

**POLITECHNIKA POZNAŃSKA**  
**Wydział Technologii Chemicznej**  
**Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej**

**Rozprawa doktorska**

**Nieorganiczne matryce tlenkowe  
domieszkowane *in situ* jako funkcjonalne  
układy do zastosowań środowiskowych**



**mgr inż. Ewelina Weidner**

*Promotor:* dr hab. inż. Filip Ciesielczyk, prof. PP

Poznań 2023



Rzeczpospolita  
Polska



Unia Europejska  
Europejski Fundusz Społeczny



Rozprawa doktorska została wykonana w ramach uczestnictwa w projekcie *Interdyscyplinarne Studia Doktoranckie „NanoBioTech”*, realizowanym wspólnie przez trzy jednostki:

- Politechnikę Poznańską,
- Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu,
- Instytut Chemii Bioorganicznej Polskiej Akademii Nauk,

w ramach Umowy o dofinansowanie nr POWR.03.02.00-00-I011/16.

Projekt *Interdyscyplinarne Studia Doktoranckie „NanoBioTech”* jest współfinansowany przez Unię Europejską z Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój 2014 – 2020.



Dziękuję mojemu promotorowi **prof. Filipowi Ciesielczykowi** za wsparcie naukowe, porady, dyskusje oraz możliwość realizacji pracy doktorskiej pod jego kierunkiem.

Dziękuję wszystkim współautorom publikacji i współpracownikom, a w szczególności:

**Prof. Teofilowi Jesionowskiemu,**

**Dr Katarzynie Siwińskiej-Ciesielczyk,**

**Dr Agnieszce Kołodziejczak-Radzimskiej,**

**Dr Monice Stasiewicz,**

**Dr Beacie Kurc,**

**Prof. Dorocie Kołodyńskiej,**

**Prof. Joannie Gościańskiej,**

za możliwość współpracy i rozwoju naukowego.

Dziękuję **Prof. Mietkowi Jarońcowi** za przyjęcie mnie do swojej grupy badawczej i wszelką pomoc okazaną mi podczas mojego pobytu na Kent State University.

Dziękuję **Dr Bogdanowi Samojeden** i wszystkim członkom jego zespołu, za wszelką pomoc i opiekę podczas mojego pobytu na Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie.

Dziękuję moim serdecznym przyjaciółkom – **Karolinie Bachosz** i **Małgorzacie Stanis** – bez Was powstanie tej pracy nie byłoby możliwe.

Dziękuję również moim **Rodzicom, Przyjaciółom** i wszystkim życzliwym mi osobom, wspierającym mnie podczas studiów doktoranckich i w trakcie przygotowywania tej pracy.

*Niniejszą rozprawę doktorską pragnę zadedykować  
moim rodzicom – Małgorzacie i Arkadiuszowi,  
w podziękowaniu za bezgraniczną wiarę we mnie  
i pomoc w każdej sytuacji.*



## **SPIS TREŚCI**

1. Lista publikacji wybranych jako podstawa rozprawy doktorskiej.....	7
2. Abstract.....	10
3. Streszczenie .....	15
4. Wprowadzenie teoretyczne.....	20
4.1. Tlenkowe materiały nieorganiczne – stan wiedzy.....	20
4.1.1. Wybrane metody otrzymywania materiałów tlenkowych .....	26
4.1.2. Modyfikacje materiałów tlenkowych .....	29
4.2. Zastosowanie materiałów tlenkowych w aspektach środowiskowych .....	32
4.2.1. Adsorpcja zanieczyszczeń z roztworów wodnych.....	32
4.2.2. Kataliza środowiskowa .....	36
5. Cel i zakres pracy.....	42
6. Opis treści dorobku naukowego będącego podstawą dysertacji.....	45
6.1. Zastosowanie materiałów tlenkowych w adsorpcji jonów wanadu.....	45
6.2. Materiały tlenkowe modyfikowane wanadem.....	51
6.3. Materiały tlenkowe modyfikowane lantanem.....	62
7. Podsumowanie i wnioski .....	73
8. Bibliografia .....	78
9. Aktywność naukowa.....	96

## WYKAZ SKRÓTÓW

BET	–	model izotermy Brunauera, Emmetta i Tellera
CTAB	–	bromek heksadecylotrimetyloamoniowy
CV	–	woltamperometria cykliczna
EDS	–	energodypersyjna spektroskopia rentgenowska
ELS	–	elektroforetyczne rozpraszanie światła
FT-IR	–	spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera
ICDD	–	Międzynarodowe Centrum Danych Dyfrakcyjnych (z ang. <i>International Centre for Diffraction Data</i> )
IEP	–	punkt izoelektryczny
IUPAC	–	Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej (z ang. <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> )
NIBS	–	nieinwazyjne wstępne rozproszenie światła
PDI	–	współczynnik polidispersyjności
SCR	–	selektywna redukcja katalityczna (z ang. <i>Selective Catalytic Reduction</i> )
SEM	–	skaningowa mikroskopia elektronowa
TC	–	tetracyklina
USEPA	–	Agencja Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (z ang. <i>United States Environmental Protection Agency</i> )
UV	–	promieniowanie ultrafioletowe
XRD	–	dyfraktometria rentgenowska
XRF	–	fluorescencja rentgenowska

## 1. Lista publikacji wybranych jako podstawa rozprawy doktorskiej

W związku z ustawą o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. 2003 Nr 65 poz. 595): 2. Rozprawa doktorska może mieć formę maszynopisu, książki wydanej lub spójnego tematycznie zbioru rozdziałów w książkach wydanych, spójnego tematycznie zbioru artykułów opublikowanych lub przyjętych do druku w czasopismach naukowych, określonych przez ministra właściwego do spraw nauki na podstawie przepisów dotyczących finansowania nauki (...). Cykl publikacji stanowiących podstawę pracy doktorskiej [P1–P6], obejmujący badania prowadzone w celu lepszego zrozumienia wpływu domieszkowania *in situ* na właściwości fizykochemiczne i aplikacyjne materiałów tlenkowych przedstawiono w **Tabeli 1**.

W niniejszej dysertacji doktorskiej przedstawiono badania nad projektowaniem funkcjonalnych matryc na bazie tlenków nieorganicznych –  $ZrO_2$ ,  $ZnO$ ,  $TiO_2-ZrO_2$  oraz  $Al_2O_3$ , ich funkcjonalizacją wybranymi czynnikami modyfikującymi, domieszkowaniem związkami wanadu i lantanu, a także weryfikacją możliwości ich użycia w aspektach środowiskowych. Materiały otrzymano na drodze syntezy *in situ*, wprowadzając wyselekcjonowane domieszki lub modyfikatory w trakcie tworzenia odpowiedniej matrycy nieorganicznej, lub w wyniku ich adsorpcji z roztworów modelowych oraz rzeczywistych. Dla każdego z otrzymanych materiałów przeprowadzono szczegółową analizę fizykochemiczną, w której istotnym było potwierdzenie wbudowania czynnika modyfikującego w strukturę matrycy. Podjęto próby określenia oddziaływań pomiędzy komponentami, w tym mechanizmu wbudowania modyfikatora/domieszki oraz jego przełożenia na końcowe właściwości fizykochemiczne i użytkowe uzyskanych układów. Otrzymane materiały z powodzeniem wykorzystano w procesach środowiskowych obejmujących adsorpcję i katalizę, których celem była redukcja zanieczyszczeń obecnych w roztworach wodnych lub powietrzu, takich jak jony metali szkodliwych, farmaceutyki oraz tlenki azotu. Analiza uzyskanych danych eksperymentalnych pozwoliła stwierdzić, że wprowadzenie modyfikatorów/domieszek do materiałów tlenkowych wpłynęło na ich parametry strukturalne, aktywność powierzchniową i funkcjonalność, często poprawiając ich zdolność adsorpcyjną oraz aktywność katalityczną, predysponując je do zastosowań środowiskowych.

**Tabela 1.** Publikacje wchodzące w skład monotematycznego cyklu będącego podstawą rozprawy doktorskiej.

Symbol	Publikacja	IF	5-letni IF	P <sub>MEiN</sub>
P1	<b>Weidner E.</b> , Ciesielczyk F., <i>Removal of hazardous oxyanions from the environment using metal-oxide-based materials</i> , Materials 12 (2019) 927. doi:10.3390/ma12060927  Mój udział w przygotowaniu tej publikacji naukowej obejmował opracowanie koncepcji artykułu przeglądowego, przeprowadzenie studium literaturowego, analizę i interpretację zebranych danych oraz napisanie oryginalnej wersji manuskryptu.	3,748	4,042	140
P2	<b>Weidner E.</b> , Wójcik G., Kołodyńska D., Jesionowski T., Ciesielczyk F., <i>Insight into the removal of vanadium ions from model and real wastewaters using surface grafted zirconia-based adsorbents: batch experiments, equilibrium and mechanism study</i> , Journal of Environmental Management 324 (2022) 116306. doi: 10.1016/j.jenvman.2022.116306  Mój udział w przygotowaniu tej publikacji naukowej obejmował opracowanie koncepcji badań i ich metodologii, syntezę i modyfikację adsorbentów na bazie ditlenku cyrkonu, przeprowadzenie badań nad ich charakterystyką fizykochemiczną, analizę i interpretację zebranych danych eksperymentalnych oraz napisanie oryginalnej wersji manuskryptu.	8,910	7,015	100
P3	<b>Weidner E.</b> , Piasecki A., Siwińska-Ciesielczyk K., Jesionowski T., Ciesielczyk F., <i>Synthesis of vanadium-enriched oxide materials via modified sol-gel route with the use of waste solutions contaminated with vanadium ions</i> , Physicochemical Problems of Mineral Processing 56 (2020) 60-75. doi: 10.37190/ppmp/126683  Mój udział w przygotowaniu tej publikacji obejmował opracowanie koncepcji badań i ich metodologii, przeprowadzenie eksperymentów w zakresie syntezy materiałów tlenkowych domieszkowanych wanadem zmodyfikowaną metodą zol-żel, stosując modelowe, jak i rzeczywiste roztwory zawierające prekursorzy wanadu, charakterystykę fizykochemiczną otrzymanych materiałów, analizę i interpretację zebranych danych eksperymentalnych oraz napisanie oryginalnej wersji manuskryptu.	1,213	1,354	70
P4	<b>Weidner E.</b> , Kurc B., Samojeden B., Pięłowska M., Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T., Ciesielczyk F., <i>Exploiting the multifunctionality of a designed vanadium-doped ZnO hybrid for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> and electrochemical applications</i> , Journal of Environmental Chemical Engineering 10 (2022) 108780. doi: 10.1016/j.jece.2022.108780  Mój udział w przygotowaniu tej publikacji naukowej obejmował opracowanie koncepcji badań i ich metodologii, syntezę i charakterystykę fizykochemiczną otrzymanych matryc nieorganicznych na bazie tlenku cynku domieszkowanych wanadem, udział w testach katalitycznych materiałów w zakresie selektywnej katalitycznej redukcji NO <sub>x</sub> , analizę i interpretację zebranych danych eksperymentalnych oraz napisanie oryginalnej wersji manuskryptu.	5,876	5,805	100

<b>P5</b>	<p><b>Weidner E.</b>, Siwińska-Ciesielczyk K., Moszyński D., Jesionowski T., Ciesielczyk F., <i>A comprehensive method for tetracycline removal using a lanthanum-enriched titania–zirconia oxide system with tailored physicochemical properties</i>, Environmental Technology &amp; Innovation 24 (2021) 102016. doi: 10.1016/j.eti.2021.102016</p> <p>Mój udział w przygotowaniu tej publikacji naukowej obejmował opracowanie koncepcji badań i ich metodologii, syntezę i modyfikację matryc nieorganicznych TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, ich charakterystykę fizykochemiczną, przeprowadzenie testów adsorpcji tetracykliny, analizę i interpretację zebranych danych eksperymentalnych oraz napisanie oryginalnej wersji manuskryptu.</p>	7,758	5,263	70
<b>P6</b>	<p><b>Weidner E.</b>, Dubadi R., Samojeden B., Piasecki A., Jesionowski T., Jaroniec M., Ciesielczyk F., <i>Mechanochemical synthesis of alumina-based catalysts enriched with vanadia and lanthana for selective catalytic reduction of nitrogen oxides</i>, Scientific Reports 12 (2022) 21294. doi: 10.1038/s41598-022-25869-w</p> <p>Mój udział w przygotowaniu tej publikacji naukowej obejmował opracowanie koncepcji badań i ich metodologii, syntezę i modyfikację matryc nieorganicznych na bazie tlenku glinu, ich charakterystykę fizykochemiczną, udział w testach katalitycznych materiałów w zakresie selektywnej katalitycznej redukcji NO<sub>x</sub>, analizę i interpretację zebranych danych eksperymentalnych oraz napisanie oryginalnej wersji manuskryptu.</p>	4,996	4,409	140
<b>Suma:</b>		<b>32,502</b>	<b>27,888</b>	<b>620</b>

## **2. Abstract**

Oxide materials, due to their unique properties, ease of production and modification, are commonly used in various industries. It is based on the assumption that surface modification with organic species or the incorporation of different elements, such as e.g. metal ions, into their structure may contribute to the improvement of their structural parameters, surface, and catalytic activity, predisposing them to environmental applications in adsorption, and (photo)catalysis processes (e.g. in the selective catalytic reduction of nitrogen oxides). Therefore, research of this dissertation was undertaken on the design and synthesis of functional matrices based on inorganic oxides ( $ZrO_2$ ,  $ZnO$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ) modified with selected organic modifiers or doped with V and La elements. The idea behind the synthesis of such materials was to obtain active connections between the components and the synergistic effect of their operation. The selection of the most suitable synthesis technique and appropriate process conditions significantly affects the physicochemical, structural and functional properties of the obtained materials. Therefore, research of this work focused on the selection of the most favorable synthesis route and process parameters, evaluation of its effectiveness, as well as physicochemical characterization of resulting materials, with particular emphasis on confirmation of the incorporation of modifiers into their structure. A key point of the research were attempts made to define the mechanism of incorporation of modifiers into the structure of inorganic matrices, the nature of interactions between components, as well as determination of their impact on the physicochemical properties of fabricated products. Experimental work was complemented by subjecting obtained inorganic matrices to utility tests, enabling the final verification of the proposed synthesis route and the determination of their potential application spectrum in environmental processes involving the removal of pollutants from model and real wastewater, as well from air by adsorption and (photo)catalysis techniques, respectively. The design and production of inorganic matrices for environmental applications, presented in this work, contribute to the development of knowledge of active, functional materials, as well as technologies for environmental purification. The doctoral thesis was presented as a collection of six monothematic publications **P1-P6**.

The initial stage of the work was to conduct a literature study, which resulted in creation of publication **P1** "*Removal of hazardous oxyanions from the environment*

**using metal-oxide-based materials"** (Weidner E., Ciesielczyk F., *Materials* 12 (2019) 927), which is a review article about the harmful metal oxyanions adsorption processes onto inorganic oxide-based materials. Based on the papers published in the years 1989-2019, in five sections, the adsorption of arsenic, vanadium, boron, tungsten and molybdenum oxyanions on mono- and multioxide systems, with particular emphasis on materials based on iron, aluminum, titanium and manganese oxides, was discussed. Each section treats about the problem of contamination with anions of a given metal, their behavior in the aqueous environment and adsorbents used to eliminate them, with a proper discussion of adsorption mechanisms. Due to the participation in the OPUS 15 project no. 2018/29/B/ST8/01122 entitled "*Design and production of functional inorganic matrices by in situ methods and by neutralization of waste sewage containing vanadates: properties, surface interactions, catalytic and electrochemical tests*", focusing on the removal of vanadates from the aquatic environment, special attention was addressed to a wider exploration of the behavior of vanadium oxyanions. That resulted in a better understanding of the connections between them and inorganic oxides, and also determined the study undertaken within publication **P2**.

In the publication **P2** "*Insight into the removal of vanadium ions from model and real wastewaters using surface grafted zirconia-based adsorbents: batch experiments, equilibrium and mechanism study*" (Weidner E., Wójcik G., Kołodyńska D., Jesionowski T., Ciesielczyk F., *Journal of Environmental Management* 324 (2022) 116306) the process of adsorption of vanadium oxyanions onto zirconia-based systems was described. Zirconia and ZrO<sub>2</sub> systems modified *in situ* with hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) or *N,N*-dimethyltetradecylamine were obtained in the sol-gel process. Based on the performed physicochemical characterization, with particular emphasis on energy dispersive X-ray spectroscopy and Fourier transform infrared spectroscopy, the effectiveness of the synthesis and functionalization of ZrO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>-CTAB and ZrO<sub>2</sub>-NH<sup>+</sup> materials was proven. The influence of the process parameters on adsorption efficiency was examined, taking into account the assessment of the reaction equilibrium, kinetics and thermodynamics, influence of competing ions, and effectiveness of desorption process. Obtained results enabled proposal of a probable adsorption mechanism. Synthesized oxides system revealed properties predispose them to be used in the removal of vanadium oxyanions from model and real contaminated solutions.

Publications **P1** and **P2** contributed significantly in understanding the mechanisms of vanadium compounds behaviour in the aqueous environment and adsorption onto oxide-based materials. Vanadium compounds demonstrate strong catalytic properties. Therefore, the development of technologies which enable not only effective removal of V ions, but also their reuse in further applications would be beneficial.

Research undertaken in publication **P3** "*Synthesis of vanadium-enriched oxide materials via modified sol-gel route with the use of waste solutions contaminated with vanadium ions*" (Weidner E., Piasecki A., Siwińska-Ciesielczyk K., Jesionowski T., Ciesielczyk F., *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 56 (2020) 60-75) focused on the possibility of modifying the sol-gel method used for the synthesis of ZrO<sub>2</sub>/V compounds by replacing the traditional hydrolysis promoter with solutions of real sewage containing vanadium compounds. In the initial stage of the research, it was shown that the type of basic precursor (NH<sub>3</sub> or NaOH) does not significantly affect the chemical composition of created zirconia. Then, in a double role of a hydrolysis promoter and a vanadium precursor – model and real solutions of vanadium ions were used. Experimental tests proved that raw wastewater containing vanadium can be effectively used in sol-gel synthesis leading to creation of a mesoporous ZrO<sub>2</sub>/V material. The research described in this paper sheds new light on the possibility of reusing vanadium-containing waste solutions in fabrication of functional ZrO<sub>2</sub>-based matrices.

The effectiveness of the incorporation of vanadium from real sewage in the sol-gel process contributed to research on obtaining a useful material enriched with vanadium in such synthesis route. Research described in the publication **P4** "*Exploiting the multifunctionality of a designed vanadium-doped ZnO hybrid for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> and electrochemical applications*" (Weidner E., Kurc B., Samojedan B., Pięłowska M., Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T., Ciesielczyk F., *Journal of Environmental Chemical Engineering* 10 (2022) 108780) were focused on obtaining a material synergistically effective both in catalysis and electrochemistry processes. This was achieved in the sol-gel synthesis process, in which a vanadium precursor was introduced into the reaction system *in situ*, which led to the formation of ZnO/V hybrids. It was shown that doping ZnO with vanadium compounds leads to the formation of systems with higher catalytic activity and improved electrochemical properties, as well as that the type of vanadium precursor used has a significant impact on these properties.



The experimental results presented in papers **P3** and **P4** confirmed the effectiveness of the proposed modification of the sol-gel method, inspiring an attempt to change the modifying agent to lanthanum elements, the introduction of which was expected to improve the adhesion of organic/inorganic compounds to the surface of the oxide material. This idea resulted in creation of publications **P5** and **P6**.

Publication **P5** "*A comprehensive method for tetracycline removal using a lanthanum-enriched titania-zirconia oxide system with tailored physicochemical properties*" (Weidner E., Siwińska-Ciesielczyk K., Moszyński D., Jesionowski T., Ciesielczyk F, Environmental Technology & Innovation 24 (2021) 102016) describes the sol-gel synthesis of a TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> hybrid material additionally enriched with lanthanum and its use in a comprehensive tetracycline removal process, combining adsorption and photodegradation. The idea was to fabricate bifunctional material that would exhibit both high sorption and photoactivity ability. The key element of this work was to determine the most suitable conditions and kinetics of the adsorption and photocatalysis processes. It enabled interpretation of the mechanisms of tetracycline recovery/degradation, and their high rates obtained indicate that the TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/La material has high adsorption capacities and photocatalytic abilities.

Publication **P6** discusses the research on the oxide materials based on functionalized alumina, which is the result of a three-month internship at Kent State University and working under the supervision of an outstanding specialist in the field of porous materials, in particular Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Professor Mietek Jaroniec. In publication **P6** "*Mechanochemical synthesis of alumina-based catalysts enriched with vanadia and lanthana for selective catalytic reduction of nitrogen oxides*" (Weidner E., Dubadi R., Samojeden B., Piasecki A., Jesionowski T., Jaroniec M., Ciesielczyk F., Scientific Reports 12 (2022) 21294) describes the effective mechanochemical synthesis of oxide materials based on alumina and their enrichment with vanadium and lanthanum species, through *in situ* modification and their use in the ammonia-induced selective catalytic reduction of nitrogen oxides (NH<sub>3</sub>-SCR) process. The modification of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with the use of vanadium and lanthanum resulted in a synergistic effect of their action, leading to creation of efficient catalytic materials. Doping the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> compound with lanthanum inhibited the re-production of nitrogen oxides by the catalytic material at higher temperatures. The introduction of V and La also contributed to the reduction of N<sub>2</sub>O emissions compared to pure Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Obtained experimental data proved that the

modification of alumina with vanadium and lanthanum compounds contributed to the improvement of the catalytic ability of the material in the ammonia-induced SCR process.

Analysis of collected experimental data unequivocally confirmed the effectiveness of the modified sol-gel processes and the mechanochemically assisted soft-template method in the synthesis of functional oxide-based matrices and justified their use in similar environmental processes. Thus, the assumed research goals were achieved and the hypotheses were proven.

### 3. Streszczenie

Materiały tlenkowe ze względu na unikalne właściwości, łatwość otrzymywania oraz modyfikacji są powszechnie wykorzystywane w wielu dziedzinach przemysłu. Oparte jest to na założeniu, że modyfikacja powierzchni wybranymi związkami organicznymi czy wprowadzenie w ich strukturę takich elementów jak np. jony metali, może przyczynić się do poprawy ich parametrów strukturalnych, aktywności powierzchniowej oraz katalitycznej, predysponując je do zastosowań środowiskowych w procesach adsorpcji i (foto)katalizy (m.in. w selektywnej redukcji tlenków azotu). Biorąc pod uwagę powyższe, w niniejszej dysertacji podjęto się badań nad zaprojektowaniem i syntezą aktywnych matryc na bazie tlenków nieorganicznych ( $ZrO_2$ ,  $ZnO$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ) funkcjonalizowanych wybranymi modyfikatorami organicznymi lub domieszkowanych *in situ* wanadem i lantanem. Ideą syntezy takich materiałów było uzyskanie aktywnych połączeń pomiędzy komponentami i synergistycznego efektu ich działania. Dobór odpowiedniej techniki syntezy oraz odpowiednie warunki procesowe znacząco wpływają na właściwości fizykochemiczne, strukturalne i użytkowe uzyskiwanych materiałów. Dlatego też, zakres przeprowadzonych prac obejmował badania nad doбором najkorzystniejszej metody i warunków syntezy, a także charakterystyką fizykochemiczną, ze szczególnym uwzględnieniem potwierdzenia skuteczności wprowadzenia modyfikatorów/domieszek w strukturę uzyskanych matryc. Istotnym elementem badań były próby zdefiniowania mechanizmu wbudowania modyfikatorów w strukturę matryc nieorganicznych, charakteru oddziaływań pomiędzy komponentami oraz określenie ich wpływu na właściwości fizykochemiczne i użytkowe otrzymywanych produktów. Dopelnieniem prac eksperymentalnych było poddanie otrzymanych matryc nieorganicznych testom użytkowym, umożliwiającym weryfikację zaproponowanej metody syntezy oraz określenie ich potencjalnego spektrum aplikacyjnego w procesach środowiskowych. Wspomniane testy obejmowały usuwanie zanieczyszczeń z modelowych i rzeczywistych roztworów wodnych oraz powietrza metodami adsorpcji i (foto)katalizy. Zaprojektowanie i wytworzenie funkcjonalnych matryc nieorganicznych do zastosowań środowiskowych zaprezentowane w niniejszej pracy, przyczynia się do rozwoju badań nad funkcjonalnymi materiałami, a także technologiami oczyszczania środowiska zgodnie z zasadami zrównoważonej chemii. Praca doktorska została przedstawiona jako zbiór sześciu monotematycznych publikacji **P1-P6**.

Początkowym etapem prac było przeprowadzenie studium literaturowego, w wyniku którego powstała publikacja **P1** „*Removal of hazardous oxyanions from the environment using metal-oxide-based materials*” (Weidner E., Ciesielczyk F., Materials 12 (2019) 927), będąca artykułem przeglądowym na temat procesu adsorpcji szkodliwych oksyanionów metali na materiałach tlenkowych. Na podstawie prac opublikowanych w latach 1989-2019, w pięciu sekcjach omówiono adsorpcję oksyanionów arsenu, wanadu, boru, wolframu i molibdenu na układach mono- oraz wielotlenkowych, ze szczególnym uwzględnieniem materiałów bazujących na tlenkach żelaza, glinu, tytanu oraz manganu. W każdej z sekcji opisano problem zanieczyszczenia środowiska oksyanionami danego metalu, ich zachowanie w środowisku wodnym, adsorbenty stosowane do ich eliminacji oraz omówiono mechanizmy ich adsorpcji. Ze względu na udział w projekcie OPUS 15 nr. 2018/29/B/ST8/01122 zatytułowanym „*Projektowanie i wytwarzanie funkcjonalnych matryc nieorganicznych metodami in situ oraz przez neutralizację odpadowych ścieków zawierających wanadany: właściwości, oddziaływania powierzchniowe, testy katalityczne i elektrochemiczne*”, którego tematyka dotyczyła usuwania wanadanów ze środowiska wodnego, szczególną uwagę poświęcono szerszemu zgłębieniu zachowań oksyanionów wanadu, co zaowocowało lepszym zrozumieniem połączeń pomiędzy nimi a tlenkami nieorganicznymi, a także zdeterminowało tematykę badań podjętych w ramach publikacji **P2**.

W publikacji **P2** „*Insight into the removal of vanadium ions from model and real wastewaters using surface grafted zirconia-based adsorbents: batch experiments, equilibrium and mechanism study*” (Weidner E., Wójcik G., Kołodyńska D., Jesionowski T., Ciesielczyk F., Journal of Environmental Management 324 (2022) 116306) opisano proces adsorpcji oksyanionów wanadu na ditlenku cyrkonu oraz układach  $ZrO_2$  modyfikowanych *in situ* w procesie syntezy zol-żel bromkiem heksadecylotrimetyloamoniowym (CTAB) lub *N,N*-dimetylotetradecyloaminą. Na podstawie przeprowadzonej charakterystyki fizykochemicznej, ze szczególnym uwzględnieniem energodispersyjnej spektroskopii rentgenowskiej i spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera, udowodniono skuteczność syntezy i funkcjonalizacji materiałów  $ZrO_2$ ,  $ZrO_2$ -CTAB oraz  $ZrO_2$ - $NH^+$ . Zbadano wpływ parametrów procesu na skuteczność adsorpcji, uwzględniając ocenę równowagi, kinetyki i termodynamiki reakcji, obecność jonów konkurencyjnych, a także przeprowadzono testy desorpcji, co umożliwiło zaproponowanie prawdopodobnego mechanizmu

usuwania oksyanionów wanadu. Zsyntetyzowana matryca tlenkowa wykazała właściwości predestynujące go do wykorzystania w procesach usuwania oksyanionów wanadu z modelowych i rzeczywistych roztworów.

Analiza materiału eksperymentalnego zebranego w publikacjach **P1** i **P2** przyczyniła się znacząco do poznania mechanizmów zachowań związków wanadu w środowisku wodnym oraz ich adsorpcji na matrycach tlenkowych. Związki wanadu wykazują właściwości katalityczne, dlatego korzystne byłoby opracowanie technologii, które umożliwią nie tylko skuteczne usuwanie jonów V ze środowiska, ale również ich ponowne wykorzystanie w innych sektorach gospodarki.

W publikacji **P3** „*Synthesis of vanadium-enriched oxide materials via modified sol-gel route with the use of waste solutions contaminated with vanadium ions*” (Weidner E., Piasecki A., Siwińska-Ciesielczyk K., Jesionowski T., Ciesielczyk F., *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 56 (2020) 60-75) podjęto badania nad możliwością modyfikacji metody zol-żel użytej do syntezy związków  $ZrO_2/V$ , polegającej na zastąpieniu tradycyjnego promotora hydrolizy, roztworami ścieków rzeczywistych zawierających związki wanadu. W początkowym stadium badań wykazano, że rodzaj tradycyjnego prekursora ( $NH_3$  czy  $NaOH$ ) nie wpływa znacząco na skład chemiczny i właściwości fizykochemiczne ditlenku cyrkonu. Następnie, w podwójnej roli – promotora hydrolizy oraz prekursora wanadu – zastosowano modelowe i rzeczywiste roztwory soli wanadu. Udowodniono, że ścieki surowe zawierające wanad mogą być skutecznie stosowane w syntezie zol-żel, prowadząc do otrzymania mezoporowatego układu  $ZrO_2/V$ . Badania przeprowadzone w ramach niniejszej pracy rzucają nowe światło na możliwość ponownego wykorzystania roztworów odpadowych zawierających wanad do projektowania funkcjonalnych matryc na bazie  $ZrO_2$ .

Skuteczność wbudowania wanadu ze ścieków rzeczywistych w strukturę  $ZrO_2$  w procesie zol-żel, przyczyniła się do podjęcia badań nad otrzymaniem kolejnego funkcjonalnego materiału wzbogaconego wanadem. Badania opisane w publikacji **P4** „*Exploiting the multifunctionality of a designed vanadium-doped ZnO hybrid for selective catalytic reduction of  $NO_x$  and electrochemical applications*” (Weidner E., Kurc B., Samojeden B., Pięłowska M., Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T., Ciesielczyk F., *Journal of Environmental Chemical Engineering* 10 (2022) 108780) były

skoncentrowane na otrzymaniu materiału efektywnego zarówno w katalizie jak i elektrochemii. Osiągnięto to syntezując tlenek cynku metodą zol-żel, w której *in situ* wprowadzono prekursor wanadu do układu reakcyjnego, co doprowadziło do powstania układu ZnO/V. Wykazano, że domieszkowanie ZnO związkami wanadu prowadzi do powstania układów o wyższej aktywności katalitycznej i ulepszonych właściwościach elektrochemicznych, oraz że rodzaj zastosowanego prekursora wanadu ma znaczący wpływ na te właściwości.

Analiza wyników prac eksperymentalnych zaprezentowanych w pracach **P3** i **P4** potwierdziła skuteczność zaproponowanej modyfikacji metody zol-żel, inspirując do podjęcia próby zmiany czynnika domieszkującego na lantan, po którego wprowadzeniu oczekiwano poprawy adhezji związków organicznych/nieorganicznych do powierzchni matrycy tlenkowej. Zaowocowało to powstaniem publikacji **P5** oraz **P6**.

Publikacja **P5** „*A comprehensive method for tetracycline removal using a lanthanum-enriched titania–zirconia oxide system with tailored physicochemical properties*” (Weidner E., Siwińska-Ciesielczyk K., Moszyński D., Jesionowski T., Ciesielczyk F, *Environmental Technology & Innovation* 24 (2021) 102016) opisuje syntezę zol-żel matrycy tlenkowej TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> dodatkowo wzbogacanej lantanem i zastosowanie otrzymanego materiału w kompleksowym procesie usuwania tetracykliny, łączącym adsorpcję i fotodegradację. Ideą było wytworzenie materiału bifunkcyjnego, który wykazywałby zarówno wysoką skuteczność sorpcji, jak i zdolności fotokatalityczne. Kluczowym elementem prac było zdefiniowanie najkorzystniejszych warunków realizacji procesu usuwania substancji aktywnej farmaceutycznie, ze szczególnym uwzględnieniem kinetyki adsorpcji i fotokatalizy. Umożliwiło to zaproponowanie mechanizmów usuwania/degradacji tetracykliny z modelowych roztworów wodnych, a uzyskane wysokie wydajności procesu wskazują, że materiał TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/La wykazuje znaczącą pojemność adsorpcyjną i aktywność fotokatalityczną.

Publikacja **P6** traktuje o badaniach nad materiałami na bazie domieszkowanego tlenku glinu, które są pokłosem trzymiesięcznego stażu na Kent State University i pracami pod kierownictwem wybitnego specjalisty w dziedzinie materiałów porowatych, a w szczególności Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – profesora Mietka Jarońca. W publikacji **P6** „*Mechanochemical synthesis of alumina-based catalysts enriched with vanadia and lanthana for selective catalytic reduction of nitrogen oxides*” (Weidner E., Dubadi R.,

Samojeden B., Piasecki A., Jesionowski T., Jaroniec M., Ciesielczyk F., Scientific Reports 12 (2022) 21294) opisano syntezę mechanochemiczną matryc na bazie tlenku glinu, ich wzbogacenie wanadem i lantanem, realizowane *in situ* oraz zastosowanie w procesie indukowanej amoniakiem selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu (z ang. *Ammonia-Induced Selective Catalytic Reduction* – NH<sub>3</sub>-SCR). Domieszkowanie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wanadem i lantanem zaowocowało synergistycznym efektem działania komponentów układu, prowadząc do powstania wydajnych materiałów katalitycznych. Dodatkowe wprowadzenie lantanu w strukturę układu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zahamowało ponowne generowanie tlenków azotu przez materiał katalityczny w wyższych temperaturach, co należy uznać za pozytywny efekt. Wprowadzenie V i La przyczyniło się także do zmniejszenia emisji N<sub>2</sub>O względem czystego Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Analiza uzyskanych danych eksperymentalnych dowiodła, że domieszkowanie tlenku glinu wanadem i lantanem przyczyniło się do poprawy wydajności katalitycznej materiału w reakcji SCR wspomaganiej amoniakiem.

Analiza zebranego materiału eksperymentalnego potwierdziła skuteczność procesów zol-żel oraz metody miękkiego odwzorowania wspomaganiej mechanochemicznie w syntezie aktywnych i funkcjonalnych matryc nieorganicznych. Wskazała ponadto na możliwość stosowania szerokiej gamy materiałów tlenkowych w aspektach środowiskowych skoncentrowanych na usuwaniu wybranej grupy zanieczyszczeń. W ten sposób założone cele badawcze zostały zrealizowane, a postawione hipotezy udowodnione.

## **4. Wprowadzenie teoretyczne**

W latach 20. XXI wieku, w związku z nieustającym rozwojem technologii, a także samoświadomością społeczeństwa w zakresie ekologii i ochrony środowiska wciąż rośnie zapotrzebowanie na wytwarzanie nowych materiałów o specyficznych właściwościach, umożliwiających udoskonalenie przestarzałych technologii. Materiały tlenkowe, ze względu na unikalne właściwości, zróżnicowane możliwości syntezy i szerokie spektrum zastosowań są związkami, w których pokładane są duże nadzieje środowisk naukowych. Były one syntezowane i badane pod kątem praktycznych zastosowań przez zespoły badawcze z całego świata przez ostatnie dziesięciolecia. Dziedzina ta daje badaczom szerokie pole do eksploracji trudnych problemów w badaniach teoretycznych i eksperymentalnych. W kolejnych podrozdziałach wnikliwie scharakteryzowano materiały tlenkowe pod względem właściwości fizykochemicznych, metod otrzymywania i modyfikacji, a także przeprowadzono studium literaturowe na temat ich zastosowań środowiskowych w procesach adsorpcji zanieczyszczeń z roztworów wodnych i katalizie środowiskowej obejmującej procesy fotokatalityczne i selektywną redukcję tlenków azotu.

### **4.1. Tlenkowe materiały nieorganiczne – stan wiedzy**

Materiałem tlenkowym nazywa się materiał o zdefiniowanym składzie, którego główny komponent stanowi tlenek nieorganiczny. Wykorzystuje się zarówno układy proste – składające się z jednego tlenku, jak i złożone – będące kombinacją dwóch lub więcej tlenków nieorganicznych. Najczęściej materiały te występują w formie stałej, a rodzaj jonu metalu i forma tlenu determinują ich właściwości fizykochemiczne [1]. Czynniki decydujące o właściwościach chemicznych i powierzchniowych tlenków metali dzielą się na:

- związane z materiałem, determinowane składem chemicznym;
- związane ze strukturą, determinowane budową ciała stałego, w szczególności z obecnością defektów strukturalnych [2].

Substancje te stanowią bardzo zróżnicowaną strukturalnie grupę materiałów – w zależności od składu wykazują szereg właściwości fizykochemicznych, takich jak rozwinięcie powierzchni właściwej, struktura porowata, stabilność termiczna i chemiczna, wytrzymałość mechaniczna, a także właściwości magnetyczne, optyczne,



powierzchniowe, katalityczne i elektrochemiczne, dzięki czemu są to związki szeroko stosowane w przemyśle i nauce. Na schemacie przedstawionym na **Rysunku 1** przedstawiono uogólnione, najważniejsze pod kątem zastosowań środowiskowych właściwości fizykochemiczne materiałów tlenkowych.



**Rysunek 1.** Najważniejsze właściwości fizykochemiczne materiałów tlenkowych.

W temperaturze pokojowej są to z reguły substancje kruche, dlatego też często występują w postaci proszkowej [3]. Materiały tlenkowe wykazują szeroki zakres właściwości elektrycznych, od izolatorów po nadprzewodniki, półprzewodniki i przewodniki [1]. Jeśli za kryterium wzięć właściwości fizyczne, tlenki metali można podzielić na dwie główne grupy – tlenki metali nieprzejsiowych (np. MgO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) i tlenki metali przejściowych (np. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>). W tlenkach metali nieprzejsiowych w pełni zapełnione pasmo walencyjne i puste pasmo przewodnictwa są oddzielone dużą przerwą wzbronioną, dlatego też w normalnych warunkach będą działać one jako izolatory diamagnetyczne. W wysokich temperaturach wewnętrzna energia aktywacji jest wyższa niż energia wymagana do powstania i migracji defektów, stąd przewodnictwo jonowe będzie dominujące względem przewodnictwa elektronowego. Natomiast w przypadku tlenków metali przejściowych tworzą się nietypowe struktury elektronowe, determinowane występującym metalem przejściowym i sposobem jego wiązania z tlenem, przez co wykazują bardzo zróżnicowane właściwości strukturalne, optyczne, elektryczne, katalityczne i magnetyczne [1].

Tlenki metali są szeroko stosowane jako nośniki katalizatorów metali, a niektóre z nich same są dobrymi katalizatorami wybranych reakcji, co ma związek z ich właściwościami powierzchniowymi. Obecność zarówno kationów, jak i anionów na powierzchni prowadzi do przewagi oddziaływań kwas/zasada lub donor/akceptor. Miejscami kationowymi są kwasy Lewisa, które mogą wchodzić w interakcje z cząsteczkami donorowymi, takimi jak  $H_2O$ . Natomiast jony tlenkowe działają jako miejsca zasadowe i mogą wchodzić w interakcje z akceptorami, takimi jak  $H^+$ . Oddziaływania kwas/zasada przeważają w przypadku tlenków metali nieprzejsiowych, w których kation występuje tylko na jednym stopniu utlenienia. Natomiast tlenki metali przejściowych, ze względu na możliwość zmiany stopnia utlenienia z uwolnieniem lub wychwytem elektronów, mogą również oddziaływać z adsorbatami poprzez reakcje utleniania/redukcji (redoks). Unikalną cechą adsorpcji na tlenkach metali jest udział tlenu sieciowego, dzięki czemu możliwe są reakcje redoks, w których powierzchnia wymienia z adsorbatem nie tylko elektrony, ale również atomy tlenu [4]. Zjawisko to umożliwia prowadzenie wysoce selektywnych reakcji utleniania, w których tlen może być dodany do adsorbatu w postaci obojętnego atomu O. Utlenianie adsorbatu musi być zbalansowane odpowiednią redukcją substratu – co najczęściej prowadzi do miejscowego obniżenia stopnia utlenienia jonów metali na powierzchni. W reakcjach katalitycznych powierzchnia musi zostać ponownie utleniona, zwykle poprzez dysocjacyjną adsorpcję  $O_2$ . Reaktywność powierzchni tlenku metalu w stosunku do adsorbatu determinowana jest konfiguracją elektronową jego kationów. Dlatego w tlenkach metali nieprzejsiowych, w których kation może mieć tylko jeden stan walencyjny, oraz w przypadku tlenków metali przejściowych, w których dalsze utlenianie kationów nie jest możliwe, powierzchnie stechiometryczne są niereaktywne [4].

Ze względu na wysoką różnorodność właściwości wykazywanych przez tlenki nieorganiczne, niemożliwym byłoby dokładne przestudiowanie wszystkich ważnych w nauce i przemyśle związków. Dlatego też, poniżej pokrótce omówiono właściwości czterech tlenków szczególnie istotnych z punktu widzenia przeprowadzonych w dalszej części tej dysertacji prac badawczych –  $ZrO_2$ ,  $ZnO$ ,  $TiO_2$  oraz  $Al_2O_3$ .

Ditlenek cyrkonu charakteryzuje się wysoką twardością, stabilnością termiczną i chemiczną, wytrzymałością mechaniczną, a także dużą odpornością na ścieranie [5,6]. Ze względu na unikalne właściwości mikrostrukturalne, obejmujące obecność fazy

krystalicznej, kształt i rozmiar cząstek, jest szeroko wykorzystywany w wielu gałęziach przemysłu m.in. w zaawansowanej ceramice, materiałach kompozytowych oraz w różnych fotochemicznych reakcjach heterogenicznych [7,8]. W zależności od metody syntezy  $ZrO_2$  występuje w fazie jednoskośnej, tetragonalnej i sześcienniej. W temperaturze pokojowej stabilność termodynamiczną wykazuje forma jednoskośna. Wysoka temperatura procesu (powyżej 1170 °C) prowadzi do przekształcenia fazy jednoskośnej w tetragonalną, a przy dalszym ogrzewaniu (powyżej 2370 °C) w formę sześcienną [9]. Tlenek ten stosowano zarówno jako nośnik katalizatora, jak i sam katalizator, głównie ze względu na jego słaby odczyn kwasowy, a także stabilność w warunkach utleniających oraz redukujących.  $ZrO_2$  jest skutecznym katalizatorem m.in. w procesach *Water Gas Shift* – konwersji CO z parą wodną, w której wytwarzany jest wodór, reakcjach wymiany grupy metylowej zaadsorbowanego alkoholu izopropylowego z powierzchniową grupą OH, syntezy  $\alpha$ -olefin z alkoholi drugorzędowych, uwodornienia butadienu oraz syntezy metanolu lub izobutenu [10]. Powierzchnia tlenku cyrkonu zawiera różne miejsca aktywne katalitycznie – należą do nich kwasowe i zasadowe grupy hydroksylowe Brönsteda oraz koordynacyjnie nienasycone pary kwasowo-zasadowe Lewisa  $Zr^{4+}O^{2-}$  [11]. Materiały na bazie  $ZrO_2$  są atrakcyjnymi kandydatami do usuwania jonów wanadu. Ponadto, osadzając na jego powierzchni wanad na drodze adsorpcji (**P2**) czy wbudowując go w strukturę (**P3**), spodziewano się wzmocnienia efektu katalitycznego otrzymanego układu.

Tlenek cynku podobnie jak tlenek cyrkonu występuje w trzech formach krystalicznych o strukturze jedno-, dwu- lub trójwymiarowej. ZnO jest wyjątkowy wśród tlenków metali, ponieważ wszystkie jego kationy i aniony są w masie skoordynowane tetraedrycznie, podczas gdy prawie wszystkie inne tlenki metali mają oktaedryczną koordynację kationów [4]. Związek ten charakteryzuje się wysoką energią wiązania (60 meV), szerokim pasmem wzbronionym (3,37 eV), wysoką stabilnością termiczną, chemiczną oraz mechaniczną [12]. Ze względu na interesujące właściwości ZnO, a zwłaszcza porowatą mikro/nanostrukturę o stosunkowo dużej powierzchni właściwej i dużą ruchliwość elektronów [13,14], wciąż podejmowane są próby projektowania nowych materiałów na bazie tego związku. ZnO jest nietoksyczny, biokompatybilny i biodegradowalny, co wpływa na możliwość jego wykorzystania w biomedycynie oraz w systemach środowiskowych [15]. Wykorzystanie tlenku cynku jest także korzystne pod względem ekonomicznym, gdyż stosunkowo łatwo jest go przygotować i przetworzyć,

a operacje te wymagają relatywnie niskich nakładów finansowych. Ponadto, wiele właściwości tlenku cynku można ulepszyć i wzmocnić poprzez domieszkowanie np. związkami wanadu, co prowadzi do otrzymania materiału o istotnych właściwościach katalitycznych i elektrochemicznych (**P4**).

Spośród materiałów tlenkowych, ditlenek tytanu jest najpowszechniej wykorzystywanym fotokatalizatorem. Tradycyjnie  $\text{TiO}_2$  jest stosowany jako nośnik głównie w reakcjach selektywnego utleniania na heterogenicznych katalizatorach wanadowo-tytanowych [16]. Zawdzięcza to istotnej przerwie energetycznej (3,0-3,2 eV), wysokiemu współczynnikowi załamania światła (2,616-2,903), niskiej absorpcji optycznej w zakresie widzialnym oraz dobrej stabilności chemicznej [17]. Naturalnie występuje w trzech odmianach polimorficznych: rutyłu, anatazu (struktura tetragonalna) i brukitu (struktura rombową). Ogrzewanie brukitu lub anatazu do temperatur powyżej 800 °C powoduje ich przejście w strukturę rutyłu [18].  $\text{TiO}_2$  jest powszechnie wykorzystywany do produkcji ogniw słonecznych, katalizatorów heterogenicznych, powłok samoczyszczących, pigmentów, filtrów antybakteryjnych, sensorów i wielu innych.  $\text{TiO}_2$  może być wykorzystywany w roli komponenta układów di- i politlenkowych wykazujących poprawione względem substratów właściwości. Przykładowo, układ tlenkowy  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  wykazuje poprawione właściwości strukturalne (powierzchnia właściwa, porowatość) i mechaniczne względem czystego  $\text{TiO}_2$  [19], dzięki czemu może wykazywać lepsze zdolności sorpcyjne (**P5**).

