be of interest to the analytical chemist. *Talanta*, Vol. 15, 8, 877–882. DOI: [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(68\)80187-0](https://doi.org/10.1016/0039-9140(68)80187-0)
32. Balaji, S., Mandal, B. K., Ranjan, S., Dasgupta, N., Chidambaram, R. (2017). Nano-zirconia – Evaluation of its antioxidant and anticancer activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology B Biology*, Vol. 170, 125–133. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2017.04.004>
33. Sathishkumar, M., Sneha, K., Yun, Y. (2013). Green fabrication of zirconia nano-chains using novel Curcuma longa tuber extract. *Materials Letters*, Vol. 98, 242–245. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.02.036>
34. Keerthana, L., Sakthivel, C., Prabha, I. (2019). MgO-ZrO₂ mixed nanocomposites: fabrication methods and applications. *Materials Today Sustainability*, Vol. 3–4. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2019.100007>
35. Sapountzi, F. M., Brosda, S., Papazisi, K. M., Balomenou, S. P., Tsiplakides, D. (2012). Electrochemical performance of La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.9}Mo_{0.1}O₃ perovskites as SOFC anodes in CO/CO₂ mixtures. *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 42, 9, 727–735. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10800-012-0459-4>
36. Hagen, A., Winiwarter, A., Langnickel, H., Johnson, G. (2017). SOFC Operation with Real Biogas. *Fuel Cells*, Vol. 17, 6, 854–861. DOI: <https://doi.org/10.1002/fuce.201700031>
37. Fergus, J., Hui, R., Li, X., Wilkinson, D. P., Zhang, J. (2016). Solid oxide fuel cells. CRC Press: Boca Raton. DOI: <https://doi.org/10.1201/9781420088847>
38. B Sarruf, B. J., Hong, J., Steinberger-Wilckens, R., De Miranda, P. E. V. (2018). CeO₂Co₃O₄CuO anode for direct utilisation of methane or ethanol in solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 43, 12, 6340–6351. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.192>
39. Vasylyv, B., Podhurska, V., Ostash, O. (2017). Preconditioning of the YSZ-NIO fuel cell anode in hydrogenous atmospheres containing water vapor. *Nanoscale Research Letters*, Vol. 12, 1. DOI: <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2038-4>
40. Vasylyv, B. D., Podhurska, V. Y., Ostash, O. P., Vira, V. V. (2018). Effect of a hydrogen Sulfide-Containing atmosphere on the physical and mechanical properties of solid oxide fuel cell materials. *Nanochemistry, Biotechnology, Nanomaterials, and Their Applications: Springer proceedings in physics*. Springer: Cham, 475–485. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-92567-7_30
41. Vasylyv, B. D., Podhurska, V. Y., Ostash, O. P., Vasylyev, O. D., Brodnikovs'kyi, E. M. (2013). Influence of reducing and oxidizing media on the physicomechanical properties of SCCESZ–NIO and YSZ–NIO ceramics. *Materials Science*, Vol. 49, 2, 135–144. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11003-013-9593-3>