Ostatnim z analizowanych w niniejszej dysertacji związków jest  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Zainteresowanie tym jedynym w zestawieniu tlenkiem metalu nieprzejsiowego wynika z potrzeby znalezienia jeszcze skuteczniejszego materiału do zastosowań środowiskowych oraz z badań prowadzonych podczas stażu na Kent State University, w wyniku którego powstała publikacja wchodząca w skład monotematycznego cyklu prac (**P6**). Tlenek glinu jest jednym z najczęściej wykorzystywanych w oczyszczaniu ścieków tlenków nieorganicznych. Zawdzięcza to swojej stosunkowo dużej powierzchni właściwej (ok. 200  $\text{m}^2/\text{g}$ ) oraz zróżnicowanemu rozkładowi makro- i mikroporów. Związek ten może występować w wielu odmianach polimorficznych, takich jak  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  i  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Forma występowania zależy od warunków procesowych jego otrzymywania, w głównej mierze od temperatury. Formę  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  charakteryzuje struktura krystaliczna, a otrzymuje się ją przez ogrzewanie uwodnionego  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powyżej

1000 °C. Forma ta nie ulega hydrolizie. Natomiast  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  posiada zdefektowaną strukturę z wakancjami kationowymi, dlatego jego powierzchnia wykazuje znaczne powinowactwo do kationów. Można go otrzymać poprzez podgrzanie uwodnionego  $\text{Al}_2\text{O}_3$  do temperatury ok. 4500 °C. Nanomateriały na bazie tlenku glinu są intensywnie wykorzystywane w biomedycynie, w systemach dostarczania leków, optyce, urządzeniach elektronicznych, katalizatorach do różnych syntez przemysłowych i wielu innych [20].

Ostateczne właściwości matryc nieorganicznych determinowane są głównie przez ich skład chemiczny oraz strukturę. Łatwość syntezy i modyfikacji tych związków powoduje wzmożone zainteresowanie środowisk naukowych, a różnorodność i fizykochemia tlenków metali predysponują je do rozmaitych zastosowań – w tym ich wykorzystania w aspektach środowiskowych ze szczególnym uwzględnieniem procesów adsorpcji oraz katalizy. Właściwości strukturalno-morfologiczne oraz fizykochemiczne tych materiałów mogą być kontrolowane na etapie syntezy, uwzględniając przede wszystkim dobór substratów, metody i warunków procesowych. Dodatkową przewagą materiałów tlenkowych jest możliwość ich wzajemnego łączenia, co może prowadzić do uzyskania efektu synergicznego działania komponentów, a także daje możliwość wprowadzenia domieszek w ich strukturę. Metody otrzymywania i modyfikacji matryc tlenkowych szczegółowo omówiono w kolejnych rozdziałach niniejszej dysertacji. Podsumowując, dobór odpowiedniej matrycy nieorganicznej ma znaczący wpływ na powodzenie i efektywność procesu adsorpcji lub katalizy, dlatego do badań przeprowadzonych w niniejszej dysertacji wybrano tlenki nieorganiczne wykazujące właściwości pożądane do zastosowań środowiskowych. Wykorzystane matryce w postaci  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$  oraz  $\text{Al}_2\text{O}_3$  były dotychczas z powodzeniem stosowane w aspektach środowiskowych, co szerzej opisano w podrozdziale 4.2 niniejszej dysertacji. Możliwość odniesienia się do literatury pozwoliła na dokładniejsze zbadanie wpływu przeprowadzanych *in situ* modyfikacji na aktywność adsorpcyjną i katalityczną badanych materiałów tlenkowych. Stąd, ideą prac eksperymentalnych prowadzonych w niniejszej rozprawie doktorskiej było zaprojektowanie i otrzymanie nowej grupy funkcjonalnych matryc nieorganicznych przeznaczonych do zastosowań środowiskowych.

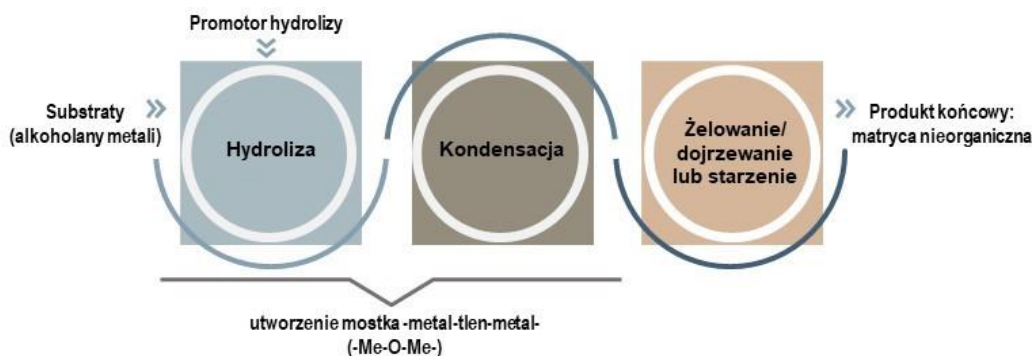
#### **4.1.1. Wybrane metody otrzymywania materiałów tlenkowych**

Właściwości fizykochemiczne produktu końcowego takie jak morfologia i charakter dyspersyjny, stabilność elektrokinetyczna oraz termiczna, parametry struktury porowatej oraz charakter hydrofobowo-hydrofilowy są determinowane poprzez jego skład chemiczny, metodę syntezy oraz obróbkę końcową, a w szczególności obróbkę termiczną [21,22]. W zależności od pożądanych parametrów materiały tlenkowe można otrzymywać na wiele różnych sposobów. Do najpopularniejszych metod syntezy związków opartych na tlenkach nieorganicznych należą koprecypitacja (współstrącanie) oraz metoda zol-żel. Istotną ze względu na aspekt ekologiczny jest także metoda mechanochemiczna bez lub z wykorzystaniem wzorca.

Metoda współstrącania jest niewątpliwie bezkonkurencyjna pod względem ekonomii i prostoty procesu [23]. Strącanie, w przypadku monotlenków, czy też współstrącanie w przypadku układów multitlenkowych, odbywa się w roztworach wodnych, a jego głównym założeniem jest wykorzystanie prostych związków chemicznych takich jak sole nieorganiczne czy kwasy mineralne w małych stężeniach. Proces przebiega w łagodnych warunkach, generując odpad w postaci rozcieńczonych roztworów substratów, które po zatężeniu mogą być zawrócone do reakcji. Proces ten nie jest skomplikowany, jednak prowadzi do uzyskania związków o niskiej czystości. Aby całkowicie wytrącić wszystkie kationy i kontrolować stechiometrię materiału końcowego, proces wytrącania należy prowadzić z dużą dokładnością [24], co jest problematyczne, a często nawet niemożliwe w skali przemysłowej. Stąd nieustannie poszukuje się alternatywnych sposobów syntezy materiałów tlenkowych, których ograniczenia są zminimalizowane.

Aktualnie proces zol-żel jest jednym z najpopularniejszych sposobów syntezy nieorganicznych materiałów tlenkowych [25], gdyż w porównaniu z innymi metodami syntezy technika ta pozwala na dokładną kontrolę rozwinięcia powierzchni i objętości porów, a także daje możliwość uzyskania materiałów o mikro- i nanostrukturze oraz wysokiej czystości [26]. Metoda zol-żel jest stosunkowo prosta – opiera się na następujących po sobie reakcjach hydrolizy i kondensacji, które prowadzą do powstania mostków metal-tlen-metal, a następnie żelowaniu materiału, co schematycznie przedstawiono na **Rysunku 2** [25]. Podstawowymi substratami są alkoholany i/lub acetyloacetoniary metali stosowane jako prekursorzy tlenków metali. Synteza przebiega

w roztworze alkoholu – często izopropanolu. Aby mogła zajść reakcja hydrolizy, konieczne jest wprowadzenie do układu promotora hydrolizy – silnie kwasowego lub zasadowego roztworu. Najczęściej w tej roli stosuje się kwas chlorowodorowy lub amoniak. Doborem odpowiedniego promotora hydrolizy można wpływać na finalne właściwości fizykochemiczne produktu np. na morfologię i strukturę porowatą. Dlatego warunki pracy i parametry takie jak: obecność rozpuszczalników bezwodnych, atmosfera, ilość wody, szybkość dozowania reagentów oraz pH muszą być dokładnie kontrolowane [24]. Reakcje hydrolizy i kondensacji przebiegają w temperaturze zbliżonej do pokojowej, tworząc zol, w którym rozproszone są polimery lub drobne cząstki. Dalsza reakcja łączy, zestala zol w mokry żel, wciąż zawierający wodę i rozpuszczalniki wymagające usunięcia. W tym celu układ pozostawia się do starzenia w temperaturze otoczenia lub wyższej, w wyniku czego powstaje wysuszony żel wymagający rozdrobnienia. Aby dokładniej oczyścić finalny produkt, można poddać go procesowi kalcynacji, który usunie pozostałości po wodzie i rozpuszczalnikach, a także może wpłynąć na uzyskanie struktury krystalicznej materiału. Jednak kalcynacja nie jest konieczna, szczególnie gdy celem jest otrzymanie materiału amorficznego o dobrze rozwiniętej strukturze porowatej [25]. Dodatkowym atutem metody jest możliwość jej modyfikacji i bezproblemowego wprowadzenia *in situ* domieszki do struktury syntezowanego materiału. Dzięki łatwości sterowania mikrostrukturą produktu poprzez dobór odpowiednich warunków procesowych można otrzymywać różnego rodzaju materiały – mikrostruktury gęste, porowate, hybrydowe, organiczno-nieorganiczne, amorficzne, krystaliczne [25]. W ten sposób możliwym jest uzyskanie szerokiego wachlarza materiałów funkcjonalnych o pożądanym właściwościach optycznych, elektronicznych, mechanicznych, chemicznych, a także biochemicznych i biomedycznych.



Rysunek 2. Schematyczne przedstawienie założeń metody zol-żel.

Synteza mechanochemiczna jawi się jako ekologiczna alternatywa otrzymywania materiałów tlenkowych względem tradycyjnych metod mokrych, wykorzystujących drogie i często niebezpieczne substraty i rozpuszczalniki, a ponadto wymagających ogrzewania i wieloetapowej obróbki końcowej [27]. W konwencjonalnej syntezie chemicznej rozpuszczalnik bierze udział w dystrybucji energii oraz transporcie substratów umożliwiając zajście reakcji chemicznej. Proces mieszania wysokoobrotowego może niemal całkowicie wyeliminować problem zużycia rozpuszczalnika, umożliwiając reakcję w fazie stałej tylko przy użyciu jego minimalnych ilości np. w procesach mielenia kulowego na mokro lub mielenia ze wspomaganie ciecżą. Unikalnym zjawiskiem zachodzącym w metodzie mechanochemicznej jest reakcja w stanie stałym pomiędzy dwoma lub wieloma składnikami, bez ogrzewania, prowadząca do powstania związku [28]. Metoda ta wywołuje przemiany chemiczne środkami mechanicznymi, takimi jak ściskanie, ścinanie czy tarcie [29]. Przebieg reakcji mechanochemicznej zależy od zmiany swobodnej energii Gibbsa badanej próbki oraz zdolności urządzenia do akumulacji i skupienia docelowej energii naprężeń na reakcji, celem jej inicjacji [28]. Proszkowe substraty zostają uwięzione w naczyniu mielącym i są konsekwentnie zgniatane przez obecne w nim kule mielące, zderzające się między sobą, przez co ulegają odkształceniu plastycznemu i są wielokrotnie spłaszczane, zgrzewane na zimno, łamane i ponownie spawane. Siła uderzeń powoduje zerwanie wiązań krystalograficznych i wytworzenie nowych powierzchni, umożliwiających łatwe zgrzewanie się cząstek, przez co zwiększa się szybkość rozpuszczania materiału stałego, a ciągłe odkształcenia mechaniczne wpływają na końcowy rozmiar ziaren. Ponadto, wraz ze wzrostem energii powierzchniowej zachodzą głębokie zmiany wpływające na powierzchnię, właściwości fizykochemiczne i strukturalne materiału, co prowadzi do powstawania defektów krystalicznych, takich jak zwiększona liczba granic ziaren, dyslokacje, luki i atomy międzywęzłowe, błędy ułożenia oraz zdeformowane i/lub zerwane wiązania chemiczne [28]. W związku z powstaniem takiej zdefektowanej struktury dyfuzyjność pierwiastków rozpuszczonych zwiększa się, a co za tym idzie, rozdrabnianie mieszaniny dwóch lub więcej substancji stałych powoduje mikrohomogenizację składników wyjściowych, prowadząc do powstawania drobnoziarnistych proszków materiału finalnego [28]. Proces ten może być dodatkowo zmodyfikowany poprzez wprowadzenie miękkiego lub twardego wzorca. Wykorzystanie metody opartej na miękkich szablonach ma na celu wspólne składanie cząsteczek wzorca



(często surfaktantu) i właściwego związku końcowego w uporządkowaną strukturę mezoporowatą, którą uzyskuje się po usunięciu szablonu w procesie kalcynacji [30]. Natomiast w przypadku stosowania twardych szablonów protektorowa porowata macierz finalnego związku jest infiltrowana cząsteczkami prekursora (tj. roztworem glukozy lub celulozy), po czym następuje karbonizacja hydrotermiczna wewnątrz porów macierzy protektorowej i usunięcie szablonu [31]. W zakresie materiałów tlenkowych mechanochemia umożliwia ekologiczne wytwarzanie porowatych nanomateriałów tlenkowych o dużej różnorodności, stając się niezwykle potężną i uniwersalną metodą ich syntezy [27].

Wszystkie omówione powyżej sposoby syntezy pozwalają na skuteczne otrzymywanie materiałów o dużej różnorodności i określonych właściwościach strukturalno-morfologicznych. Każda z zaprezentowanych metod ma zarówno wady, jak i zalety, a wybór najodpowiedniejszej z nich powinien być podyktowany ekonomią i pożądanymi właściwościami strukturalnymi oraz fizykochemicznymi materiału końcowego, które są niezbędne dla konkretnego zastosowania.

#### **4.1.2. Modyfikacje materiałów tlenkowych**

W celu poprawy właściwości fizykochemicznych oraz aktywności powierzchniowej układy tlenkowe mogą być dodatkowo modyfikowane np. poprzez modyfikację powierzchni, immobilizację, osadzanie elektroforetyczne, a także domieszkowanie. Modyfikacja powierzchni jest często stosowana celem zminimalizowania energii powierzchniowej cząstek i zmniejszenia ich tendencji do tworzenia agregatów [32,33]. Odpowiednio przeprowadzona modyfikacja prowadzi do poprawy właściwości powierzchniowych cząstek bez zmiany ich właściwości w masie [34]. Wyróżnia się modyfikację fizyczną i chemiczną. Metodą fizyczną jest fizysorpcja środków powierzchniowo czynnych lub makrocząstek na powierzchni materiału, zachodząca w wyniku oddziaływań elektrostatycznych grup polarnych [35]. Natomiast modyfikacja chemiczna zachodzi poprzez wiązanie kowalencyjne modyfikatora z powierzchnią cząstek materiału [36]. Wykorzystuje się do tego różnego rodzaju środki sprzęgające takie jak kwasy karboksylowe, polimery, silany, cząsteczki fosforoorganiczne i bioorganiczne [37].

Immobilizacja (unieruchomienie) to proces prowadzący do częściowego lub całkowitego ograniczenia możliwości ruchu, poprzez związanie z nośnikiem cząsteczek,

substancji, czy też materiałów biologicznych [38,39]. Zależnie od czynnika immobilizowanego, materiał zyskuje nowe funkcje lub też uwypuklają się jego już istniejące zdolności. Termin immobilizacja najczęściej jest stosowany w kontekście unieruchomienia na powierzchni nośników enzymów, będących katalizatorami wielu reakcji biochemicznych, co wykorzystuje się m.in. w sensorach, katalizie środowiskowej, czy produkcji biopaliw [38,40]. W wyniku immobilizacji dochodzi do zmiany stanu katalizatora i przejścia z fazy homogenicznej (enzym) w heterogeniczną (enzym + nośnik). Do immobilizacji enzymów można wykorzystać różne rodzaje nośników, których typ determinowany jest głównie rodzajem enzymu i przeznaczeniem układu biokatalitycznego [39]. Ze względu na rozwiniętą strukturę porowatą, przezroczystość optyczną (przerwa wzbroniona typowo poniżej 400 nm), nietoksyczność, łatwość wytwarzania, stabilność mechaniczną, chemiczną i fotochemiczną oraz aktywność elektrochemiczną, tlenki nieorganiczne są jednymi z najczęściej wykorzystywanych nośników w immobilizacji enzymów [41].

Proces nanoszenia elektroforetycznego polega na osadzaniu na powierzchni nośnika cząstek innej substancji z wodnego układu dyspersyjnego, organicznego układu dyspersyjnego lub z roztworu koloidalnego, pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego. Podobnie jak w przypadku innych procesów wytwarzania powłok, szybkość osadzania i jakość powłoki to dwa kluczowe kryteria oceny skuteczności i przydatności nanoszenia elektroforetycznego. Cząstki tlenku metalu mogą mieć potencjał do wytwarzania wielowarstwowych układów półprzewodnikowych lub przewodnikowych, które rozciągają się na dużych obszarach, co może być przydatne w aplikacjach elektronicznych [42].

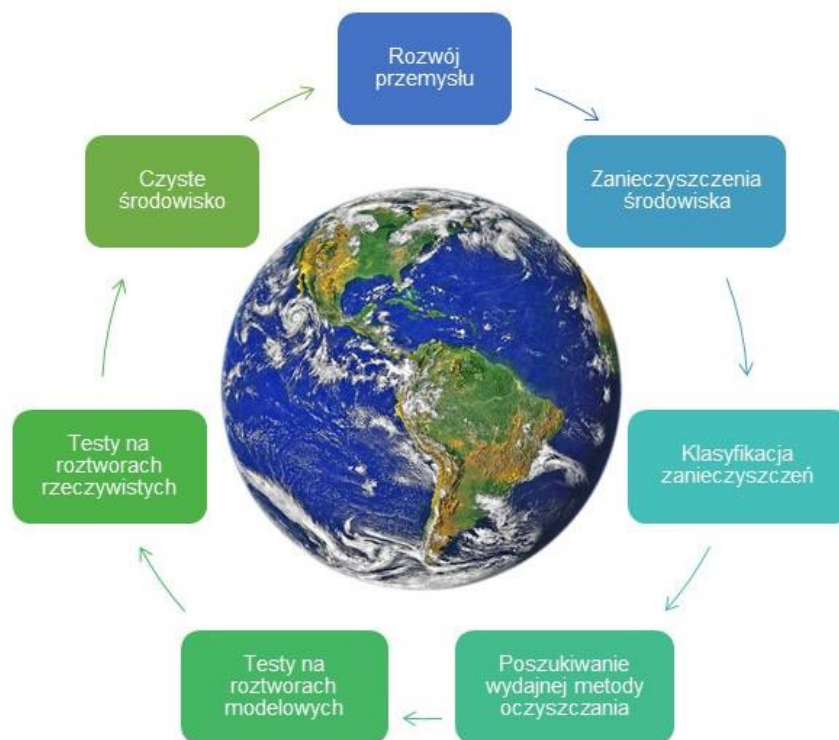
Domieszkowanie jest często stosowaną metodą zmiany właściwości materiału, w której jeden lub więcej pierwiastków lub związków jest domieszkowanych do podłoża w celu uzyskania określonych właściwości np. elektrycznych i/lub optycznych [43]. Proces ten może być przeprowadzony podczas praktycznie każdej metody syntezy, uwzględniając współstrącanie, metodę zol-żel, syntezy z wykorzystaniem wzorca i inne. Wprowadzenie domieszki w strukturę tlenków nieorganicznych w procesach *in situ* polega na dodaniu czynnika modyfikującego na etapie syntezy, umożliwiając mu swobodną reakcję ze związkiem macierzystym i wytworzenie trwałych połączeń między nimi. Procedura ta może wywoływać zmiany w strukturze krystalicznej metalu

macierzystego, co powoduje m.in. zmiany w przerwie wzbronionej [44]. W większości przypadków domieszkowanie powoduje zmniejszenie pasma wzbronionego, co zostało opisane między innymi w przypadku ZnO wzbogacanego jonami  $Mn^{2+}$  czy związkami miedzi, oraz  $TiO_2$  z różnymi domieszkami [45]. Zarówno metale, jak i niemetalne mogą być stosowane jako domieszki do regulacji pasma wzbronionego tlenków metali [46]. Spośród domieszek niemetalicznych najczęściej stosuje się azot, węgiel, fosfor, fluor, chlor, jod, siarkę i inne tellurki, takie jak selen i tellur. Domieszki te mogą zastępować miejsca atomowe tlenu lub metalu macierzystego, a także występować jako domieszka śródmiaższowa. Wprowadzenie czynnika modyfikującego może prowadzić do uzyskania dodatkowych stanów energetycznych domieszki pomiędzy pierwotną przerwą wzbronioną, które powodują znaczące nowe wzbudzenia odpowiadające długościom fal światła widzialnego. Domieszki działają dodatkowo jako zanieczyszczenie, co prowadzi do powstania defektów, które mogą wywoływać dodatkowe cechy optyczne. Przykładowo luki tlenowe, powstałe w wyniku wprowadzenia w strukturę tlenków metali azotu i siarki, często powodują zwiększoną aktywność w świetle widzialnym [46]. Najczęściej wykorzystywanymi domieszkami metalicznymi są metale przejściowe, metale potransformacyjne, metale ziem alkalicznych i metale ziem rzadkich. Domieszki metaliczne mogą powodować powstanie defektów i zmian w zachowaniu dyfuzyjnym, które mogą przyczynić się do zwiększenia transportu ładunku i ruchliwości elektronów, zwiększając wydajność elektryczną. Ponadto, wprowadzenie kationów może również dodatkowo spowodować wzbudzenie aktywności katalitycznej materiału [44].

Istotny wpływ na finalne właściwości materiału tlenkowego ma także etap obróbki końcowej, a szczególnie proces kalcynacji, czyli obróbki termicznej. Parametry procesu termicznego mają wpływ na wykształcenie określonej struktury porowatej, charakteru hydrofilowo-hydrofobowego, charakterystyki dyspersyjnej, a co najważniejsze budowy krystalicznej układów tlenkowych. Metoda ta daje możliwość zmiany właściwości, bez prowadzenia modyfikacji kosztownymi odczynnikami, a także jest procesem bezodpadowym. Wyodrębniona i zdefiniowana struktura krystaliczna jest pożądaną cechą materiałów do zastosowań w konkretnych aspektach technologicznych takich jak kataliza czy elektrochemia.

## 4.2. Zastosowanie materiałów tlenkowych w aspektach środowiskowych

Intensywny rozwój przemysłu, medycyny i wzrost zaludnienia ziemi przyczynił się do zwiększonego zanieczyszczenia środowiska. Jednak idący za tym rozwój naukowy zwiększył świadomość społeczną w zakresie form zanieczyszczeń i na nowo rozbudził potrzebę ich skutecznej eliminacji. Uproszczony schemat działania w oczyszczaniu środowiska przedstawiono na **Rysunku 3**.



*Rysunek 3. Uproszczony schemat cyklu usuwania zanieczyszczeń.*

Jednym z bardziej eksploatowanych zastosowań materiałów tlenkowych jest ich wykorzystanie w aspektach środowiskowych – głównie w procesach oczyszczania wód i powietrza. Ze względu na wcześniej opisywane właściwości fizykochemiczne takie jak rozwinięta powierzchnia właściwa, obecność grup funkcyjnych na powierzchni (aktywność powierzchniowa), a także wykazywane zdolności katalityczne, są one chętnie stosowane w procesach adsorpcji i (foto)katalizy.

### 4.2.1. Adsorpcja zanieczyszczeń z roztworów wodnych

Zbiorniki i ciekły wodne są poważnie zanieczyszczone z powodu rozwoju przemysłu, nieplanowanej urbanizacji i wzrostu zaludnienia. Wśród zanieczyszczeń znajdują się zarówno związki organiczne, jak i nieorganiczne. Szczególnie uciążliwymi zanieczyszczeniami są barwniki, substancje farmaceutyczne, jony metali ciężkich

i szkodliwych, pestycydy czy detergenty. Wiele z tych substancji wykazuje tendencję do gromadzenia się w żywych organizmach, wywołując różne choroby i zaburzenia [47]. Dotychczas z powodzeniem zastosowanych zostało wiele metod oczyszczania wód, m.in. wymiana jonowa, procesy membranowe, metody strąceniowe, ekstrakcja, utlenianie chemiczne czy adsorpcja. Adsorpcja ze względu na prostotę, łagodne warunki i niskie koszty procesu jest jedną z szerzej wykorzystywanych technik eliminacji zanieczyszczeń ze środowisk wodnych. Niewrażliwość na związki toksyczne, brak zanieczyszczeń wtórnych oraz wysoka wydajność są dodatkowymi atutami tej metody [48]. Powodzenie procesu adsorpcji jest w dużej mierze determinowane zastosowaniem odpowiedniego adsorbentu, dlatego badania nad tym procesem opierają się przede wszystkim na selekcji odpowiednich materiałów adsorpcyjnych. Istotnymi cechami idealnego adsorbentu są biokompatybilność, nietoksyczność, dostępność, odnawialność, biodegradowalność, rozwinięta powierzchnia właściwa, a także stabilność termiczna i odporność mechaniczna, co przedstawiono schematycznie na **Rysunku 4**.



**Rysunek 4.** Cechy uniwersalnego adsorbentu.

Tlenki metali są bardzo efektywne w procesach adsorpcyjnych w stosunku do innych sorbentów m.in. ze względu na wysoki stosunek powierzchni do objętości, strukturę porowatą, niską toksyczność, stabilność chemiczną i termiczną, wysoką aktywność, łatwość odzysku, wysokie powinowactwo do adsorbatów przez obecność w ich strukturach miejsc kwasowo-zasadowych Lewisa [49,50]. Dlatego też są szeroko

stosowane do usuwania jonów metali ciężkich, barwników oraz farmaceutyków ze ścieków. Dotychczas związki takie jak  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  i wiele innych zostało przebadanych w procesach adsorpcji [49,50]. Adsorbenty oparte na tlenkach metali zawierają grupy funkcyjne, np. -OH oraz miejsca aktywne, które mogą adsorbować szeroki zakres zanieczyszczeń [51,52]. Stąd też, tlenki metali, które jako materiały krystaliczne zawierają kation metalu i anion tlenkowy, np.  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CuO}$  i  $\text{ZnO}$  są w stanie osiągnąć zwiększoną skuteczność adsorpcji [50,53,54].

Jony metali takich jak arsen, ołów, rtęć, chrom, nikiel, kadm, wanad czy cynk, należą do jednych z najmniejbezpiecznych zanieczyszczeń naturalnych zasobów wodnych [55]. Za ich źródła uznawane są głównie przemysł chemiczny, tekstylny, motoryzacyjny oraz wysypiska śmieci. Jony te wraz ze ściekami przemysłowymi lub opadami atmosferycznymi w postaci tzw. kwaśnych deszczy, przedostają się do zbiorników wodnych, zanieczyszczając je. Z uwagi na możliwość kumulacji metali w organizmach żywych, a także dużą trudność ich degradacji, zanieczyszczenie to stanowi jeden z kluczowych wyzwań dzisiejszej ochrony środowiska. Ponieważ adsorbenty na bazie tlenków metali zawierają na powierzchni różne grupy funkcyjne, znajdują one szerokie zastosowanie w sorpcji jonów metali szkodliwych. Obecnie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  jest klasyfikowany przez Agencję Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych USEPA (z ang. *United States Environmental Protection Agency*) jako jeden z najlepszych dostępnych materiałów stosowanych w technologii usuwania arsenu z wody pitnej [56,57]. Aktywowany tlenek glinu wykazuje silną selektywność względem jonów  $\text{As(V)}$ , nie jest szkodliwy i może być bezpiecznie deponowany na wysypiskach śmieci. Materiały oparte na tlenku glinu były także z powodzeniem stosowane w oczyszczaniu wód z jonów boru oraz wanadu [55].  $\text{MnO}_2$  w postaci mineralnej jest stosowany w uzdatnianiu wody od ponad 75 lat, skutecznie usuwając żelazo, mangan i arsen w pH z zakresu 5-9 [58]. Hematyt ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) jest najtrwalszym tlenkiem żelaza i jest stosowany w adsorpcji metali ciężkich takich jak arsen – wykazuje pojemności adsorpcji 4,1 mg/g dla  $\text{As(V)}$  i 2,9 mg/g dla  $\text{As(III)}$  [59]. Magnetyt ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) jest skutecznym adsorbentem jonów  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Cr(III)}$  oraz  $\text{Cd(II)}$  osiągając pojemności sorpcyjne odpowiednio 617, 277 oraz 224 mg/g [60]. Nanocząstki  $\text{TiO}_2$  wykazują silną zdolność adsorpcji, rozwiniętą powierzchnię właściwą oraz odporność na media kwaśne i zasadowe, dzięki czemu z powodzeniem były stosowane do eliminacji jonów wanadu (pojemność adsorpcji – 10 mg/g) [61,62].

Ponadto, podejmowano również próby adsorpcji wanadu na powierzchni  $\text{TiO}_2$  w celu otrzymania katalizatora wanadowo-tytanowego [61]. Przykładów zastosowania materiałów tlenkowych w adsorpcji jonów metali jest bardzo wiele. Szczegółowe studium literaturowe na temat adsorpcji jonów As, V, B, w i Mo na materiałach tlenkowych przeprowadzono w publikacji **P1** stanowiącej część niniejszej dysertacji i załączonej w całości w rozdziale 9.

Jak wspomniano na początku tego podrozdziału, rozwój rolnictwa i przemysłu doprowadził do skażenia zbiorników wodnych środkami farmaceutycznymi, pestycydami i innymi ksenobiotykami [50]. Dotychczas w literaturze pojawiło się wiele doniesień opisujących usuwanie tych substancji z roztworu za pomocą materiałów tlenkowych takich jak  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZnO-MgO}$  na drodze adsorpcji. Szczególnie związki żelaza były intensywnie studiowane w zakresie usuwania substancji farmaceutycznych. Zmodyfikowane ekstraktami z łodygi *Nelumbo nucifera*, bulw *Colocasia esculenta* i liści *Piper betle* nanocząstki tlenku żelaza wykazują wysoką skuteczność adsorpcji karbamazepiny – 52% z roztworu o stężeniu początkowym  $0.005 \text{ g/dm}^3$  [63]. Nanocząstki  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  zsyntezowane przy użyciu ekstraktu z liści *Excoecaria cochinchinensis* zastosowano do eliminacji ryfampicyny [64]. Na goetycie skutecznie adsorbowano kwas oksolinowy, lewofloksacynę, diklofenak, ketoprofen, naproksen i tetracyklinę [50]. Sorbenty oparte na tlenku żelaza mogą być z powodzeniem wykorzystane do eliminacji acetamiprydu, atrazyny, chloropiryfosu i tiametoksamu z wody rzecznej [65]. Tlenek cynku stosowano w adsorpcji chlorowodoru cyprofloksacyny, osiągając wydajność 85% w pH 4, a także adsorpcji konkurencyjnej w układach chlorowodorek ofloksacyny + chlorowodorek cyprofloksacyny oraz paracetamol + diklofenak osiągając pojemność adsorpcji na poziomie około 2 mg/g [50]. We wszystkich przypadkach  $\text{ZnO}$  wykazywał dobrą skuteczność adsorpcji badanych leków w roztworach pierwotnych, a pH odgrywało ważną rolę w tym procesie. Pomimo dobrej wydajności monotlenków metali, kompozyty składające się z dwóch lub więcej tlenków metali wykazują lepszą skuteczność w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych dzięki synergicznemu działaniu tlenków metali uczestniczących w ich strukturach. Dlatego też układy takie jak  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnO-MgO}$ , układy tlenków żelaza i miedzi i wiele innych hybryd było z powodzeniem wykorzystywanych w procesach usuwania farmaceutyków [50]. Doskonałe wydajności adsorpcji wykazywane przez najczęściej stosowane tlenki metali i ich kompozyty w procesach usuwania różnych

leków/pestycydów stanowią solidną podstawę dalszych badań nad nowymi adsorbentami i ulepszeniem ich wydajności w procesach środowiskowych.

#### **4.2.2. Kataliza środowiskowa**

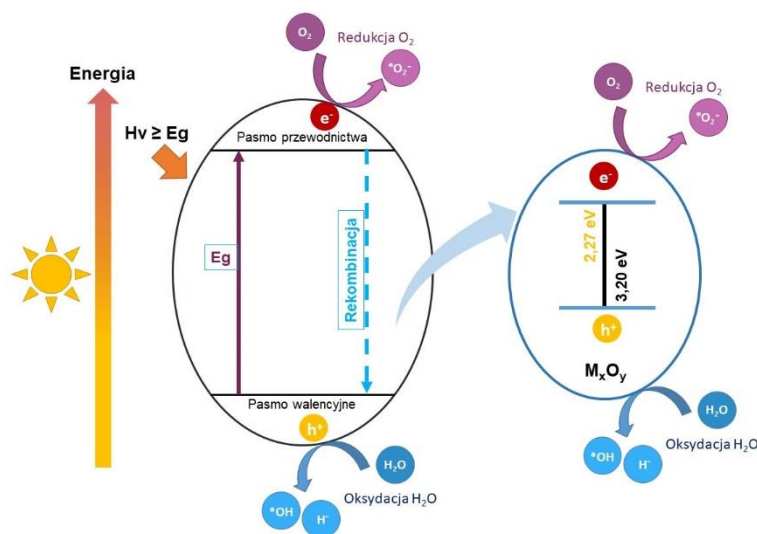
Jak wspomniano w poprzednim rozdziale, czysta woda pitna jest kluczowym elementem dla przeżywalności organizmów żywych, a związana z działalnością człowieka produkcja ścieków przemysłowych stanowi ogromny problem środowiskowy. Wody odpadowe powstające podczas procesów technologicznych zawierają m.in. toksyczne związki organiczne, które poddaje się konwencjonalnym metodom biologicznego oczyszczania. Jednym z rozwiązań postępującego problemu zanieczyszczenia środowiska naturalnego może być stosowanie procesów (foto)katalitycznych. Kataliza środowiskowa jest skuteczną metodą eliminacji barwników, fenoli, bifenyli, pestycydów, nawozów, węglowodorów, plastyfikatorów, detergentów, olejów, smarów, farmaceutyków, białek, węglowodanów i wielu innych zanieczyszczeń organicznych [45]. Najważniejszym elementem w reakcjach katalitycznych jest katalizator, który odpowiada za zmniejszenie energii aktywacji reakcji chemicznej, a w przypadku reakcji wieloproduktowej – faworyzowanie najważniejszej, [66]. Do najbardziej pożądanых cech katalizatora należą: rozwinięta powierzchnia właściwa, odporność na zatrucia oraz stabilność i możliwość ponownego użycia. Procesy fotokatalityczne są szeroko praktykowane w ochronie środowiska celem osiągnięcia degradacji i mineralizacji niebezpiecznych związków organicznych do  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ , redukcji toksycznych jonów metali do stanów nietoksycznych, dezaktywacji i zniszczenia mikroorganizmów przenoszonych przez wodę, rozkładu zanieczyszczeń powietrza (takich jak  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}$  i  $\text{NH}_3$ ), degradacji odpadowych tworzyw sztucznych, a także zielonej syntezy chemikaliów ważnych dla przemysłu [67]. Wśród wielu zalet procesów fotokatalitycznych należy wymienić ich wysoką wydajność, prostotę, dobrą odtwarzalność i łatwość realizacji [68]. Ponadto, procesy fotokatalityczne przebiegają w temperaturze otoczenia oraz umożliwiają całkowitą mineralizację zanieczyszczeń i ich związków pośrednich, w większości bez generowania zanieczyszczeń wtórnych [45].

Fotokatalityczna degradacja zanieczyszczeń organicznych jest jednym z głównych zastosowań tlenków metali [45]. Pasma wzbronione tlenków metali ma kluczowy wpływ na ich aktywność fotokatalityczną – tlenki metali półprzewodnikowych z pasmem wzbronionym około 3,2 eV są aktywne w świetle UV, podczas gdy tlenki metali półprzewodnikowych z pasmem wzbronionym bliskim 2,7 eV są także aktywne



w świetle widzialnym [45]. Do tlenków metali wykazujących zdolności fotokatalityczne należą związki takie jak tlenki wanadu, chromu, tytanu, cynku, cyny i ceru. Podlegają one pierwotnym procesom fotokatalitycznym, takim jak absorpcja światła, indukująca proces separacji ładunku z utworzeniem dodatnich dziur zdolnych do utleniania związków organicznych. Tlenek metalu jest aktywowany światłem UV, światłem widzialnym lub ich kombinacją, przez co wzbudzone elektrony są transportowane z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa, tworząc parę elektron/dziura ( $e^-/h^+$ ). Ekspozycja na foton o energii przekraczającej energię pasma wzbronionego ( $h\nu \geq E_g$ ), powoduje przeskok elektronu z pasma wzbronionego do pasma przewodnictwa, tworząc dziurę w paśmie wzbronionym, co schematycznie przedstawiono na **Rysunku 5**. Dziury generowane w paśmie wzbronionym mają duże zdolności utleniające, natomiast elektrony w paśmie walencyjnym wykazują wysoki potencjał redukcyjny. Zdolności fotokatalityczne tlenków metali są rezultatem [69]:

- tworzenia rodników  $\cdot\text{OH}$  przez utlenianie anionów  $\text{OH}^-$ ;
- tworzenia rodników  $\text{O}_2^-$  przez redukcję tlenu atmosferycznego.



**Rysunek 5.** Schematyczne przedstawienie mechanizmu fotokatalizy z udziałem tlenków metali, opracowanie własne na podstawie [45].

Zarówno rodniki, jak i aniony mogą reagować z zanieczyszczeniami, całkowicie je rozkładając lub przekształcając w mniej szkodliwe produkty uboczne [70]. Wydajność stałego katalizatora tlenkowego zależy od wielu czynników, spośród których należy wyróżnić wielkość i kształt ziaren, skład chemiczny i sposób jego przygotowania [66]. Ponadto, zastosowanie nośnika (krzemionka, tlenek glinu, krzemionka-tlenek glinu, węgle itp.) może istotnie wpłynąć na synergistyczną aktywację substratów, wzmocnienie

przewodnictwa elektronowego w reakcjach redoks, czy wzmocnienie przewodnictwa cieplnego w reakcjach egzo/endotermicznych. Dotychczas z powodzeniem stosowano heterogeniczne fotokatalizatory oparte na wielu tlenkach metali. Do najważniejszych należą  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  i  $\text{CeO}_2$ , których skuteczności w rozkładaniu szerokiej gamy zanieczyszczeń na związki biodegradowalne i ostatecznie mineralizację ich do nieszkodliwego ditlenku węgla i wody, zostały szeroko opisane w literaturze [71–74].  $\text{ZnO}$  jest jednym z najpowszechniejszych i najskuteczniejszych fotokatalizatorów wykorzystywanych m.in. w procesach fotodegradacji organicznych zanieczyszczeń takich jak: błękit metylenowy, oranż metylenowy, rodamina B, bisfenol A czy diazepam [45]. Równie eksploatowanym w tej dziedzinie jest  $\text{TiO}_2$  stosowany intensywnie w procesach fotokatalitycznej degradacji błękitu metylenowego, oranżu metylenowego, rodminy B, bisfenolu A i wielu innych [45]. Ponadto, tlenki takie jak  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{SrTiO}_3$  mogą być wykorzystywane jako fotokatalizatory, nad czym obecnie prowadzi się intensywne badania na całym świecie [67]. Znajomość mechanizmów działania i procedur prowadzących do uzyskania związków o zdefiniowanych właściwościach fizykochemicznych prowadzi do projektowania i syntezy nowych fotokatalizatorów o pożądanych właściwościach indukujących reakcję utleniania substratów organicznych lub zanieczyszczeń pod wpływem promieniowania UV lub nawet światła widzialnego, co ma ogromny wpływ na skuteczność oczyszczania środowiska.

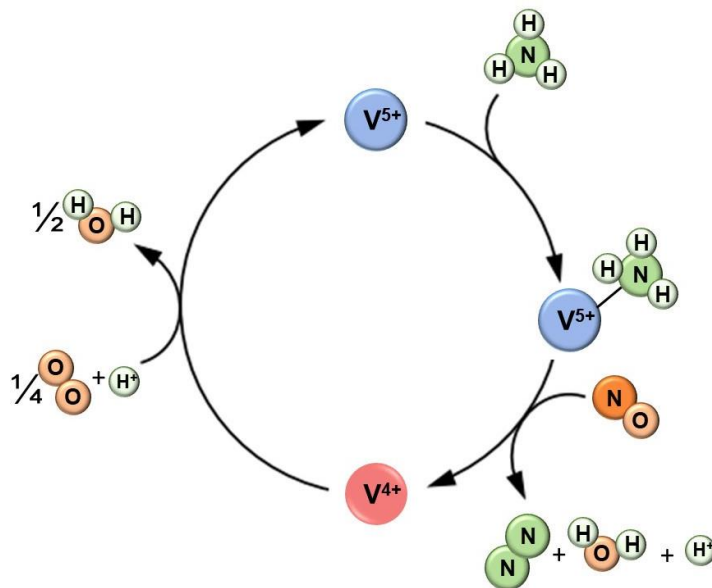
Rozwój przemysłu i działalność człowieka mają także negatywny wpływ na czystość powietrza. Spośród wielu substancji zanieczyszczających atmosferę tlenki azotu stanowią powszechny problem. Tlenki azotu, czyli  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ), są emitowane do atmosfery ze źródeł stacjonarnych (np. elektrociepłownie) oraz mobilnych (np. spaliny samochodowe). Wysoki poziom zanieczyszczenia tlenkami azotu niezaprzeczalnie wykazuje negatywny wpływ na środowisko i zdrowie publiczne, przyczyniając się do zwiększonego występowania smogu fotochemicznego, kwaśnych deszczy oraz zubożenia warstwy ozonowej [75,76]. Z tego powodu projektowanie i rozwój skutecznych metod ich eliminacji ze środowiska jest kwestią kluczową. Obecnie technologia selektywnej redukcji katalitycznej (SCR) jest pod względem wydajności, selektywności i ekonomii najlepszą dostępną metodą kontroli emisji  $\text{NO}_x$  ze źródeł stacjonarnych [77]. „*Selektywna redukcja katalityczna*” to termin używany w branży kontroli zanieczyszczeń powietrza, oznaczający proces katalityczny ukierunkowany na

eliminację wybranego zanieczyszczenia ze strumienia spalin. Technologia SCR jest szeroko stosowana w boilerach rafineryjnych w przemyśle przetwórstwa chemicznego, spalarniach odpadów komunalnych, kotłach, piecach i innych przemysłowych urządzeniach opalanych węglem. Ponadto SCR indukowany amoniakiem ( $\text{NH}_3\text{-SCR}$ ) jest jedną z najskuteczniejszych technologii usuwania  $\text{NO}_x$  z silników Diesla [78]. Nadmiar tlenu, pary wodnej i tlenków siarki w spalinach stwarza trudne warunki do usuwania  $\text{NO}_x$  [79]. Najważniejszym elementem procesu SCR jest katalizator, który musi być wydajny w tak trudnych warunkach. Reakcja SCR jest determinowana potencjałem redoks katalizatora, dlatego tlenki metali o zmiennej wartościowości są w niej wysoce aktywne, szczególnie tlenki oparte na V, Mn, Fe i Ce mogą wykazywać wysoką skuteczność eliminacji  $\text{NO}_x$  w  $\text{NH}_3\text{-SCR}$ . Należy także pamiętać, że do zajścia reakcji konieczny jest składnik kwasowy, a miejsca aktywne redoks i kwasowe muszą ze sobą współpracować [80]. Dlatego duże rozproszenie miejsc o tej samej funkcji i ściśle sprzężenie miejsc o różnych funkcjach są kluczowymi czynnikami przy projektowaniu wysoce wydajnego katalizatora  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  [79]. Na przestrzeni lat różne materiały wykazywały aktywność katalityczną w procesach SCR. Materiały te można podzielić na trzy główne grupy:

- katalizatory tlenkowe oparte na związkach wanadu;
- katalizatory zeolitowe zawierające Cu lub Fe;
- katalizatory tlenkowe wolne od wanadu.

Wanad jest najważniejszym metalem stosowanym w katalizatorach opartych na tlenkach metali, dlatego katalizatorom wanadowym poświęcono najwięcej uwagi. Zeolity z podstawionymi atomami Fe lub Cu zostały opracowane do zastosowania w pojazdach z silnikami wysokoprężnymi ze względu na ich właściwości hydrotermiczne. Wśród katalizatorów tlenkowych wolnych od wanadu na największą uwagę zasługują trzy reprezentatywne typy materiałów opartych na Mn, Fe i Ce [79]. Jednak jak już wspomniano, wciąż ze względu na wysoką reduktywność  $\text{NO}_x$ , obecnie najczęściej stosowane są katalizatory tlenkowe na bazie wanadu, ze szczególnym uwzględnieniem komercyjnych  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  i  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$  [81,82]. Komercyjne katalizatory wanadowe wykorzystują  $\text{V}_2\text{O}_5$  jako aktywną substancję katalizującą,  $\text{TiO}_2$  w roli nośnika oraz  $\text{WO}_3$  i  $\text{MoO}_3$  jako promotory. Pentatlenek wanadu wykazuje właściwości redoks i kwasowe, a obecność wanadu w formie  $\text{V}^{5+}$  stanowi miejsca aktywne dla reakcji SCR. Dodatkowo  $\text{V}_2\text{O}_5$  jest nadzwyczajnie odporny na zatrucie związkami siarki, do tego

stopnia, że jest wykorzystywany jako katalizator procesów utleniania  $\text{SO}_2$  do  $\text{SO}_3$  w technologii  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . W roli nośnika najchętniej wykorzystuje się  $\text{TiO}_2$ , ponieważ przez niskotemperaturowy rozkład  $\text{TiOSO}_4$  jest on naturalnie odporny na zatrucie siarką. Ponadto, forma anatazu sprzyja dobrej dyspersji aktywnego  $\text{V}_2\text{O}_5$  i może dostarczać dodatkowych miejsc kwasowych w reakcjach  $\text{NH}_3$ -SCR [83]. Wprowadzenie  $\text{WO}_3$  hamuje przemiany fazowe anatazu w rutil, co sprzyja poprawie stabilności termicznej, a także działa jako promotor chemiczny zwiększając liczbę miejsc kwasowych. To z kolei hamuje nadmierne utlenianie  $\text{NH}_3$  i niepożądane utlenianie  $\text{SO}_2$ , a tym samym zwiększa skuteczność wysokotemperaturowej konwersji  $\text{NO}_x$ , powinowactwo względem  $\text{N}_2$  i odporność na  $\text{SO}_2$  [79]. Natomiast  $\text{MoO}_3$  wprowadza się, by wyeliminować efekty zatrucia związkami arsenu [83]. Mimo wszystko, wymienione związki wykazują szereg wad, w tym niską odporność na zatrucie  $\text{H}_2\text{O}$  oraz wąski zakres pracy (300-400 °C) w przypadku  $\text{NH}_3$ -SCR [84]. W związku z tym wciąż prowadzi się badania nad poprawą właściwości katalizatorów wanadowych poprzez zmianę metody syntezy, rodzaju nośników i promotorów, co skutkuje powstawaniem całej gamy nowych materiałów katalitycznych. Większość modyfikacji jest przeprowadzanych, aby wzmocnić właściwości kwasowe i/lub właściwości redoks. Zastosowanie nośnika o wysokiej mezoporowatości może skutkować zwiększeniem powierzchni kontaktu, co powinno przyczynić się do zwiększenia liczby miejsc aktywnych umożliwiających większą dyspersję związków wanadu, a co za tym idzie wzmocnienie ich właściwości katalitycznych. W roli takiego nośnika stosowano między innymi mikroporowaty  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , węgiel aktywny czy nanorurki węglowe [85]. Katalizatory na bazie wanadu osadzone na mezoporowatym tlenku glinu w temperaturach dochodzących do 400 °C i przy niskich stężeniach  $\text{SO}_2$  również wykazują dużą odporność na dezaktywację przez zatrucie  $\text{SO}_2$  [85]. Wzbogacenie  $\text{V}_2\text{O}_5$  innymi pierwiastkami takimi jak Fe, Ce, Mn, W, Zr czy Sb przeprowadzano by otrzymać katalizatory o podwójnej funkcji redoks. Wraz ze wzrostem stężenia  $\text{V}_2\text{O}_5$  poprawia się wydajność katalityczna układu, jednak wysoka zawartość  $\text{V}_2\text{O}_5$  może jednocześnie zmniejszać stabilność termiczną i selektywność  $\text{N}_2$  oraz ułatwiać katalityczne utlenianie  $\text{SO}_2$  do  $\text{SO}_3$  [86]. Z tego powodu ładunek wanadu w komercyjnych katalizatorach opartych na tlenkach metali mieści się zwykle w zakresie 0,5–1,5% wagowych [87]. Ogólnie przyjęty mechanizm reakcji SCR na katalizatorze  $\text{V}_2\text{O}_5$  przedstawiono na **Rysunku 6**.



**Rysunek 6.** Mechanizm katalitycznego usuwania środowiskowego NO<sub>x</sub> na katalizatorze wanadowym, na podstawie [88].

Podsumowując, w procesie projektowania i syntezy nowych materiałów katalitycznych należy zadbać o odpowiedni dobór technologii otrzymywania, wpływający na liczbę miejsc aktywnych redoks oraz kwasowych, zadbać o szeroki zakres temperatur pracy, a także odporność na zatrucia związkami siarki, wodą czy nadmiarem tlenu. Dlatego też projektowanie katalizatorów SCR jest skomplikowaną, ciągle rozwijającą się dziedziną o dużym znaczeniu środowiskowym.

W części teoretycznej zwrócono uwagę na rosnące znaczenie matryc tlenkowych w technologii nowatorskich funkcjonalnych materiałów do zastosowań środowiskowych. Materiały tlenkowe wykazują szereg unikalnych właściwości, takich jak rozwinięta powierzchnia właściwa, porowatość, odporność chemiczna i termiczna, stabilność mechaniczna, a także właściwości katalityczne. Właściwości te mogą być kontrolowane na etapie syntezy poprzez dobór substratów, metody i warunków procesowych, gdyż zależą głównie od składu chemicznego i parametrów strukturalnych materiału. Łatwość syntezy, modyfikacji oraz zróżnicowane właściwości tlenków metali predysponują je do rozmaitych zastosowań – m.in. w aspekcie środowiskowym, w procesach adsorpcji oraz katalizy. Jednak, aby zwiększyć efektywność ich działania w procesach środowiskowych, należy poszukiwać nowych systemów charakteryzujących się wysoką pojemnością sorpcyjną i aktywnością katalityczną.

## 5. Cel i zakres pracy

Nadrzędnym celem prac eksperymentalnych niniejszej dysertacji było zaprojektowanie i synteza funkcjonalnych matryc na bazie tlenków nieorganicznych i ich zmodyfikowanych form, o określonej aktywności powierzchniowej i rozwiniętej strukturze porowatej, z wykorzystaniem zmodyfikowanej metody zol-żel czy miękkiego odwzorowania wspomaganego mechanochemicznie. Ideą syntezy tych materiałów było uzyskanie aktywnych połączeń, w których właściwości wybranych matryc nieorganicznych (m.in.  $ZrO_2$ ,  $ZnO$  i  $Al_2O_3$ ), w połączeniu z właściwościami takich pierwiastków jak wanad czy lantan, mogą okazać się interesującymi układami do zastosowań środowiskowych. Założenia podjętych badań oparto na następującej hipotezie:

*Biorąc pod uwagę specyficzne właściwości fizykochemiczne licznej grupy materiałów tlenkowych, zakłada się, że ich funkcjonalizacja/domieszkowanie na drodze adsorpcji oraz in situ, takimi elementami jak m.in. lantan czy wanad, w istotny sposób wpłynie na parametry strukturalne, aktywność powierzchniową i funkcjonalność, predysponując je do zastosowań środowiskowych, uwzględniających procesy adsorpcyjne i katalityczne (fotokatalityczne).*

Próbując uzasadnić postawioną hipotezę badawczą, zdefiniowano pytania szczegółowe:

- Czy możliwym będzie skuteczne wbudowanie domieszek w strukturę syntezowanych matryc nieorganicznych zaproponowanymi metodami?
- Czy przeprowadzony proces funkcjonalizacji/domieszkowania w istotny sposób wpłynie na aktywność wytwarzanych materiałów w stosunku do wyjściowych komponentów?
- Czy wybrane komponenty funkcjonalnych matryc nieorganicznych okażą się skuteczne w zastosowaniach środowiskowych?

Poszukując odpowiedzi na postawione pytania jednym z kluczowych elementów badań była ocena wpływu zastosowanej metody syntezy i funkcjonalizacji i/lub domieszkowania na właściwości fizykochemiczne i użytkowe wytwarzanych materiałów – spodziewanym było ich istotne wzmocnienie poprzez wprowadzenie w strukturę i/lub na powierzchnię matryc wybranych domieszek/modyfikatorów. Jednym z istotnych zagadnień było również zdefiniowanie mechanizmu wbudowania wybranych domieszek

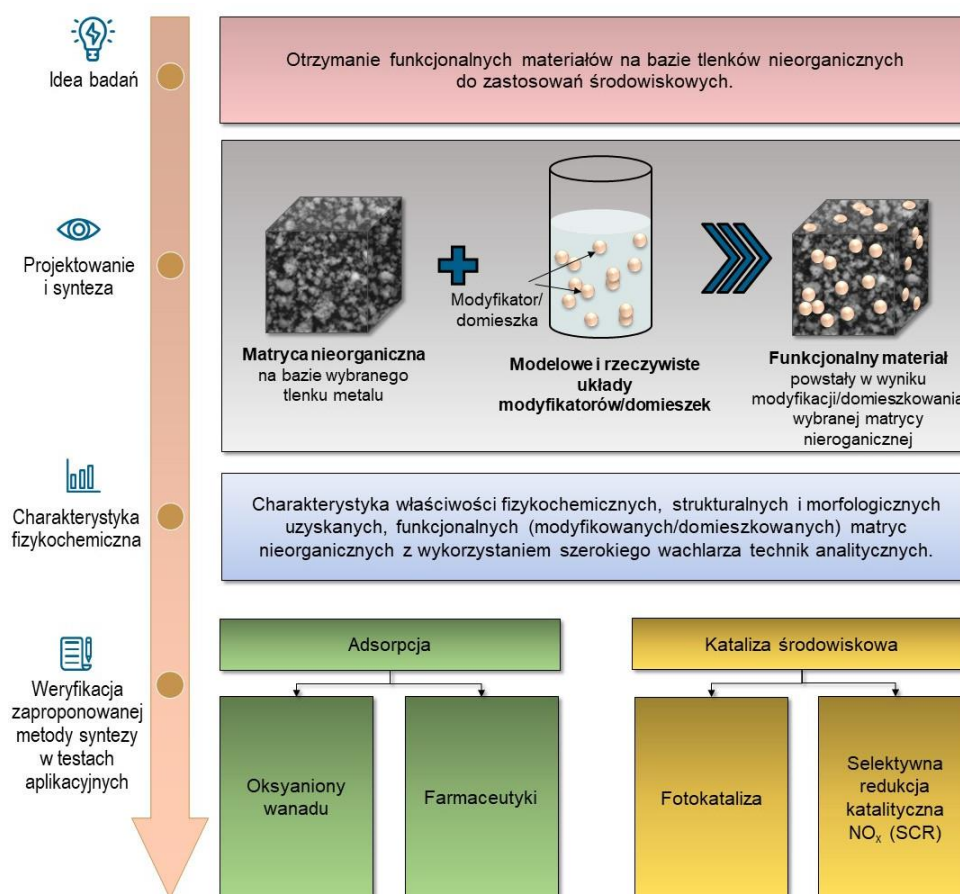
i będących następstwem tego zmian strukturalnych zachodzących w materiałach. Stąd ważne było znalezienie korelacji pomiędzy metodą syntezy/domieszkowania, wykazywanymi właściwościami strukturalnymi oraz aktywnością powierzchniową, które z kolei powinny przełożyć się na potencjał aplikacyjny zaprojektowanych układów.

Utylitarny etap badań dotyczył oceny przydatności zsyntezowanych matryc nieorganicznych w wybranych aspektach środowiskowych, obejmujących procesy adsorpcji i katalizy środowiskowej. Nadrzędnym celem tego etapu prac było zweryfikowanie, jak rodzaj materiału oraz zaproponowana metoda syntezy/domieszkowania przełożyły się na aktywność i mechanizm działania zsyntezowanych materiałów w układach adsorpcyjnych i (foto)katalitycznych. W tym celu zsyntezowano konkretne połączenia wykazujące istotną aktywność w adsorpcji wybranych oksyanionów metali, materiały o synergistycznym działaniu adsorpcyjnym i fotokatalitycznym w kierunku usuwania wybranych zanieczyszczeń organicznych czy w selektywnej redukcji tlenków azotu w układzie heterogenicznym. Istotne było określenie najkorzystniejszych warunków realizacji wymienionych procesów oraz w oparciu o uzyskane zależności eksperymentalne, zdefiniowanie i zaproponowanie mechanizmu oddziaływań matryc nieorganicznych na granicy faz w układach adsorpcyjnych i katalitycznych. Główne założenia niniejszej pracy przedstawiono schematycznie na **Rysunku 7**.

Zakres badań został podzielony na kilka etapów, z których każdy zawiera szczegółowe prace eksperymentalne umożliwiające rozwiązanie postawionego problemu badawczego i osiągnięcie założonego celu pracy:

1. Dobór warunków syntezy oraz domieszkowania/funkcjonalizacji wybranych matryc nieorganicznych ( $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $Al_2O_3$ ) stosując założenia zmodyfikowanej metody zol-żel czy metody miękkiego odwzorowania wspomaganej mechanochemicznie.
2. Ocena wpływu warunków syntezy (stosunek molowy/masowy reagentów, metoda syntezy, metoda domieszkowania/funkcjonalizacji – *in situ* czy na drodze adsorpcji) na właściwości fizykochemiczne zsyntezowanych matryc nieorganicznych.

3. Charakterystyka właściwości fizykochemicznych, strukturalnych i morfologicznych uzyskanych, funkcjonalnych matryc nieorganicznych z wykorzystaniem szerokiego wachlarza technik analitycznych.
4. Zdefiniowanie mechanizmu powierzchniowej modyfikacji oraz wbudowania domieszek w strukturę wybranych matryc nieorganicznych na podstawie wyników przeprowadzonej analizy fizykochemicznej.
5. Testy aplikacyjne zsyntezowanych matryc nieorganicznych w wybranych aspektach środowiskowych, uwzględniające ocenę wpływu rodzaju materiału oraz zaproponowanej metody syntezy/domieszkowania i ich przełożenie na aktywność i mechanizm działania materiałów w układach adsorpcyjnych i katalitycznych (fotokatalitycznych).
6. Zdefiniowanie i zaproponowanie mechanizmu oddziaływań zsyntezowanych matryc nieorganicznych na granicy faz w układach adsorpcyjnych i katalitycznych.



**Rysunek 7.** Schematyczne przedstawienie głównych założeń pracy doktorskiej.



## **6. Opis treści dorobku naukowego będącego podstawą dysertacji**

Na monotematyczny cykl publikacji będący podstawą dysertacji doktorskiej składa się sześć publikacji [P1-P6] obejmujących badania prowadzone nad otrzymywaniem, modyfikacją/domieszkowaniem *in situ* oraz zastosowaniem funkcjonalnych matryc na bazie tlenków nieorganicznych. Ponadto, dużą uwagę poświęcono zbadaniu mechanizmów zachowania zsyntezowanych układów w procesach adsorpcji i (foto)katalizy. Wszystkie etapy prezentowanej pracy zostały pokrótce omówione w niniejszej części rozprawy oraz szczegółowo opisane w publikacjach załączonych w całości w rozdziale 9.

### **6.1. Zastosowanie materiałów tlenkowych w adsorpcji jonów wanadu**

Przedmiotem studium literaturowego przeprowadzonego w publikacji P1 były procesy adsorpcji oksyanionów metali na materiałach tlenkowych. Tematyka podyktowana była chęcią poznania mechanizmów adsorpcji jonów metali i skuteczności matryc nieorganicznych w ich usuwaniu ze środowiska wodnego, celem określenia luki badawczej, co umożliwiło zdeterminowanie dalszych etapów prac w ramach niniejszej dysertacji. Oksyaniony definiuje się jako wieloatomowe związki naładowane ujemnie zawierające przynajmniej jeden atom tlenu. Szczególną uwagę poświęcono oksyanionom takich pierwiastków jak arsen, wanad, bor, wolfram i molibden ze względu na powszechne ich występowanie w roli zanieczyszczeń śladowych w wodach odpadowych oraz szczególną szkodliwość dla środowiska naturalnego. Omówiono adsorpcję na układach mono- oraz wielotlenkowych bazujących na tlenkach żelaza, glinu, tytanu, manganu i innych. W sekcjach poświęconych poszczególnym pierwiastkom szczegółowo opisano problem ich występowania w roli zanieczyszczenia, zachowanie oksyanionów w środowisku wodnym oraz przykłady ich adsorpcji na materiałach tlenkowych. Problem przedostawania się oksyanionów do środowiska związany jest z postępującą industrializacją powodującą zwiększone wykorzystanie związków zawierających szkodliwe metale oraz metaloidy. Do głównych ich źródeł zalicza się procesy wysokotemperaturowe takie jak termiczne przetwarzanie odpadów, spalanie paliw kopalnych oraz obróbkę metali. Związki te są szczególnie uciążliwe ze względu na toksyczność, wysoką rozpuszczalność w wodzie i zdolność do bioakumulacji, co skutkuje problematycznością ich eliminacji ze środowiska i łańcucha pokarmowego. Kwestia ich

degradacji stanowi kluczowy element ochrony środowiska i zdrowia publicznego, jednak zainteresowanie tematyką usuwania oksyanionów, w porównaniu z liczbą opublikowanych prac traktujących o usuwaniu kationów, jest dramatycznie niskie. Przygotowany artykuł przeglądowy zbiera prace opisujące procesy adsorpcyjne oksyanionów na materiałach tlenkowych opublikowane na przestrzeni lat 1989-2019. Przedstawiona analiza literatury jednoznacznie wskazuje na złożoność procesu adsorpcji tych związków z cieków wodnych na materiałach tlenkowych. Większość badań omawianych w artykule została przeprowadzona jedynie na roztworach modelowych i ze względu na obecność innych zanieczyszczeń w roztworach ścieków rzeczywistych może nie mieć przełożenia na realne procesy ich oczyszczania, ponieważ dokładne mechanizmy zachowania oksyanionów w roztworze są wciąż nieznanne.

Ze względu na udział w projekcie OPUS 15 nr. 2018/29/B/ST8/01122 zatytułowanym „*Projektowanie i wytwarzanie funkcjonalnych matryc nieorganicznych metodami in situ oraz przez neutralizację odpadowych ścieków zawierających wanadany: właściwości, oddziaływania powierzchniowe, testy katalityczne i elektrochemiczne*”, którego głównym celem była produkcja aktywnych matryc nieorganicznych metodami *in situ* lub poprzez neutralizację modelowych i rzeczywistych roztworów zawierających wanadany (w procesie adsorpcji), podczas wnikliwej analizy doniesień literaturowych uwagę skoncentrowano przede wszystkim na zachowaniu oksyanionów wanadu w środowisku wodnym, co przełożyło się na lepsze zrozumienie procesów adsorpcji prowadzonych w trakcie dalszych prac eksperymentalnych. Przeprowadzone rozpoznanie literaturowe ukazało obecny poziom wiedzy na temat adsorpcji oksyanionów i zaowocowało podjęciem badań nad adsorpcją jonów wanadu(V) z roztworów rzeczywistych na materiałach na bazie ditlenku cyrkonu –  $ZrO_2$ ,  $ZrO_2$ -CTAB,  $ZrO_2$ - $NH^+$  – co opisano w publikacji **P2**. Pierwszym etapem przedstawionych w pracy badań było otrzymanie niniejszych układów tlenkowych z wykorzystaniem zmodyfikowanej metody zol-żel, w której *in situ* wprowadzano czynnik funkcjonalizujący – bromek heksadecylotrimetyloamoniowy (CTAB) lub *N,N*-dimetylotetradecyloaminy. Założeniem tego eksperymentu była poprawa aktywności powierzchniowej ditlenku cyrkonu. Zróżnicowany charakter użytych modyfikatorów miał na celu osiągnięcie różnej porowatości i osadzenie różnych grup funkcyjnych na powierzchni, celem znalezienia jak najlepszego adsorbentu jonów wanadu(V). Wprowadzenie CTAB na etapie syntezy skutkowało otrzymaniem mezoporowatego

ZrO<sub>2</sub>-CTAB o uporządkowanej strukturze [89,90]. Cząsteczki surfaktantu łączą się z powierzchnią materiału tlenkowego poprzez oddziaływanie elektrostatyczne pomiędzy naładowaną powierzchnią tlenku, a przeciwnie naładowaną grupą czołową surfaktantu, oraz wykorzystując siły van der Waalsa. Przyłączenie fazy węglowodorowej do powierzchni ditlenku cyrkonu, może znacznie poprawić zdolności sorpcyjne materiału dzięki oddziaływaniu miceli z zanieczyszczeniami [91]. Z kolei, funkcjonalizacja z wykorzystaniem aminy ma na celu przyłączenie do powierzchni adsorbentu dodatnio naładowanych grup NH<sup>+</sup>, co powinno zwiększyć jego powinowactwo względem zanieczyszczeń naładowanych ujemnie, takich jak np. oksyaniony wanadu [92].

Otrzymane materiały poddano wnikliwej charakterystyce fizykochemicznej, której wyniki umożliwiły potwierdzenie skuteczności zaproponowanej metody syntezy i modyfikacji. Analiza widm spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR) wszystkich materiałów potwierdziła obecność drgań rozciągających wiązań charakterystycznych dla ZrO<sub>2</sub>, takich jak Zr–O (maksima pasm przy liczbie falowej 505 i 745 cm<sup>-1</sup>) oraz Zr–O–Zr (maksimum przy 921 cm<sup>-1</sup>). W próbce modyfikowanej CTAB odnotowano sygnały pochodzące od drgań rozciągających ugrupowania C–H (2921, 2850 i 2765 cm<sup>-1</sup>), których obecność związana jest z wprowadzeniem na powierzchnię materiału tlenkowego grup metylowej i metylenowej pochodzących od modyfikatora. W przypadku wprowadzenia aminy zaobserwowano wystąpienie dodatkowych, względem czystego ZrO<sub>2</sub>, pasm przy liczbach falowych 2920, 2849, 2770 i 1464 cm<sup>-1</sup>, wywodzących się od drgań rozciągających grup C–H oraz N–H znajdujących się w łańcuchu modyfikatora. Pojawienie się dodatkowych pasm w modyfikowanych próbkach pośrednio pozwoliło stwierdzić o skuteczności funkcjonalizacji ditlenku cyrkonu na drodze zaproponowanej syntezy. Sygnały widoczne na widmach energodispersyjnej spektroskopii rentgenowskiej (EDS) dodatkowo potwierdziły skuteczność przeprowadzonej syntezy ditlenku cyrkonu, a analiza wyników składu elementarnego wskazała na obecność azotu, węgla oraz wodoru w ZrO<sub>2</sub>-CTAB i ZrO<sub>2</sub>-NH<sup>+</sup>. Parametry struktury porowatej, a w szczególności powierzchnia właściwa adsorbentu stanowią kluczowy czynnik determinujący skuteczność procesu adsorpcji. Dla czystego ZrO<sub>2</sub> otrzymano dobrze rozwiniętą powierzchnię właściwą na poziomie 347 m<sup>2</sup>/g. Podobną powierzchnię uzyskano dla układu ZrO<sub>2</sub>-CTAB (375 m<sup>2</sup>/g), natomiast wprowadzenie aminy na powierzchnię ZrO<sub>2</sub> poskutkowało znacznym obniżeniem tej wartości do 155 m<sup>2</sup>/g. Kolejnym, istotnym pod kątem adsorpcji parametrem, jest ładunek

powierzchni adsorbentu, który determinuje jego oddziaływania elektrostatyczne z adsorbentem. Celem jego wyznaczenia przeprowadzono analizę elektroforetycznego rozpraszania światła (ELS) pozwalającą wyznaczyć potencjał elektrokinetyczny (dzeta) badanych materiałów. Dla obu modyfikowanych próbek zaobserwowano wzrost wartości potencjału dzeta w całym badanym zakresie pH, przy czym dla  $ZrO_2-NH^+$  obserwowane były wyższe wartości niż dla  $ZrO_2-CTAB$ . Dla wszystkich analizowanych materiałów wyznaczono punkt izoelektryczny (IEP). W przypadku czystego  $ZrO_2$  i próbki zmodyfikowanej CTAB punkt ten występuje w środowisku kwasowym, przy  $pH = 4$ . Natomiast dla próbki  $ZrO_2-NH^+$  uzyskano znacznie wyższą wartość IEP ( $pH = 7,1$ ), co wynika prawdopodobnie z większej zawartości grup funkcyjnych ulegających protonizacji. Charakterystyka fizykochemiczna była niezbędnym etapem badań, w którym potwierdzono skuteczność funkcjonalizacji ditlenku cyrkonu z wykorzystaniem bromku heksadecylotrimetyloamoniowego lub *N,N*-dimetylotetradecyloaminy podczas syntezy zol-żel. Kolejno na uzyskanych materiałach przeprowadzono adsorpcję jonów wanadu z roztworów modelowych przy różnych parametrach procesu (m.in. czas, masa sorbentu, pH, temperatura), ze szczególnym uwzględnieniem oceny równowagi, kinetyki i termodynamiki reakcji. Jak wcześniej wspomniano, w publikacji **P1** przeprowadzono studium literaturowe nad charakterystyką zachowania wanadu w roztworach wodnych i wykazano, że forma jonów wanadu jest ściśle związana z pH środowiska w jakim się znajdują. W silnie kwasowym pH ( $< 3$ ) związki wanadu przyjmują formę kationów, natomiast w pH naturalnym/zasadowym, z zakresu 4-11, występują w formie neutralnej lub anionowej. Dlatego też skuteczność eliminacji związków wanadu jest ściśle związana z pH środowiska. Ze względu na łatwość utlenienia wanadu ze stopnia III do stopnia V, które indukowane jest wieloma czynnikami oksydacyjnymi, w tym powietrzem, postać  $V^{5+}$  jest dominująca w roztworach [93], a wanad na piątym stopniu utlenienia najczęściej występuje w formie oksyanionów (np.  $VO_2(OH)^{2-}$ ,  $VO_3(OH)^{2-}$ ,  $V_{10}O_{26}(HO)_2^{4-}$ ).

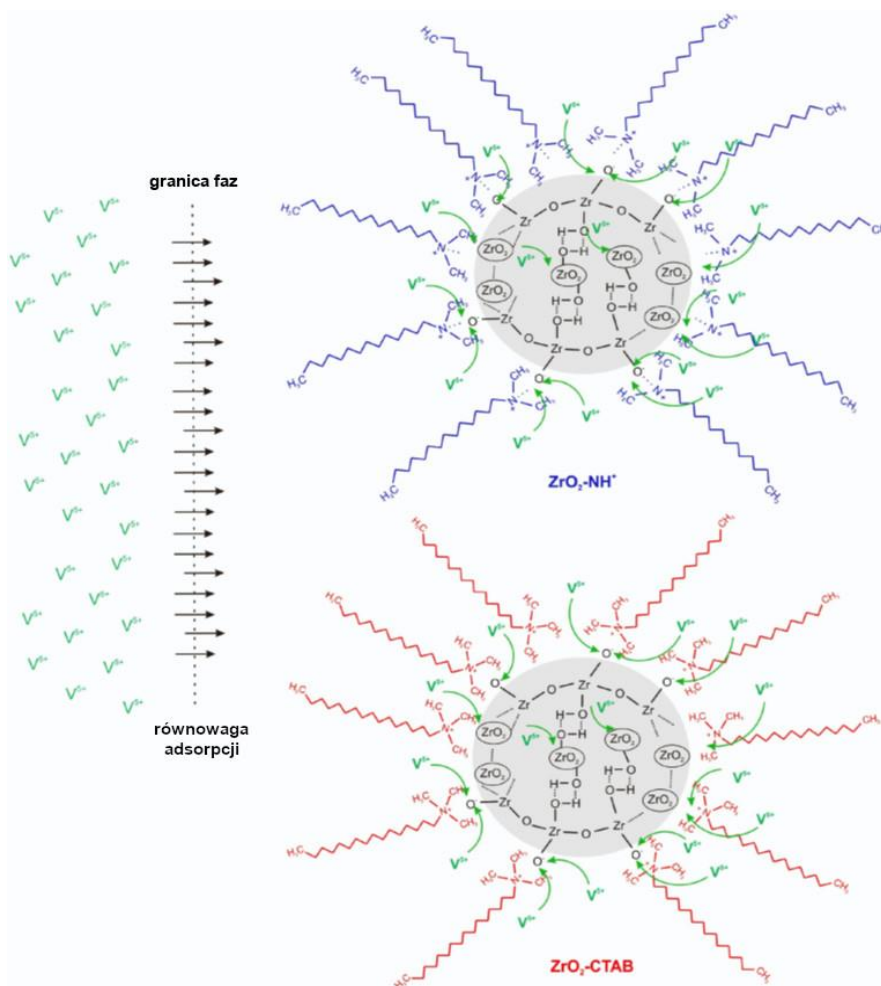
Dla materiałów  $ZrO_2$  i  $ZrO_2-NH^+$  ilości zaadsorbowanych w stanie równowagi jonów wanadu ( $q_e$ ) były niemalże identyczne, oscylując w granicach 10 mg/g w całym zakresie badanego pH. Maksymalna skuteczność adsorpcji jonów wanadu została osiągnięta w całym zakresie pH, gdy powierzchnia adsorbentu była naładowana zarówno dodatnio, jak i ujemnie. Można więc wnioskować, że odpychanie i przyciąganie elektrostatyczne są istotnymi zjawiskami w procesie adsorpcji jonów metalu na

powierzchni  $ZrO_2$  i  $ZrO_2-NH^+$ . Natomiast w przypadku materiału  $ZrO_2-CTAB$  wartości  $q_e$  wzrastały między pH 2 a 3, osiągając maksimum na poziomie 9,4 mg/g w pH 3-4, aby następnie stopniowo maleć. Takie zachowanie może świadczyć, że w znaczącej większości do powierzchni tlenku cyrkonu modyfikowanego CTAB przyciągane są aniony wanadu. W toku badań sprawdzono również wpływ początkowego stężenia adsorbentu oraz czasu kontaktu na skuteczność procesu eliminacji zanieczyszczeń wanadowych. We wszystkich przypadkach szybkość procesu była wyjątkowo wysoka przez pierwsze 10 min, co związane jest prawdopodobnie z dużą dostępnością miejsc aktywnych, zbliżając się do stanu równowagi po około 60 min. Kinetykę adsorpcji, ze względu na wysokie wartości współczynników korelacji i najlepsze dopasowanie uzyskanych danych eksperymentalnych do teoretycznej wartości pojemności sorpcyjnej, opisano równaniem pseudo-drugiego rzędu. Po przeanalizowaniu uzyskanych danych eksperymentalnych ustalono, że sorpcja jonów wanadu na adsorbentach  $ZrO_2$ ,  $ZrO_2-NH^+$  i  $ZrO_2-CTAB$  jest procesem złożonym i wieloetapowym, a czynnikiem ją determinującym jest dyfuzja wewnątrzcząsteczkowa i zewnętrzna. Podczas badań nad stanem równowagi procesu najlepsze dopasowanie uzyskano dla izotermi Langmuira i na jej podstawie, dla otrzymanych materiałów, ustalono maksymalną pojemność monowarstwy ( $q_m$ ) w temperaturze 40 °C równą 83,77 mg/g, 87,72 mg/g i 48,12 mg/g, odpowiednio dla  $ZrO_2$ ,  $ZrO_2-NH^+$  i  $ZrO_2-CTAB$ . Aspekty termodynamiczne mają istotny wpływ na rodzaj i przebieg procesu adsorpcji, dlatego w toku badań wyznaczono termodynamiczną stałą równowagi, zmianę energii Gibbsa ( $\Delta G^\circ$ ), zmianę entalpii ( $\Delta H^\circ$ ) i zmianę entropii ( $\Delta S^\circ$ ). Adsorpcja jonów wanadu na adsorbentach  $ZrO_2$ ,  $ZrO_2-NH^+$  i  $ZrO_2-CTAB$  jest silnie zależna od temperatury w zakresie 20-40 °C. Wartości  $\Delta G^\circ$  dla wszystkich badanych materiałów były ujemne, co wskazuje na spontaniczność zjawiska adsorpcji. Ponadto wartości te, plasując się w zakresie od -20 do 0 kJ/mol, wskazują na znaczny udział oddziaływań fizycznych w procesie sorpcji jonów metalu, wykluczając chemisorpcję, co dodatkowo potwierdza niska wartość zmiany entalpii (od -7 do -17 kJ/mol).

Ze względu na obecność innych jonów w rzeczywistych wodach odpadowych zawierających jony wanadu takich jak np. roztwory po ługowaniu katalizatorów wanadowych, dopełnieniem badań nad adsorpcją z roztworów modelowych było przeprowadzenie testu konkurencyjności. Eksperymenty przeprowadzono z użyciem wodnych roztworów jonów wanadu analogicznych jak w poprzednich etapach, jednak dodatkowo zawierających NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> i NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (w stężeniach 50

i 100 mg/dm<sup>3</sup>). We wszystkich przypadkach dodanie innych jonów powodowało negatywne zmiany w procesie adsorpcji jonów wanadu na syntetyzowanych adsorbentach – pojemność sorpcyjna zmniejszyła się niezależnie od rodzaju jonów konkurencyjnych.

Wszystkie badania przeprowadzone na roztworach modelowych przyczyniły się do bliższego poznania mechanizmu procesu adsorpcji. Analiza uzyskanych zależności eksperymentalnych dowiodła, że jony wanadu mogą być wyłapywane i więzione pomiędzy długimi łańcuchami węglowymi pochodzącymi od CTAB i *N,N*-dimetylotetradecylaminy. Ważną rolę odgrywa także przyciąganie elektrostatyczne pomiędzy związkami wanadu, a przeciwnie naładowanymi grupami funkcyjnymi powierzchni adsorbentu. Schematycznie proponowany mechanizm procesu przedstawiono na **Rysunku 8**.



**Rysunek 8.** Sugerowany mechanizm procesu adsorpcji jonów wanadu(V) na powierzchni układów  $ZrO_2$ -CTAB oraz  $ZrO_2$ - $NH^+$ .

Kluczowym krokiem przedstawionych w publikacji **P2** badań były testy adsorpcji jonów wanadu z roztworów rzeczywistych powstałych po ługowaniu katalizatora wanadowego. Najwyższą skuteczność adsorpcji, na poziomie 70,8%, uzyskano stosując materiał  $ZrO_2-NH^+$ , którego pojemność sorpcyjna została wyznaczona na 34,1 mg/g. Badania te potwierdziły dotychczas poczynione ustalenia o przebiegu i naturze procesu adsorpcji zanieczyszczeń wanadowych na adsorbentach na bazie ditlenku cyrkonu. Ze względu na wysoki współczynnik desorpcji – 92% dla  $ZrO_2-NH^+$  – proces ten stanowić może efektywną drogę odzysku jonów wanadu z rzeczywistych ścieków wytwarzanych przez różne gałęzie przemysłu.

Przeprowadzone w publikacji **P1** studium literaturowe oraz wnikliwe badania nad adsorpcją jonów wanadu przeprowadzone w publikacji **P2** przyczyniły się znacząco do poznania zachowań związków wanadu w środowisku wodnym. Udowodniono, że materiały tlenkowe na bazie  $ZrO_2$  modyfikowane *in situ* CTAB i *N,N*-dimetylotetradecyloaminą mogą być wydajnymi adsorbentami jonów wanadu. Jednak w związku z nieustająco rosnącą świadomością ekologiczną i rozumieniem pojęcia recyklingu, wciąż poszukuje się technik umożliwiających nie tylko skuteczne usuwanie zanieczyszczeń, ale również ich ponowne wykorzystanie. W przypadku jonów wanadu pójście o krok dalej niż adsorpcja i wbudowanie ich w strukturę matrycy nieorganicznej może prowadzić do wytworzenia materiałów o polepszonych właściwościach katalitycznych i elektrochemicznych do dalszych zastosowań środowiskowych. Obiecującą metodą by tego dokonać jest zmodyfikowany proces zol-żel, w którym w trakcie syntezy *in situ* wprowadza się prekursor metalu np. w formie rzeczywistych ścieków, zawierających jony metali szkodliwych.

## 6.2. Materiały tlenkowe modyfikowane wanadem

Badania przedstawione w publikacji oznaczonej jako **P3** dotyczą otrzymywania ditlenku cyrkonu oraz ditlenku cyrkonu domieszkowanego wanadem, na drodze zmodyfikowanej syntezy zol-żel. W niniejszej pracy podjęto próbę wytworzenia układu tlenkowego  $ZrO_2/V$ , wykorzystując ścieki przemysłowe zawierające jony wanadu w podwójnej roli – promotora hydrolizy oraz prekursora tego metalu. Wzbogacenie struktury ditlenku cyrkonu związkami wanadu powinno zwiększyć stałą dielektryczną, pojemność elektryczną i przewodność materiału, a także poprawić jego właściwości ferroelektryczne, termiczne i optyczne [94,95]. Ponadto, obecność wanadu zmniejsza

przerwę energetyczną materiału, tym samym poprawiając aktywność fotokatalityczną w zakresie bliskiego UV [96]. Możliwość usuwania wanadu z zasobów wodnych poprzez zastosowanie takich roztworów jako promotorów hydrolizy w procesie zol-żel jawi się jako atrakcyjna metoda zagospodarowania ścieków przemysłowych, a także otrzymania materiałów o właściwościach umożliwiających ich dalsze użycie np. w roli porowatych elektrod akumulatorów litowo-jonowych lub fotokatalizatorów. Cykl prac badawczych publikacji **P3** podzielono na trzy główne etapy. Na samym początku określono jak zmiana promotora hydrolizy, z tradycyjnie stosowanego amoniaku, na modelowy roztwór NaOH wpłynie na właściwości uzyskanego ditlenku cyrkonu. Następnie w tej roli zastosowano modelowy roztwór wodorotlenku sodu z dodatkiem wanadu i zbadano jego wpływ na właściwości końcowe produktu. Finalnym etapem badań było wykorzystanie rzeczywistych roztworów odpadowych powstałych po ługowaniu katalizatora wanadowego z zastosowaniem NaOH. Sprawdzone, czy mogą być one skuteczne jako promotor hydrolizy w syntezie układów  $ZrO_2/V$  oraz jak obecność innych zanieczyszczeń w ściekach wpływa na właściwości fizykochemiczne uzyskanych materiałów.

Przez wzgląd na powszechne użycie wodorotlenku sodu w przemyśle, a co za tym idzie dużą jego zawartość w rzeczywistych roztworach odpadowych, w początkowym etapie badań przeprowadzono dobór najkorzystniejszych warunków syntezy tlenku cyrkonu z wykorzystaniem roztworów NaOH jako promotora hydrolizy, stosując roztwory o stężeniach 5, 10, 15 oraz 20%. W przypadku roztworów o najwyższych stężeniach żelowanie produktu następowało już w trakcie dozowania promotora hydrolizy, co wpływało negatywnie na homogeniczność otrzymywanego materiału. Ze względu na chęć ograniczenia ilości wody wprowadzanej do układu stwierdzono, że najkorzystniejsze stężenie wodorotlenku sodu wynosi 10% i dla tego stężenia prowadzono testy porównawcze z materiałem  $ZrO_2$  otrzymanym z wykorzystaniem 25-proc. roztworu amoniaku. Wyniki przeprowadzonych badań fizykochemicznych wykazały, że oba materiały charakteryzują się niemal identycznymi właściwościami w zakresie parametrów struktury porowatej, składu pierwiastkowego, obecności grup funkcyjnych na powierzchni, morfologii oraz stabilności termicznej (**Tabela 2**). Prowadzi to do wniosku, że w przypadku przedstawionej syntezy zol-żel zmiana rodzaju promotora hydrolizy ( $NH_3 \rightarrow NaOH$ ) nie wpływa znacząco na właściwości otrzymanego ditlenku cyrkonu. Nie jest to jednak stałą regułą, zwłaszcza jeżeli promotor zasadowy



zmienia się na kwasowy, co może skutkować uzyskiwaniem materiałów o innej morfologii i strukturze porowatej [97].

**Tabela 2.** Porównanie właściwości fizykochemicznych ditlenku cyrkonu otrzymanego z wykorzystaniem różnych zasadowych promotorów hydrolizy.

	ZrO <sub>2</sub> (NaOH)	ZrO <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> )
Struktura	amorficzna	amorficzna
Powierzchnia właściwa BET [m <sup>2</sup> /g]	145	141
Średni rozmiar porów [nm]	6,9	6,7
Średnia objętość porów [cm <sup>3</sup> /g]	0,11	0,11
Zawartość cyrkonu [%]	56,5	59,6
Zawartość tlenu [%]	37,5	37,7
Zawartość sodu [%]	4,0	2,7
Zawartość azotu [%]	2,0	0,1

Kolejnym etapem badań było wprowadzanie *in situ* do układu związków wanadu w roztworach modelowych. Podjęto syntezy, wykorzystując roztwory o stężeniach 10, 20, 50, 100 i 200 mg/dm<sup>3</sup> metawanadanu sodu w 10% NaOH i 25% NH<sub>3</sub> oraz 5 g/dm<sup>3</sup> w 10% NaOH. Wszystkie otrzymane materiały ZrO<sub>2</sub>/V charakteryzowały się nieregularną strukturą o różnej wielkości ziaren i wykazywały tendencję do aglomeracji. Wzrost zawartości wanadu nie powodował znaczących zmian w zakresie wielkości ziaren badanych próbek, niezależnie od rodzaju zastosowanego promotora hydrolizy. Analogicznie jak w przypadku czystego ditlenku cyrkonu, na widmach FT-IR badanych materiałów zaobserwowano sygnały pochodzące od drgań rozciągających wiązań O–H (3432-3367 cm<sup>-1</sup>), Zr–OH (1367-1352 cm<sup>-1</sup>) oraz Zr–O (815-793 cm<sup>-1</sup>). Ponadto, dla modyfikowanych związkami wanadu próbek obserwuje się pasma przy około 1364 i 903 cm<sup>-1</sup> pochodzące od drgań rozciągających Zr–O–V, a w zakresie 606-530 cm<sup>-1</sup> obserwowane są pasma od drgań zginających V–O–V [98]. Obecność cyrkonu, tlenu oraz wanadu potwierdzono także wynikami energodispersyjnej spektroskopii rentgenowskiej (EDS). Identyfikacja sygnałów pochodzących od grup funkcyjnych obecnych na powierzchni badanych materiałów i analiza składu powierzchniowego pośrednio potwierdziła skuteczność syntezy ditlenku cyrkonu oraz jego modyfikację związkami wanadu. Tym samym zrealizowano jeden ze szczegółowych celów prowadzonych badań. Wszystkie otrzymane układy ZrO<sub>2</sub>/V charakteryzowały się stosunkowo dużą powierzchnią właściwą (137-232 m<sup>2</sup>/g), porównywalną lub wyższą od wartości powierzchni czystego ZrO<sub>2</sub> (141-145 m<sup>2</sup>/g). W przypadku zastosowania roztworów NaOH jako promotorów hydrolizy, wraz ze wzrostem zawartości jonów wanadu, wzrastała powierzchnia właściwa materiału ZrO<sub>2</sub>/V. Trend taki nie był obserwowany,

gdy bazą modyfikatora był amoniak – dla materiałów otrzymanych z użyciem roztworów  $\text{NH}_3$  powierzchnia przyjmowała niemalże stałą wartość. Ponieważ rozwinięta powierzchnia właściwa jest jednym z kluczowych elementów w procesach środowiskowych takich jak adsorpcja czy (foto)kataliza, zjawisko to może mieć korzystny wpływ na użyteczność materiałów otrzymanych z zastosowaniem roztworów na bazie NaOH. Wyniki przeprowadzonych analiz dowiodły, że roztwory NaOH oraz  $\text{NH}_3$  zawierające jony wanadu mogą być skutecznie wykorzystane w roli promotora hydrolizy w procesach zol-żel, a wykorzystanie roztworów NaOH może dodatkowo przyczynić się do lepszego rozwinięcia powierzchni właściwej otrzymanych materiałów.

Etapem wieńczącym prezentowane w publikacji **P3** badania było zastosowanie rzeczywistych roztworów ścieków zawierających jony wanadu. Użyto do tego roztworów powstałych po ługowaniu katalizatora wanadowego z użyciem NaOH. Wykorzystano roztwór o stężeniu bazowym ( $5 \text{ g/dm}^3$ ) oraz dwa jego rozcieńczenia ( $10$  i  $200 \text{ mg/dm}^3$ ). Wyniki analiz fizykochemicznych nie wykazały znacznych zmian w strukturze i morfologii próbek otrzymanych z wykorzystaniem ścieków rzeczywistych względem materiałów uzyskanych z wykorzystaniem roztworów modelowych. Również dla nich na widmach FT-IR zaobserwowano sygnały pochodzące od drgań rozciągających wiązań O–H, Zr–OH, Zr–O oraz zginających Zr–O–V i V–O–V. Obecność cyrkonu, tlenu i wanadu potwierdziły dodatkowo wyniki analizy EDS. Ponadto zaobserwowano zwiększoną zawartość procentową czystego wanadu na powierzchni próbki otrzymanej z wykorzystaniem roztworu rzeczywistego ( $0,9\%$ ), względem roztworu modelowego o zbliżonym stężeniu ( $0,4\%$ ). Wyniki przeprowadzonych analiz stanowią pośrednie potwierdzenie, że roztwór odpadowy zawierający związki wanadu może pełnić funkcję promotora hydrolizy w syntezie  $\text{ZrO}_2/\text{V}$  zmodyfikowaną metodą zol-żel. Obecność zanieczyszczeń wpłynęła jednak negatywnie na parametry struktury porowatej, w szczególności na wartość powierzchni właściwej redukując ją do  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  ( $\text{ZrO}_2$  + roztwór rzeczywisty) z  $224 \text{ m}^2/\text{g}$  uzyskanych dla materiału, w którego syntezie użyto roztworu modelowego ( $\text{ZrO}_2 + 5 \text{ g/dm}^3 \text{ V}$ ). Zmianę względem czystego  $\text{ZrO}_2$  oraz układów  $\text{ZrO}_2/\text{V}$  otrzymanych z użyciem roztworów modelowych obserwuje się także w przebiegu krzywej adsorpcji-desorpcji azotu. W przypadku materiałów otrzymanych z użyciem roztworu rzeczywistego obserwuje się pętlę histerezy, przez co otrzymaną krzywą należy zaliczyć do izoterm typu IV, a nie II jak w przypadku pozostałych

materiałów. Izoterma ta jest charakterystyczna dla materiałów mezoporowatych i sugeruje mechanizm adsorpcji wielowarstwowej poprzez kondensację kapilarną.

Przedstawiony w publikacji tok badawczy potwierdza słuszność założeń, że ścieki rzeczywiste zawierające wanad mogą być skutecznie stosowane w roli promotora hydrolizy w procesach otrzymywania materiałów tlenkowych na drodze zmodyfikowanej syntezy zol-żel, prowadząc do mezoporowatego materiału hybrydowego  $ZrO_2/V$ . Zaproponowana metoda syntezy stanowi wydajną drogę otrzymywania ditlenku cyrkonu, a wykorzystanie roztworów zawierających jony wanadu w podwójnej roli – promotora hydrolizy oraz prekursora wanadu – powoduje skuteczne wprowadzenie tego pierwiastka w strukturę otrzymanego tlenku. Domieszkowanie  $ZrO_2$  wanadem istotnie wpływa na parametry fizykochemiczne uzyskanych materiałów. Wykorzystanie odpadów, bez ich wcześniejszego oczyszczania, w procesie syntezy zol-żel ma ogromne znaczenie dla eliminacji takich zanieczyszczeń ze środowiska, a także prowadzi do otrzymania materiałów mogących znaleźć dalsze zastosowania np. w procesach adsorpcji czy katalizy. Wnioski płynące z przeprowadzonych w pracy **P3** badań potwierdzają słuszność hipotezy postawionej w niniejszej dysertacji.

Jak wcześniej wspomniano, wzbogacenie materiałów tlenkowych związkami wanadu zmniejsza ich przerwę energetyczną, co może mieć korzystny wpływ na właściwości elektrochemiczne oraz katalityczne. Związki wanadu są kluczowym elementem w katalizie wykorzystującej materiały tlenkowe. Katalizatory wanadowe są najczęściej wykorzystywane w procesach utleniania tlenków siarki podczas produkcji kwasu siarkowego(VI), a także coraz częściej znajdują zastosowanie w procesach selektywnej redukcji katalitycznej (SCR), które są prawdopodobnie najbardziej rozpowszechnionym sposobem ścisłej regulacji emisji tlenków azotu ( $NO_x$ ) do środowiska [99]. Obecnie SCR jest stosowany w kotłach elektrowni, piecach i innych przemysłowych urządzeniach opalanych węglem, będąc najlepszą technologią komercyjną pod względem sprawności [77].

Tlenek cynku jest półprzewodnikiem o szerokiej przerwie energetycznej – 3,37 eV, zróżnicowanej morfologii i stosunkowo dużej powierzchni właściwej. Ponadto jest materiałem niedrogim, nietoksycznym, stabilnym chemicznie i łatwo przetwarzalnym, a wiele jego cech można uwypuklić, wprowadzając do układu atomy innego pierwiastka. Dlatego też stanowi idealną matrycę do badań nad wpływem

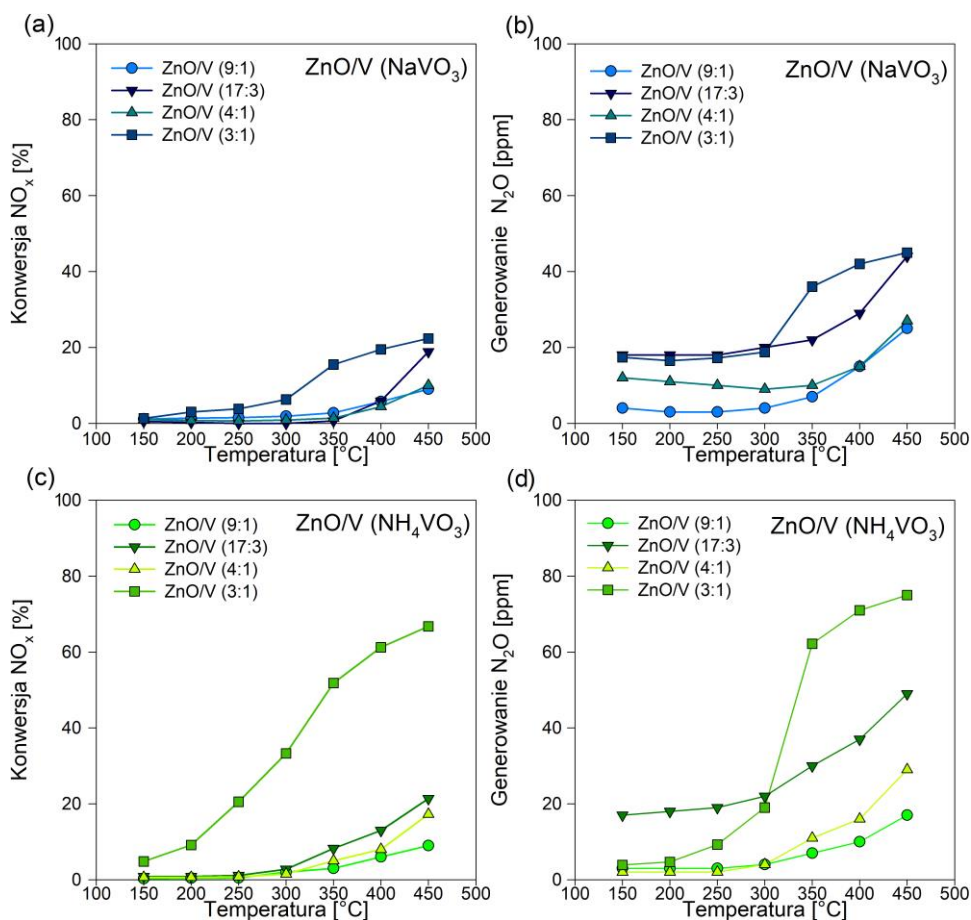
wbudowania w jego strukturę wanadu. W publikacji **P3** potwierdzono skuteczność inkorporacji związków wanadu na drodze zmodyfikowanej syntezy zol-żel, dlatego kolejnym krokiem była walidacja czy modyfikacja ta jest korzystna pod względem poprawy właściwości katalitycznych i elektrochemicznych otrzymywanych matryc nieorganicznych oraz rozszerzenia ich spektrum aplikacyjnego. Dlatego w badaniach opisanych w publikacji **P4** skupiono się na otrzymaniu multifunkcjonalnego materiału, do zastosowania zarówno w roli katalizatora w procesie SCR, jak i komponentu materiału elektrodowego. W tym celu przeprowadzono syntezę tlenku cynku wzbogaconego wanadem w zmodyfikowanym procesie zol-żel, w którym prekursor wanadu wprowadzono *in situ* do układu reakcyjnego przed dozowaniem promotora hydrolizy.

W pierwszym etapie badań uwagę skoncentrowano na doborze najkorzystniejszych warunków syntezy materiału pod względem stężenia (10-25% masowych) oraz rodzaju ( $\text{NaVO}_3$  lub  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) prekursora wanadu. W toku badań otrzymano dziewięć różnych materiałów – po cztery materiały ZnO/V przy stosunku masowym reagentów ZnO:V 9:1, 17:3, 4:1 i 3:1 dla każdego z prekursorów, oraz próbę referencyjną – niedomieszkowany tlenek cynku. Wszystkie próbki poddano wnikliwej analizie fizykochemicznej. Zdjęcia SEM otrzymanych materiałów modyfikowanych wykazały zmiany w budowie i morfologii względem próby referencyjnej. Ich powierzchnia charakteryzowała się większą nieregularnością i pofałdowaniem, co jak opisywał Sundaram z zespołem [100], również obserwowano w przypadku modyfikacji ZnO związkami kobaltu i manganu. W przypadku układów otrzymanych stosując większe zawartości wanadu (ZnO:V 4:1 i 3:1) tendencja cząstek do aglomeracji okazała się zależna od rodzaju wykorzystanego promotora wanadu – obserwowano redukcję (gdy zastosowano  $\text{NaVO}_3$ ) lub wzrost (gdy zastosowano  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) wielkości aglomeratów cząstek. Analiza wyników niskotemperaturowej sorpcji azotu dowiodła, że początkowo dodatek wanadu korzystnie wpływa na rozwinięcie powierzchni właściwej otrzymanego materiału tlenkowego – największą powierzchnię właściwą miały materiały z najmniejszą domieszką wanadu – 59 i 75  $\text{m}^2/\text{g}$ , odpowiednio dla ZnO/V 9:1 ( $\text{NaVO}_3$ ) i ZnO/V 9:1 ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ). Jednak dalsze zwiększanie ilości wprowadzanego wanadu powoduje znaczne obniżenie tej wartości, osiągając minimum dla materiału otrzymanego przy stosunku masowym komponentów 3:1. Trend ten obserwowano niezależnie od rodzaju zastosowanego prekursora wanadu. Wszystkie otrzymane krzywe adsorpcji-desorpcji sklasyfikowano jako izotermy typu II zgodnie z wytycznymi Międzynarodowej

Unii Chemii Czystej i Stosowanej IUPAC (z ang. *International Union of Pure and Applied Chemistry*) [101]. Ten typ izotermy charakterystyczny jest dla materiałów makro- lub nieporowatych, zdolnych do adsorpcji multiwarstwowej. Wyniki analizy nieinwazyjnego wstępnego rozproszenia światła (NIBS) umożliwiły wysnucie wniosku, że wszystkie próbki mają dość równomierny rozkład wielkości cząstek o rozmiarach nieprzekraczających 1  $\mu\text{m}$ . W próbkach o większej zawartości wanadu obserwuje się mniejszą homogeniczność (wzrost współczynnika polidispersyjności – PDI), co może sugerować, że większa zawartość wanadu zwiększa tendencję cząstek do aglomeracji. Porównując te dane z wynikami niskotemperaturowej sorpcji azotu (w oparciu o model BET), prawdopodobnym jest, że takie wartości wielkości i objętości porów wynikają z obecności wolnych przestrzeni między cząstkami pierwotnymi materiału tlenkowego. Dyfraktogramy wszystkich analizowanych próbek obrazują obecność i ułożenie pików dyfrakcyjnych charakterystycznych dla heksagonalnej struktury wurcytu. Jednak wprowadzenie wanadu w strukturę tlenku cynku powoduje zniekształcenie jego struktury krystalicznej. Ze względu na identyczny ładunek kationy wanadu są w stanie podstawiać kationy cynku, tym samym zmieniając promień jonowy, a w związku z tym zmieniają nieznacznie strukturę krystaliczną materiału [102,103]. Kation wanadu  $\text{V}^{2+}$  (0,79 Å), ma delikatnie większy promień jonowy niż jon cynku  $\text{Zn}^{2+}$  (0,74 Å), co również może powodować defekty w strukturze krystalicznej. Zmniejszona homogeniczność, czyli nierównomierne rozproszczenie cząstek wanadu może także powodować spadek wartości parametru usieciowania materiału [102]. Skuteczność wbudowania wanadu w strukturę tlenku cynku potwierdzono wynikami analiz EDS oraz fluorescencji rentgenowskiej XRF (z ang. *X-ray fluorescence*), na których widmach pojawiły się spodziewane udziały procentowe cynku, tlenu oraz wanadu, tożsame z założeniami niniejszych badań. Zarejestrowano także śladowe ilości azotu oraz sodu, które to prawdopodobnie wynikały z obecności pozostałości prekursora wanadu lub też promotora hydrolizy. Ponadto, na widmie FT-IR zaobserwowano sygnały pochodzące od drgań rozciągających wiązań Zn–O (zakres liczby falowej 523-558  $\text{cm}^{-1}$ ) [104,105], V=O oraz V–O–V (maksima odpowiednio przy 1010 oraz 790  $\text{cm}^{-1}$ ) [106]. Potencjał elektrokinetyczny (dzeta) jest kluczowym elementem przy ocenie efektywności procesu adsorpcji, a co za tym idzie, ma wpływ na mechanizm i skuteczność katalizy, w tym procesie selektywnej redukcji katalitycznej. Dodatnią wartość potencjału zaobserwowano jedynie dla ZnO w silnie kwasowym środowisku. Wartości potencjału dzeta zmniejszają

się wraz ze wzrostem wartości pH, ponieważ zmniejsza się dostępność jonów  $H^+$ . W roztworze alkalicznym na powierzchni próbki gromadzą się ładunki ujemne w wyniku obecności jonów hydroksylowych ( $OH^-$ ) [107], co powoduje obniżenie wartości potencjału elektrokinetycznego próbki. Wszystkie zsyntezowane materiały tlenkowe modyfikowane wanadem wykazywały ujemne wartości potencjału dzeta w całym zakresie pH. W przypadku materiałów otrzymanych z wykorzystaniem  $NaVO_3$  jako modyfikatora, zwiększenie stężenia wanadu skutkowało obniżeniem wartości potencjału dzeta. Natomiast w przypadku modyfikacji z użyciem  $NH_4VO_3$  był on niemalże stały. Dodatek wanadu we wszystkich przypadkach spowodował znaczne obniżenie wartości potencjału elektrokinetycznego w całym zakresie pH [108]. Spadek potencjału dzeta zaobserwowano także w przypadku wzbogacania  $ZnO$  żelazem i srebrem [107]. Po dokonaniu dokładnej charakterystyki fizykochemicznej zsyntezowanych materiałów finalnym krokiem badań było poddanie wybranych próbek testom aplikacyjnym, w których zweryfikowano ich potencjał katalityczny i elektrochemiczny.

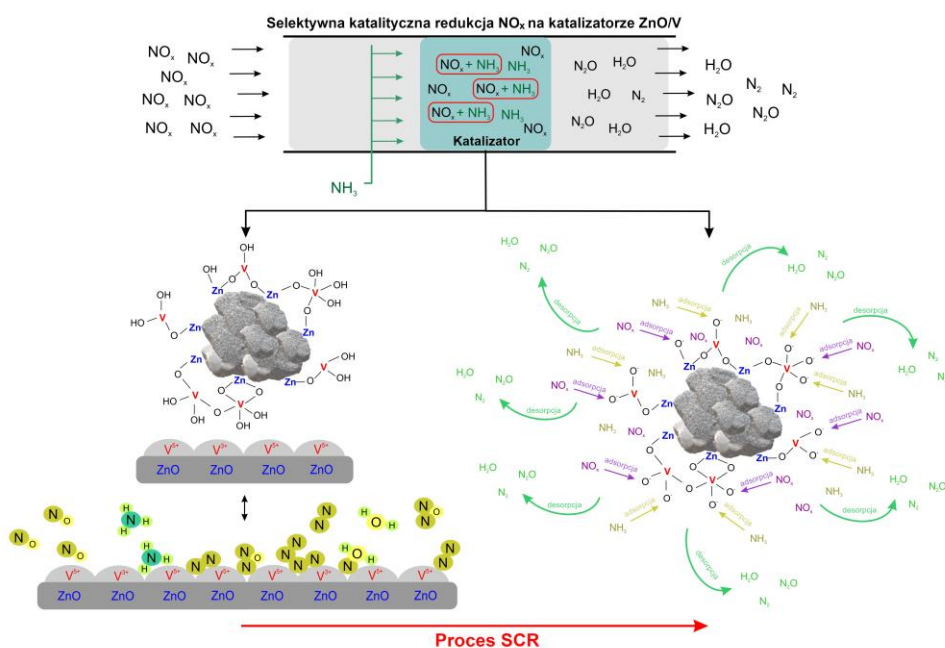
Z punktu widzenia środowiskowego istotnym testem było wykorzystanie uzyskanych materiałów w roli katalizatorów w procesach selektywnej redukcji katalitycznej tlenków azotu indukowanej amoniakiem, w zakresie temperatur 150-450°C. Wyniki przedstawiono na **Rysunku 9**. We wszystkich przypadkach wzrost temperatury reakcji oddziaływał pozytywnie na skuteczność konwersji tlenków azotu, osiągając maksymalny stopień redukcji w najwyższej z badanych temperatur. Widoczny jest także silny wpływ rodzaju prekursora wanadowego użytego podczas syntezy na wydajność katalityczną – próbki zsyntezowane z użyciem  $NH_4VO_3$  wykazywały większy stopień konwersji  $NO_x$  od tych, do których syntezy użyto  $NaVO_3$ . Zjawisko to może być powiązane z obecnością zanieczyszczeń pochodzących od promotora w strukturze materiału tlenkowego. Jak wspomniano w części poświęconej charakterystyce fizykochemicznej, w analizowanych materiałach obecne są śladowe ilości sodu i azotu. Sód jest powszechnie znany jako trucizna wielu katalizatorów [109,110] i nawet jego nieznaczna zawartość może znacząco obniżyć aktywność katalityczną materiałów. Natomiast obecność azotu, np. w postaci  $NH_4^+$ , może ją wzmacniać.



**Rysunek 9.** Wyniki badań katalitycznych obejmujących (a, c) konwersję NO<sub>x</sub> oraz (b, d) generowanie produktu ubocznego N<sub>2</sub>O, uzyskane dla materiałów ZnO/V otrzymanych z wykorzystaniem NaVO<sub>3</sub> (a,b) oraz NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> (c,d).

Najwyższy stopień konwersji tlenków azotu, 67% w 450 °C, uzyskano dla próbki ZnO/V 3:1 (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>). Spośród próbek syntezowanych z wykorzystaniem NaVO<sub>3</sub> również najlepszą skuteczność wykazał materiał z najwyższą zawartością wanadu, osiągając 23% w 450 °C. Dla wszystkich próbek o niższych zawartościach wanadu wydajność katalityczna była bardzo niska. Modyfikowany materiał odznaczał się skuteczniejszą konwersją tlenków azotu niż czysty tlenek cynku, a w porównaniu z innymi modyfikowanymi materiałami tlenkowymi opisywanymi w literaturze jego wydajność katalityczna była zadowalająca [111–115]. Stanowi to potwierdzenie, że przeprowadzony proces domieszkowania w istotny sposób wpłynął na aktywność katalityczną wytwarzanych materiałów w stosunku do wyjściowych komponentów, co wskazuje na zasadność podjętych badań i prawdziwość postawionej w niniejszej dysertacji hipotezy badawczej. Wyniki sygnalizują duży potencjał zastosowania ZnO w roli nośnika katalizatora wanadowego do NH<sub>3</sub>-SCR, jednak w toku dalszych badań

należałoby udoskonalić jego skład i jeszcze bardziej wzmocnić aktywność katalityczną, tak aby umożliwić jego działanie w niższych temperaturach. Podczas prowadzonych eksperymentów ciągle badano poziom wydzielanego produktu ubocznego –  $N_2O$ . W zakresie temperatur 150–300 °C wszystkie materiały wykazywały stałą, niską wartość generowania  $N_2O$ . Po przekroczeniu tej temperatury jego generowanie nieznacznie wzrastało – najczęściej nie przekraczając 50 ppm. Jedynie w przypadku próbki ZnO/V 3:1 ( $NH_4VO_3$ ) odnotowano większe generowanie  $N_2O$ , sięgające prawie 80 ppm w 450°C. Próbki syntezowane z wykorzystaniem metawanadanu amonu generowały więcej produktu ubocznego niż materiały uzyskane z użyciem metawanadanu sodu. Cząsteczka  $N_2O$  powstaje w wyniku reakcji jednej cząsteczki NO z jedną cząsteczką  $NH_3$  [116], dlatego wprowadzenie większej ilości cząsteczek  $NH_3$ , związane z wykorzystaniem promotora  $NH_4VO_3$ , prawdopodobnie przyczynia się do zwiększonego wytwarzania produktu ubocznego w układzie reakcyjnym. Po przeanalizowaniu otrzymanych wyników badań i uwzględnieniu wcześniej omawianej charakterystyki fizykochemicznej zaproponowano mechanizm katalitycznego działania materiałów ZnO/V przedstawiony na **Rysunku 10**.



**Rysunek 10.** Sugerowany mechanizm selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu indukowanej amoniakiem z zastosowaniem katalizatora ZnO/V.

Do testów elektrochemicznych zastosowano analizę woltamperometrii cyklicznej (CV), w której próbki ZnO/V użyto w roli aktywnego materiału anody. Analizę CV



przeprowadzono dla próby referencyjnej oraz 4 próbek domieszkowanych: ZnO/V 9:1 (NaVO<sub>3</sub>), ZnO/V 4:1 (NaVO<sub>3</sub>), ZnO/V 9:1 (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>) oraz ZnO/V 4:1 (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>). Na wszystkich voltamperogramach zaobserwowano piki anodowe odpowiadające reakcji utleniania V<sup>3+</sup> do V<sup>5+</sup>. Ich obecność stanowi dodatkowe potwierdzenie obecności V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> w strukturze otrzymanych materiałów. Jak zakładano, insercja wanadu w strukturę ZnO spowodowała zmniejszenie szerokości pasma wzbronionego. Dokładne nakładanie się pików anodowych na wykresach wskazuje na wysoką odwracalność i dobrą wydajność cykliczną materiału. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdza się, że stabilność cykliczna anody wykonanej z zaprojektowanego materiału ZnO/V bazuje na jego unikalnych cechach konstrukcyjnych: powiększeniu rzeczywistego obszaru, na którym przebiega reakcja elektrochemiczna, zwiększonego transportu jonów Li<sup>+</sup> i elektronów, buforowaniu indukowanych naprężeń i odkształceń, a także zdolności tłumienia aglomeracji. Ponadto, mezoporowata struktura materiałów ZnO/V ułatwia penetrację elektrolitu przyspieszając kinetykę dyfuzji i zapewniając dobry kontakt z elektrodą. Wyniki testów elektrochemicznych nie tylko potwierdziły obecność wanadu w strukturze otrzymanych materiałów, lecz również ujawniły możliwość ich przyszłego zastosowania w roli materiału elektrodowego w ogniwie litowo-jonowym. Tym samym potwierdzając skuteczność zaproponowanej metody syntezy i wykazując, że modyfikacja wanadem przyczynia się do poprawy właściwości aplikacyjnych matrycy tlenkowej.

Wyniki badań przedstawione w publikacji **P4** jednoznacznie wskazują, że domieszkowanie *in situ* tlenku cynku wanadem prowadzi do powstania układów o wyższej aktywności katalitycznej i ulepszonych właściwościach elektrochemicznych, czyniąc je obiecującymi materiałami mogącymi znaleźć zastosowanie w katalizie środowiskowej, elektrochemii i innych powiązanych dziedzinach.

Przytoczone w tej sekcji rezultaty prac eksperymentalnych jednoznacznie wskazują na skuteczność zaproponowanej modyfikacji metody zol-żel w syntezie funkcjonalnych matryc nieorganicznych. Przeprowadzona analiza wyników badań potwierdziła obecność atomów wanadu we wszystkich otrzymanych układach, a także dowiodła ich aktywnego związania z matrycami nieorganicznymi. Ponadto udowodniono, że wprowadzenie jonów wanadu w strukturę materiałów tlenkowych przyczynia się do poprawy ich właściwości katalitycznych i elektrochemicznych, a otrzymane, domieszkowane matryce wykazują potencjał do zastosowań

środowiskowych. W toku dalszych badań pochyłono się nad modyfikacjami tlenków nieorganicznych z wykorzystaniem związków lantanu.

### 6.3. Materiały tlenkowe modyfikowane lantanem

Publikacja **P5** traktuje o otrzymywaniu dwuskładnikowego układu hybrydowego  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  wzbogacanego *in situ* lantanem, w zmodyfikowanym procesie zol-żel, do zastosowania w usuwaniu substancji farmaceutycznej – tetracykliny – z układów wodnych, na drodze adsorpcji oraz fotokatalizy.

Układ  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ , ze względu na rozwiniętą powierzchnię właściwą, właściwości kwasowo-zasadowe, wysoką stabilność termiczną, wysoką wytrzymałość mechaniczną, nietoksyczność, odporność na korozję oraz możliwość prowadzenia procesów fotokatalitycznych z wykorzystaniem światła widzialnego, był wielokrotnie stosowany w roli adsorbentu zanieczyszczeń organicznych [117–121]. Obecność ditlenku cyrkonu znacznie ogranicza przemianę anatazu w rutyl, a także zwiększa liczbę miejsc aktywnych na powierzchni materiału. Ponadto, powierzchnia właściwa oraz wytrzymałość mechaniczna układu  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  są znacznie większe niż wykazywane przez czysty  $\text{TiO}_2$  [119–121], dlatego stwierdzono, że układ ten będzie najbardziej odpowiednim sorbentem tetracykliny z roztworów wodnych. Właściwości układu hybrydowego można dodatkowo poprawić przez domieszkowanie np. lantanem. Lantan jest szczególnie obiecującą domieszką, ponieważ ze względu na konfigurację elektronów  $4f$ , jon lantanu może oddziaływać z grupami funkcyjnymi kwasów Lewisa (alkohole, aminy, tiole) poprzez swój orbital  $f$  [122,123]. Dlatego obecność lantanu może znacznie zwiększyć zdolność adsorpcji materiału  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ , a co za tym idzie, także poprawić jego aktywność fotokatalityczną. Oczekiwano, że wprowadzenie lantanu w strukturę układu  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  zwiększy adhezję związków organicznych do powierzchni, zahamuje wzrost cząstek materiału, a także ograniczy przejście anatazu w rutyl [123].

Materiał  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{La}$  otrzymano na drodze zmodyfikowanego procesu zol-żel, którego skuteczności dowiedziono w badaniach opisanych w pracach **P3** i **P4**, wprowadzając *in situ* prekursor lantanu –  $\text{LaCl}_3$ . Celem uwydatnienia struktury krystalicznej, część otrzymanego materiału poddano procesowi kalcynacji w  $800\text{ }^\circ\text{C}$  przez 4 godziny. Uzyskane materiały poddano analizie fizykochemicznej. Wyniki analizy EDS otrzymanego materiału nieorganicznego umożliwiły ustalenie jego składu pierwiastkowego. Ustalono, że składa się on z tytanu (47%), cyrkonu (35%), tlenu (10%)

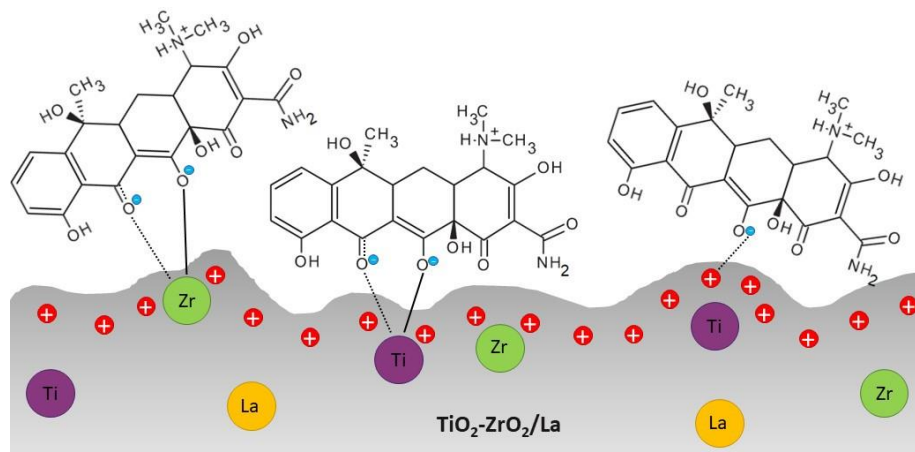
oraz lantanu (8%). Na widmach XPS zaobserwowano sygnały pochodzące od tytanu, cyrkonu, tlenu oraz lantanu. Widmo lantanu La  $3d$  składa się z dwóch dubletów, La  $3d_{5/2}$  (834,7 eV) i La  $3d_{3/2}$  (851,4 eV). Położenie tych pików w badanym związku korespondowało z wartościami charakterystycznymi dla  $\text{La}^{3+}$  w strukturze tlenku cyrkonu [124]. Skuteczność syntezy i jej modyfikacji potwierdzono także wynikami spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera. Na widmie FT-IR zaobserwowano sygnały pochodzące od drgań rozciągających grup funkcyjnych charakterystycznych dla układu  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{La}$ , takich jak Ti–O, Zr–O, O–Ti–O (w zakresie liczby falowej  $750\text{-}760\text{ cm}^{-1}$ ) i Zr–O (sygnał przy liczbie falowej  $610\text{ cm}^{-1}$ ). Otrzymany materiał tlenkowy, przed procesem kalcynacji, wykazywał dobrze rozwiniętą powierzchnię właściwą  $540\text{ m}^2/\text{g}$ , ze średnią wielkością porów  $3,6\text{ nm}$ . Duża powierzchnia właściwa oraz mikroporowata struktura mogą znacznie usprawnić proces adsorpcji. Po kalcynacji parametry te uległy znacznemu pogorszeniu – powierzchnia właściwa zmalała do  $19\text{ m}^2/\text{g}$ , a średni rozmiar porów wzrósł do  $31,1\text{ nm}$ . Obróbka termiczna spowodowała wyraźne pogorszenie parametrów struktury porowatej, jednak przyczyniła się do wyodrębnienia struktury krystalicznej materiału, co jest korzystne w procesach fotokatalitycznych. Przed kalcynacją  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{La}$  miał strukturę amorficzną, po wygrzaniu w  $800\text{ }^\circ\text{C}$  na dyfraktogramie zaobserwowano 9 pików potwierdzających obecność struktury krystalicznej jednoskośnego  $\text{ZrO}_2$ , rombowego  $\text{ZrTiO}_4$  oraz  $\text{TiO}_2$  w postaci anatazu. Dzięki obróbce termicznej materiał został pozbawiony wody i wykształciły się mostki tlenowe Ti–O–Ti i Zr–O–Zr. Sugeruje to powstanie aktywnego połączenia pomiędzy  $\text{TiO}_2$  a  $\text{ZrO}_2$ , w wyniku którego powstała fotoaktywna, rombowa faza  $\text{TiZrO}_4$ . Uzyskane wyniki analizy strukturalnej pozwoliły potwierdzić skuteczność syntezy i modyfikacji uzyskanego materiału hybrydowego  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{La}$ .

Przeprowadzone w pracy **P5** badania wpisują się w nurt prac nad poprawą właściwości i rozszerzeniem użyteczności materiałów tlenkowych opartych na  $\text{TiO}_2$ . Kluczowym elementem badań było zastosowanie otrzymanego materiału w kompleksowym procesie usuwania aktywnej substancji farmaceutycznej – tetracykliny – opartym na zjawiskach adsorpcji i fotokatalizy. Tetracyklina (TC) ze względu na stosunkowo niski koszt i skuteczność leczenia różnych infekcji bakteryjnych zarówno u ludzi, jak i zwierząt jest jednym z najczęściej stosowanych antybiotyków na świecie [125]. Jednak substancja ta nigdy nie jest w pełni metabolizowana, dlatego 20-40%

przyjętej dawki wydalane jest z moczem i kałem, co prowadzi do zanieczyszczenia gleby i wód [126]. Eliminacja tetracykliny jest dodatkowo utrudniona przez zmienną formę występowania, niską biodegradowalność i złożoność struktur molekularnych, dlatego tak ważnym jest znalezienie kompleksowego materiału do jej jak najskuteczniejszej eliminacji ze środowiska.

Pierwszym etapem testów aplikacyjnych było przestudiowanie procesu adsorpcji tetracykliny na niekalcynowanym materiale  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{La}$ . Adsorpcja farmaceutyku była faworyzowana w pH lekko kwasowym 5-6, gdzie stopień usuwania leku osiągał blisko 100%. Tak wysoka efektywność eliminacji może świadczyć o dobrej adhezji antybiotyku do materiału tlenkowego, co wynikać może z charakteru grup funkcyjnych materiału i tetracykliny, a także z wprowadzenia lantanu w strukturę matrycy nieorganicznej. Ponadto, odczyn środowiska wpływa na zmiany ładunku powierzchniowego (przez procesy protonacji i deprotonacji) grup funkcyjnych układu tlenkowego, jak i strukturę tetracykliny, a oddziaływania elektrostatyczne mają istotny wpływ na efektywność wiązania adsorbentu z adsorbentem. Dane uzyskane podczas badań nad stanem równowagi procesu pozwoliły opisać go izotermą Langmuira, co sugeruje, że usuwanie tetracykliny następuje głównie poprzez adsorpcję monowarstwową na powierzchni materiału  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{La}$  i jest ograniczone skończoną liczbą obecnych na niej miejsc aktywnych. Słuszność takiego dopasowania potwierdzają wcześniej opublikowane badania [127–129]. Niska wartość współczynnika stałej Langmuira  $K_L$  (0,0181 L/g) wskazuje na wysokie powinowactwo tetracykliny do adsorbentu, co potwierdzono w przeprowadzonych testach desorpcji, których skuteczność wahała się w zakresie 0,3-1,7%, wskazując na obecność silnych oddziaływań pomiędzy powierzchnią adsorbentu i farmaceutykiem. Korzystając z modelu Langmuira wyznaczono maksymalną pojemność sorpcyjną materiału  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{La}$  wobec tetracykliny, która wyniosła 69,44 mg/g. Dodatkowo, aby lepiej zrozumieć proces, przeprowadzono badania nad kinetyką reakcji wykorzystując modele pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu. Przez wzgląd na wyższą wartość współczynnika korelacji  $R^2$  lepsze dopasowanie osiągnięto dla modelu pseudo-drugiego rzędu, co sugeruje, że proces adsorpcji tetracykliny na materiale  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{La}$  jest złożony i zachodzi poprzez mechanizm monowarstwowej chemisorpcji oraz wielowarstwowej fizysorpcji. Takie dopasowanie osiągnęto również dla procesów adsorpcji tetracykliny na innych matrycach tlenkowych takich jak  $\text{TiO}_2$  [130],  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  [130],  $\text{TiO}_2\text{-CuO}_2$  [131] czy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [132]. Istnieje duże

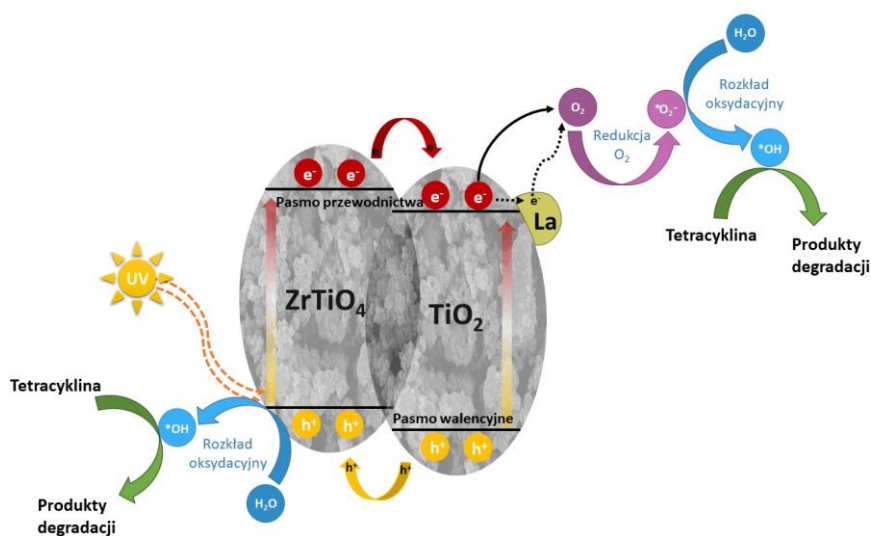
prawdopodobieństwo, że tetracyklina łączy się z powierzchnią matrycy nieorganicznej poprzez grupy tlenowe oraz dodatnio naładowana powierzchnia materiału tlenkowego łączy się z ujemnie naładowanymi atomami tlenu z grup hydroksylowych tetracykliny poprzez wiązania wodorowe. Ponadto, tetracyklina wykazuje zdolność chelatowania, tworząc kompleksy z atomami metali. Skomplikowany mechanizm wiązania tetracykliny z hybrydowym materiałem tlenkowym  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{La}$  starano się schematycznie przedstawić na **Rysunku 11**.



**Rysunek 11.** Prawdopodobny mechanizm adsorpcji tetracykliny na powierzchni układu  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{La}$ .

Fotodegradacja tetracykliny z modelowych roztworów została przeprowadzona celem określenia aktywności fotokatalitycznej kalcynowanego materiału  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{La}$ . Wydajność degradacji wzrastała wraz ze wzrostem czasu kontaktu i masy użytego katalizatora. Optymalny czas kontaktu dla najniższego stężenia roztworu tetracykliny ( $10 \text{ mg/dm}^3$ ) wyniósł 120 min (skuteczność degradacji 100%), natomiast dla wyższych stężeń wzrósł do 210 min (skuteczność degradacji w zakresie 43%-78%). Po 210 min prowadzenia procesu z użyciem roztworów o stężeniu początkowym  $25 \text{ mg/dm}^3$  osiągnięto zbliżone wydajności usuwania tetracykliny, niezależnie od pH środowiska. Badania kinetyki reakcji ujawniły istotne różnice w szybkości degradacji tetracykliny w obecności katalizatora  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{La}$  przy zmiennych parametrach procesu. Wzrost stężenia początkowego farmaceutyku wpływał negatywnie na szybkość reakcji degradacji ( $k$ ), niezależnie od zastosowanej masy fotokatalizatora. Ponadto ustalono, że pH roztworu wpływa na szybkość degradacji ( $k$ ) – najwyższe wartości stałej szybkości i najkrótszy okres półtrwania uzyskano dla pH 7-9. Jak wcześniej wspomniano połączenie  $\text{ZrO}_2$  i  $\text{TiO}_2$  ( $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ ,  $\text{ZrTiO}_4$ ) może mieć korzystny wpływ na właściwości

fotokatalityczne. Układ hybrydowy wykazuje większą aktywność fotokatalityczną niż czysty  $\text{TiO}_2$ , mniejsze pasmo wzbronione niż  $\text{ZrO}_2$  oraz dobrą stabilność termiczną [119,133], co potwierdziły badania przeprowadzone w niniejszej pracy. Opierając się na wynikach przeprowadzonych badań oraz doniesieniach literaturowych opracowano graficzne przedstawienie prawdopodobnego mechanizmu procesu fotokatalitycznej degradacji tetracykliny na materiale tlenkowym  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{La}$ , ukazane na **Rysunku 12**.



**Rysunek 12.** Prawdopodobny mechanizm fotodegradacji tetracykliny z użyciem materiału  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{La}$ .

Zgodnie z założeniami niniejszych badań otrzymany mezoporowaty materiał  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{La}$  wykazał zadowalającą zdolność adsorpcyjną i doskonałą wydajność fotokatalityczną w procesie degradacji tetracykliny pod wpływem promieniowania UV. Przeprowadzona charakterystyka fizykochemiczna pozwoliła stwierdzić skuteczność wprowadzenia lantanu w strukturę matrycy nieorganicznej na drodze zaproponowanej syntezy zol-żel. Wykazano, że układ  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  dodatkowo wzbogacony lantanem wykazuje synergistyczne działanie adsorpcyjne i fotokatalityczne w kierunku usuwania wybranego zanieczyszczenia farmaceutycznego. Dodatkowo, wprowadzenie lantanu przyczyniło się do poprawy adhezji związków organicznych do powierzchni materiału tlenkowego. Stanowi to niejako potwierdzenie multifunkcyjności nieorganicznego materiału  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{La}$ , uzasadniając słusność jego zaprojektowania i ewentualnego dalszego zastosowania w podobnych procesach środowiskowych.

Ostatni etap prac eksperymentalnych obejmował badania nad związkami opartymi o tlenek glinu i ich zastosowaniem w aspektach środowiskowych. Tlenek glinu

wykazuje relatywnie dużą powierzchnię właściwą (ok. 200 m<sup>2</sup>/g) oraz zróżnicowany rozkład makro- i mikroporów [55], z tego względu jest powszechnie stosowany w procesach oczyszczania wód. Ze względu na to, a także przez fakt realizacji trzymiesięcznego stażu naukowego na Kent State University pod kierownictwem wybitnego specjalisty z zakresu materiałów porowatych, a zwłaszcza materiałów na bazie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – profesora Mietka Jarońca, w badaniach opisanych w publikacji **P6** metodą miękkiego odwzorowania z wykorzystaniem miękkiej matrycy – kopolimeru trójblokowego (EO)<sub>20</sub>(PO)<sub>70</sub>(EO)<sub>20</sub> (Pluronic<sup>®</sup> P-123, firmy BASF, Co.), wspomaganej mechanochemicznie, otrzymano układy bazujące na tlenku glinu do zastosowań w procesach katalizy. Nanocząstkowy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> najczęściej otrzymywany jest w procesie strącania, który to umożliwia powstanie produktu o wysokiej czystości, wysokiej stabilności termicznej i prawie jednorodnym rozmiarze nanocząstek [134,135]. Podobne właściwości gwarantuje także synteza zol-żel [136,137]. Precypitacja i synteza zol-żel są najpopularniejszymi metodami otrzymywania Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, jednak obie wymagają użycia dużych ilości rozpuszczalnika. W przeciwieństwie do nich metoda mechanochemiczna wymaga minimalnej ilości rozpuszczalnika lub nawet nie wymaga go wcale. Ponadto jest wyjątkowo prosta, a powstające w niej materiały wymagają kalcynacji w niższej temperaturze niż te powstałe w mokrych procesach chemicznych, co przekłada się na wysoką czystość materiału z mniej zaglomerowanymi nanocząstkami [138,139]. Metoda miękkiego odwzorowania polega na wzroście cząstek materiału finalnego na wzorcu, powodując wytworzenie uporządkowanej struktury mezoporowatej, którą uzyskuje się po usunięciu szablonu w procesie kalcynacji. Wprowadzenie do układu modyfikatora – miękkiej matrycy Pluronic<sup>®</sup> P-123 – miało na celu wywołanie korzystnych zmian strukturalnych i morfologicznych, prowadzących do poprawy parametrów struktury porowatej materiału. W publikacji **P6** na drodze zmodyfikowanej *in situ* syntezy mechanochemicznej z wykorzystaniem miękkiego wzorca otrzymano nowatorski materiał na bazie tlenku glinu wzbogacony związkami wanadu i lantanu, który z powodzeniem zastosowano w indukowanej amoniakiem selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu. Jak wcześniej wspomniano, proces SCR jest prawdopodobnie najpowszechniejszym sposobem regulacji emisji tlenków azotu do środowiska, dlatego też dotychczas wiele różnych substancji było wykorzystywane w roli katalizatora. Spośród poznanych materiałów prym zdecydowanie wiodą komercyjne katalizatory wsparte na związkach wanadu – V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> i V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> [81,82]. Materiały

te nie są jednak bez wad – wykazują niską odporność na zatrucie  $\text{SO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  oraz wąski zakres temperatur operacyjnych (300–400 °C) w przypadku  $\text{NH}_3$ -SCR. Dowiedziono, że osadzenie katalizatora wanadowego na tlenku glinu powoduje znaczne zwiększenie jego odporności na dezaktywację przez zatrucie  $\text{SO}_2$  [140–142]. Założono, że dodatkowa modyfikacja uodpornionego na zatrucie tlenkami siarki materiału katalitycznego  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$  przez wzbogacenie go związkami lantanu zwiększy ilość miejsc funkcyjnych i poprawi adhezję tlenków azotu do jego powierzchni, umożliwiając otrzymanie nowatorskiego, wysoce skutecznego w procesach SCR materiału katalitycznego.

Materiał  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{La}_2\text{O}_3$  otrzymano metodą miękkiego odwzorowania wspomaganą mechanochemicznie. Wykorzystano proces wysokoenergetycznego mielenia w młynie kulowym. Synteza przebiegała w naczyniu mielącym wyposażonym w osiem kulek z tlenku cyrkonu stabilizowanego itrem o średnicy centymetra każda. W naczyniu umieszczano Pluronic® P-123 (miękką matrycę), bemit (prekursor  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), metawanadan amonu (prekursor wanadu), wodę dejonizowaną oraz  $\text{HNO}_3$ . Dla próby referencyjnej pominięto prekursor wanadu, natomiast w przypadku materiałów modyfikowanych lantanem wprowadzano dodatkowo  $\text{LaCl}_3$ , jako prekursor  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Otrzymane materiały suszono, a następnie kalcynowano w rurowym piecu kwarcowym w temperaturze 600 °C przez 4 godziny, aby pozbyć się miękkiej matrycy polimerowej i uzyskać pożądaną krystaliczność.

Pierwszym krokiem było ustalenie najkorzystniejszej zawartości wanadu i czasu mielenia. Zsyntezowano czysty  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i po trzy próbki o szacowanych zawartościach wanadu 0,5, 1 oraz 2% masowych, w procesach trwających 3 i 5 godzin. Wydłużenie czasu trwania procesu nie przyczyniło się do istotnej zmiany właściwości fizykochemicznych otrzymanych materiałów, dlatego ze względów ekonomicznych najkorzystniejszy czas procesu ustalono na 3 godziny. Domieszka wanadu była stopniowo zwiększana do wartości 2% masowych, aby sprawdzić, czy materiał znacząco zmieni swoje właściwości strukturalne. Dla wszystkich zastosowanych domieszek wanadu obserwowano dobrą homogenizację materiału, dlatego do dodatkowego domieszkowania lantanem (0,5 i 1% masowych La w produkcie końcowym) wybrano matryce o najwyższej, dwuprocentowej zawartości wanadu.

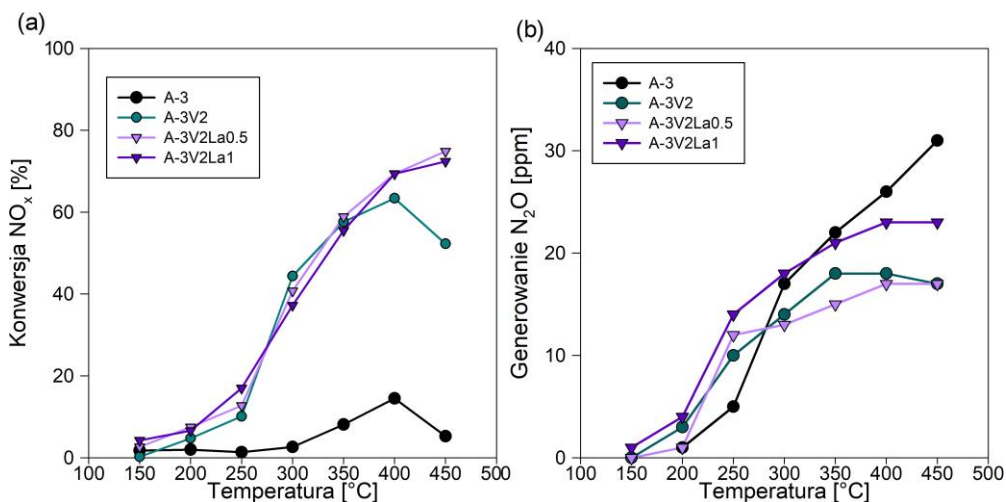
Otrzymane materiały poddano analizie fizykochemicznej, której wyniki potwierdziły skuteczność wbudowania wanadu i lantanu w ich strukturę. Na widmach



EDS zmodyfikowanych próbek odnotowano sygnały pochodzące od wanadu (1,1-4,3% wag.) i lantanu (0,5-1,1% wag.). We wszystkich próbkach wykryto także obecność sygnałów pochodzących od glinu przy ok. 1,486 keV ( $K\alpha Al$ ). Analiza XRF dodatkowo potwierdziła obecność tych pierwiastków w formach tlenkowych –  $Al_2O_3$  (89,3-100,0% wag.),  $V_2O_5$  (2,2-8,8% wag.) oraz  $La_2O_3$  (1,1-2,0% wag.). Stosując niskotemperaturową sorpcję azotu możliwym było ustalenie parametrów struktury porowatej zsyntezowanych układów. Krzywe adsorpcji-desorpcji azotu wszystkich badanych materiałów zaklasyfikowano jako izotermy typu IV [101], charakterystyczne dla materiałów mezoporowatych, na których powierzchni zachodzić mogą procesy adsorpcji jedno- i wielowarstwowej, a także kondensacji kapilarnej [143–145]. Powierzchnia właściwa otrzymanych materiałów wahała się w przedziale 279-337  $m^2/g$ , rozmiar porów pomiędzy 18-33 nm, a ich objętość 0,91-1,39  $cm^3/g$ , co dowodzi skuteczności proponowanej metody syntezy materiałów o wysokorozwiniętej strukturze porowatej. Na dyfraktogramach otrzymanych próbek zaobserwowano piki dyfrakcyjne, które można przypisać sygnałom pochodzącym od  $\alpha-Al_2O_3$  (piki 400, 422 i 620) oraz  $\gamma-Al_2O_3$  (piki 220, 311, 222 i 140) co pozostaje w zgodzie ze standardowym wzorcem  $Al_2O_3$  (baza danych ICDD, numer karty 79-1558) [146–148]. Domieszkowanie związkami wanadu i lantanu nie wpłynęło na wygląd dyfraktogramu, a tym samym na strukturę krystaliczną próbki. Nie zaobserwowano żadnych pików dyfrakcyjnych charakterystycznych dla innych związków chemicznych, co wskazuje, że wbudowane w strukturę domieszki mają charakter amorficzny. Jak wcześniej wspomniano, potencjał elektrokinetyczny ma istotny wpływ na przebieg procesów katalitycznych, gdyż determinuje oddziaływania elektrostatyczne. Dla wszystkich materiałów otrzymano podobne wyniki – próbki wykazywały dodatni potencjał dzeta w kwaśnym pH, osiągając punkt izoelektryczny blisko obojętnego pH (około 6-8), po którego przekroczeniu potencjał dzeta przyjmował wartość ujemną. Domieszkowanie próbek wanadem spowodowało spadek potencjału dzeta, natomiast wprowadzenie lantanu skutkowało jego znacznym wzrostem. Otrzymane dane eksperymentalne jednoznacznie wskazują, że zaproponowana metoda mechanochemiczna i jej modyfikacja *in situ* stanowią skuteczny sposób syntezy mezoporowatych hybryd  $Al_2O_3/V_2O_5/La_2O_3$ .

Kolejnym krokiem było poddanie czterech wybranych materiałów – czystego  $Al_2O_3$  (A-3),  $Al_2O_3/V_2O_5$  (A-3V2) oraz  $Al_2O_3/V_2O_5/La_2O_3$  o zawartości lantanu 0,5 i 1% mas. (odpowiednio A-3V2La0,5 i A-3V2La1) – testom aplikacyjnym w procesie

selektywnej redukcji katalitycznej tlenków azotu w zakresie temperatur 150-450 °C. Wyniki przeprowadzonych testów zaprezentowano na **Rysunku 13**.

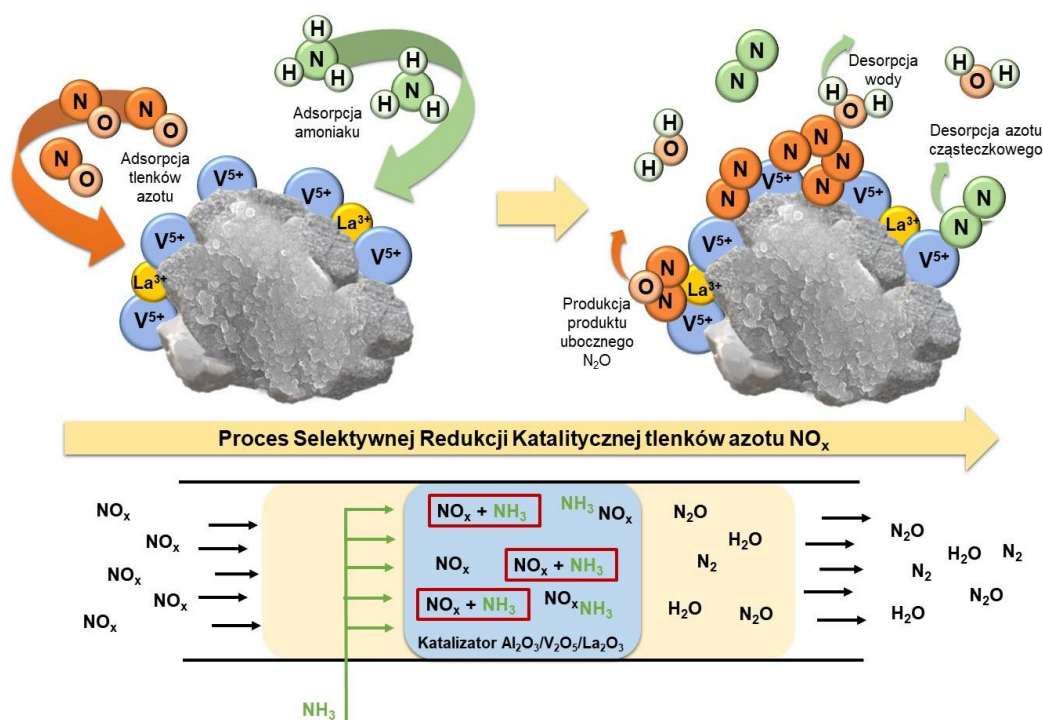


**Rysunek 13.** Wyniki badań katalitycznych obejmujących (a) konwersję NO<sub>x</sub> oraz (b) generowanie produktu ubocznego – N<sub>2</sub>O.

Na krzywych przedstawiających konwersję NO<sub>x</sub> (**Rysunek 13a**) wraz ze wzrostem temperatury obserwowano wzrost stopnia redukcji tlenków azotu. Czysty Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (próbka A-3) wykazywał najniższą, bliską zera redukcję NO<sub>x</sub>, osiągając maksymalną jej wartość 14% w 400 °C. Po przekroczeniu temperatury 400 °C materiał rozpoczął ponowną produkcję NO<sub>x</sub>. Po wbudowaniu w strukturę Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> związków wanadu (układ A-3V2) osiągnięto ogromną poprawę właściwości katalitycznych – osiągnięto 63% redukcji NO<sub>x</sub> w temperaturze 400 °C. Fakt ten jest potwierdzeniem skuteczności metody syntezy oraz nadania materiałowi właściwości katalitycznych poprzez modyfikację związkami wanadu, co stanowi potwierdzenie hipotezy postawionej w niniejszej dysertacji doktorskiej. Amoniak, w formie NH<sub>4</sub><sup>+</sup> jest silnie adsorbowany w sąsiedztwie miejsc V=O, a szybkość reakcji jest wprost proporcjonalna do liczby wiązań powierzchniowych V=O, co przyczynia się do poprawy aktywności katalitycznej materiału [149]. Niestety wciąż pojawiał się problem ponownego generowania zanieczyszczeń po przekroczeniu temperatury 400 °C. Domieszkowanie układu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> związkami lantanu spowodowało nieznaczny wzrost skuteczności redukcji NO<sub>x</sub> w temperaturach powyżej 350 °C, jednak co najbardziej istotne – zahamowało występowanie ponownego generowania tlenków azotu przez materiał katalityczny, na co może mieć wpływ szerszy zakres dodatniego ładunku powierzchniowego tych materiałów. Spośród przebadanych próbek materiały z lantanem (A-3V2La0.5

i A-3V2La1) wykazały najlepsze parametry katalityczne, osiągając współczynnik konwersji tlenków azotu odpowiednio 75 i 71% w temperaturze 450 °C, co w porównaniu z opisywanymi w literaturze katalizatorami, można uznać za wynik obiecujący.

Jednocześnie z konwersją tlenków azotu monitorowano tworzenie produktu ubocznego – N<sub>2</sub>O, a wyniki przedstawiono na **Rysunku 13b**. Generowanie substancji ubocznej wzrastało stopniowo wraz ze wzrostem temperatury reakcji we wszystkich analizowanych przypadkach. Ilość wytworzonego N<sub>2</sub>O w przypadku próbek modyfikowanych wanadem i lantanem nie przekroczyła 23 ppm w całym zakresie temperatur, natomiast dla czystego Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sięgnęła prawie 31 ppm w 450°C, co nadal jest niską wartością emisji. Na podstawie uzyskanych wyników zaproponowano mechanizm katalitycznego działania materiałów Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, widoczny na **Rysunku 14**.



**Rysunek 14.** Sugerowany mechanizm procesu selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu indukowanej amoniakiem z użyciem materiału Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w roli katalizatora.

Porównując wyniki katalitycznej redukcji tlenków azotu otrzymane dla matryc na bazie tlenku glinu z wydajnościami materiałów ZnO/V, które opisano w **P4**, widoczny jest znaczący wzrost skuteczności konwersji NO<sub>x</sub>, na co wpływ ma wiele czynników. Przede wszystkim bardziej rozwinięta powierzchnia właściwa Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> umożliwia lepsze rozproszczenie wanadu, dzięki czemu miejsca aktywne V=O są łatwiej dostępne dla cząsteczek NO<sub>x</sub>. Ponadto, dla materiałów na bazie tlenku glinu zastosowano znacznie

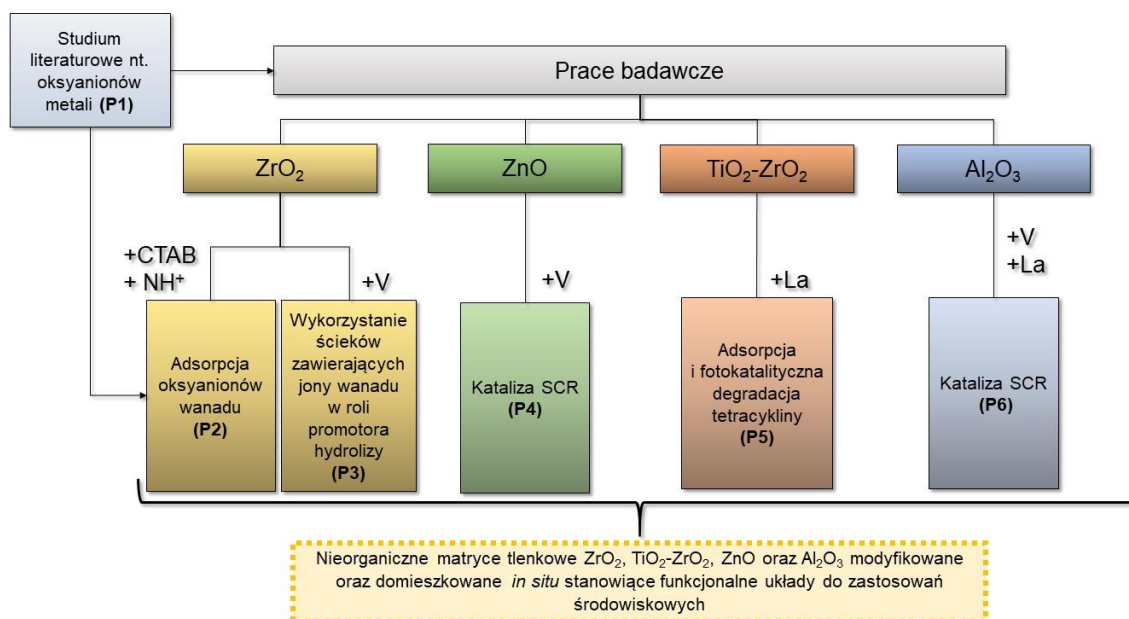
niższe stężenia związków wanadu, co wpływa na mniejsze zagęszczenie tychże miejsc. Aczkolwiek w przypadku próbki ZnO/V o najwyższej zawartości wanadu, otrzymanej z zastosowaniem  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  jako prekursora tego pierwiastka, uzyskano najwyższą wśród otrzymanych związków na bazie ZnO konwersję tlenków azotu, osiągającą ponad 60%. Może to mieć również związek z dużą zawartością azotu w postaci  $\text{NH}_4^+$  na powierzchni próbki, co korzystnie wpływa na proces degradacji tlenków azotu. Pomimo tego, związki oparte na tlenku glinu generalnie wykazują znacznie większe predyspozycje do zastosowania w procesie SCR, aniżeli te wsparte na ZnO.

W toku badań przeprowadzonych w pracy **P6** udowodniono skuteczność wbudowania *in situ* związków wanadu i lantanu w strukturę  $\text{Al}_2\text{O}_3$  podczas syntezy mechanochemicznej. Pośrednio potwierdza to skuteczność zaproponowanej drogi modyfikacji materiałów tlenkowych poprzez wprowadzenie domieszki w trakcie trwania syntezy, niezależnie od zastosowanej metody otrzymywania tychże materiałów. Dowiedziono także, że przeprowadzona modyfikacja przyczyniła się do znacznej poprawy właściwości katalitycznych otrzymanych materiałów względem materiału bazowego. Otrzymane, domieszkowane matryce nieorganiczne, przetestowane w procesie SCR, wykazały znaczną skuteczność w redukcji tlenków azotu. Modyfikacja  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z wykorzystaniem związków wanadu i lantanu spowodowała wystąpienie synergicznego efektu ich działania, skutkując powstaniem niezwykle wydajnych i prostych w otrzymywaniu materiałów katalitycznych.

Prace **P5 i P6** wskazują na skuteczność zaproponowanej modyfikacji metody zol-żel oraz mechanochemicznie wspomaganą metody miękkiego odwzorowania, przez wprowadzenie *in situ* prekursora lantanu, którego obecność potwierdzono we wszystkich modyfikowanych materiałach. Ponadto udowodniono, że wprowadzenie lantanu w strukturę materiałów tlenkowych przyczynia się do poprawy ich adhezji do konkretnej grupy zanieczyszczeń środowiskowych, a także wpływa pozytywnie na właściwości katalityczne, hamując powtórne generowanie  $\text{NO}_x$  po przekroczeniu temperatury  $400\text{ }^\circ\text{C}$  w procesie SCR. Zdolności adsorpcyjne i wydajność katalityczna otrzymanych materiałów poprawiły się dzięki zmianom zachodzącym w ich strukturze, morfologii i składzie chemicznym w związku z wprowadzeniem domieszek w postaci wanadu i/lub lantanu, po raz kolejny potwierdzając słuszność postawionej w celu pracy hipotezy badawczej.

## 7. Podsumowanie i wnioski

Badania przeprowadzone w ramach niniejszej dysertacji doktorskiej miały doprowadzić do zrealizowania postawionych celów pracy, a także udowodnienia przedłożonej hipotezy badawczej, głoszącej, że funkcjonalizacja/domieszkowanie materiałów tlenkowych na drodze adsorpcji oraz *in situ* takimi elementami jak m.in. lantan czy wanad wpłynie istotnie na zmianę ich parametrów strukturalnych, aktywność powierzchniową i funkcjonalność, predysponując je do zastosowań środowiskowych w procesach adsorpcji czy (foto)katalizy. Rezultaty przeprowadzonych badań, opisane w sześciu publikacjach **P1-P6**, umożliwiły szersze zgłębienie zagadnień związanych z modyfikacjami matryc nieorganicznych prowadzonymi *in situ* i ich późniejszym wykorzystaniem w aspektach środowiskowych. Przeprowadzone na samym początku prac studium literaturowe, opublikowane w formie artykułu przeglądowego **P1**, zaowocowało poznaniem zachowań oksyanionów metali w środowisku wodnym. Szczególnie istotne było to podczas opisywania procesów adsorpcji jonów wanadu na modyfikowanym materiale  $ZrO_2$ , co zaprezentowano w publikacji **P2**, a także ułatwiło zrozumienie mechanizmów, na drodze których jony wanadu łączą się z tlenkami metali, co było istotne w późniejszych etapach prac nad ich wbudowaniem w strukturę matryc nieorganicznych. Prace eksperymentalne prowadzono na czterech matrycach nieorganicznych  $ZrO_2$  (**P2**, **P3**),  $ZnO$  (**P4**),  $TiO_2-ZrO_2$  (**P5**) oraz  $Al_2O_3$  (**P6**) osadzając na ich powierzchni i wprowadzając w strukturę, podczas syntezy *in situ*, wybrane modyfikatory organiczne, wanad oraz lantan. Przy opracowywaniu układów tlenkowych brano pod uwagę możliwość ich późniejszego wykorzystania w technologiach związanych z oczyszczaniem środowiska ze szkodliwych substancji takich jak jony metali, farmaceutyki, a także tlenki azotu. Projektowanie każdego ze wspomnianych układów rozpoczynano od doboru matrycy nieorganicznej i modyfikatora/domieszki, następnie weryfikowano wybraną metodę syntezy i modyfikacji, a finalnie podejmowano próby zdefiniowania potencjału aplikacyjnego otrzymanych układów wspartych na tlenkach nieorganicznych. Uproszczony schemat przeprowadzonych badań zaprezentowano na **Rysunku 15**.



Rysunek 15. Schemat badań przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy doktorskiej.

Początkowym etapem prac eksperymentalnych niniejszej dysertacji, kluczowym dla powodzenia złożonych celów badawczych było potwierdzenie skuteczności osadzenia na powierzchni lub wbudowania w strukturę syntezowanych matryc nieorganicznych zastosowanych modyfikatorów/domieszek. W publikacji **P2** skupiono się na określeniu zdolności modyfikacji ditlenku cyrkonu poprzez zastosowanie bromku heksadecylotrimetyloamoniowego lub *N,N*-dimetylotetradecyloaminy podczas syntezy zol-żel, a następnie osadzenia jonów wanadu na powierzchni otrzymanych układów opartych na ditlenku cyrkonu. W obu przypadkach potwierdzono skuteczność modyfikacji *in situ*, a także dowiedziono, że otrzymane układy wykazują satysfakcjonujące powinowactwo względem jonów wanadu. Skuteczność osadzania wanadu na powierzchni otrzymanej matrycy umożliwiło podjęcie badań, których celem było wbudowanie jonów wanadu w strukturę matryc nieorganicznych na bazie ditlenku cyrkonu i tlenku cynku bezpośrednio podczas syntezy, co opisano w publikacjach **P3** i **P4**. Zarówno zastosowanie jonów wanadu w roli promotora hydrolizy (**P3**), jak i wprowadzenie ich w formie dodatkowego prekursora tego pierwiastka (**P4**) w syntezie zol-żel zaowocowało skutecznym wbudowaniem wanadu w strukturę matryc nieorganicznych. Równie skuteczne było wprowadzanie *in situ* prekursora wanadu podczas mechanochemicznie wspomaganą syntezę metodą miękkiego odwzorowania tlenku glinu (**P6**). Analogicznie dowiedziono skuteczności inkorporacji związków lantanu poprzez zastosowanie ich prekursora w metodzie zol-żel (**P5**) oraz miękkiego

odwzorowania (**P6**). We wszystkich badanych przypadkach potwierdzono skuteczność modyfikacji i udowodniono wbudowanie modyfikatora/domieszki na powierzchni lub w strukturze, co było jednym z kluczowych celów badawczych. Dowiedziono tym samym uniwersalności zaproponowanej metodyki modyfikacji, stosując ją z powodzeniem w różnych metodach syntezy – zol-żel czy miękkiego odwzorowania wspomaganego mechanochemicznie.

Kolejnym krokiem było określenie wpływu procesu funkcjonalizacji/domieszkowania na właściwości fizykochemiczne wytwarzanych materiałów w stosunku do wyjściowych komponentów. Modyfikacja matryc nieorganicznych na bazie ditlenku cyrkonu z wykorzystaniem CTAB oraz aminy zaowocowała wprowadzeniem w ich strukturę grup funkcyjnych metylowej i metylenowej ( $ZrO_2$ -CTAB) oraz aminowej ( $ZrO_2$ -NH<sup>+</sup>), których obecność zwiększyła powinowactwo materiałów tlenkowych względem jonów wanadu. Wprowadzenie CTAB nie wpłynęło znacząco na rozwinięcie powierzchni właściwej, jednak wprowadzenie aminy zauważalnie obniżyło jej wartość (**P2**). W przypadku domieszkowania jonami metali dążono przede wszystkim do poprawy właściwości katalitycznych uzyskanych układów na bazie tlenków nieorganicznych względem bazowych komponentów. Dowiedziono, że dodatek wanadu może mieć korzystny wpływ na rozwinięcie powierzchni właściwej domieszkowanych materiałów (**P3**, **P4**). Wszystkie otrzymane w pracy **P3** domieszkowane materiały  $ZrO_2/V$  wykazywały rozwiniętą powierzchnię właściwą (137-232 m<sup>2</sup>/g), porównywalną lub większą od wartości powierzchni czystego  $ZrO_2$  (141-145 m<sup>2</sup>/g). W badaniach przeprowadzonych w publikacji **P4** dowiedziono, że początkowo dodatek wanadu korzystnie wpływa na rozwinięcie powierzchni właściwej otrzymanego materiału tlenkowego  $ZnO/V$ , ale tylko do określonej ilości wprowadzanego wanadu. Trend ten obserwowano niezależnie od zastosowanego prekursora wanadu ( $NaVO_3$  czy  $NH_4VO_3$ ). Domieszkowanie związkami wanadu nie wpłynęło natomiast na strukturę krystaliczną  $Al_3O_2$ , jednak spowodowało spadek potencjału dzeta względem czystego tlenku glinu (**P6**). Wprowadzenie lantanu w strukturę matryc nieorganicznych przede wszystkim miało na celu zwiększenie adhezji zanieczyszczeń do powierzchni materiału tlenkowego, tym samym poprawiając jego zdolności adsorpcyjne (**P6**). Otrzymane materiały istotnie zmieniły swoje właściwości strukturalne, a tym samym aktywność powierzchniową i funkcjonalność względem

komponentów bazowych, co nadało im nowe lub uwypukliło istniejące cechy predysponujące ich zastosowanie w procesach środowiskowych.

Kluczowym elementem prac eksperymentalnych była weryfikacja potencjału użytkowego zsyntezowanych materiałów hybrydowych na bazie tlenków nieorganicznych. Dlatego zweryfikowano zsyntezowane układy w procesach adsorpcji oksyanionów wanadu (**P2**) i farmaceutyków (**P5**), oraz aspektach katalizy środowiskowej, obejmującej fotokatalityczną degradację tetracykliny (**P5**) oraz selektywną redukcję katalityczną tlenków azotu w układzie heterogenicznym, wspomaganą amoniakiem (**P4**, **P6**). Dowiedziono, że materiały tlenkowe na bazie  $ZrO_2$  modyfikowane *in situ* związkami CTAB i *N,N*-dimetylotetradecyloaminy mogą być wydajnymi adsorbentami jonów wanadu. Modyfikacja ditlenku cyrkonu z wykorzystaniem aminy przyczyniła się do poprawy pojemności sorpcyjnej, natomiast wykorzystanie CTAB spowodowało znaczny spadek maksymalnej pojemności monowarstwy (**P2**). Materiały  $TiO_2$ - $ZrO_2$  domieszkowane lantanem wykazały relatywnie wysokie powinowactwo względem zanieczyszczenia farmaceutycznego w procesie jego adsorpcji. Z kolei wprowadzenie wanadu istotnie wpłynęło na poprawę właściwości katalitycznych matryc nieorganicznych na bazie  $ZnO$  (**P4**) oraz  $Al_2O_3$  (**P6**). Porównując wyniki katalitycznej redukcji  $NO_x$  otrzymane dla matryc na bazie tlenku glinu z wydajnościami uzyskanymi dla materiałów  $ZnO/V$  zauważalny jest znaczny wzrost skuteczności konwersji  $NO_x$  przez materiały wsparte na tlenku glinu. Prawdopodobnym jest, że dzieje się tak ze względu na większe rozwinięcie powierzchni właściwej  $Al_2O_3$ , tym samym większą dostępność centrów aktywnych, również tych związanych z ugrupowaniami  $V=O$ , co sprawia, że są one łatwiej dostępne dla cząsteczek  $NO_x$ . W toku badań potwierdzono, że katalizatory zbudowane na tlenku glinu generalnie wykazują znacznie większe predyspozycje do zastosowania w procesie SCR, aniżeli te wsparte na  $ZnO$ .

Nadrzędnym celem prac eksperymentalnych było zaprojektowanie i synteza funkcjonalnych materiałów nieorganicznych do zastosowań środowiskowych z wykorzystaniem różnych metod syntezy realizowanych *in situ*, i cel ten w pełni zrealizowano. Udowodniono słuszność postawionej w celu pracy hipotezy badawczej. Ponadto, szerokie spektrum prac eksperymentalnych umożliwiło zdefiniowanie i zaproponowanie mechanizmów oddziaływań zsyntezowanych matryc nieorganicznych



na granicy faz w układach adsorpcyjnych i katalitycznych, co dopełniło realizację utylitarnego celu dysertacji. Opracowana w toku badań metoda domieszkowania stwarza możliwości do projektowania nowatorskich i multifunkcyjnych materiałów zwiększając spektrum ich praktycznego zastosowania. Prezentowane badania wnoszą istotny wkład w wiedzę o projektowaniu, syntezie i funkcjonalizacji hybrydowych materiałów opartych na tlenkach metali dedykowanych do zastosowań środowiskowych. Dodatkowo, opracowana procedura tworzenia funkcjonalnych matryc nieorganicznych zwiększa możliwości ingerencji w ich właściwości fizykochemiczne i może być platformą do dalszego rozwoju metod syntezy i szerszego, praktycznego zastosowania wytwarzanych materiałów. Na podstawie uzyskanych wyników badań oraz przeprowadzonego studium literaturowego, w dalszym toku badań należałoby sprawdzić:

- możliwość wykorzystania innych tlenków nieorganicznych np.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , w roli matrycy w procesach domieszkowania związkami wanadu oraz lantanu celem stworzenia unikalnego połączenia, które dzięki interesującym właściwościom  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ułatwiłoby ich separację z układów poprocesowych;
- możliwość wzbogacenia *in situ* otrzymanywanych matryc tlenkowych wykorzystywanych w procesach (foto)katalitycznych np. jonami ceru lub innymi wykazującymi istotny potencjał katalityczny – celem powinno być znalezienie wydajnego materiału, który będzie wykazywał istotną aktywność w niższych temperaturach;
- przeprowadzenie szerszego spektrum badań, szczególnie monitorowania przebiegu reakcji łączenia komponentów domieszkowanych, funkcjonalnych matryc nieorganicznych oraz mechanizmów adsorpcji i foto(katalizy).

## 8. Bibliografia

- [1] Y. Al-Douri, Y.A. Wahab, N.A. Hamizi, *Physical studies of metal oxide powders*, w: Metal Oxide Powder Technologies (pod red. Al-Douri Y.), Elsevier, (2020) 1–16. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817505-7.00001-4>.
- [2] M. Misono, *Chemistry and catalysis of mixed oxides*, Stud. Surf. Sci. Catal. 176, (2013) 25–65. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53833-8.00002-8>.
- [3] N. Tsuda, K. Nasu, A. Fujimori, K. Siratori, *Electronic conduction in oxides*, Springer Berlin Heidelberg, 2010. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-04011-9>.
- [4] V.E. Henrich, Metal-oxide surfaces, Prog. Surf. Sci. 50 (1995) 77–90.
- [5] C. Duran, Y. Jia, Y. Hotta, K. Sato, K. Watari, *Colloidal processing, surface characterization, and sintering of nano ZrO<sub>2</sub> powders*, J. Mater. Res. 20 (2005) 1348–1355. <https://doi.org/10.1557/JMR.2005.0168>.
- [6] A. Adamski, P. Jakubus, Z. Sojka, *Synthesis of nanostructured tetragonal ZrO<sub>2</sub> of enhanced thermal stability*, Nukleonika 51 (2006) 27–33.
- [7] M.C.U. López, M.A.A. Lemus, M.C. Hidalgo, R.L. González, P.Q. Owen, S. Oroz-Roiz, S.A.U. López, J. Acosta, *Synthesis and characterization of ZnO-ZrO<sub>2</sub> nanocomposites for photocatalytic degradation and mineralization of phenol*, J. Nanomater. 2019 (2019) 1015876. <https://doi.org/10.1155/2019/1015876>.
- [8] H.C. Madhusudhana, S.N. Shobhadevi, B.M. Nagabhushana, B. V Chaluvvaraju, M. V Murugendrappa, R.H. Krishna, H. Nagabhushana, N.R. Radhip, *Effect of fuels on conductivity, dielectric and humidity sensing properties of ZrO<sub>2</sub> nanocrystals prepared by low temperature solution combustion method*, J. Asian Ceram. Soc. 4 (2016) 309–318. <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2016.05.009>.
- [9] M.V. Ganduglia-Pirovano, A. Hofmann, J. Sauer, *Oxygen vacancies in transition metal and rare earth oxides: current state of understanding and remaining challenges*, Surf. Sci. Rep. 62 (2007) 219–270. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2007.03.002>.

- [10] T. Kozo, *Surface and catalytic properties of ZrO<sub>2</sub>*, Mater. Chem. Phys. 13 (1985) 347–364.
- [11] K. Pokrovski, K.T. Jung, A.T. Bell, *Investigation of CO and CO<sub>2</sub> adsorption on tetragonal and monoclinic zirconia*, Langmuir 17 (2001) 4297–4303. <https://doi.org/10.1021/la001723z>.
- [12] A.B. Djurisić, Y.H. Leung, *Optical properties of ZnO nanostructures*, Small 8 (2006) 944–961. <https://doi.org/10.1002/sml.200600134>.
- [13] L. Schmidt-Mende, J.L. Macmanus-Driscoll, *ZnO – nanostructures, defects, and devices*, Mater. Today. 10 (2007) 40–48.
- [14] V. Consonni, J. Briscoe, E. Kärber, X. Li, T. Cossuet, *ZnO nanowires for solar cells: a comprehensive review*, Nanotechnology 30 (2019) 362001. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab1f2e>.
- [15] X. Chen, Z. Wu, D. Liu, Z. Gao, *Preparation of ZnO photocatalyst for the efficient and rapid photocatalytic degradation of azo dyes*, Nanoscale Res. Lett. 12 (2017) 143. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1904-4>.
- [16] U. Diebold, *Structure and properties of TiO<sub>2</sub> surfaces: a brief review*, Appl. Phys. A 76 (2003) 681–687. <https://doi.org/10.1007/s00339-002-2004-5>.
- [17] C. Anderson, A.J. Bard, *An improved photocatalyst of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> prepared by a sol-gel synthesis*, J. Phys. Chem. A 99 (1995) 9882–9885.
- [18] K. Kocot, M. Zakrzyk, G. Dyrda, *Porównanie efektywności katalizatorów hybrydowych z matrycą mikro- i nanoanatazu w procesie fotodegradacji 4-nitrofenolu w wodzie*, w: Fizyczne, chemiczne i biologiczne aspekty nauki (pod red Pizoń J., Szala M.), Wydawnictwo Naukowe TYGIEL, (2017) 259–275.
- [19] F. Morales-Anzures, P. Salinas-Hernández, C. Ornelas-Gutiérrez, F.J. Tzompantzi-Morales, R. Pérez-Hernández, *Synthesis by the sol-gel method and characterization of Pt-promoted CuO/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts for decomposition of 2-propanol*, Catal. Today 349 (2018) 228-234. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.03.017>.

- [20] K. Ravindhranath, *Nano aluminum oxides as adsorbents in water remediation methods: a review*, *Rasayan J. Chem.* 10 (2017) 716–722. <https://doi.org/10.7324/RJC.2017.1031762>.
- [21] Z. Tan, S. Su, J. Qiu, F. Kong, Z. Wang, F. Hao, J. Xiang, *Preparation and characterization of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> composite and its effect on elemental mercury removal*, *Chem. Eng. J.* 195–196 (2012) 218–225. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.04.083>.
- [22] B. Dou, H. Chen, Y. Song, C. Tan, *Synthesis and characterization of heterostructured nanohybrid of MgO–TiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/montmorillonite*, *Mater. Chem. Phys. J.* 130 (2011) 63–66. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.05.035>.
- [23] J. Shao, F. Lin, Y. Li, H. Tang, Z. Wang, P. Liu, *Co-precipitation synthesized MnO<sub>x</sub>–CeO<sub>2</sub> mixed oxides for NO oxidation and enhanced resistance to low concentration of SO<sub>2</sub> by metal addition*, *Catalysts* 9 (2019) 519. <https://doi.org/10.3390/catal9060519>.
- [24] A. Douy, *Aqueous syntheses of forsterite (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) and enstatite (MgSiO<sub>3</sub>)*, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 24 (2002) 221–228. <https://doi.org/10.1023/A:1015332607551>.
- [25] S. Sakka, *Sol-gel process and applications*, w: *Handbook of Advanced Ceramics* (pod red. Somiya S.), Elsevier, (2013) 883–910. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385469-8.00048-4>.
- [26] B. Tyagi, K. Sidhpuria, B. Shaik, R.V. Jasra, *Synthesis of nanocrystalline zirconia using sol-gel and precipitation techniques*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 8643–8650. <https://doi.org/10.1021/ie060519p>.
- [27] B. Szczeńniak, S. Borysiuk, J. Choma, M. Jaroniec, *Mechanochemical synthesis of highly porous materials*, *Mater. Horizons* 7 (2020) 1457–1473. <https://doi.org/10.1039/D0MH00081G>.
- [28] Q. Zhang, F. Saito, *A review on mechanochemical syntheses of functional materials*, *Adv. Powder Technol.* 23 (2012) 523–531. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2012.05.002>.

- [29] K.A. Jarvis, C. Wang, A. Manthiram, P.J. Ferreira, *Role of composition on the atomic structure, oxygen loss, and capacity of layered Li-Mn-Ni oxide cathodes*, J. Mater. Chem. A 2 (2014) 1353–1362. <https://doi.org/10.1039/C3TA12440A>.
- [30] M. Marcos-Hernandez, D. Villagran, *Mesoporous composite nanomaterials for dye removal and other applications*, Compos. Nanoadsorbents 1 (2019) 265–293. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814132-8.00012-5>.
- [31] M.-M. Titirici, A. Funke, A. Kruse, *Hydrothermal carbonization of biomass*, w: Recent Advances in Thermochemical Conversion of Biomass (pod red. Pandey A., Bhaskar T., Stöcker M., Sukumaran R.) Elsevier, (2015) 325–352. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-00403-3>.
- [32] A.A. Keller, H. Wang, D. Zhou, H.S. Lenihan, G. Cherr, B.J. Cardinale, R. Miller, Z. Ji, *Stability and aggregation of metal oxide nanoparticles in natural aqueous matrices*, Environ. Sci. Technol. 44 (2010) 1962–1967. <https://doi.org/10.1021/es902987d>.
- [33] B. Faure, G. Salazar-Alvarez, A. Ahniyaz, I. Villaluenga, G. Berriozabal, Y.R. De Miguel, L. Bergstrom, *Dispersion and surface functionalization of oxide nanoparticles for transparent photocatalytic and UV-protecting coatings and sunscreens*, Sci. Technol. Adv. Mater. 14 (2013) 023001. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/14/2/023001>.
- [34] T. Textor, K. Opwis, T. Bahners, E. Schollmeyer, *Surface photografting of unsaturated alkoxy silanes onto polyolefins with excimer-UV lamps*, Silanes and Other Coupling Agents 4 (2007) 1–14. <https://doi.org/10.1163/ej.9789067644525.i-410.64>.
- [35] A. Agarwala, N. Kaynan, S. Zaidiner, R. Yerushalmi, *Surface modification of metal oxides by polar molecules in non-polar, polarizable solvent system*, Chem. Commun. 50 (2013) 5397–5399. <https://doi.org/10.1039/C3CC47140C>.
- [36] F. Ahangaran, A.H. Navarchian, *Recent advances in chemical surface modification of metal oxide nanoparticles with silane coupling agents: a review*, Adv. Colloid Interface Sci. 286 (2020) 102298. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102298>.

- [37] S. Mallakpour, M. Madani, *A review of current coupling agents for modification of metal oxide nanoparticles*, Prog. Org. Coatings 86 (2015) 194–207. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.05.023>.
- [38] R. Ahmad, M. Sardar, *Enzyme immobilization: an overview on nanoparticles as immobilization matrix*, Biochem. Anal. Biochem. 4 (2015). <https://doi.org/10.4172/2161-1009.1000178>.
- [39] K. Bachosz, K. Synoradzki, M. Staszak, M. Pinelo, A.S. Meyer, J. Zdarta, T. Jesionowski, *Bioconversion of xylose to xylonic acid via co-immobilized dehydrogenases for conjunct cofactor regeneration*, Bioorg. Chem. 93 (2019) 102747. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2019.01.043>.
- [40] K. Bachosz, J. Zdarta, L.D. Nghiem, T. Jesionowski, *Multienzymatic conversion of monosaccharides from birch biomass after pretreatment*, Environ. Technol. Innov. 28 (2022) 102874. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102874>.
- [41] E. Topoglidis, A.E.G. Cass, B.O. Regan, J.R. Durrant, *Immobilisation and bioelectrochemistry of proteins on nanoporous TiO<sub>2</sub> and ZnO film*, J. Electroanal. Chem. 517 (2001) 20–27. [doi.org/10.1016/S0022-0728\(01\)00673-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(01)00673-8).
- [42] R.C. Hoffmann, N. Koslowski, S. Sanctis, M.O. Liedke, A. Wagner, M. Butterling, J. Schneider, *Metal oxide double layer capacitors by electrophoretic deposition of metal oxides. Fabrication, electrical characterization and defect analysis using positron annihilation spectroscopy*, J. Mater. Chem. C 6 (2018) 9501–9509. <https://doi.org/10.1039/c8tc03330g>.
- [43] Q. Zhou, Z. Fang, J. Li, M. Wang, *Applications of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays in environmental and energy fields: a review*, Microporous Mesoporous Mater. 202 (2015) 22–35. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.09.040>.
- [44] R. Medhi, M.D. Marquez, T.R. Lee, *Visible-light-active doped metal oxide nanoparticles: review of their synthesis, properties, and applications*, ACS Appl. Nano Mater. 3 (2020) 6156–6185. <https://doi.org/10.1021/acsnm.0c01035>.
- [45] C. Diaz, M. Segovia, M.L. Valenzuela, *Solid state nanostructured metal oxides as photocatalysts and their application in pollutant degradation: a review*, Photochem. 2 (2022) 609–627. <https://doi.org/10.3390/photochem2030041>.

- [46] N. Serpone, *Is the band gap of pristine TiO<sub>2</sub> narrowed by anion- and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts?*, J. Phys. Chem. B. 110 (2006) 24287–24293. <https://doi.org/10.1021/jp065659r>.
- [47] K.Y. Kumar, H.B. Muralidhara, Y.A. Nayaka, J. Balasubramanyam, H. Hanumanthappa, *Low-cost synthesis of metal oxide nanoparticles and their application in adsorption of commercial dye and heavy metal ion in aqueous solution*, Powder Technol. 246 (2013) 125–136. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.05.017>.
- [48] A.A. Atia, *Adsorption of chromate and molybdate by cetylpyridinium bentonite*, Appl. Clay Sci. 41 (2008) 73–84. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.09.011>.
- [49] N. Ghosh, S. Das, G. Biswas, P.K. Haldar, *Review on some metal oxide nanoparticles as effective adsorbent in wastewater treatment*, Water Sci. Technol. 85 (2022) 3370–3395. <https://doi.org/10.2166/wst.2022.153>.
- [50] Z. Fallah, E. Nazarzadeh, M. Ghomi, F. Ahmadijokani, M. Amini, M. Tajbakhsh, M. Arjmand, G. Sharma, H. Ali, A. Ahmad, P. Makvandi, E. Lichtfouse, M. Sillanpaa, R.S. Varma, *Toxicity and remediation of pharmaceuticals and pesticides using metal oxides and carbon nanomaterials*, Chemosphere 275 (2021) 130055. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130055>.
- [51] M. Batzill, *Fundamental aspects of surface engineering of transition metal oxide photocatalysts*, Energy Environ. Sci. 4 (2011) 3275–3286. <https://doi.org/10.1039/c1ee01577j>.
- [52] A.M. Mahmoud, F.A. Ibrahim, S.A. Shaban, N.A. Youssef, *Adsorption of heavy metal ion from aqueous solution by nickel oxide nano catalyst prepared by different methods*, Egypt. J. Pet. 24 (2015) 27–35. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.02.003>.
- [53] V. Srivastava, E.N. Zare, P. Makvandi, X. Zheng, S. Iftekhara, A. Wu, V.V.T. Padil, B. Mokhtari, R.S. Varma, F.R. Tay, M. Sillanpaa, *Cytotoxic aquatic pollutants and their removal by nanocomposite based sorbents*, Chemosphere 258 (2020) 127324. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127324>.

- [54] A.K. Gupta, R.R. Naregalkar, V.D. Vaidya, M. Gupta, *Recent advances on surface engineering of magnetic iron oxide nanoparticles and their biomedical applications*, *Nanomedicine* 2 (2007) 23–39. <https://doi.org/10.2217/17435889.2.1.23>
- [55] E. Weidner, F. Ciesielczyk, *Removal of hazardous oxyanions from the environment using metal-oxide-based materials*, *Materials* 12 (2019) 927. <https://doi.org/10.3390/ma12060927> (P1).
- [56] L. Dambies, *Existing and prospective sorption technologies for the removal of arsenic in water*, *Sep. Sci. Technol.* 39 (2005) 603–626. <https://doi.org/10.1081/SS-120027997>.
- [57] Y. Jeong, M. Fan, S. Singh, C. Chuang, B. Saha, J.H. van Leeuwen, *Evaluation of iron oxide and aluminum oxide as potential arsenic(V) adsorbents*, *Chem. Eng. Process.* 46 (2007) 1030–1039. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2007.05.004>.
- [58] A. Gładysz-Płaska, E. Skwarek, T.M. Budnyak, D. Kołodyńska, *Metal ions removal using nano oxide Pyrolox<sup>TM</sup> material*, *Nanoscale Res. Lett.* 12 (2017) 1–9. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1870-x>.
- [59] D. Dickson, G. Liu, Y. Cai, *Adsorption kinetics and isotherms of arsenite and arsenate on hematite nanoparticles and aggregates*, *J. Environ. Manage.* 186 (2017) 261–267. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.068>.
- [60] M.A. Ahmed, S.M. Ali, S.I. El-dek, A. Galal, *Magnetite-hematite nanoparticles prepared by green methods for heavy metal ions removal from water*, *Mater. Sci. Eng. B* 178 (2013) 744–751. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2013.03.011>.
- [61] S.Y. Davydov, A. V Pavlyk, *Adsorption of vanadium on rutile: a change in the electron work function*, *Tech. Phys. Lett.* 29 (2003) 500–501. <https://doi.org/10.1134/1.1589570>.
- [62] F.-S. Zhang, H. Itoh, *Photocatalytic oxidation and removal of arsenite from water using*, *Chemosphere.* 65 (2006) 125–131. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.02.027>.



- [63] T. Misra, S. Mitra, S. Sen, *Adsorption studies of carbamazepine by green-synthesized magnetic nanosorbents*, *Nanotechnol. Environ. Eng.* 3 (2018) 1–12. <https://doi.org/10.1007/s41204-018-0040-4>.
- [64] J. Lin, B. Su, M. Sun, B. Chen, Z. Chen, *Biosynthesized iron oxide nanoparticles used for optimized removal of cadmium with response surface methodology*, *Sci. Total Environ.* 627 (2018) 314–321. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.170>.
- [65] J. Lopes, C. Roberto, S. Olavo, L. De Moura, *Preparation and evaluation of hydrocalumite-iron oxide magnetic intercalated with dodecyl sulfate for removal of agrichemicals*, *J. Environ. Manage.* 255 (2020) 109845. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109845>.
- [66] J.C. Védrine, *Importance, features and uses of metal oxide catalysts in heterogeneous catalysis*, *Chinese J. Catal.* 40 (2019) 1627–1636. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(18\)63162-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(18)63162-6).
- [67] P. Singh, M.M. Abdullah, S. Ikram, *Role of nanomaterials and their applications as photo-catalyst and sensors: a review*, *Nano Res. Appl.* 2 (2016) 1–10.
- [68] M. Nan, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, *Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review*, *Water Res.* 44 (2010) 2997–3027. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>.
- [69] C. Wang, J. Li, X. Lv, Y. Zhang, G. Guo, *Photocatalytic organic pollutants degradation in metal-organic frameworks*, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 2831–2867. <https://doi.org/10.1039/C4EE01299B>.
- [70] M.M. Khan, S.F. Adil, A. Al-Mayouf, *Metal oxides as photocatalysts*, *J. Saudi Chem. Soc.* 19 (2015) 462–464. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2015.04.003>.
- [71] H. Chen, C.E. Nanayakkara, V.H. Grassian, *Titanium dioxide photocatalysis in atmospheric chemistry*, *Chem. Rev.* 112 (2012) 5919–5948. <https://doi.org/10.1021/cr3002092>.
- [72] E.A. Biofilm, *Oxygen vacancy induced band gap narrowing of ZnO nanostructures by an electrochemically active biofilm*, *Nanoscale* 5 (2013) 9238. <https://doi.org/10.1039/c3nr02678g>.

- [73] H. Wang, A.L. Rogach, *Hierarchical SnO<sub>2</sub> nanostructures: recent advances in design, synthesis, and applications*, Chem. Mater. 26 (2014) 123–133. <https://doi.org/10.1021/cm4018248>.
- [74] M.H. Cho, *Defect-induced band gap narrowed CeO<sub>2</sub> nanostructures for visible light activities*, Ind. Eng. Chem. Res. 53 (2014) 9754–9763. <https://doi.org/10.1021/ie500986n>.
- [75] X. Zhang, J. Wang, Z. Song, H. Zhao, Y. Xing, M. Zhao, J. Zhao, Z. Ma, P. Zhang, N. Tsubaki, *Promotion of surface acidity and surface species of doped Fe and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> over CeO<sub>2</sub> catalytic for NH<sub>3</sub>-SCR reaction*, Mol. Catal. 463 (2019) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.11.002>.
- [76] S. Liu, H. Wang, Y. Wei, R. Zhang, S. Royer, *Morphology oriented ZrO<sub>2</sub> supported vanadium oxide for NH<sub>3</sub>- SCR process: importance of structural and textural properties*, ACS Appl. Mater. Interfaces 11 (2019) 22240–22254. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b03429>.
- [77] I. Nova, C. Ciardelli, E. Tronconi, D. Chatterjee, B. Bandl-Konrad, *NH<sub>3</sub>-NO/NO<sub>2</sub> chemistry over V-based catalysts and its role in the mechanism*, Catal. Today. 114 (2006) 3–12. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.02.012>.
- [78] K. Liu, F. Liu, L. Xie, W. Shan, H. He, *DRIFTS study of a Ce-W mixed oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>*, Catal. Sci. Technol. 5 (2015) 2290–2299. <https://doi.org/10.1039/C4CY01550A>.
- [79] W. Shan, Y. Yunbo, Y. Zhang, G. He, Y. Peng, J. Li, H. He, *Theory and practice of metal oxide catalyst design for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>*, Catal. Today 376 (2021) 292–301. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.05.015>.
- [80] N.-Y. Topsøe, *Mechanism of the selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia elucidated by in situ on-line Fourier transform infrared spectroscopy*, Science. 265 (1994) 1217–1279. <https://doi.org/10.1126/science.265.5176.1217>.
- [81] R. Mrad, A. Aissat, R. Cousin, D. Courcot, S. Siffert, *Catalysts for NO<sub>x</sub> selective catalytic reduction by hydrocarbons (HC-SCR)*, Appl. Catal. a Gen. 504 (2015) 542–548. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.10.021>.

- [82] X. Li, K. Li, Y. Peng, X. Li, Y. Zhang, D. Wang, J. Chen, J. Li, *Interaction of phosphorus with a FeTiO<sub>x</sub> catalyst for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>: influence on surface acidity and SCR mechanism*, Chem. Eng. J. 347 (2018) 173–183. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.035>.
- [83] P. Granger, V.I. Parvulescu, *Catalytic NO<sub>x</sub> abatement systems for mobile sources: from three-way to lean burn after-treatment technologies*, Chem. Rev. 111 (2011) 3155–3207. <https://doi.org/10.1021/cr100168g>.
- [84] Z. Ge, C. Wang, T. Chen, Z. Chen, T. Wang, L. Guo, G. Qi, J. Liu, *Preparation of Cu-doped ZnO nanoparticles via layered double hydroxide and application for dye-sensitized solar cells*, J. Phys. Chem. Solids 150 (2020) 109833. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109833>.
- [85] M. Elia, M.N. Uddin, M.A. Hossain, J.K. Saha, I.A. Siddiquey, D.R. Sarker, Z.R. Diba, J. Uddin, H.R. Choudhury, S.H. Firoz, *An experimental and theoretical study of the effect of Ce doping in ZnO/CNT composite thin film with enhanced visible light photo-catalysis*, Int. J. Hydrogen Energy 44 (2019) 20068–20078. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.056>.
- [86] G. Busca, L. Lietti, G. Ramis, F. Berti, *Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by ammonia over oxide catalysts: a review*, Appl. Catal. B Environ. 18 (1998) 1–36. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(98\)00040-X](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(98)00040-X).
- [87] Y. Inomata, S. Hata, E. Kiyonaga, K. Morita, K. Yoshida, M. Haruta, T. Murayama, *Synthesis of bulk vanadium oxide with a large surface area using organic acids and its low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR activity*, Catal. Today 376 (2020) 188–196. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.06.041>.
- [88] H. Kubota, T. Toyao, Z. Maeno, Y. Inomata, T. Murayama, N. Nakazawa, S. Inagaki, Y. Kubota, K. Shimizu, *Analogous mechanistic features of NH<sub>3</sub>-SCR over vanadium oxide and copper zeolite catalysts*, ACS Catal. 11 (2021) 11180–11192. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c02860>.
- [89] S. Reddy, A. Sayari, *Nanoporous zirconium oxide prepared using the supramolecular templating approach*, Catal. Lett. 38 (1996) 219–223. <https://doi.org/10.1007/BF00806572>.

- [90] S.E. Borjas-García, A. Medina-flores, L. Béjar, C. Aguilar, J.L. Bernal, *Synthesis of mesoporous zirconia by using CTAB as template*, *Microsc. Microanal.* 21 (2015) 1781–1782. <https://doi.org/10.1017/S143192761500968X>.
- [91] M.E. Mahmoud, A.E.H. Abou, A.K. Shehata, H.M. Header, E.A. Hamed, *Surface functionalized  $\gamma$ -alumina nanoparticles with N-cetyl-N,N,N-trimethyl ammonium bromide for adsorptive interaction with 2-nitrobenzoic and 4-nitrobenzoic acids*, *J. Mol. Liq.* 242 (2017) 1248–1262. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.07.102>.
- [92] N. Bouazizi, J. Vieillard, B. Samir, F. Le Derf, *Advances in amine-surface functionalization of inorganic adsorbents for water treatment and antimicrobial activities: a review*, *Polymers* 14 (2022) 1–32. <https://doi.org/10.3390/polym14030378>.
- [93] R.G. Kunz, J.F. Glannelli, H.D. Stensel, *Vanadium removal from industrial wastewaters*, *J. Water Pollut. Control Fed.* 48 (1976) 762–770. <https://doi.org/10.2307/25038577>.
- [94] S. Albrecht, G. Wendt, G. Lippold, A. Adamski, K. Dyrek, *Characterization of modified  $V_2O_5$ - $ZrO_2$  catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane*, *Solid State Ionics* 101–103 (1997) 909–914. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00387-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00387-1).
- [95] N. Padmamalini, K. Ambujam, *Optical and dielectric properties of  $ZrO_2$ - $V_2O_5$  nanocomposites by co-precipitation calcination method*, *Superlattices Microstruct.* 76 (2014) 376–384. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2014.10.021>.
- [96] F.L. Assem, A. Oskarsson, *Vanadium*, w: *Handbook on the Toxicology of Metals* (pod red. Nordberg G., Fowler B., Nordberg M.), Academic Press (2015) 1347–1367. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59453-2.00060-3>.
- [97] J. Noh, O. Yang, D.H. Kim, S.I. Woo, *Characteristics of the Pd-only three-way catalysts prepared by sol-gel method*, *Catal. Today.* 53 (1999) 575–582. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00145-5](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00145-5).

- [98] P. Rasheed, S. Haq, M. Waseem, S.U. Rehman, W. Rehman, N. Bibi, S.A.A. Shah, *Green synthesis of vanadium oxide-zirconium oxide nanocomposite for the degradation of methyl orange and picloram*, Mater. Res. Express. 7 (2020) 025011. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab6fa2>.
- [99] D.W. Lee, B.R. Yoo, *Advanced metal oxide (supported) catalysts: synthesis and applications*, J. Ind. Eng. Chem. 20 (2014) 3947–3959. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.08.004>.
- [100] P.S. Sundaram, S.S. Rajkumar, G. Arivazhagan, *Structural and optical properties of Mn doped ZnO nanoparticles prepared by co-precipitation method*, Phys. B Phys. Condens. Matter. 574 (2019) 411668. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.411668>.
- [101] M. Thommes, K. Kaneko, A. V Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*, Pure Appl. Chem. 87 (2015) 1–19. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [102] R. Joshi, P. Kumar, A. Gaur, K. Asokan, *Structural, optical and ferroelectric properties of V doped ZnO*, Appl. Nanosci. 4 (2013) 531–536. <https://doi.org/10.1007/s13204-013-0231-z>.
- [103] D. Toloman, A. Mesaros, A. Popa, T.D. Silipas, S. Neamtu, G. Katona, *V-doped ZnO particles: synthesis, structural, optical and photocatalytic properties*, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 27 (2016) 5691–5698. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4480-y>.
- [104] D. Ramimoghadam, M. Zobir, B. Hussein, Y.H. Taufiq-yap, *Synthesis and characterization of ZnO nanostructures using palm olein as biotemplate*, Chem. Cent. J. 7 (2013) 1–10. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-7-71>.
- [105] S. Bai, H. Jingwei, D. Li, R. Luo, A. Chen, C.C. Liu, *Quantum-sized ZnO nanoparticles: synthesis, characterization and sensing properties for NO<sub>2</sub>*, J. Mater. Chem. View 21 (2011) 12288–12294. <https://doi.org/10.1039/c1jm11302j>.

- [106] C. O'Dwyer, V. Lavayen, S. Newcomb, M. Santa Ana, E. Benavente, G. González, C.M.S. Torres, *Vanadate conformation variations in vanadium pentoxide nanostructures*, J. Electrochem. Soc. 154 (2007) 29–35. <https://doi.org/10.1149/1.2746556>.
- [107] Y.Y. Chan, Y.L. Pang, S. Lim, C.W. Lai, A.Z. Abdullah, W.C. Chong, *Biosynthesized Fe- and Ag-doped ZnO nanoparticles using aqueous extract of Clitoria ternatea Linn for enhancement of sonocatalytic degradation of Congo red*, Environ. Sci. Pollut. Res. 27 (2020) 34675–34691. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06583-z>.
- [108] S. Pian, F. Xy, R. Li, Y. Xiao, G. Dong, Y. Su, *V<sub>x</sub>-Na<sub>2</sub>TiOSiO<sub>4</sub> MWNTs: reduction of V<sup>5+</sup> by electronegative oxygen and doping mechanism of V<sup>4+</sup>, formation and its hydrogen uptake*, Int. J. Hydrogen Energy. 47 (2022) 6767–6776.
- [109] G. Hu, J. Yang, Y. Tian, B. Kong, Q. Liu, S. Ren, J. Li, M. Kong, *Effect of Ce doping on the resistance of Na over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> SCR catalysts*, Mater. Res. Bull. 104 (2018) 112–118. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.04.009>.
- [110] L. Huang, Y. Zeng, Z. Chang, Y. Zong, H. Wang, S. Zhang, Y. Yu, *Promotional effect of phosphorus modification on improving the Na resistance of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub>*, Mol. Catal. 506 (2022) 111565. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111565>.
- [111] L. Zhao, Y. Zhang, S. Bi, Q. Liu, *Metal-organic framework-derived CeO<sub>2</sub>-ZnO catalysts for C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR of NO: an in situ DRIFTS study*, RSC Adv. 9 (2019) 19236–19242. <https://doi.org/10.1039/c9ra03103k>.
- [112] A. Lanza, L. Zheng, R. Matarrese, L. Lietti, J. Grunwaldt, S. Alcove, J. Collier, A. Beretta, *HCl-doping of V/TiO<sub>2</sub>-based catalysts reveals the promotion of NH<sub>3</sub>-SCR and the rate limiting role of NO oxidative activation*, Chem. Eng. J. 416 (2021) 128933. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128933>.
- [113] L. Li, J. Ji, W. Tan, W. Song, X. Wang, X. Wei, K. Guo, W. Zhang, C. Tang, L. Dong, *Enhancing low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR performance of Fe-Mn/CeO<sub>2</sub> catalyst by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modification*, J. Rare Earths. 40 (2021) 1454–1461. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2021.08.012>.

- [114] L. Zhao, Z. Chen, P. Zhang, Y. Zhang, *Improved NO reduction by using metal–organic framework derived MnO<sub>x</sub>–ZnO*, RSC Adv. 10 (2020) 31780–31787. <https://doi.org/10.1039/d0ra04161k>.
- [115] I. Aslan, K. Altinisik, A. Keskin, K. Ocakoglu, *The effects of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based DOC and SCR catalyst on the exhaust emissions of diesel engines*, Fuel. 262 (2019) 116501. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116501>.
- [116] X. Wang, X. Du, J. Xue, G. Yang, Y. Chen, L. Zhang, *New insights into the N<sub>2</sub>O formation mechanism during selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over V-based catalyst*, Catal. Today 355 (2020) 555–562. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.06.052>.
- [117] J. Tian, Q. Shao, J. Zhao, D. Pan, M. Dong, C. Jia, T. Ding, T. Wue, Z. Guo, *Microwave solvothermal carboxymethyl chitosan templated synthesis of TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> composites toward enhanced photocatalytic degradation of Rhodamine B*, J. Colloid Interface Sci. 541 (2019) 18–29. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.01.069>.
- [118] A. Kubiak, K. Siwińska-Ciesielczyk, Z. Bielan, A. Jurek-Zielińska, T. Jesionowski, *Synthesis of highly crystalline photocatalysts based on TiO<sub>2</sub> and ZnO for the degradation of organic impurities under visible-light irradiation*, Adsorption 25 (2019) 309–325. <https://doi.org/10.1007/s10450-019-00011-x>.
- [119] F. Morales-Anzures, P. Salinas-Hernandez, C. Ornelas-Gutierrez, F.J. Tzompantzi-Morales, R. Perez-Hernandez, *Synthesis by the sol-gel method and characterization of Pt-promoted CuO/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts for decomposition of 2-propanol*, Catal. Today. 349 (2020) 228–234. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.03.017>.
- [120] M. Lu, H. Du, B. Wei, J. Zhu, M. Li, Y. Shan, J. Shen, C. Song, *Hydrodeoxygenation of guaiacol on Ru catalysts: influence of TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> composite oxide supports*, Ind. Eng. Chem. Res. 56 (2017) 12070–12079. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02569>.

- [121] J. Li, X. He, G. Zhang, R. Hang, X. Huang, B. Tang, X. Zhang, *Electrochemical corrosion, wear and cell behavior of ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> alloyed layer on Ti-6Al-4V*, *Bioelectrochemistry* 121 (2018) 105–114. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2018.01.011>.
- [122] J. Gościńska, F. Ciesielczyk, Lanthanum enriched aminosilane-grafted mesoporous carbon material for efficient adsorption of tartrazine azo dye, *Microporous Mesoporous Mater.* 280 (2019) 7–19. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.01.033>.
- [123] M. Milanović, L.M. Nikolić, *Modification of TiO<sub>2</sub> nanoparticles through lanthanum doping and PEG templating*, *Process. Appl. Ceram.* 8 (2014) 195–202. <https://doi.org/10.2298/PAC1404195M>.
- [124] D.Q. Peng, X.D. Bai, B.S. Chen, *Surface analysis and corrosion behavior of zirconium samples implanted with yttrium and lanthanum*, *Surf. Coatings Technol.* 190 (2005) 440–447. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.05.024>.
- [125] Y. Bao, Q. Zhou, Y. Wang, *Adsorption characteristics of tetracycline by two soils: assessing role of soil organic matter*, *Aust. J. Soil Res.* 47 (2009) 286–295. <https://doi.org/10.1071/SR08112>.
- [126] R. Bautista, W. Anderson, S. Pagsuyoin, J. Muñoz, I.I.E. Procedure, *Degradation of tetracycline in synthesized wastewater using immobilized TiO<sub>2</sub> on rotating corrugated aluminum drum*, *IEEE Systems and Information Engineering Design Symposium 2015* (2015) 115–119. <https://doi.org/10.1109/SIEDS.2015.7116957>.
- [127] R. Hao, X. Xiao, X. Zuo, J. Nan, W. Zhang, *Efficient adsorption and visible-light photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride using mesoporous BiOI microspheres*, *J. Hazard. Mater.* 209–210 (2012) 137–145. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.006>.
- [128] S. Bouafia-Chergui, H. Zemmouri, M. Chabani, A. Bensmaili, *TiO<sub>2</sub> - photocatalyzed degradation of tetracycline: kinetic study, adsorption isotherms, mineralization and toxicity reduction*, *Desalin. Water Treat.* 1 (2015) 1–8. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1082507>.



- [129] D. Wang, F. Jia, H. Wang, F. Chen, Y. Fang, W. Dong, G. Zeng, X. Li, Q. Yang, X. Yuan, *Simultaneously efficient adsorption and photocatalytic degradation of tetracycline by Fe-based MOFs*, J. Colloid Interface Sci. 519 (2018) 273–284. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.02.067>.
- [130] M. Brigante, P.C. Schulz, *Remotion of the antibiotic tetracycline by titania and titania–silica composed materials*, J. Hazard. Mater. 192 (2011) 1597–1608. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.06.082>.
- [131] Y. Shi, Z. Yang, B. Wang, H. An, Z. Chen, H. Cui, *Adsorption and photocatalytic degradation oftetracycline hydrochloride using a palygorskite-supported Cu<sub>2</sub>O–TiO<sub>2</sub> composite*, Appl. Clay Sci. 119 (2016) 311–320. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.10.033>.
- [132] Y. Chen, L. Duan, F. Wang, H. Yang, C. Mao, J. Gao, Y. Chen, J. Gao, *Tetracyclines adsorption onto alumina: a comparative experimental and molecular dynamics simulation study*, J. Dispers. Sci. Technol. 39 (2018) 1376–1384. <https://doi.org/10.1080/01932691.2017.1404915>.
- [133] E.F. Sulaikhah, R. Kurniawan, M.F. Pradipta, W. Trisunaryanti, A. Syoufian, *Cobalt doping on zirconium titanate as a potential photocatalyst with visible-light-response*, Indones. J. Chem. 20 (2020) 911–918. <https://doi.org/10.22146/ijc.49459>.
- [134] J. Yi, Y. Sun, J. Gao, C. Xu, *Synthesis of crystalline  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with high purity*, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 19 (2009) 1237–1242. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(08\)60435-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(08)60435-5).
- [135] S. Ali, Y. Abbas, Z. Zuhra, I.S. Butler, *Synthesis of  $\gamma$ -alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles and their potential for use as an adsorbent in the removal of methylene blue dye from industrial wastewater*, Nanoscale Adv. 1 (2019) 213–218. <https://doi.org/10.1039/c8na00014j>.
- [136] J. Li, Y. Pan, C. Xiang, Q. Ge, J. Guo, *Low temperature synthesis of ultrafine  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder by a simple aqueous sol-gel process*, Ceram. Int. 32 (2006) 587–591. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.04.015>.

- [137] S. Kim, Y. Lee, K. Jun, J. Park, H.S. Potdar, *Synthesis of thermo-stable high surface area alumina powder from sol-gel derived boehmite*, Mater. Chem. Phys. 104 (2007) 56–61. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.02.044>.
- [138] H. Gao, Z. Li, P. Zhao, *Green synthesis of nanocrystalline  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders by both wet-chemical and mechanochemical methods*, Mod. Phys. Lett. B. 32 (2018) 1–9. <https://doi.org/10.1142/S0217984918501099>.
- [139] M. Ullah, M.E. Ali, S.B.A. Hamid, *Surfactant-assisted ball milling: a novel route to novel materials with controlled nanostructure - a review*, Rev. Adv. Mater. Sci. 37 (2014) 1–14.
- [140] G.L. Bauerle, S.C. Wu, K. Nobe, *Parametric and durability studies of NO<sub>x</sub> reduction with NH<sub>3</sub> on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts*, Ind. Eng. Chem. Res. 17 (1978) 117–122. <https://doi.org/10.1021/i360066a006>.
- [141] G.L. Bauerle, S.C. Wu, K. Nobe, *Catalytic reduction of nitric oxide with ammonia on vanadium oxide and iron-chromium oxide*, Ind. Eng. Chem. Res. 14 (1975) 268–273. <https://doi.org/10.1021/i360056a009>.
- [142] I.-S. Nam, J.W. Eldridge, J.R. Kittrell, *Deactivation of a vanadia-alumina catalyst for NO reduction by NH<sub>3</sub>*, Ind. Eng. Chem. Res. 25 (1986) 192–197. <https://doi.org/10.1021/i300022a012>.
- [143] K.A. Cychosz, M. Thommes, *Progress in the physisorption characterization of nanoporous gas storage materials*, Engineering 4 (2018) 559–566. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2018.06.001>.
- [144] M.D.U. Donohue, G.L. Aranovich, *Classification of Gibbs adsorption isotherms*, Adv. Colloid Interface Sci. 76–77 (1998) 137–152. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00044-X](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00044-X).
- [145] K.V. Kumar, G. Srinivas, B. Wood, K.A. Ramisetty, A.A. Stewart, C.A. Howard, D. Brett, F. Rodriguez-Reinoso, *Characterization of adsorption site energies and heterogeneous surfaces of porous materials*, J. Mater. Chem. A. 7 (2019) 10104–10137. <https://doi.org/10.1039/C9TA00287A>.

- [146] T. Chaieb, L. Delannoy, C. Louis, C. Thomas, *Promoting Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> performance in low-temperature H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR by thermal pretreatment of  $\gamma$ -alumina in water*, Catal. Letters 146 (2016) 2622–2629. <https://doi.org/10.1007/s10562-016-1864-9>.
- [147] S.A. Ansari, Q. Husain, *Immobilization of Kluyveromyces lactis  $\beta$ -galactosidase on concanavalin a layered aluminium oxide nanoparticle – its future aspects in biosensor applications*, J. Mol. Catal. B Enzym. 70 (2011) 119–126. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2011.02.016>.
- [148] K. Djebaili, Z. Mekhalif, A. Boumaza, A. Djelloul, *XPS, FTIR, EDX, and XRD analysis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scales grown on PM2000 alloy*, J. Spectrosc. 2015 (2015) 868109. <https://doi.org/10.1155/2015/868109>.
- [149] A. Miyamoto, Y. Yamazaki, M. Inomata, Y. Murakami, *Determination of the number of vanadium=oxygen species on the surface of vanadium oxide catalysts. 1. Unsupported vanadium pentoxide and vanadium pentoxide/titanium dioxide treated with an ammoniacal solution*, J. Phys. Chem. 85 (1981) 2366–2372. <https://doi.org/10.1021/j150616a015>.

## 9. Aktywność naukowa

### 9.1. Publikacje naukowe:

- **Weidner E.**, Ciesielczyk F., *Removal of hazardous oxyanions from the environment using metal-oxide-based materials*, *Materials* 12 (2019) 927, doi:10.3390/ma12060927 (**IF = 3,748; P<sub>MeiN</sub> = 140**).
- Mazurek K., **Weidner E.**, Drużyński S., Ciesielczyk F., Kielkowska U., Wróbel-Kaszanek A., Jesionowski T., *Lanthanum enriched TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> hybrid material with tailored physicochemical properties dedicated to separation of lithium and cobalt(II) raising from the hydrometallurgical stage of the recycling process of lithium ion batteries*, *Hydrometallurgy* 197 (2020) 105448, doi:10.1016/j.hydromet.2020.105448 (**IF = 4,217; P<sub>MeiN</sub> = 140**).
- **Weidner E.**, Piasecki A., Siwińska-Ciesielczyk K., Jesionowski T., Ciesielczyk F., *Synthesis of vanadium-enriched oxide materials via modified sol-gel route with the use of waste solutions contaminated with vanadium ions*, *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 56 (2020) 60-75, doi: 10.37190/ppmp/126683 (**IF = 1,213; P<sub>MeiN</sub> = 70**).
- **Weidner E.**, Siwińska-Ciesielczyk K., Moszyński D., Jesionowski T., Ciesielczyk F., *A comprehensive method for tetracycline removal using a lanthanum-enriched titania-zirconia oxide system with tailored physicochemical properties*, *Environmental Technology & Innovation* 24 (2021) 102016, doi: 10.1016/j.eti.2021.102016 (**IF = 7,758; P<sub>MeiN</sub> = 70**).
- **Weidner E.**, Karbassiyazdi E., Altaee A., Jesionowski T., Ciesielczyk F., *Hybrid metal oxide/biochar materials for wastewater treatment technology: a review*, *ACS Omega* 7 (2022) 27062–27078, doi: 10.1021/acsomega.2c02909 (**IF = 4,132; P<sub>MeiN</sub> = 70**).
- Bednarek W.H., Ciesielczyk F., Odalanowska M., **Weidner E.**, Szymańska J., Nowakowska N., Paukszta D., *Crystallization process in the isotactic polypropylene melts with ZrO<sub>2</sub>·SiO<sub>2</sub> hybrids in quiescent and dynamic conditions*, *Journal of Polymer Research* 29 (2022) 171, doi: 10.1007/s10965-022-03015-4. (**IF = 3,061; P<sub>MeiN</sub> = 70**).
- **Weidner E.**, Wójcik G., Kołodyńska D., Jesionowski T., Ciesielczyk F., *Insight into the removal of vanadium ions from model and real wastewaters using surface*

*grafted zirconia-based adsorbents: batch experiments, equilibrium and mechanism study*, Journal of Environmental Management 324 (2022) 116306, doi: 10.1016/j.jenvman.2022.116306 (IF = 8,910; P<sub>MeiN</sub> = 100).

- **Weidner E.**, Kurc B., Samojeden B., Pięłowska M., Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T., Ciesielczyk F., *Exploiting the multifunctionality of a designed vanadium-doped ZnO hybrid for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> and electrochemical applications*, Journal of Environmental Chemical Engineering 10 (2022) 108780, doi: 10.1016/j.jece.2022.108780 (IF = 7,968; P<sub>MeiN</sub> = 100).
- **Weidner E.**, Dubadi R., Samojeden B., Piasecki A., Jesionowski T., Jaroniec M., Ciesielczyk F., *Mechanochemical synthesis of alumina-based catalysts enriched with vanadia and lanthana for selective catalytic reduction of nitrogen oxides*, Scientific Reports 12 (2022) 21294, doi: 10.1038/s41598-022-25869-w (IF = 4,996; P<sub>MeiN</sub> = 140).
- **Weidner E.**, Bartczak P., Gościńska J., Jesionowski T., Jaroniec M., Ciesielczyk F., *Soft-templating synthesis of mesoporous alumina enriched with lanthana and its potential as diclofenac delivery system*, Microporous and Mesoporous Materials, (praca po recenzji; IF = 5,876; P<sub>MeiN</sub> = 100).
- **Sumaryczny IF = 51,879 ; Sumaryczne P<sub>MeiN</sub> = 1000)**

## 9.2. Komunikaty na konferencjach:

- **Weidner E.**, Pluta J., Siwińska-Ciesielczyk K., Ciesielczyk F., *Photocatalytic degradation of tetracycline using titania-zirconia oxide system modified with lanthanum*, XI Konferencja Technologie Bezodpadowe i Zagospodarowanie Odpadów w Przemysle i Rolnictwie, Międzyzdroje 11-14.06.2019.
- **Weidner E.**, Matysiak M., Ciesielczyk F., Jesionowski T., *Wykorzystanie odpadowych roztworów zanieczyszczonych jonami cynku w modyfikacji tlenku cyrkonu*, XII Ogólnopolskie Sympozjum Nauka i Przemysł – Metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, Lublin 25-27.06.2019.

## 9.3. Postery na konferencjach:

- Norman M., **Weidner E.**, Zgoła-Grześkowiak A., Jesionowski T., *Fotokatalityczny rozkład fenolu i jego pochodnych*, X Ogólnopolskie Sympozjum

Nauka i Przemysł – Metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, Lublin 21-23.06.2017.

- **Weidner E.**, Norman M., Zgoła-Grześkowiak A., Jesionowski T., *Fotokatalityczna degradacja zanieczyszczeń fenolowych z wykorzystaniem układu hybrydowego szkielet gąbki morskiej-sulfonowana ftalocyjanina żelaza(III)*, II Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, Poznań 02.12.2017.
- **Weidner E.**, Sudoł K., Siwińska-Ciesielczyk K., Ciesielczyk F., *Application of the titania-zirconia oxide system modified with lanthanum in tetracycline adsorption*, XI Konferencja Technologie Bezodpadowe i Zagospodarowanie Odpadów w Przemysle i Rolnictwie, Międzyzdroje 11-14.06.2019.
- **Weidner E.**, Ciesielczyk F., Jesionowski T., *Application of metaloxyanion solutions as hydrolysis promoters in the sol-gel method*, Interfacial Phenomena in Theory and Practice, The XIV<sup>th</sup> Summer School for Postgraduate Students and Young Researchers, Sudomie 24-28.06.2019.
- **Weidner E.**, Mikołajewicz D., Jesionowski T., Ciesielczyk F., *Synteza układów hybrydowych  $ZrO_2-SiO_2/Zn$  metodą zol-żel z wykorzystaniem odpadowych roztworów jonów cynku w roli promotora hydrolizy*, XII Ogólnopolskie Sympozjum Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, Lublin 25-27.06.2019.
- Kubiak A., **Weidner E.**, Bartkowiak A., Zalas M., Siwińska-Ciesielczyk K., Jesionowski T., *Wspomagana mikrofalami synteza nanometrycznego  $TiO_2$  do zastosowań fotokatalitycznych i fotoelektrochemicznych*, III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, Poznań 7.12.2019.
- **Weidner E.**, Kubiak A., Nowicka A., Rogut K., Siwińska-Ciesielczyk K., Jesionowski T., Ciesielczyk F., *Testy w zakresie usuwania diklofenaku z modelowych roztworów wodnych z wykorzystaniem adsorbentu tlenkowego*, III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, Poznań 7.12.2019.
- **Weidner E.**, Kubiak A., Nowicka A., Rogut K., Siwińska-Ciesielczyk K., Jesionowski T., Ciesielczyk F., *Charakterystyka fizykochemiczna tlenku glinu modyfikowanego lantanem, zsyntezowanego metodą miękkiego odwzorowania*,

III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, Poznań 7.12.2019.

- **Weidner E.**, Stanisław M., Jesionowski T., Ciesielczyk F., Wpływ dodatku wanadu na właściwości fizykochemiczne układów hybrydowych ZrO<sub>2</sub>/V, XIII Ogólnopolskie Sympozjum Nauka i Przemysł – Metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, Lublin 25-27.06.2021.
- **Weidner E.**, Samojedem B., Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T., Ciesielczyk F., Projektowanie, ocena właściwości fizykochemicznych oraz testy katalityczne tlenku cynku domieszkowanego wanadem, X Kongres Technologii Chemicznej, Wrocław 11-14.05.2022.

#### 9.4. Udział w projektach:

- **03/2019-02/2021**, OPUS 15 (2018/29/B/ST8/01122) „Projektowanie i wytwarzanie funkcjonalnych matryc nieorganicznych metodami in situ oraz przez neutralizację odpadowych ścieków zawierających wanadany: właściwości, oddziaływania powierzchniowe, testy katalityczne i elektrochemiczne”, **wykonawca** (stypendysta doktorant).

Kierownik projektu: prof. dr hab. inż. Teofil Jesionowski

#### 9.5. Staże naukowe:

- **25.11.2019 – 08.12.2019**, **University of Technology Sydney, Australia** w ramach projektu NAWA Prom “Współpraca PUT-UTS akceleracją zdolności publikacyjnej doktorantów. Międzynarodowa Wymiana Stypendialna Doktorantów i Kadry Akademickiej” Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego.
- **01.05.2021 – 31.07.2021**, **Katedra Technologii Paliw, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Polska** w ramach Interdyscyplinarnych Studiów Doktoranckich *NanoBioTech* współfinansowanych przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, Fundusze Europejskie, Europejski Fundusz Społeczny oraz Rzeczpospolitą Polską.
- **06.09.2021 – 06.12.2021**, **Department of Chemistry and Biochemistry, Kent State University, Ohio, USA** w ramach programu Exchange Program to the United States organizowanego przez The Kościuszko Foundation 2020/2021.

P1



Review

# Removal of Hazardous Oxyanions from the Environment Using Metal-Oxide-Based Materials

Ewelina Weidner and Filip Ciesielczyk \*

Institute of Chemical Technology and Engineering, Faculty of Chemical Technology, Poznan University of Technology, Berdychowo 4, PL-60965 Poznan, Poland; ewelina.a.weidner@doctorate.put.poznan.pl

\* Correspondence: filip.ciesielczyk@put.poznan.pl; Tel.: +48-61-6653626

Received: 11 February 2019; Accepted: 14 March 2019; Published: 20 March 2019



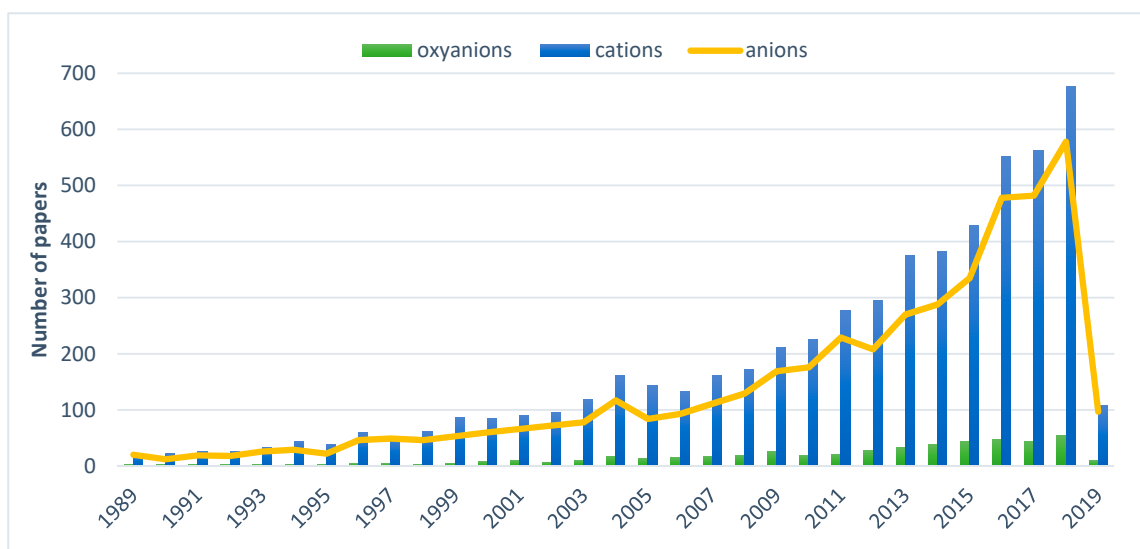
**Abstract:** Scientific development has increased the awareness of water pollutant forms and has reawakened the need for its effective purification. Oxyanions are created by a variety of redox-sensitive metals and metalloids. These species are harmful to living matter due to their toxicity, nondegradability, and mobility in aquatic environments. Among a variety of water treatment techniques, adsorption is one of the simplest, cheapest, and most effective. Since metal-oxide-based adsorbents poses a variety of functional groups onto their surface, they were widely applied in ions sorption. In this paper adsorption of harmful oxyanions by metal oxide-based materials according to literature survey was studied. Characteristic of oxyanions originating from As, V, B, W and Mo, their probable adsorption mechanisms and comparison of their sorption affinity for metal-oxide-based materials such as iron oxides, aluminum oxides, titanium dioxide, manganese dioxide, and various oxide minerals and their combinations are presented in this paper.

**Keywords:** oxyanions; sorption; metal oxides; environment pollution; water purification; adsorbents; hazardous metals

## 1. Introduction

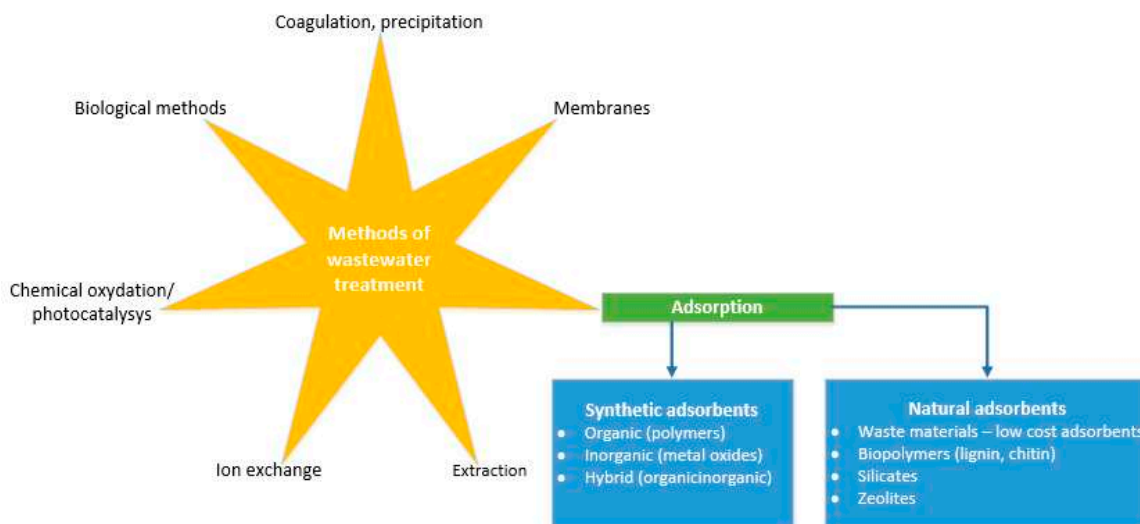
Intensive industrial development has contributed to the increased pollution of the environment with hazardous metals and metalloids. The majority of these elements are redox sensitive and some of their oxidation states can form oxyanions in solution. Oxyanions (or oxoanions) are polyatomic negatively charged ions containing oxygen with the generic formula  $A_xO_y^{z-}$  (where A represents a chemical element and O represents an oxygen atom) [1]. Those compounds represent a range of different species depending both on pH and redox potential [2]. Oxyanions of As, V, B, W, and Mo are commonly found trace pollutants in various waste streams [1,3]. Metal(loid) oxyanions are characterized by toxicity [4–6], nonbiodegradability [5,6], and high solubility in water [7], which makes them extremely mobile harmful species which easily bioaccumulate in the environment and in the food chain [8]. Thus these species are very dangerous even at low concentrations. They can be transferred into living organisms via inhalation, ingestion, and skin adsorption, causing irreversible effects [5]. The main sources of hazardous oxyanions are alkaline wastes originating from high temperature processes with the thermal treatment of waste, fossil fuel combustion, and ferrous or non-ferrous metal smelting [2], nonetheless they are also produced in microelectronics, electroplating, metal finishing, battery manufacturing, tannery, metallurgy, and fertilizer industries [5]. However industrial activities are significantly increasing the concentration of oxyanions, and there are environments where geological formations promote dissolution of weak-acid oxyanion species, like arsenic, vanadium, or antimony, which pollute ground water sources used by local communities [9]. Considering the harmful properties of metal(loid) oxyanions, their effective elimination from water and wastewater is becoming a key issue for environment and public health protection. Nonetheless in comparison

with research concerning cationic pollutants, number of works pertained to oxyanions removal is still dramatically low, what can be seen on the chart presented in Figure 1.



**Figure 1.** Bar chart of the number of articles per year concerning cations, anions and oxyanions adsorption for the 1989–28 January 2019. The statistical data were obtained by searching “adsorption metal oxide cations/anions/oxyanions” phrases in the Scopus data base as title and keywords.

The removal of those hazardous species from wastewater and water sources have been subjected to a variety of techniques e.g., ion exchange, filtration, adsorption, reverse osmosis, solvent extraction, chemical precipitation, evaporation and concentration, electrodialysis, and biomethods [10–13]. The main methods used for wastewater treatment with particular regard to adsorption has been shown in Figure 2.



**Figure 2.** Methods of wastewater treatment.

The main problem with the majority of those methods is their high cost and need for advanced equipment. Adsorption is in the advantage over other techniques in water treatment due to its low cost, simple design, easy operation, insensitivity to toxic species, no secondary pollutants production and high efficiency [14]. Many adsorbents have been proposed in literature for water purification from harmful oxyanion species, including activated carbons [15,16], lignocellulosic materials [8], gold [17,18],

silver [19], zero valent iron [20], natural minerals like zeolites [21–24], calcite [25], bentonite [14], goethite [5,26–30], kaolinite [31], graphene oxide [32], metal hydroxides, or metal oxides. Metal oxides are characterized by the presence of different types of surface groups [33]. Thus metal-oxide-based materials reveal a capability to adsorb ions [34] and because of that one of their major uses is for adsorbing metal or nonmetal ions from aqueous wastewater streams [35]. In this work adsorption of harmful oxyanions by metal oxide-based materials according to a literature survey have been studied.

## 2. Arsenic Oxyanions

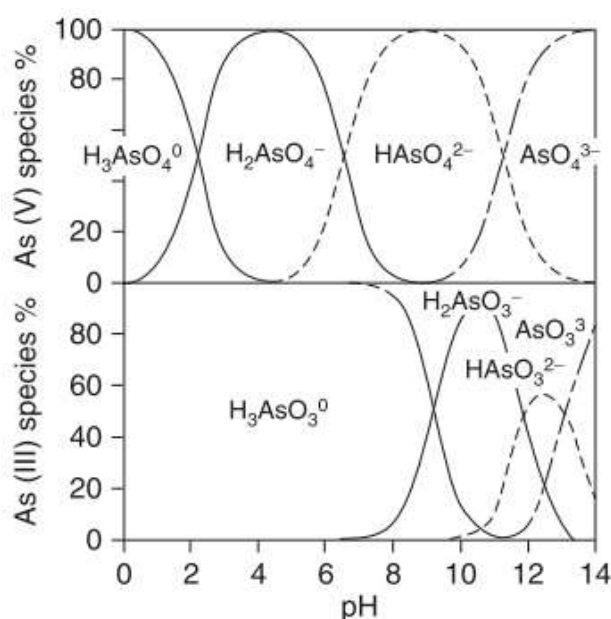
### 2.1. Arsenic Pollution

Arsenic is a metalloid that occurs in the +III and +V oxidation states. It is a building element of the Earth's crust and is naturally occurring in the environment in the air, soils and rocks, natural water, and organisms [36,37]. In its inorganic form it is strongly carcinogenic and highly toxic. Nowadays arsenic pollution has been recognized to be one of the world's greatest environmental hazards. The World Health Organization consider it one of the top ten major public health concern chemicals. The United States Environmental Protection Agency have located inorganic compounds of arsenic like arsenic acid, arsenic(III) oxide, and arsenic(V) oxide on the hazardous waste list [38]. The International Agency for Research on Cancer has classified arsenic as a human carcinogenic substance, group one [39]. Besides cancer, other negative health effects that may be associated with long-term ingestion of arsenic include developmental effects, diabetes, pulmonary disease, skin lesions, and cardiovascular disease can occur in living organisms. The current WHO recommendation of arsenic concentration in drinking water is 10 µg/L, remarking that this is only a provisional guideline arising from practical difficulties in removing arsenic from drinking water and those concentration should be as low as possible to eliminate all of its negative results. Inorganic arsenic is the most significant chemical contaminant in drinking water all over the globe. In natural waters, concentration of arsenic range from less than 0.5 µg/L to more than 5000 µg/L [37]. It is naturally present at high levels in the groundwater of a number of countries, including Argentina, Bangladesh, Chile, China, India, Mexico, and the United States of America [40]. Such high arsenic concentrations were connected to geothermal influence, mineral dissolution (e.g., pyrite oxidation), desorption in the oxidizing environment, and reductive desorption and dissolution [37]. Moreover arsenic is widely used industrially in the smelters, coal-burning, electric plants, processing of glass, pigments, textiles, paper, metal adhesives, wood preservatives, ammunition pesticides, natural weathering processes, runoff from mining operations, feed additives, and pharmaceuticals [41]. The outflow of arsenic-contaminated industrial wastewater to an aquatic system can cause deleterious effects on human health, animals, and plants. Thus elimination of arsenic from the environment is a task of high interest in research communities all over the world. Currently available techniques for arsenic removal include coagulation/precipitation, ion exchange, lime softening, reverse osmosis, electrodialysis, and adsorption. Conventionally, coagulation/precipitation with ferric and aluminum salts were used to remove arsenic from aqueous systems, but the waste sludge resulting from this process is creating problems associated with its treatment and disposal [42].

### 2.2. Characteristic of Arsenic Oxyanions in Aquatic Environment

In the aquatic environment arsenic is able to create inorganic oxyanions—an oxidized form arsenate [As(V)] and a reduced form arsenite [As(III)] [15]. The percentage content of arsenic species in dependence with pH conditions of water is demonstrated in Figure 3. Under oxidizing conditions, arsenic usually exists in the pentavalent (arsenate) form such as  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  (dominates in the  $\text{pH} < 9.2$ ),  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$ , or  $\text{AsO}_4^{3-}$  depending on the activity of electrons (Eh) and activity of hydrogen ions (pH). Under reducing conditions arsenic mainly exist in the trivalent form (arsenite)— $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$  and  $\text{HAsO}_3^{2-}$ . In the typical pH for majority of natural waters (6.5–8.5)  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  and  $\text{HAsO}_4^{2-}$  are predicted to appear. The behavior of arsenic ions in the groundwater and water treatments systems is

determined by the electrical charge. The strength of sorption of anions onto metal oxides is strongly dependent on the pH of the environment [36].



**Figure 3.** Distribution of As(V) and As(III) species as a function of pH, ionic strength = 0.04 M [43].

### 2.3. Adsorbents for Arsenic Removal from Water Sources

Adsorption technologies represent an innovative and economic approach to the arsenic removal problem. Metal oxide-based materials were successfully applied for arsenic adsorption from environment since its pollution problem was noticed. In the Table 1 sorption conditions and capacities for different arsenic species adsorbents were collected.

Aluminum oxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), also called activated alumina (AA), is produced by thermal dehydration of aluminum hydroxide, so that the surface can exchange contaminants for hydroxyl groups. It is characterized by a relatively high surface area (about  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ) and diverse pore distribution of macro and micropores. It can be regenerated with sodium hydroxide, followed by neutralization with sulphuric acid [36]. Currently it is classified by the USEPA as among the best available technology for arsenic removal in drinking water [44,45]. Activated alumina has strong selectivity to arsenate ion, is nonhazardous and can be safely disposed on landfills. Among the treatment processes for the arsenic elimination,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  adsorption is less expensive than the membrane separation, and more versatile than the ion exchange process [46]. Aluminum oxide has been widely used in West Bengal (India) [47]. Its main drawbacks are its pH sensitivity and low regeneration range of about 50–70% (must be replaced after four to five regeneration cycles) [48]. The surface of activated alumina is positively charged until the pH is lower than point of zero charge ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ), which for different type of alumina is around 8.4–9.1 [46]. Dambies [44] in his review reported that the optimum pH value of oxyanions adsorption onto activated alumina is located in the range of 6–8, where it is predominantly positively charged, and with the increase of pH, the positive charge of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  increases, decreasing the sorption of arsenic oxyanions.

Iron oxide materials are characterized by their low cost and environmental friendliness [49]. They reveal a high affinity towards arsenic oxyanions, which makes it possible to apply them as adsorbents in water purification. An important mechanism for As(V) and As(III) removal by iron oxides is surface complexation [41]. However the most popular iron adsorbent used for arsenic removal is granular ferric hydroxide, and several iron(III) oxide materials (i.e., amorphous hydrous ferric oxide, goethite, and poorly crystalline hydrous ferric oxide) proved to be promising adsorptive materials for arsenic removal as well. Oscarson et al. [50] in 1982 investigated amounts of As(III) and As(V) adsorbed

by pure Fe oxide and Al oxide. They used 0.1 g of each oxide in 70 mL of arsenic solution (adsorbent concentration 7 g/L) per 0.5–12 h. The adsorption capacities of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  were confirmed as to 16 mg/L for arsenite and 24.5 mg/L for arsenate, while for  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  60.9 mg/g and 21.3 mg/g respectively. In their previous work they revealed that iron and aluminum oxides do not oxidize arsenite to arsenate [50]. In 2007 Jeong et al. [45] studied the adsorption of arsenate [As(V)] onto  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and they obtained significantly lower adsorption capacities using similar adsorbates concentrations—0.05–1 g/L of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and 0.5–6 g/L of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . The maximum adsorption capacities of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  at pH 6 were estimated from the Langmuir isotherm, and found to be 0.66 mg/g and 0.17 mg/g, respectively. However, though adsorption capacities for  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  are significantly low, they are still one of the most popular adsorbents used for arsenic removal from water environment.

Lin et al. [46] investigated commercially available amorphous granular activated alumina (Macherey-Nagel, Düren, Germany) as arsenic oxyanions sorbents. Before sorption, study samples were dried in the oven at  $105 \pm 5$  °C for 24 h and stored in a desiccator for further analysis and experiments. For better results narrow size ranges of samples were analyzed. Surface area of granular activated alumina varied from 115 to 118  $\text{m}^2/\text{g}$ . Arsenic sorption studies were conducted from model concentrations obtained from  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (KR Grade, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) and  $\text{NaAsO}_2$  (GR Grade, Sigma-Aldrich). Adsorption equilibrium was established within 40 h for arsenite and 170 h for arsenate and were studied for different pH and concentration of arsenic species. Obtained data fitted with both Freundlich and Langmuir isotherm equations and all the nonlinear regression coefficients were larger than 0.93 which indicated that both models successfully describe the partition behavior between water and the granular activated alumina surface for arsenite and arsenate. Davis and Misra [35] investigated the influence lanthanum oxide presence on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  adsorption properties regarding to As(V) oxyanions. An obtained hybrid oxide system containing of 10% lanthanum oxide and 90% of aluminum oxide (activated  $\gamma$ -alumina) revealed adsorption capacities of 0.050 mg/g for  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  and 0.029 mg/g for  $\text{HAsO}_4^{2-}$ , which is a noticeable decrease in comparison with results of pure aluminum oxide. Researchers recognized optimal pH of the process close to and above the pH of the point zero charge of activated alumina, where its surface is neutral or negatively charged. Repulsion of negative ions from negative surface translates to a very low adsorption capacity obtained for their material in comparison with pure  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in slightly acidic pH. Perhaps authors could obtain better results if they had obeyed the basic laws of electrochemistry and set beneficial sorption conditions.

To take heed of cautionary notice on the use of aluminum-based compounds for water treatment published by World Health Organization in 1997 and problems with granular ferric hydroxide Manna et al. [47] synthesized crystalline hydrous ferric oxide (CHFO) and investigated its sorption properties for arsenic removal. Tests were run onto model solutions prepared from sodium metaarsenite and disodium hydrogen arsenate of A.R. grade (British Drug Houses). CHFO were prepared by hydrolysis of 0.1 M  $\text{FeCl}_3$  in 0.01 M HCl with 0.1 M  $\text{NH}_3$  solution to obtain a pH in the range of 4–5. The precipitate was aged with the mother liquor for five days, then the acid was removed and material was dried in 40 °C in an air oven. Experiments revealed that adsorption follows a first-order Lagergren kinetic model and the data fit the Langmuir isotherm. For maximum As(III) and As(V) adsorption CHO needed 3 and 5 h respectively. The increase of adsorbent drying temperature onto As(V) sorption from 25 to 300 °C resulted in an increase in the number of active sites and porosity due to removal of physically adsorbed water molecules. The optimum drying temperature for adsorption of inorganic arsenic species from natural water samples is 200 to 300 °C. The surface area of CHO had not been investigated. The regeneration of arsenic(III)-rich CHFO (As content: 66.6 mg/g) conducted by the authors revealed that a 1.0 M solution of NaOH or KOH is able to desorb  $\sim 60 \pm 1\%$  of initial arsenic content. About 15–20% of adsorbed arsenic does not desorb even in these harsh conditions, which may be the result of chemisorption or fouling of the adsorbent. Thus after regeneration CHFO will be 15–20% less effective in arsenic adsorption. A total of  $99 \pm 0.5\%$  of the arsenic content was recovered from arsenic-rich regenerate, thus the solution obtained after its recovery can be discharged safely onto surface soil, which prevents its further disposal in the environment.

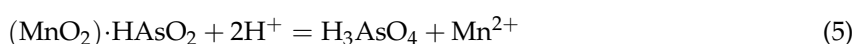
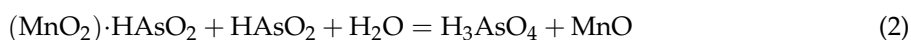
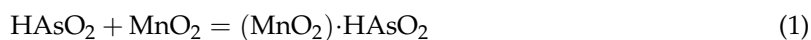


Arsenate and arsenite can be successfully removed by zerovalent iron (ZVI), which corrodes in water environment creating magnetite, a permeable reactive barrier of ZVI in the subsurface. This fact pushed Su et al. [51] to investigate magnetite as a sorbent for inorganic arsenic. In their research eight different magnetite types with different surface area and purity of the material were used. Reagent grade  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  (Aldrich) and  $\text{NaAsO}_2$  (Baker) were used as the inorganic arsenic source. Below pH 5.6–6.8 As(V) sorption were favored, while in a pH value above 7, As(III) was strongly attracted to the minerals. Magnetites revealed an ability to oxidize As(III) to As(V) and the oxidation range increased with increase of the pH from 2 to 12. The authors suggested the preparation of an engineered system where magnetite will be a favorable corrosion product of ZVI, which would be effective for arsenic removal.

However, though adsorption of hazardous metals is an effective removal technique, it does not cause their annihilation. Some researchers have worked on combining adsorption with other techniques to completely destroy or remold heavy metals into harmless compounds. One of the most popular transformation processes is oxidation. Photocatalytic activity of titanium dioxide was previously used in the oxidation of arsenite to arsenate. Bissen et al. [52] effectively photooxidized As(III) to As(V) using suspension of  $\text{TiO}_2$  in water with simulated or natural sunlight as irradiation sources. However,  $\text{TiO}_2$  has a low surface area and low adsorption capability, batch experiments proved that in the natural sunlight part of the arsenic was adsorbed onto it. Moreover it is very hard to remove the arsenate from contaminated water at the same time as oxidation occurs. Those facts pushed Zhang and Itoh [53] to combine titanium dioxide with iron oxide and slag (SIOT) to obtain device for arsenic removal from high-concentration arsenic contaminated wastewaters (100–20,000 mg/L). They used slag obtained from a municipal solid waste incinerator (Resource Recovery Center of Toyohashi, Aichi, Japan),  $\text{TiO}_2$  in an anatase form with purity 99.9% (High Purity Chemicals) and analytical grade  $\text{FeCl}_3$  (Wako or Aldrich). Slag (50 g) was aged for 2 days in a NaOH solution to obtain nearly neutral pH, then  $\text{FeCl}_3$  solution was added and aged for 12 h on magnetic stirrer and finally 5 g  $\text{TiO}_2$  was added. After 2 h the slurry was filtrated and dried at 105 °C for 2 h and then at 550 °C for another 1 h. Finally, the composite material has been grinded into separate grains and dried at 105 °C for 24 h under the vacuum. The obtained material's surface area was investigated by the BET method (Quantachrome Monosorb MS-21, Boynton Beach, FL, USA) and was equal to 163  $\text{m}^2/\text{g}$  which was lower than material without  $\text{TiO}_2$  (196  $\text{m}^2/\text{g}$ ) which was previously synthesized by the research group. The addition of 10% of  $\text{TiO}_2$  reduced surface area by about 20%. However, though the oxidation of As(III) to As(V) was rapid and effective, the adsorption of produced  $\text{As}^{5+}$  ions was slow. Adsorption capacity for pure  $\text{TiO}_2$  was 0.0001 mg/g, while for SIOT increased to 0.0047 mg/g and remained still very low. Analogical system without the slag (NHITO) was investigated by Gupta et al. [54] and they obtained slightly different results. Material was prepared in a low temperature process of slow injection of 10 g  $\text{TiCl}_4$  into a 0.5 M  $\text{FeCl}_3$  in hot 0.1 M HCl solution (~60 °C) with mechanical stirring. The pH of the mixture was regulated to 5.0–6.0 with 1 M NaOH. The formed precipitate was aged for 6 days in mother liquor, washed with deionized water till the alkali were free, dried in air oven at 60–70 °C, cooled with ice cold water, broken into agglomerated particles, and sieved for use. However, though the BET surface area of the obtained bimetal oxide was equal to 77.8 ( $\pm 0.2$ )  $\text{m}^2/\text{g}$ , which is much lower than for material obtained by Zhang and Itoh [53], it was characterized with a much higher adsorption capacity equal to 85.0 mg of As(III) per g of adsorbent and 14.3 mg of As(V) per g. Adsorption of arsenic species followed the Langmuir model and was favorable in pH = 7 at a temperature of around 30 °C. Adsorption of the As(III) species is not one of the key factors in arsenic removal, because those species can be easily oxidized to As(V) ones. The main problem is arsenate elimination, and for As(V) removal, NHITO is no competition for other adsorbents which are cheap and available, like crystalline hydrous ferric oxide.

Another metal oxide with the ability to convert arsenite to arsenate is manganese dioxide ( $\text{MnO}_2$ ). Manganese dioxide in its mineral form has been used in water treatment for more than 75 years, efficiently removing iron, manganese, and arsenic at pH between 5–9 [55]. Manganese oxides are

very active components of natural environments, able to strongly sorb ions and participate in redox reactions. They have been identified as the primary electron acceptor in the oxidation of As(III) to As(V) by freshwater lake sediments [56]. Oscarson et al. [56] investigated arsenic oxidation by manganese dioxide and proposed mechanism of it, which can be described by five equations:



The first step of the oxidation process is adsorption of arsenic species creating a layer onto the  $\text{MnO}_2$  surface (Equation (1)). Next  $\text{HAsO}_2$  is oxidized to  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  with subsequent oxygen transfer. However when the pH is equal to 7 or less, the predominant trivalent arsenic form is arsenious acid ( $\text{HAsO}_2$ ), the oxidation products dissociate forming almost equal amounts of  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  and  $\text{HAsO}_4^{2-}$  with little  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  presence at equilibrium (Equations (3) and (4)). During dissociation each mole of As(III) release 1.5 moles of hydrogen ions, which should significantly lower the pH of the system when no other reactions occur. However, after the reaction the solution pH stays close to neutral, which indicates a reaction of hydrogen ions with adsorbed  $\text{HAsO}_2$  on  $\text{MnO}_2$  surface. In such a reaction the  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  is formed and manganese is reduced and dissolved (Equation (5)).

Despite  $\text{MnO}_2$  being a common and effective oxidizing agent for As(III), it is characterized by a significantly low surface area, which limits the arsenic sorption capacity of this adsorbent. To overcome this disadvantage Lei et al. [57] combined  $\text{MnO}_2$  with iron oxide, which is known as efficient arsenic adsorbent. Using a hydrothermal method researchers prepared a flower-like three-dimensional nanostructure Fe–Mn binary oxide and compared its arsenic adsorption properties with pure manganese oxide and iron oxides. The preparation procedure of Fe–Mn binary oxide was as follows: In 76 mL of deionized water  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (0.6830 g),  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (1.6406 g),  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (1.0868 g), and 4 mL of concentrated sulfuric acid were mixed and stirred at room temperature. The homogeneous solution was autoclaved and preheated to 110 °C for 6 h. Impurities were removed using deionized water and ethanol and then precipitates were dried at 60 °C for 8 h. Pure  $\text{MnO}_2$  and iron oxides were prepared in the same way except that the  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , respectively, were absent. The adsorption onto prepared materials had fitted well to the Freundlich isotherm, which suggested that the adsorption mechanism is a multilayer physisorption. The surface area was 123  $\text{m}^2/\text{g}$  for Fe–Mn binary oxide, 77  $\text{m}^2/\text{g}$  for  $\text{MnO}_2$ , and 43  $\text{m}^2/\text{g}$  for iron oxides measured by an unspecified technique. The highest sorption capacities occurred to be 26.50, 23.40, and 11.22  $\text{mg}/\text{g}$  respectively. Despite quite a high increase of Fe–Mn binary oxide's surface area in comparison with iron or manganese oxide, arsenic sorption capacity increased insignificantly compared to iron oxides. This fact throws into question the sense of using such hybrid systems in commercial arsenic removal.

Considering the harsh conditions of waste streams containing arsenic pollution, Ren et al. [49] combined iron oxide with hydrous zirconium oxide, which is characterized by high resistance to acids, alkalis, oxidants, and reductants. The Fe–Zr binary oxide was prepared by a simple coprecipitation method at ambient temperature. Ferric chloride hexahydrate (0.05 mol) and zirconyl chloride octahydrate (0.0125 mol) were dissolved in deionized water (400 mL). During stirring pH was established to the level of 7.5 by adding sodium hydroxide (2 mol/L). The formed suspension was stirred for 1 h, aged at room temperature for 4 h, washed with deionized water, filtered, dried at 65 °C for 4 h, and crushed. The surface area of obtained material examined via BET analysis was equal to 339  $\text{m}^2/\text{g}$  with pore volume of 0.21  $\text{cm}^3/\text{g}$ . The SEM images revealed amorphous structure of obtained binary oxide. The adsorption of arsenic onto Fe–Zr binary oxide was described well by the Freundlich model. The Langmuir isotherm failed to describe the adsorption behavior, despite the adsorption capacities having been calculated from

Langmuir equations and found to be equal to 46.1 mg/g for As(V) and 120.0 mg/g for As (III) at pH 7.0. Similar research was carried out by Gupta et al. [58,59]. Researchers obtained nanostructure of Fe-Zr binary oxide (NHIZO) by the hydrolysis of hot (60 °C) ferric chloride (0.18 M FeCl<sub>3</sub> in 0.1 M HCl) and zirconium oxychloride (0.02 M ZrOCl<sub>2</sub> in 0.1 M HCl). Then the precipitate was aged, filtered, washed with deionized water, dried at 80 °C, and treated with cold water to obtain agglomerated particles ranging in size from 140 to 290 μm. As opposed to Ren et al. [49], experimental adsorption data fit well to the Langmuir isotherm. Adsorption capacities were determined by Langmuir model and were equal 65.5 mg/g for As(II) and 9.4 mg/g for As(III). Revealed data suggests that the As(III) sorption by NHIZO is physisorption in nature, while As(V) sorption reaction with NHIZO is a chemisorption phenomenon. However the hydrolysis method is environmentally friendly compared to Fe-Zr binary oxide obtained by the coprecipitation method, and NHIZO shows much lower adsorption capacities for arsenic species. Erdoğan et al. [60] obtained a nano ZrO<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide system which was used for arsenate ion determination in tap and underground waters. Unfortunately, the authors had not explained the advantages resulting from use of such an oxide combination. Sorption capacity was determined using the batch method (pH = 3, room temperature, Langmuir model), and it was equal to 98.04 mg/g. However, while the obtained material had revealed promising sorption properties in optimal conditions, its application in the real system had not been tested. The normal range for pH for groundwater systems is 6 to 8.5 [61], while drinking water must have a pH value of 6.5–8.5, so results obtained by the authors cannot be related to real conditions.

Kwon et al. [62] immobilized zirconium oxide on alginate beads obtaining a composite adsorbent for arsenite and arsenate removal, reaching adsorption capacity of 32.3 mg/g for arsenite and 28.5 mg/g for arsenate. They used alginate as a matrix due to its strong affinity for metal ions. Immobilization using bead encapsulation is an effective way to prevent ZrO<sub>2</sub> to environment. However, though the obtained material is characterized by a satisfactory adsorption capacity for arsenic ions, the system reached an equilibrium state within 240 h and the pH<sub>pzc</sub> of the obtained material was 4.3, which is much lower in comparison with conventional sorbents like activated alumina.

The adsorption of arsenic oxyanions onto metal oxide materials has been widely studied by scientists all over the world. Due to the presence of a positive surface charge onto the majority of adsorbents in low pH, arsenic sorption is favorable in acidic conditions. As can be seen from the data gathered in Table 1, a lot of experiments were performed in neutral pH, which was estimated as an optimal value, which suggest that besides electrostatic attraction, another bonding takes place in arsenic adsorption. Arsenic species are effectively adsorbed in room temperature.



Table 1. Sorption properties of metal oxide-based adsorbents for arsenic oxyanions removal.

Adsorbent	Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	As Concentration (mg/L)	Adsorption Capacity (mg/g)		Temperature (°C)	Contact Time (h)	pH	Ref.
			As <sup>3+</sup>	As <sup>5+</sup>				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	100	16.0 ± 0.9	24.5 ± 1.6	25	12	7.0	[56]
	0.55	0.6	-	0.14	23 ± 0.5	2	7.0 ± 0.1	[45]
	0.55	0.2	-	0.098	25 ± 0.5	1–2	6 ± 0.1	[63]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (granular)	115–118	0.79–4.90	1.69	-	25 ± 0.5	40	6.1 (±0.1)	[46]
	115–118	2.85–11.50	-	15.90		170	5.2 (±0.1)	[46]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0.51	-	0.050	21	48	7.8–9.3	[35]
	-	3.62	-	0.029	21	48	7.8–9.3	[35]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	100	60.9 ± 1.1	21.3 ± 0.1	25	12	7.0	[56]
	5.05	0.6	-	0.56	23 ± 0.5	1	7 ± 0.1	[45]
	5.05	0.2	-	0.616	25 ± 0.5	1–2	6 ± 0.1	[63]
Crystalline hydrous ferric oxide	-	50	66–68	55–58	30 ± 2	4	7.0	[47]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (magnetite)	2.43–16.5	2	0.65	-	-	24	7.0	[51]
	2.43–16.5	2	-	0.7	-	24	2.5–4.0	[51]
TiO <sub>2</sub>	-	100	0.0001	-	40	10	3.0	[53]
Slag-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	163	100	0.0047	-	40	10	3.0	[53]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	77.8 ± 0.2	5–10	85.0	14.3	30 ± 2	3.5/6	7.0 ± 0.1	[54]
MnO <sub>2</sub>	77	60	2.55 (As <sup>3+</sup> + As <sup>5+</sup> )		22	1/6	4.0	[57]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MnO <sub>2</sub>	123	60	9.89 (As <sup>3+</sup> + As <sup>5+</sup> )		22	1/6	4.0	[57]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	339	5–40	120.0	46.1	25 ± 1	36	7.0 ± 0.1	[49]
	-	10	66.5 ± 1.8	-	30 ± 1.6	2	7.0 ± 0.2	[58]
	263	10	-	9.36	30 ± 1.6	1.6	7.0 ± 0.2	[59]
Nano ZrO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	5–300	-	98.04	room	2	3.0	[60]
ZrO <sub>2</sub> -alginate beads (ZOAB)	13.2	32.9	32.3	-	25	240	~5.0	[62]
	13.2	35.2	-	28.5	25	240	~5.0	[62]

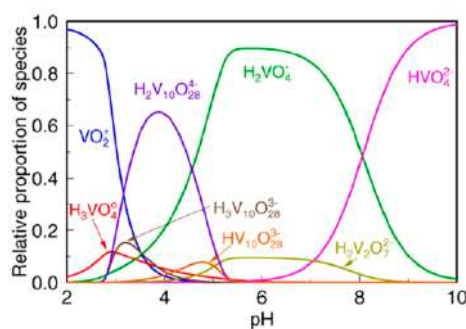
### 3. Vanadium Oxyanions

#### 3.1. Vanadium Pollution

Vanadium is a transition metal able to create variety of compounds on oxidation states ranging from  $-III$  to  $V$ . This element is characterized by very high solubility, which causes it to distribute widely in water, soil, crude oil and air [64]. Vanadium is a redox-sensitive element that exists mainly in oxidation states:  $V^{5+}$ ,  $V^{4+}$ , and  $V^{3+}$  [65]. Vanadium is widely applied in industries like photography, glass, rubber, ceramic, textile, mining, metallurgy, oil refining, automobile, and in the production of pigments and inorganic chemicals [66,67]. Such multiplicitous applications results in the production of huge amounts of vanadium polluted wastes, which are discharged into environmental waters. Vanadium has been recognized as a potentially dangerous pollutant in the same class as lead, mercury, and arsenic [68]. In cases of large accidental spills or dumping of contaminated ash, there may be major toxic effects on fauna and flora. Vanadium binds strongly to soil particles and sediments, which makes an immobile element. In European soils vanadium concentration varies between 1.28 and 537 mg/kg [69]. This element can accumulate in some plants, but not in animals. Vanadium can affect organisms via inhalation of air, ingestion of food or water, or by dermal contact. Vanadium(V) (vanadate) and vanadium(IV) (vanadyl) oxyanions can have a large effect on the function of a variety of enzymes either as an activator or inhibitor of the enzyme function [70]. Pentavalent vanadium is especially harmful to human health—it can cause damage to the respiratory, gastrointestinal, and central nervous systems and disturbs metabolism [71]. The International Agency for Research on Cancer had classified vanadium pentoxide as a possible carcinogen. Currently vanadium is on the USEPA (United States Environmental Protection Agency) Drinking Water Contaminant Candidate List (CCL3) due to its potential carcinogenic effects [68,72]. Maximum concentrations of vanadium in drinking water range from about 0.2 to 100  $\mu\text{g/L}$ , with typical values ranging from 1 to 6  $\mu\text{g/L}$  [73,74].

#### 3.2. Characteristic of Vanadium Oxyanions in Aquatic Environment

Baes and Mesmer [75] revealed that vanadium exists in different hydrolyzed forms depending upon its concentration and the pH of the environment. The pentavalent form is a favored state of soluble vanadium, due to  $V(III)$  and  $V(IV)$  easily undergoing rapid oxidation by a variety of oxidizing agents including air [76]. However, simple reducing agents which are frequently present in waters, i.e., oxalates, can reduce  $V(V)$  to  $V(IV)$  [71]. In an aquatic environment pentavalent vanadium occurs mostly in the presence of oxygen, creating oxyanions [72]. Twelve vanadium species can coexist in the solution [68]. Under acidic conditions ( $\text{pH} < 3$ ) vanadium(V) exists in cationic form as  $\text{VO}_2^+$ , while in the neutral-alkaline ( $\text{pH} = 4\text{--}11$ ) they occur in neutral ( $\text{VO}(\text{OH})_3$ ) and anionic forms including decavanadate species ( $\text{V}_{10}\text{O}_{26}(\text{OH})_2^{4-}$ ,  $\text{V}_{10}\text{O}_{27}(\text{OH})^{5-}$ ,  $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ ) and mono- or polyvanadate species (e.g.,  $\text{VO}_2(\text{OH})_2^-$ ,  $\text{VO}_3(\text{OH})^{2-}$ ,  $\text{VO}_4^{3-}$ , and  $\text{V}_2\text{O}_6(\text{OH})^{3-}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ ,  $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ ,  $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ ) [72]. The specification of pentavalent vanadium forms in dependence of the environment's pH as shown in Figure 4.



**Figure 4.** Distribution of vanadium(V) species in function of pH (initial vanadium concentration = 0.5 mM,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 atm, ionic strength 0.15 M NaCl) taken from [74].

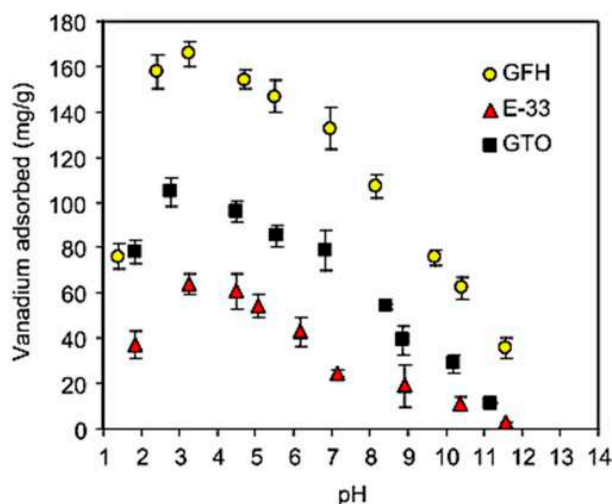
### 3.3. Oxide-Based Material for Vanadium Oxyanions Adsorption

Vanadium(IV) in contrast to vanadium(V) can be adsorbed onto various oxides and form complexes with organic matter, which makes it easily removable from the water phase into the sediment phase. Therefore, the removal of vanadium(V) from industrial wastes is of great importance for environmental protection. Nowadays vanadium is removed from water using biological, physical, and chemical techniques [76]. Adsorption, as an environmentally friendly and economic method, is one of the possible ways to do it.

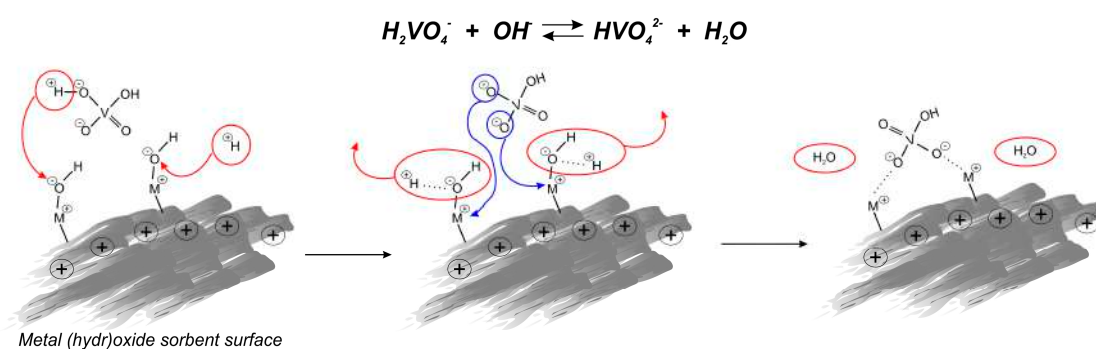
Naem et al. [68] examined vanadium adsorption onto commercially available metal oxide adsorbents currently used for arsenic removal—GTO from Dow, which is adsorbent-based on  $\text{TiO}_2$ , E-33 from Seven Trents, and GFH (Granular Ferric Hydroxide) from US Filter, which are iron-based ones. Experimental data revealed that pH in the range of 3.0–3.5 is favorable for vanadium sorption, which is in agreement with the electrostatic attraction between protonated sites and strongly anionic metal species. Competition between hydroxide and aqueous vanadium ions for available surface sites may cause a decrease in vanadate adsorption in high pH values. At a high pH the vanadate anion can specifically adsorb in the form of  $\text{HVO}_4^{2-}$  via a ligand exchange process, which is also characteristic for phosphate, which may suggest similar adsorption behavior of these two oxyanions.

The adsorption capacities for vanadium removal increase in the following order:  $\text{GTO} < \text{E-22} < \text{GFH}$ . GFH revealed almost four times higher effectiveness than the other iron-based adsorbent E-22, which may be a result of its higher porosity and surface area, and less crystalline, more amorphous mineralogy. However, adsorption efficiency differs significantly between tested samples, and all of them gave similar adsorption isotherm shapes (Figure 5), which indirectly confirms that the same vanadate sorption mechanism is correct for the different metal oxides/hydroxides. The uptake of vanadate on oxides/hydroxides occurs through an anion exchange mechanism including the formation of binuclear-bridged complexes. The change of initial and final pH of the system results from substituting surface  $\text{OH}^-$  groups with  $\text{HVO}_4^{2-}$  ions from the solution. The hydroxide ion desorbs from the metal oxide surface being neutralized by  $\text{H}^+$  ions, coming from the deprotonation of the  $\text{H}_2\text{VO}_4^{2-}$ , forming a water molecule, which is shown in Figure 6.

Leiviskä et al. [72] examined six commercial iron sorbents in vanadium removal from real industrial wastewater—commercial iron sorbent (CFH-12), commercial mineral sorbent (AQM), blast furnace sludge (BFS), steel converter sludge (SCS), ferrochrome slag (FeCr) and slag from a steel foundry (OKTO). Composition of sorbents was determined via XRF and XRD analyses and are shown in the Table 2. Experiments were carried out in batch and continuous flow pilot systems.



**Figure 5.** Vanadium adsorption isotherms obtained for 0.35 g/L dry mass of GFH and E-33, and 0.50 g/L of GTO (25 °C, ionic strength 0.01 M  $\text{NaClO}_4$ , initial vanadium concentration 50 mg/L), taken from [68].



**Figure 6.** Mechanism of vanadate bonding to the surface of metal (hydr)oxide adsorbents proposed by Naeem et al. [68].

**Table 2.** Iron sorbents used for vanadium removal by Leiviskä et al., reproduced from [72]. Commercial iron sorbent (CFH-12), commercial mineral sorbent (AQM), blast furnace sludge (BFS), steel converter sludge (SCS), ferrochrome slag (FeCr), and slag from a steel foundry (OKTO).

Material	XRF Results	XRD Results
CFH-12	83% FeO, 6.1% S, 4.2% MgO, 1.4% SiO <sub>2</sub> , 1.1% CaO	Gypsum (CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O) mostly amorphous iron material
AQM	40.1% SiO <sub>2</sub> , 24.8% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 18.3% FeO, 3.4% MgO, 2.9% K <sub>2</sub> O	Quartz (SiO <sub>2</sub> ) Muscovite (KAl <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH, F) <sub>2</sub> ) Kaolinite (Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> )
BFS	63.2% FeO, 12.5% CaO, 11.0% SiO <sub>2</sub> , 2.9% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2.2% MgO, 1.0% K <sub>2</sub> O	Hematite (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) Calcite (CaCO <sub>3</sub> ) Quartz (SiO <sub>2</sub> )
SCS	90.3% FeO, 5.0% CaO, 1.4% SiO <sub>2</sub> 56.3%	Magnetite (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) Hematite (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) Cuspidine (Ca <sub>4</sub> (F <sub>1.5</sub> (OH) <sub>0.5</sub> )Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )
OKTO	56.3% CaO, 26.6% SiO <sub>2</sub> , 6.6% MgO, 3.1% F, 2.3% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1.3% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Periclase (MgO) Calcium hydroxide (Ca(OH) <sub>2</sub> ) Enstatite (Fe <sub>0.3</sub> Mg <sub>0.7</sub> SiO <sub>3</sub> ) Calcium silicate (Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> )
FeCr	32.5% SiO <sub>2</sub> , 25.8% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 24.1% MgO, 11.2% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 4.3% FeO, 1.4% CaO	Spinel magnesioferrite Aluminum iron oxide (AlFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) Iron silicon oxide Chromium iron (Cr <sub>0.7</sub> Fe <sub>0.3</sub> ) Magnesium aluminum chromium oxide (Mg(Al <sub>1.5</sub> Cr <sub>0.5</sub> )O <sub>4</sub> )

Firstly, all sorbents (5 g/L) were tested in the original pH (5.8) of wastewater in room temperature. Commercial iron sorbent achieved the highest vanadium reduction (73%). BFS, SCS, and AQM reached removal efficiency around 20% (27, 22, and 16%, respectively). OKTO and FeCr revealed vanadium removal efficiency below 10%. The effect of pH on vanadium sorption with sorbents CFH-12, AQM, BFS, and SCS were investigated at a fixed sorbent dosage of 10 g/L. CFH-12 was stable in a whole pH range reaching removal rates at the level of 91–94% and adsorption capacities in the range 4.7–5.1 mg/g. BFS exhibited the highest vanadium removal of 93% at low pH (4.2–5.0). For AQM and SCS sorbents the effect of pH was less pronounced, but the lowest efficiencies were observed in high pH. The CFH-12 was proven to be the most effective in vanadium removal, so the authors examined deeply only that sorbent. CFH-12 was able to reach equilibrium at the level of 10 g/L and adsorption data were fitted to the Langmuir model, which refers to monolayer sorption phenomenon [77]. The highest efficiency of that sorbent could be explained by its amorphous structure and high iron content. Amorphous

iron oxides have a large surface area and hence a greater amount of sorption sites, which results in a higher adsorption capacity compared with crystalline iron materials. In comparison with other iron sorbents (Table 3) it can be seen that CFH-12 obtained a much lower sorption capacity, which might be caused by higher particle size. For iron sorbents, the pH of the environment had a significant effect on the surface hydroxyl groups' protonation as well as for the vanadium form. In the studied pH range, vanadium exists mainly as anionic forms. The increase of efficiency in acidic pH, especially visible for the BFS sorbent, probably occurs due to the presence of higher amounts of positively charged surface groups ( $>Fe-OH_2^+$ ) and thus electrostatic attraction between the vanadates and the surface increases. The surfaces of iron oxides generally have a net positive surface charge at acidic-neutral pH conditions (pH below the pH of point zero charge of a sorbent). Desorption of vanadium from CFH-12 was investigated to be successful—2 M sodium hydroxide was able to desorb vanadium efficiently. The recovery and renewed usage of vanadium removed from wastewaters is possible with commercial iron sorbent. The possibility to reduce its particle sizes could be tested to optimize sorption abilities.

Considering the ability of vanadium to adsorb onto other metal oxides/hydroxides and its behavior in water, Su et al. [78] established that vanadium should have similar adsorption characteristics to arsenic and selenium. As activated alumina is an inexpensive and efficient material for arsenic and selenium removal, researchers decided to test the adsorption of vanadium on its surface. Activated alumina used in this research was purchased from Tramfloc, Inc. (Tempe, AZ, USA) and was characterized with a BET surface area equal to  $363 \text{ m}^2/\text{g}$  and a pH of point zero charge 8.8. The authors tested five different initial concentrations of vanadium to test the adsorption capacity of activated alumina. In this work authors tested also adsorption of arsenic and selenium, and they noticed that all ions act similarly, and environment pH influences maximum adsorption—it decreases in more acidic conditions and increases in more basic ones. Previous literature research indicates that arsenic adsorption is favorable in acidic pH which is in contrast to results presented in this work. Experimental data is presented only vaguely in the form of graphs, on which it can be seen that adsorbed amount varies from about 1 to about 45 mg/g in the initial vanadium concentration range of 10–493 mg/L, which is not an impressive result. Such low adsorption efficiency could be forecasted via a literature survey: in 1971 Golob et al. [79] reported that vanadium(V) can be only poorly adsorbed on activated aluminum oxide [63]. Unfortunately, data presented did not provide all derivatives to calculate adsorption capacity, which makes this research hard to follow and incomparable with other works.

Titanium dioxide is widely applied in water treatment, owing mainly to its photocatalytic properties. In the case of vanadium, its pentavalent form is not able to be further oxidized. Between 1990 and 2010 some researchers investigated adsorption of vanadium onto  $TiO_2$  surface in order to obtain vanadia-titania catalysts [80–82], which are still used for the catalytic reduction of nitrogen oxide [83]. Those researchers proceeded onto model solutions and adsorption did not occur as an effective method to do so. Nevertheless there is still a place for research on vanadium recovery from real wastewaters by sorbing it onto  $TiO_2$  in order to obtain V-Ti catalysts.

Activated carbon derived from various natural materials is one of the most widely used adsorbents i.e., for removal of organic pollutants [84]. It is known for its extended surface area, microporous structure, and great sorption abilities [85], however, it reveals a poor ion adsorption capacity. Thus, Sharififard et al. [66] decided to impregnate it with iron-oxide-hydroxide to increase its affinity to vanadium oxyanions and create new adsorbent for its removal from water. Commercially available activated carbon, manufactured by Norit (Amersfoort, the Netherlands) with the trade name Norit ROY 0.8, was modified via a permanganate/ferrous iron synthesis method. Optimum synthesis conditions were as follows: concentration of  $FeSO_4 = 0.4 \text{ M}$ , contact time = 24 h, and temperature =  $55 \text{ }^\circ\text{C}$ . The obtained hybrid material was characterized by a lower surface area ( $777 \text{ m}^2/\text{g}$ ) but higher vanadium adsorption capacity ( $119.01 \text{ mg}/\text{g}$ ) in comparison with pure activated carbon (surface area  $1062 \text{ m}^2/\text{g}$ ., adsorption capacity  $37.87 \text{ mg}/\text{g}$ ). The adsorption equilibrium data fitted well with Freundlich isotherm, which suggested heterogeneous adsorption, what might be caused by the coexistence of different sorption sites, and/or different sorption mechanisms, or sorption of different vanadium species.



Carbon nanotubes (CNTs) doped with metal oxides are one of the most effective adsorbents used by researchers. Gupta et al. [12] prepared multi-walled carbon nanotubes doped with a palladium oxide (PdO-MWCNTs) adsorbent for vanadium removal. Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) were synthesized by CVD method (purity N95%) from raw materials. Pure MWCNTs were treated with a  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  (3:1 v/v) mixture for 8 h at 10 °C at ultrasonic conditions. Then product was washed by deionized water and dried. The obtained acidic-MWCNTs powder was dispersed in water and combined with  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and NaOH to pH 10. The product was sonificated in an ultrasonic homogenizer and then stirred at 80 °C for 6 h and dried. Vanadium sorption was investigated by batch experiments. The optimal conditions for vanadium removal were as follows: pH = 3.0, initial vanadium(V) concentration = 60.0 mg/L, adsorbent dosage = 1.0 g/L, temperature 25 °C, and contact time 30 min. Adsorption isotherms and reaction kinetics imply that adsorption by PdO-MWCNTs could follow the Langmuir model and is a pseudo-second reaction. The highest vanadium removal efficiency of 93.7% was reached for initial vanadium concentration 60 mg/L and pH 3. Adsorbent recovery tests had not been proceeded. However, though the PdO-MWCNTs obtained high adsorption capacity for vanadium removal, their effectiveness had not been enormously high. Tests were carried only for model solutions. Thus complicated preparation and lack of information of adsorbent/adsorbate recovery and competitive adsorption of other ions strongly limit their usage.

Raw materials are gaining more and more attention from the research community in the field of adsorption. They are cost effective and highly available materials [86], which may be able to replace activated carbon adsorbents. Chitosan is characterized by the high capacity for the sorption of oxyanions, which are efficiently sorbed in acidic solutions by ionic interactions. This material was investigated in pentavalent vanadium sorption by many scientists [87–91]. Omidinasab et al. [67] decided to connect chitosan with magnetite to makes easier the separation after adsorption process. Besides its magnetic properties,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  is characterized by chemical inertness, biocompatibility, non-toxicity, good thermal stability, and high surface area [92,93], which makes it a perfect material to create environmental friendly adsorbent. Chitosan was chemically extracted from chitin originating from shrimp shell wastes and then dissolved in distilled water. Ferrous and ferric salts were co-precipitated by an ammonia solution at room temperature while the chitosan solution was slowly dripped into the mixture. Such prepared nanoparticles ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -CSN) were collected using an external magnetic field and washed with distilled water. For testing the ability of vanadium removal the real wastewater samples originating from oil refinery were used.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -CSN composite occurred to be very efficient—99.9% of vanadium was removed from the solution. The system reached equilibrium in the very short time of 10 min. Vanadium sorption is favorable in low temperatures and acidic pH. Kinetic data implies that the reaction was pseudo-second order, while equilibrium data fit better with the Freundlich isotherm model. Thus the adsorption onto chitosan-magnetite composite was a combination of physi- and chemisorption. Thermodynamic data revealed that the process was exothermic and spontaneous. However authors checked adsorbent only on two solutions in case of vanadium and palladium recovery, they claim that the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -CSN composite can be used effectively for the removal of metal ions and for the treatment of real wastewaters without remarkable matrix effect. Nevertheless these conclusions seem to be too far-reaching and their confirmation requires further investigation.

A variety of metal oxides were used for purification of vanadium-contaminated water and wastewater. Similar to arsenic, vanadium is better adsorbed in acidic conditions, however, satisfactory results are also obtained in neutral conditions. A comparison of some adsorbents used by researchers for vanadate removal is shown in Table 3.

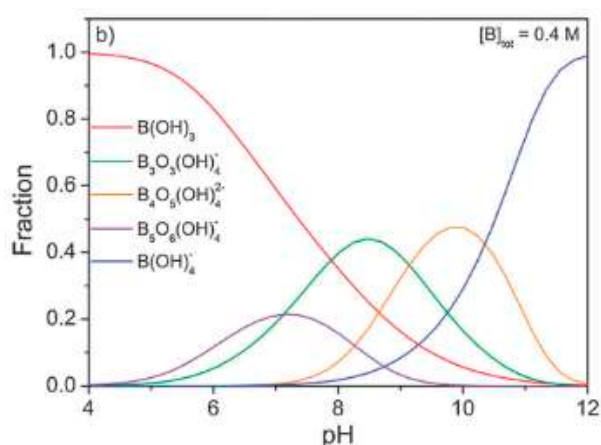
**Table 3.** Sorption properties of metal oxide-based adsorbents for vanadium oxyanions removal.

Adsorbent	Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	V Concentration (mg/L)	Adsorption Capacity (mg/g)	Temperature (°C)	Contact Time (h)	pH	Ref.
GFH (584 mg Fe/g GFH)	231	1–250	111.11	25	24	7.0 ± 0.1	[68]
E-33 (574 mg Fe/g E-33)	128	1–250	25.06	25	24	7.0 ± 0.1	[68]
GTO (650 mg Ti/g TiO <sub>2</sub> )	150	1–250	45.66	25	24	7.0 ± 0.1	[68]
CFH-12	173	58.2	5.71	room	24	5.8	[72]
AQM	-	58.2	1.72	room	24	5.8	[72]
BFS	-	58.2	1.93	room	24	5.8	[72]
SCS	-	58.2	2.62	room	24	5.8	[72]
Fe-AC	777	25–200	119.01	25	24	4.5	[66]
CeO <sub>2</sub> /CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	190.2	30–250	798.6	25	3	6.0	[94]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CSN	35.6	16.37	186.6	19.85	1/6	5.0	[67]
PdO-MWCNTs nanocomposites	209.59	60	245.05	25	0.5	3.0	[12]

## 4. Boron Oxyanions

### 4.1. Boron Pollution and Its Behavior in Aquatic Media

Boron is a metalloid that creates various compounds in five different oxidation states:  $-V$ ,  $-I$ ,  $+I$ ,  $+II$ , and  $+III$ . Except for small amount in meteoroids, uncombined boron is never found in the elemental form in nature. Boron is a naturally found mainly as oxygen compounds (e.g., borate minerals) in oceans, sedimentary rocks, coal, shale, and some soils [95,96]. Its formation in aquatic environments is highly dependent on the hydrogen ion concentration—in pH above 8 it exists mainly as boric acid  $H_3BO_3$ , and below as a borate oxyanion  $B(OH)_4^-$  [97]. Both of them have solution chemistries quite different from most other oxyanions. Borate is formed by the addition of a hydroxyl group to the trigonal planar boric acid molecule, creating a tetrahedral anion. In low concentrations (below 25 mmol/L) boric acid and borate exist as monomers, but with increasing concentration formation of poly-borate polymers is possible [98]. Boron species distribution is hardly dependent on the pH of the environment, as shown in Figure 7. Borates are widely used in glass production, as flame retardants, in leather production, in photographic materials, in wood preservatives and pesticides, as a high energy fuel, and in soaps and cleaners. Wastewaters polluted with boron are created mostly by glass producers and facilitate the burning of wood and coal. Boron concentration in water depends on the geochemical nature of the drainage area, proximity to marine coastal regions, and inputs from industrial and municipal effluents. In Europe, boron concentration varies from 0.001 to 2 mg/L in fresh drinking water, and similar values were reported for Russia, Turkey, Pakistan (0.01–7 mg/L), Japan (0.001 mg/L), and South Africa (0.03 mg/L). The highest concentrations were investigated in the Americas. In South America, the highest boron concentrations in boron-rich regions varied in range from 4–26 mg/L, while in other regions it was equal to 0.3 mg/L. In surface waters of North America boron concentration ranged from 0.02 mg/L to 360 mg/L in boron-rich regions, while the majority of samples were less than 0.1 mg/L [99]. The guideline value of boron concentration in drinking water was estimated as 2.4 mg/L by the World Health Organization (WHO) [100].



**Figure 7.** Distribution of boron species as a function of the solution pH (total boron concentration 0.4 M), taken from [101].

Waterborne boron may be adsorbed by soils and sediments and can accumulate in plants. Ingestion of high levels of boron can cause nausea, vomiting, abnormally low blood pressure, convulsions, and red lesions on the skin. Extremely low levels of boron in humans cause an increased heart rate and change of skin color to blue. High level exposure can affect the central nervous system, kidneys, and liver, and may be a leading cause of death. Borate in wastewaters is difficult to treat because it does not generate insoluble compounds with hazardous metal ions or alkaline earth metals [102]. Conventional means of water treatment (coagulation, sedimentation, filtration) are not able to remove boron completely, so more advanced and specific methods are needed to



eliminate it from highly boron-polluted waters [100]. Between those methods, the most effective one is adsorption technique, due to its simplicity and the possibility to apply it in aqueous media with low concentrations of boron. Boron adsorption can be conducted on various sorbents, e.g., chelating resins, polysaccharides, synthesized clay, fly ash, and oxides [103].

#### 4.2. Materials for Effective Adsorption of Boron Oxyanions

According to the literature survey made by Demetriou and Pashalidis [95], aluminum and iron oxides are the primary boron adsorption surfaces in soils, which encourage them to proceed adsorption tests using iron oxide (FeO(OH)). The adsorbent, iron-oxide (Fe(O)OH, mesh-325, Aldrich Co) was used without any further purification or other pre-treatment, while boron solutions were made from standard boron solution (99.99%, Aldrich Co) by addition of distilled water. Iron oxide's point zero charge was reached at pH = 8. The authors investigated the optimal pH in the range of 4–12, temperature from range 20–70 °C, initial boron concentration range from 0.1–7.0 mg/L, and amount of the adsorbent range from 0.05–2.5. Optimum pH oscillates from 7 to 9 with a maximum at about 8 and it is close to the  $pH_{pzc}$  of iron oxide, and slightly lower than  $pK_a$  (9.2) of the boric acid, which indicates that the best adsorption occurs when the surface has no charge and boric acid is predominant in solution. Adsorption capacity was investigated using the Langmuir model at 22 °C, and the initial boron concentration, 55 mg/L, was equal to 0.324 mg/g. The authors underline the importance of iron oxide as a boric acid adsorbent, because it affects the chemical behavior and migration of boron in the natural environment and in the purification of industrial wastewaters. It is known that iron oxide as well as activated alumina are popularly-used adsorbents for industrial wastewater treatment, not specially for boron removal. In highly boron-contaminated water, iron oxide would not be able to purify the water because of its low boron sorption capacity.

Peak et al. [104] examined hydrous ferric oxide (HFO) in boron removal obtained even worse results than Demetriou and Pashalidis [95]. The authors were not able to determine maximum adsorption capacity of HFO but the adsorbed boron amount tested for three different pHs (6.5, 9.4, and 10.4) varied from almost 0 to 160  $\mu\text{mol/g}$ , which is extremely low. Moreover, adsorption isotherms did not display a particularly high affinity of boric acid for the HFO surface—to achieve a high surface loading, a high solution concentration is necessary. Except for the obtained results, the authors suggested that boric acid adsorbs via both physical adsorption (outer-sphere) and ligand exchange (inner-sphere) reactions.

Due to the need to develop alternative and cost-effective adsorbents, Irawan et al. [95] decided to test aluminum-based water treatment residuals (Al-WTRs) in boron removal. Al-WTRs consist mainly of aluminum, iron, and silica oxides with some organic compounds and they are generated from drinking water treatment facilities. Previously the Al-WTRs were investigated as anionic contaminants adsorbents i.e., fluoride ( $F^-$ ), phosphate ( $PO_4^{3-}$ ), perchlorate ( $ClO_4^-$ ), arsenate ( $AsO_4^{3-}$ ), and selenium (as  $SeO_3^{2-}$  and  $SeO_4^{2-}$ ). A boron solution was prepared from analytical grade  $H_3BO_3$  and adsorbents were obtained from three different water treatment plants in Taiwan. Coagulants used in water treatment plants were aluminum sulfate (sample Al-WTR1) and polyaluminum chloride (samples Al-WTR2 and Al-WTR3). Before adsorption experiments Al-WTRs were washed with deionized water to remove impurities, dried overnight in 150 °C, crushed and sieved. The chemical composition of used aluminum water treatment residuals was investigated using aqua regia-HF procedure in a Teflon closed vessel. Al-WTR1 was characterized by highest  $Al_2O_3$  content ( $408 \pm 1 \text{ mg/g}$ ), followed by Al-WTR2 ( $227 \pm 4 \text{ mg/g}$ ) and Al-WTR3 ( $150 \pm 2 \text{ mg/g}$ ). Iron oxide content was similar for all samples and was equal to  $195 \pm 3 \text{ mg/g}$  for Al-WTR1,  $194 \pm 3 \text{ mg/g}$  for Al-WTR2 and  $197 \pm 2 \text{ mg/g}$  for Al-WTR3. Silica content was highest in Al-WTR3 ( $528 \pm 2 \text{ mg/g}$ ), followed by Al-WTR1 ( $376 \pm 1 \text{ mg/g}$ ) and Al-WTR2 ( $322 \pm 1 \text{ mg/g}$ ). Al-WTR1 occurred to be the best sorbent for boron probably due to its highest alumina content and highest surface area. Silica does not adsorb boron, so its role in boron removal is negligible, and surprisingly the Al-WTR3 with the highest silica content is characterized by lowest surface area. The data obtained during experiments fitted the Langmuir adsorption isotherm and the

reaction rate was described as pseudo-second order model. Adsorption capacities for boron were equal to 0.98, 0.70, and 0.19 mg/g for Al-WTR1, Al-WTR2, and Al-WTR3, respectively. Authors concluded that aluminum-based water treatment residuals (Al-WTRs) can be used as alternative adsorbent for boron removal. However, it should be remembered that Al-WTRs will not be as effective as adsorbents designed specifically for boron removal because they have been designed for general water purification. Thus, Al-WTRs will not be effective adsorbents for highly boron contaminated water. To make great use from Al-WTRs in boron removal from industrial wastewaters further research to extend sorption capacity and affinity for boron compounds must be proceeded.

Adsorbents with magnetic properties are a promising technology for the future of water treatment. Such sorbents reveal the great potential of functionalization and the effective sorption of different substances [105]. Magnetic properties enable effective elimination of adsorbent from water treatment systems which simplifies its regeneration.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -based adsorbents are characterized by large surface area and magnetic recoverability [106]. Considering the facts presented above, Liu et al. [98] tested  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and its two composites derived from magnetite and bis(trimethoxysilylpropyl)amine (TSPA), and from magnetite and a flocculating agent 1010f (a copolymer of acrylamide, sodium acrylate, and [2-(acryloyloxy)ethyl]trimethylammonium chloride) in boron removal by means of adsorption. Pure magnetite was obtained by coprecipitation of Fe(II) and Fe(III) ions in aqueous solution with ammonia. For  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -TSPA composite, to 5.0 g of wet magnetite dispersed in water 2.5 mL of TSPA (Gelest) was added and stirred within 30 min. Composite material was removed from reaction environment using magnet and washed to inert pH. Second composite was prepared analogically, the flocculating agent was 0.5 g/L 1010f (Zibo Zhisheng Industrial Co., Ltd., PR China). For adsorption experiments 3.0 g of the wet particles were dispersed in 50 mL solution at the desired initial boron concentration, pH, and ionic strength. All of them were carried out using a SHA-C shaking water bath (Changzhou Guohua Co., Ltd., Changzhou, China) with a shaking speed of 80 rpm at 22 °C. Experimental data revealed that boron adsorption is the most favorable in pH = 6 (three initial pH were tested and adsorption decreased in order 6.0 > 2.2 > 11.7). From the boron speciation chart (Figure 6) it can be seen that researchers missed the pH range in which boron oxyanions are formed. Probably if more careful research or pH influence study had been done, the authors could have obtained much better results for their adsorbents. For all adsorbents the amount of boron adsorbed is highest in neutral solution, which may be caused by the creation of hydrogen bonding, and electrostatic and hydrophobic attractions. In alkaline conditions adsorption is the lowest, what may be the result of the electrostatic repulsion. Increasing ionic strength decreases adsorption efficiency. The highest efficiency in boron removal was observed for  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -TSPA, followed by  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -1010f, and the pure  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . The adsorption decreases with the increase in ionic strength. Adsorbents' surfaces have the suitable functional groups and atoms for the formation of hydrogen bonds (including ionic hydrogen bonds) with boric acid and borate, which can promote the adsorption. The authors determined that three types of interactions determine boron adsorption onto  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -TSPA: (i) electrostatic interaction; (ii) hydrogen bonding; and (iii) hydrophobic interaction and proposed specific mechanism of it.

Öztürk and Kavak [107] investigated boron removal from aqueous solutions by batch adsorption onto cerium oxide. Maximum boron adsorption was obtained at original pH value of boron solution (6.18) and 40 °C by powdered cerium oxide, but the authors did not give an exact value. Experimental data were neither fitted to Langmuir nor Freundlich isotherm, which confirmed that boron adsorption onto cerium oxide is unfavorable.

In their work de la Fuente García-Soto et al. [97] investigated ability of magnesium oxide for boron removal by means of adsorption from water environment. Researchers were working on commercially available magnesium oxide produced by Panreac Chemical (Castellar del Vallès, Spain) and solutions of boric acid supplied by Merck, Darmstadt (Germany) in distilled water. Adsorption isotherms were prepared by combining growing amount of adsorbent in constant adsorbate solution in time necessary to reach equilibrium. Then the remaining boron concentration was measured. Conditions of the process were: Mg/B mol ratio, 20; stirring speed, 200 rpm; stirring time, 2 h; repose time,

48 h; room temperature; pH 9.50–10.50. Experimental data were compared using the Langmuir isotherm model. The authors studied the mechanism of boron adsorption onto magnesium oxide surface and proposed it as a three step chemisorption: (i) hydration reaction of MgO with water creating a magnesium hydroxide gel possessing active centra over the surface; (ii) alkalization due to acid–base reaction between magnesium oxide and water; and (iii) stereospecific chemical reaction between borate ions and active centers. Adsorption is an effective method of medium to high boron concentrations (50–500 mg/L) and its efficiency is set over 95% of boron removal, which is higher than natural adsorbent materials such as clays, boron containing minerals, or humic acids. This process seems to be relatively inexpensive—authors estimated the cost of highly boron-contaminated water (500 mg/L) purification at 0.96 € per m<sup>3</sup>. Nevertheless, this process is effective only for medium-high concentration of boron in the water and adsorbent can be used only in 3 cycles due to irreversibility of boron adsorption onto magnesium oxide.

Considering the need to design recyclable adsorbent for boron removal Kameda et al. [102] decided to investigate usage of Mg-Al oxide through the production of Mg-Al layered double hydroxides intercalated with B(OH)<sub>4</sub><sup>−</sup>. Maximum adsorption capacity was obtained for Mg-Al oxide when the Mg/Al = 2 and was equal to 80 mg/g. Recycling of the adsorbent was proposed in two steps: (i) borate intercalated Mg-Al LDH treatment with carbonate ions in water in order to enable anionic exchange between carbonate and borate, to produce CO<sub>3</sub>·Mg-Al LDH, (ii) CO<sub>3</sub>·Mg-Al LDH calcination in 400–800 °C in order to recover Mg-Al LDH. After regeneration tests the adsorbent maintained the ability to remove boron from aqueous solution, but efficiency declined significantly—boron concentration at 480 min of adsorption for the first cycle was 32.3 mg/L, and for the regenerated adsorbent 62.1 mg/L. Such a low performance of Mg-Al oxide is connected to the decreased crystallinity and remains of adsorbed boron into the Mg-Al oxide structure. To consider the commercial use of Mg-Al oxide as boron adsorbent, the regeneration procedure needs to be refined and the contact time should be significantly reduced.

The adverse effects of boron pollution for living organisms could not be ignored. Research community developed some efficient borate sorbents based on metal oxides. Borates are preferably sorbed in alkaline pH. At pH below 8 the main boron compound is orthoboric acid and due to its lack of charge adsorbed quantity is insignificant. Thus, neutral pH could not be optimal one for boron species adsorption. The data gathered during the literature survey is shown in Table 4. However many more adsorbents were discussed in this section, only a few publications included all necessary information.

**Table 4.** Sorption properties of metal oxide-based adsorbents for boron oxyanions removal.

Adsorbent	Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	B Concentration (mg/L)	Adsorption Capacity (mg/g)	T (°C)	Contact Time (h)	pH	Ref.
MgO	-	50	303.87	room	48	9.5–10.5	[97]
	-	500	542.11	room	48	9.5–10.5	[97]
FeO(OH)	-	55	0.324	22 ± 3	-	8	[95]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (Al-WTR1)	40.5 ± 5	5–100	0.980	room	24	8.3 ± 0.2	[108]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (Al-WTR2)	34.6 ± 3	5–100	0.700	room	24	8.3 ± 0.2	[108]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (Al-WTR3)	14.5 ± 1	5–100	0.190	room	24	8.3 ± 0.2	[108]
MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	108–648	80.00	30	168	10.5	[102]

## 5. Tungsten Oxyanions

### 5.1. Tungsten as an Environmental Threat and Its Performance in Water

Tungsten (W) is a heavy metal which creates compounds in oxidation states ranging from −4, to +6, while the most stable state is +6. In the environment, it occurs naturally in soils and sediments. In solution

W is oxidized to soluble  $WO_4$  ions. Tungstate is able to occur in various complexes depending on the pH of the environment and total W concentration. In the range from neutral to alkaline conditions, oxyanion  $WO_4^{2-}$  with tetrahedral coordination is the predominant form. In acidic media, tungsten aims for the creation of polymeric compound such as paratungstate (i.e.,  $W_7O_{24}^{6-}$  and  $H_2W_{12}O_{43}^{10-}$ ) with octahedral coordination [27,109,110]. Currently tungsten is classified as an “emerging contaminant” of concern by the U.S. Environmental Protection Agency (EPA) [111]. Its average concentration in the lithosphere varies in the range of 0.2–2.4 mg/kg [112]. The residence time of tungstate in the solution amounts to about 20,000 years, which is ten times longer than the time needed for ocean mixing resulting in total homogeneity of water worldwide [113]. This phenomenon causes an increase of tungsten pollution all around the world. Tungsten was believed to be inert in the environment and less-toxic than other heavy metals, so it was used in many fields of industry [27,114]. Its major uses are tungsten-cemented carbides, metal wires, turbine blades, high temperature lubricants, catalysts, incandescent lamp filaments, television sets, heat sinks, and golf clubs [110,115]. Some phosphate fertilizers may contain 100 mg of tungsten per kg. Moreover it had been treated as an alternative to lead to produce fishing weights and ammunition. After the ban on lead shot in the USA and Norway for hunting waterfowl it was used in hunting and recreational shooting. Pollution prevention program, the Green Armament Technology (GAT), developed by the US Army proposed the usage of tungsten-tin and tungsten-nylon composites as less hazardous materials for low caliber ammunition [27,114,116]. Thus in sites of firing activities, such as combat operation zones, military, commercial, and private shooting ranges, the concentration of tungsten in soil may be higher. In 2005 Strigul et al. [112] reported in probably the first paper on the treatment of tungsten as an environmental threat revealing that its levels above 1% mass basis (i.e., 10,000 mg/kg) resulted in the death of 95% of bacterial components (*Bacillus subtilis* and *Pseudomonas fluorescens*) in 3 months, and caused death of ryegrass plants and red worms. Such tungsten concentrations also inhibit the growth of bacterial colonies, what could possibly deteriorate process performance of biological wastewater treatment systems.

### 5.2. Adsorption of Tungsten Species

Sorption processes onto the surface of minerals are crucial for regulating the distribution and mobility of trace metals in natural aquatic environments and soils, and it is hardly dependent on environmental pH. The mobility of tungstate oxyanion  $WO_4$  increases more in alkaline than in acidic conditions due to the occurrence of increased repulsive force between the negatively-charged mineral surface and the tungstate oxyanion [114]. Gustafsson [117] investigated tungstate and molybdate sorption onto ferrihydrite. Results indicated that both adsorptions can be described with two monodentate surface complexes in a surface complexation model, which does not exclude the existence of other surface complexes, but suggests their lower importance. Ferrihydrite exhibited a higher affinity for tungstate than molybdate and both adsorptions were strongly pH-dependent (100% efficiency of W adsorbed in pH 0–8). Iwai and Hashimoto [27] had adsorbed tungstate ions onto different clay minerals: metal oxide minerals (gibbsite, ferrihydrite, goethite, and birnessite) and montmorillonite, which is a phyllosilicate mineral. All materials were synthesized in the laboratory. To determine tungstate's affinity for prepared adsorbents batch experiments in three different pHs—3, 6, and 9—were modeled using the Freundlich equation. Results indicate that the adsorption affinity for  $WO_4$  is higher for metal oxide minerals (especially for Al and Fe oxide minerals) than for montmorillonite. Generally it follows the order of Al hydroxide or Fe (oxyhydr)oxides (goethite, ferrihydrite, gibbsite) > Mn oxide (birnessite) > phyllosilicate (montmorillonite) in the whole pH range. The best adsorption capacities were obtained for acidic conditions (pH 4). Aside from adsorption capacities, researchers evaluated an influence of the presence of phosphate and molybdate oxyanions on tungstate sorption. Oxyanions of  $PO_4$  and  $MoO_4$  revealed higher affinity than tungstate in neutral-alkaline conditions. In acidic media, tungstate is more preferably adsorbed on clay minerals. Unfortunately, adsorption–desorption tests had not been conducted, so the reusability of adsorbents remains unknown. Hur and Reeder [114] investigated tungstate sorption on boehmite, which is an aluminum oxide hydroxide ( $\gamma$ -AlO(OH)) mineral. Boehmite occurs naturally as a common weathering product and is known as an effective

sorbent for cations and anions. Adsorption was investigated during batch uptake experiments for a range of tungsten concentrations from 50 to 2000  $\mu\text{M}$ , at pH 4, 6, and 8 and two different ionic strength 0.01 or 0.1 M (calibrated with NaCl). Adsorption edges exhibits the general behavior for anions, with maximum sorption in pH range 5.0–5.5. With pH increase the sorption ability decreases, with minimum values around the point of zero charge of boehmite, which is 8.6–9.1. A smaller decrease in sorption is observed at pH values below 5. Tungstate reveals a strong affinity for the boehmite surface at acidic and neutral pH. The greatest sorption of tungsten was observed at pH 4. The maximum uptake of tungstate has not been clearly determined, and adsorption capacities varied between 7.35 and 132.36 mg/g for optimal pH conditions. Lack of maxima suggest that tungstate sorption is not limited by surface site availability over the studied concentration. Desorption tests revealed that tungstate sorption is irreversible at pH 4, and slightly reversible at pH 8. However, boehmite shows good adsorption properties, but it has limited application possibilities due to its irreversible adsorption character.

Due to their large surface area and small diffusion resistance, magnetic adsorbents are of great interest. Afkhami et al. [109] investigated the effectiveness of  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  prepared according to the chemical co-precipitation method at room temperature for four different oxyanions' removal, including W(IV). The adsorption capacity was in the order  $\text{W(VI)} > \text{Cr(VI)} > \text{Mo(VI)} > \text{V(V)}$  and for W(IV) was significantly higher than for other investigated oxyanions—72 mg/g. Desorption efficiency exceeded 98% while process was carried using 2 mol/L NaOH, as the most effective eluent and its equilibrium was reached in 15 min. Thus recovery of such adsorbents should be possible. Prepared nanomaterial can be easily dispersed in water, and due to its magnetic properties can be easily removed from the adsorption environment. The authors predict that  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanocomposites could be candidates for the removal of trace amounts of chromium, molybdenum, vanadium, and tungsten ions.

Due to the late discovery of tungsten's harmful properties, only few works consider its removal via means of adsorption onto metal oxide-based materials. Researchers are at the beginning of the road to find effective sorbents for W contamination's removal. Specific data gathered during literature studies were presented in Table 5. From the research already proceeded it is known that tungsten is favorably sorbed in acidic conditions at room temperature. In such conditions the surface of Fe, Al, and Mn oxides is positively charged, which enables tungsten oxyanions to bond via electrical attraction. However specific mechanism of tungsten adsorption still needs to be discovered and confirmed.

**Table 5.** Sorption properties of metal oxide-based adsorbents for tungsten oxyanions removal.

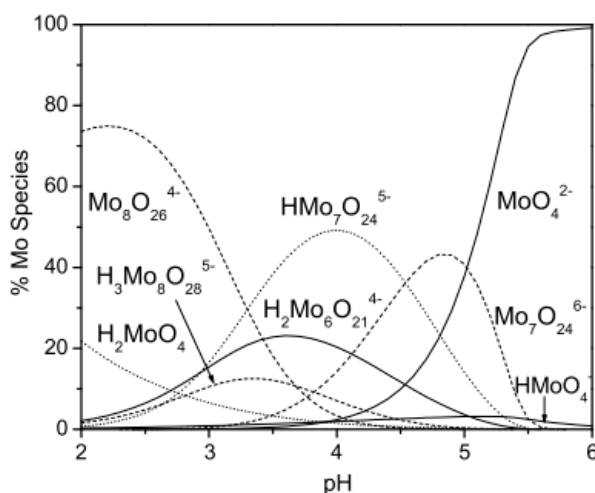
Adsorbent	Surface Area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	W Concentration (mg/L)	Adsorption Capacity (mg/g)	Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	Contact Time (h)	pH	Ref.
$\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	-	10–250	72	25	0.5	5	[109]
Boehmite ( $\gamma\text{-AlO(OH)}$ )	136	1000	7.35–132.36	room	24	4	[114]
Birnessite ( $\text{MnO}_2$ )	-	18–359	6.15	25	24	4	[27]
Ferrihydrite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	-	18–359	30.24	25	24	4	[27]
Gibbsite ( $\text{Al(OH)}_3$ )	-	18–359	49.82	25	24	4	[27]
Goethite ( $\alpha\text{-FeO(OH)}$ )	-	18–359	43.12	25	24	4	[27]



## 6. Molybdenum Oxyanions

### 6.1. Molybdenum Pollution and Behavior of Molybdenum Species in Water

Molybdenum is a transitional metal occurring on oxidation states from  $-II$  to  $+VI$  [118], which are easily convertible into each other. Naturally it is found only in minerals such as molybdenite, wulfenite, ferrimolybdate, and jordistite, which are mostly used for its commercial production [118]. Its main uses are metallurgical applications and as an alloying element in the production of stainless steel or cast-iron alloys. It is also crucial for the flame retardant, pigment, and catalyst industries [119]. The chemical properties of molybdenum exhibit similarities to tungsten and vanadium more than to chromium [118]. In an aquatic environment its main oxidation state is  $+VI$  on which it creates oxo/hydroxospecies, including polyanions. In natural waters Mo occurs mostly in inorganic forms on  $+V$  and  $+VI$  oxidation state as oxyanions such as  $MoO_4^{3-}$ ,  $HMoO_4^{2-}$ ,  $H_2MoO_4^-$ ,  $HMoO_4^-$ , and  $MoO_4^{2-}$  depending on the pH of the environment [120]. In pHs on the level of 5–6 the dominant form is the molybdate anion,  $MoO_4^{2-}$ . In more acidic conditions molybdate is protonated to the less charged anionic species ( $HMoO_4^-$ ) and in strongly acidic media the neutral molybdic acid  $MoO_3(H_2O)_3$  is created. In high molybdenum concentrations at pH below 5–6 it is able to form isopolymetalates such as  $Mo_7O_{24}^{6-}$  or  $Mo_8O_{26}^{4-}$  [121]. The distribution of molybdenum species in the function of the pH is shown in Figure 8.



**Figure 8.** Distribution of Mo species in function of pH (initial molybdenum concentration = 10 mM), taken from [122].

However, though its presence is essential for life on Earth, due to its ability to form active sites for many enzymes (such as xanthine oxidase, aldehyde oxidase, and hepatic sulphite oxidase [118]), that catalyze redox reactions, in high concentrations it is toxic [121,123], and may pose health problems. Subchronic and chronic oral exposure, i.e., by drinking Mo polluted water, results in gastrointestinal disturbances, growth retardation, anemia, hypothyroidism, bone and joint deformities, liver and kidney abnormalities, sterility, and also death [119]. Most molybdate compounds are harmful and toxic when injected intraperitoneally or orally in large doses (400–800 mg per kg of body weight). The WHO established 70  $\mu\text{g/L}$  as a maximum molybdenum concentration in drinking water. Total molybdenum concentrations in fresh waters range from 0.03 to 475  $\mu\text{g/L}$  [121]. Near the industrial sources like molybdenum mining areas its concentration in surface water can reach 200–400  $\mu\text{g/L}$ , while in groundwater to even 25,000  $\mu\text{g/L}$  [119]. The molybdate ion  $MoO_4^{2-}$ , as the most common oxyform of this element, occurs in many types of industrial wastewaters i.e., wastewater from a styrene monomer plant (1000 mg/L), scrubber effluent of a municipal solid waste incinerator (0.95 mg/L) and mining water (0.1–2.2 mg/L) [119]. Thus effective methods for molybdenum removal need to be discovered.

## 6.2. Adsorbents for Molybdenum Removal from Water Environment

Adsorption as a relatively cheap and effective method for many oxyanions removal had also been considered for molybdenum oxyanions elimination. Iron, aluminum, and, to some extent, titanium oxides may be important adsorbent minerals for  $\text{MoO}_4^{2-}$ , as they may acquire positive charge at low pH [123].

Goldberg et al. [124] were interested in molybdenum adsorption onto Al and Fe oxide minerals and their adsorption mechanisms. Molybdenum adsorption on oxides exhibited maximum near pH 4 and iron oxides were more efficient adsorbents than aluminum oxides. Experimental data were fitted well to the constant capacitance model, which assumes an inner-sphere adsorption mechanism. Adsorption of Fe oxides based on a weight increased in the order: hematite < goethite < amorphous Fe oxide < poorly crystalline goethite, while for Al oxides:  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  < gibbsite < amorphous  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Adsorption of molybdenum oxyanions onto aluminum oxide was a subject of research of many scientists [125–129] due to application of Co-MO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts for hydrotreatment of petroleum fractions. Luthra and Cheng [126] examined molybdates ( $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  and  $\text{MoO}_4^{2-}$ ) onto  $\gamma$ -alumina via Molybdenum-95 NMR Study. Both oxyanions were attracted to the positively charged alumina surface in pH lower than the isoelectric point of the alumina (pH 8.5). NMR studies showed that  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  after the contact with alumina decomposes to  $\text{MoO}_4^{2-}$  in minutes. The decomposition was believed to be caused by the increase in the pH of the impregnation solution inside the pores of the alumina. Wu et al. [128] investigated competition adsorption for oxyanions of similar affinity to the  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  surface: molybdate, selenite, selenate, chromate, and sulfate. Specific surface area of obtained  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  was measured by BET method and was equal to  $100\text{ m}^2/\text{g}$ . Molybdate and selenite are both strongly binding adsorbates—molybdate depresses selenite sorption at acidic pH and selenite suppresses molybdate sorption at alkaline conditions. The affinity for aluminum oxide surface was the highest for molybdate oxyanions, followed by selenite, selenate, sulfate, and chromate, respectively.

Xu et al. [33,123] investigated the influence of presence of phosphate, sulfate, silicate, and tungstate anions on the adsorption of molybdate onto goethite under anoxic conditions. Experiments were conducted in a glove bag ( $\text{N}_2$ ), which maintained oxygen concentration on the 1 mg/L level. Goethite slurry was synthesized by the researchers. Results indicated that  $\text{MoO}_4^{2-}$  adsorption on goethite obeys the Langmuir model. Adsorption capacity of  $\text{MoO}_4^{2-}$  on goethite amounted 25.9 mg/g at pH 4. Competition tests revealed that an affinity for goethite follows the order phosphate > tungstate > molybdate > silicate > sulfate. Adsorption of Mo seems to be more affected by the presence of the phosphate than the tungstate anion, which is attributable to increased repulsion between Mo and more negatively charged surface sites after phosphate adsorption onto goethite surface. The goethite surface probably contains adsorption sites common for Mo, P and W anions, as well as specific for each element. Gustafsson [117] examined molybdate and tungstate adsorption to ferrihydrite synthesized by author. However, though tungstate revealed a higher affinity for ferrihydrite, Mo oxyanions were sorbed effectively. Molybdate sorption was strongly pH dependent—the best efficiencies were obtained for acidic pH, which correlates with previous research.

Iron(II, III) oxide ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) were used in water purification due to its magnetic properties. The main drawback of magnetite usage is its dissolution in water. High iron concentrations are toxic for humans and other living organisms. Consider that Keskin [120] decided to use an  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -embedded 1,3,5-triacryloylhexahydro-1,3,5-triazine-acrylamide hybrid polymer for molybdenum oxyanions removal. Triazine compounds are able to create complexes with iron ions which connected with polymeric network prevent iron release. The triazine molecules were used as a crosslinker and the polymeric material was synthesized by free radical polymerization. Adsorption tests were performed for pure  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  embedded hydrolyzed, and nonhydrolyzed polymers. The highest removal efficiency was obtained at pH 2.5 and pure magnetite was subtly more effective than both composite materials (97% for  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and 96.87% and 96.36% for hydrolyzed and nonhydrolyzed polymers). The iron release between those three materials varied insignificantly—the highest value was noted for magnetite—1.16 mg/L, followed by magnetite embedded by nonhydrolyzed polymer—1.02 mg/L, and the lowest value of

0.22 mg/L characterized magnetite-embedded by hydrolyzed polymer. Kinetic studies and isotherms were investigated only for an Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-embedded hydrolyzed acrylamide-1,3,5-triacryloylhexahydro-1,3,5-triazine polymer. The experimental data was fitted well to the pseudo-second-order kinetic model and Langmuir isotherm. Maximum Langmuir adsorption capacity was equal to 0.213 mg/g. Author performed reusability tests of obtained material by HNO<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub>, NaOH, EDTA, HCl, and HCl/HNO<sub>3</sub> solutions. The best results were obtained by CaCl<sub>2</sub> treatment—sorption efficiency for molybdenum removal after regeneration increased to 97%, while its mass decreased from 0.25 g to 0.21 g, which throws into question if the adsorbent surface was chemically modified by the regenerating medium.

An innovative, attractive, and economical approach for oxyanion removal is the usage of sorbent materials consisting of a matrix and a proper adsorbent. Verbinnen et al. [119] decided to test zeolite-supported magnetite for the removal of molybdenum. The material was supposed to combine good sorption affinity for oxyanions (magnetite) and high cation affinity for cations (zeolite matrix). The composite was obtained by precipitating magnetite onto zeolite surface from Fe(II) and Fe(III) salts, and the final magnetite to zeolite ratio was equal to 1:2. A molybdenum model solution was prepared by dissolving Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O in ultrapure water. Sorption was the most effective in a strongly acidic environment (pH = 3), where maximal adsorption of MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and minimal adsorbent dissolution (Fe concentrations—0.34 mg/L, Al concentrations—0.012 mg/L). The adsorption capacity for molybdenum in optimal conditions (pH = 3 and 25 °C) is 17.9 mg per gram of adsorbent. In the absence of molybdenum the point zero charge of the obtained composite lies around the pH = 4, so below that value its surface is charged positively. In the presence of Mo the point zero charge is no longer observed and magnetite-zeolite surface is negatively charged into whole studied pH range (2–10). That facts indicated a chemical adsorption of MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, which causes the shift of pH<sub>pzc</sub> to a lower value. Negatively charged Mo species (HMoO<sub>4</sub><sup>-</sup> and MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) are pulled toward composite surface via electrostatic forces and bind chemically to the Fe(III) present on magnetite surface. Such a connection results in a negative charge of the composite, even below pH 4, and lowering of the zeta potential. In pH 4–6.5 where the composite surface is negatively charged, the attractive specific sorption forces still overcome the repulsive electrostatic forces, which indicate that molybdenum adsorption onto the magnetite-zeolite surface is a specific chemisorption process. The maximum adsorption capacity increases from 13.6 mg/g at 4 °C to 20.2 mg/g at 40 °C, which indicates the endothermic adsorption. Kinetic data fits well to pseudo second order equation. Experimental results indicate that Mo adsorption is better fitted by the Langmuir isotherm, which indicates chemical bonding between the adsorbent and adsorbate, assuming the formation of a Mo monolayer onto the magnetite-supported zeolite surface. In conclusion, the molybdenum is adsorbed onto the magnetite-supported zeolite composite via formation of an inner-sphere FeOMoO<sub>2</sub>(OH)·2H<sub>2</sub>O complex. Such a sorption mechanism was verified for different iron oxides, like goethite and ferrihydrite, by Goldberg et al. [124] and Gustafsson [117]. In their later research Verbinnen et al. [130] had tested magnetite supported zeolite sorption abilities in real industrial wastewater coming from the wet treatment of flue gases from a rotary kiln for industrial waste combustion. The samples were obtained from Indaver, a waste treatment company in Belgium. However, though cations were removed by coagulation and flocculation, and mercury by precipitation with trimercaptotriazine (TMT) by Indaver, the effluent contained oxyanion-forming elements (like Mo and Sb). Anions like chloride and sulphate are hardly affected by the precipitation/flocculation treatment. Researchers increased pH from 1 to optimal sorption value—3.5. The initial concentration of Mo oxyanions was 872 µg/L and after treatment it decreased to 7 µg/L while the adsorbent concentration was 20 g/L. The adsorption order on zeolite-supported magnetite is Mo(VI) > Sb(V) > Se(VI) in both synthetic and real systems.

Molybdenum sorption onto metal oxide-based adsorbents has not been a subject of research of many scientists. Adsorption data gained by literature survey is gathered in Table 6. Adsorption of molybdates is favored in acidic pH in room temperature.



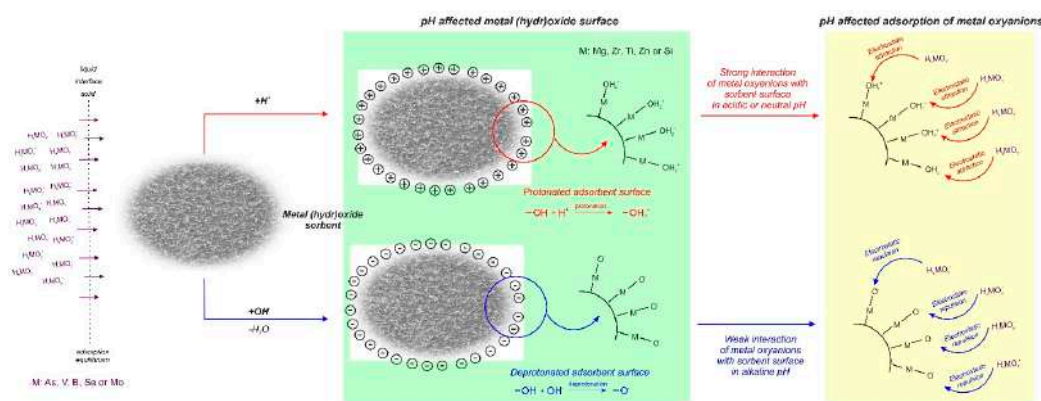
**Table 6.** Sorption properties of metal oxide-based adsorbents for molybdenum oxyanions removal.

Adsorbent	Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	Mo Concentration (mg/L)	Adsorption Capacity (mg/g)	Temperature (°C)	Contact Time (h)	pH	Ref.
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> embedded hydrolyzed triazine polymer	-	2.5	0.213	25	2.5	2.5	[120]
zeolite-supported-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	74.5	1	17.92	25	24	3	[119]
Goethite	-	1	1.76	25	24	3	[119]
	43.96	0–32	25.9	room	17	4.0 ± 0.1	[33,123]
Hematite	-	1	1.43	25	24	3	[119]

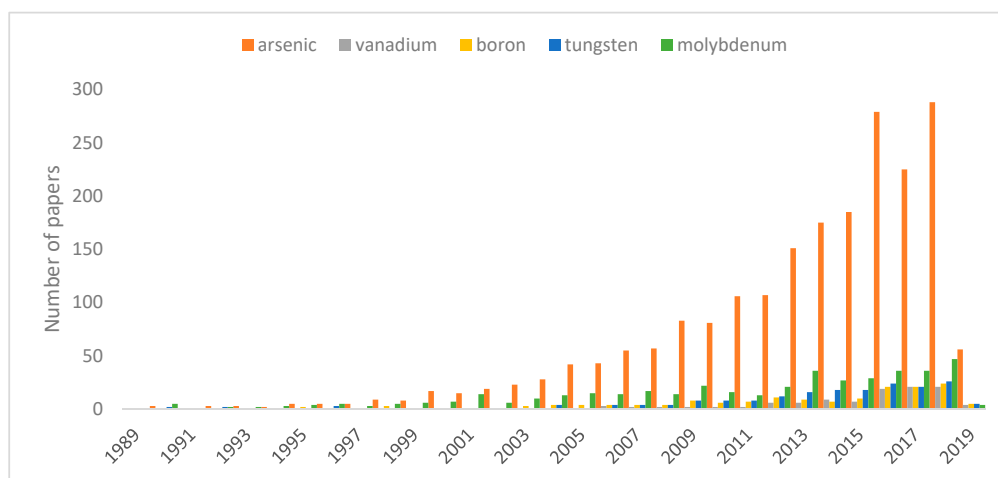
## 7. Conclusions

In spite of the fact that metal and metalloid oxyanion pollution is a real phenomenon and their elimination is the subject of increased interest of scientific communities, due to the lack of data in published papers the results are incomparable to each other. Authors are unwilling to share exact results of their work, which cause replication of the same studies over and over again by different research teams. In addition most of the research is carried out only on model solutions, so proposed methods might not be applicable as such for the removal of oxyanions from industrial wastewaters, because they are more complex systems containing other oxyanions and compounds, that can compete and interact with each other. Some research in the field of competitive adsorption was held, but the exact mechanisms of oxyanion behavior in solution are still unknown. Thus single sorbate and single mineral adsorption studies in the laboratory may not be directly applicable [131].

The presented literature review unambiguously indicates the complexity of the process of removing metal oxyanions from aqueous systems via adsorption. In contrast to metal cations, which have been extensively studied and described in scientific papers, oxyanions studies are not entirely clear. Analysis of the M<sup>n+</sup> ion removal process indicates the optimal conditions for its realization, which depend on many factors such as the type of cation, the type of sorption material and its physicochemical parameters, as well as the parameters of the adsorption process. The key element seems to be the pH of the adsorption environment—for metal cations, in most cases analyzed, the optimal pH at which the highest removal efficiency is observed is pH = 5–6. This is related to the Pourbaix diagrams, indicating pH, beyond which precipitation of appropriate forms of metal hydroxides will occur. In this aspect, one should also remember the influence of pH on the nature of the sorbent functional groups, which can be protonated (at low pH values) or deprotonated (at higher pH values). This is important when defining the adsorption mechanism, which in the case of M<sup>n+</sup> is based on electrostatic interactions—attraction when the charge of functional groups is different from the M<sup>n+</sup> charge or repulsion when these charges are the same. In this respect, the oxyanion adsorption is definitely more complex. The probable mechanism of oxyanions adsorption on the surface of (hydr)oxides has been presented in Figure 9.

**Figure 9.** Mechanism of metal oxyanions adsorption onto metal (hydr)oxide-based sorbents.

Moreover, a significant majority of papers pertain to arsenic removal, which is visible on the statistic presented in Figure 10. In comparison with arsenite and arsenate, research related to other oxyanions is infinitesimal and so is its significance in scientific work.



**Figure 10.** Bar chart of the number of articles per year about oxyanions adsorption for the 1989–28 January 2019. The statistical data was obtained by searching “adsorption metal oxide arsenite and arsenate/vanadate/borate/tungstate/molybdate” in the Scopus data base as title and keywords.

The environment pH influences as well metal chemistry in solution (occurrence of various oxyforms) as the metal (hydr)oxide surface’s protonation/deprotonation [68]. Thus in most cases it is the determining factor of adsorption effectiveness, but unfortunately for research results it is neglected.

The spectrum of speciation forms of oxyanions of the relevant metal is very wide, which translates into their random behavior in aqueous solutions, especially those with varying pH. Unfortunately, the aspect of the effect of pH on the efficiency of oxyanion-binding by various sorbents, e.g., those presented in the literature review, is treated fairly generally, and in some cases even overlooked. This hinders the interpretation of the dependencies obtained and introduces confusion regarding the comparison of the behavior of various sorption materials towards the removal of these types of impurities from aqueous solutions. The presented comparisons unequivocally do not indicate optimal conditions for the removal of a particular oxyanion group using the available sorption materials. It seems that the mechanism of their binding should be at least similar for different sorbents, and as a result it is completely random. Analyzing at least the effect of the pH discussed earlier, one would expect such an environment pH, which would enable a strong attraction between the positively charged surface of the sorbent and the negative form of most metal oxyanions. On the other hand, paying attention to the type of sorption material, it would be important to use one which after synthesis or preparation would exhibit a significant positive charge that could ensure strong interaction with oxyanions. These issues should not be problematic when conducting research on model solutions, which are different to real wastewaters as their composition is diverse (high concentrations of components and their diversity) and can affect the selective adsorption of individual components. All oxyanions presented in this review, excluding borates, are preferably adsorbed in acidic media, due to the positive electrical charge present on adsorbents’ surfaces. Electrostatic attraction is one that the most important mechanism of oxyanions bonding.

The following issues seem to be worth analyzing here:

- The role of sorption material, and in fact its physicochemical parameters designed at the synthesis stage—the presence of functional groups exhibiting a positive charge, facilitating the binding of negatively charged oxyanions;
- The influence of the pH of the adsorption environment on the nature of functional groups of the sorption material and the form of oxyanions in aqueous solutions, so important analyzing their potential interactions;

- Selectivity tests of sorption materials towards various metal oxyanions, which in the scientific papers published so far are effectively omitted, inversely as in case of sorption of metal cations,
- The effect of the presence of other components of wastewater on the sorption efficiency of a particular oxyanion group.

In these aspects, the presented scientific papers leave considerable dissatisfaction, and on the other hand, they open a wide range of activities to optimize the process of removal of these particularly “uncomfortable” inorganic impurities present in water systems. This all is more justified when analyzing the number of works published on this subject.

**Funding:** This work was supported by the National Science Centre Poland under research project no. 2018/29/B/ST8/01122.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest.

## References

1. Adegoke, H.I.; Adekola, F.A.; Fatoki, O.S.; Ximba, B.J. Sorptive interaction of oxyanions with iron oxides: A review. *Pol. J. Environ. Stud.* **2013**, *22*, 7–24.
2. Cornelis, G.; Johnson, C.A.; Van Gerven, T.; Vandecasteele, C. Leaching mechanisms of oxyanionic metalloid and metal species in alkaline solid wastes: A review. *Appl. Geochem.* **2008**, *23*, 955–976. [[CrossRef](#)]
3. Kailasam, V.; Rosenberg, E. Oxyanion removal and recovery using silica polyamine composites. *Hydrometallurgy* **2012**, *129–130*, 97–104. [[CrossRef](#)]
4. Verbinnen, B.; Block, C.; Van Caneghem, J.; Vandecasteele, C. Recycling of spent adsorbents for oxyanions and heavy metal ions in the production of ceramics. *Waste Manag.* **2015**, *45*, 407–411. [[CrossRef](#)]
5. Hajji, S.; Montes-Hernandez, G.; Sarret, G.; Tordo, A.; Morin, G.; Ona-nguema, G.; Bureau, S.; Turkia, T.; Mzoughi, N. Arsenite and chromate sequestration onto ferrihydrite, siderite and goethite nanostructured minerals: Isotherms from flow-through reactor experiments and XAS measurements. *J. Hazard. Mater.* **2019**, *362*, 358–367. [[CrossRef](#)]
6. Wang, Y.; Ding, S.; Shi, L.; Gong, M.; Xu, S.; Zhang, C. Simultaneous measurements of cations and anions using diffusive gradients in thin films with a ZrO-Chelex mixed binding layer. *Anal. Chim. Acta* **2017**, *972*, 1–11. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
7. Mon, M.; Bruno, R.; Ferrando-Soria, J.; Armentano, D.; Pardo, E. Metal-organic framework technologies for water remediation: Towards a sustainable ecosystem. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 4912–4947. [[CrossRef](#)]
8. Baouab, M.H.V.; Gauthier, R.; Bernard, C. Sorption of chromium oxy-anions onto cationized lignocellulosic material. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *87*, 1660–1665.
9. Hristovski, K.D.; Markovski, J. Science of the total environment engineering metal (hydr)oxide sorbents for removal of arsenate and similar weak-acid oxyanion contaminants: A critical review with emphasis on factors governing sorption processes. *Sci. Total Environ.* **2017**, *598*, 258–271. [[CrossRef](#)]
10. Ungureanu, G.; Filote, C.; Santos, S.C.R.; Boaventura, R.A.R.; Volf, I.; Botelho, C.M.S. Antimony oxyanions uptake by green marine macroalgae. *J. Environ. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 3441–3450. [[CrossRef](#)]
11. Chung, J.; Ahn, C.H.; Chen, Z.; Rittmann, B.E. Bio-reduction of arsenate using a hydrogen-based membrane biofilm reactor. *Chemosphere* **2006**, *65*, 24–34. [[CrossRef](#)]
12. Gupta, V.K.; Fakhri, A.; Kumar, A.; Agarwal, S.; Naji, M. Optimization by response surface methodology for vanadium(V) removal from aqueous solutions using PdO-MWCNTs nanocomposites. *J. Mol. Liq.* **2017**, *234*, 117–123. [[CrossRef](#)]
13. Kołodyńska, D.; Budnyak, T.M.; Hubicki, Z.; Tertykh, V.A. Sol-gel derived organic–Inorganic hybrid ceramic materials for heavy metal removal. In *Sol-Gel Based Nanoceramic Materials: Preparation, Properties and Applications*; Mishra, A.K., Ed.; Springer International Publishing: Berlin, Germany, 2017; pp. 253–274.
14. Atia, A.A. Adsorption of chromate and molybdate by cetylpyridinium bentonite. *Appl. Clay Sci.* **2008**, *41*, 73–84. [[CrossRef](#)]
15. Deng, B.; Caviness, M.; Gu, Z. Arsenic removal by activated carbon-based materials. In *Advances in Arsenic Research*; O’Day, P.A., Vlassopoulos, D., Meng, X., Benning, L.G., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, USA, 2005; pp. 284–293.

16. Santonastaso, G.F.; Erto, A.; Bortone, I.; Chianese, S.; Di Nardo, A.; Musmarra, D. Experimental and simulation study of the restoration of a thallium (I)-contaminated aquifer by Permeable Adsorptive Barriers (PABs). *Sci. Total Environ.* **2018**, *630*, 62–71. [[CrossRef](#)]
17. Melendres, C.A.; Hahn, F.; Bowmaker, G.A. Oxyanion adsorption and competition at a gold electrode. *Electrochim. Acta* **2000**, *46*, 9–13. [[CrossRef](#)]
18. Cumberland, S.L.; Strouse, G.F. Analysis of the nature of oxyanion adsorption on gold nanomaterial surfaces. *Langmuir* **2002**, *18*, 269–276. [[CrossRef](#)]
19. Stevenson, K.J.; Gao, X.; Hatchett, D.W.; White, H.S. Voltammetric measurement of anion adsorption on Ag(111). *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *447*, 43–51. [[CrossRef](#)]
20. Zhu, H.; Jia, Y.; Wu, X.; Wang, H. Removal of arsenic from water by supported nano zero-valent iron on activated carbon. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *172*, 1591–1596. [[CrossRef](#)]
21. Figueiredo, H.; Quintelas, C. Tailored zeolites for the removal of metal oxyanions: Overcoming intrinsic limitations of zeolites. *J. Hazard. Mater.* **2014**, *274*, 287–299. [[CrossRef](#)]
22. Bissen, M.; Frimmel, F.H. Arsenic—A review. Part II: Oxidation of arsenic and its removal in water treatment. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* **2003**, *31*, 97–107. [[CrossRef](#)]
23. Baccile, N.; Falco, C.; Titirici, M.-M. Characterization of biomass and its derived char using <sup>13</sup>C-solid state nuclear magnetic resonance. *Green Chem.* **2014**, *16*, 4839–4869. [[CrossRef](#)]
24. Chao, H.P.; Lee, C.K.; Juang, L.C.; Han, Y.L. Sorption of organic compounds, oxyanions, and heavy metal ions on surfactant modified titanate nanotubes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 9843–9850. [[CrossRef](#)]
25. Hemming, G.; Reeder, R.J.; Hart, S.R. Growth-step-selective incorporation of boron on the calcite surface. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1998**, *62*, 2915–2922. [[CrossRef](#)]
26. Hiemstra, T.; Van Riemsdijk, W.H. Fluoride adsorption on goethite in relation to different types of surface sites. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *225*, 94–104. [[CrossRef](#)]
27. Iwai, T.; Hashimoto, Y. Adsorption of tungstate (WO<sub>4</sub>) on birnessite, ferrihydrite, gibbsite, goethite and montmorillonite as affected by pH and competitive phosphate (PO<sub>4</sub>) and molybdate (MoO<sub>4</sub>) oxyanions. *Appl. Clay Sci.* **2017**, *143*, 372–377. [[CrossRef](#)]
28. Manning, B.A.; Fendorf, S.E.; Goldberg, S. Surface structures and stability of arsenic(III) on goethite: Spectroscopic evidence for inner-sphere complexes. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 2383–2388. [[CrossRef](#)]
29. Hiemstra, T.; Van Riemsdijk, W.H. Surface structural adsorption modeling of competitive binding of oxanions by metal (hydr)oxides. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *210*, 182–193. [[CrossRef](#)]
30. Matis, K.A.; Zouboulis, A.I.; Zamboulis, D.; Valtadoru, A.V. Sorption of As(V) by goethite particles and study of their flocculation. *Water Air Soil Pollut.* **1999**, *111*, 297–316. [[CrossRef](#)]
31. Li, Z.; Bowman, R.S. Retention of inorganic oxyanions by organo-kaolinite. *Water Res.* **2001**, *35*, 3771–3776. [[CrossRef](#)]
32. Sherlala, A.I.A.; Raman, A.A.A.; Bello, M.M. Synthesis and characterization of magnetic graphene oxide for arsenic removal from aqueous solution. *Environ. Technol.* **2018**, 1–9. [[CrossRef](#)]
33. Xu, N.; Christodoulatos, C.; Braida, W. Modeling the competitive effect of phosphate, sulfate, silicate, and tungstate anions on the adsorption of molybdate onto goethite. *Chemosphere* **2006**, *64*, 1325–1333. [[CrossRef](#)]
34. Laudadio, E.D.; Bennett, J.W.; Green, C.M.; Mason, S.E.; Hamers, R.J. Impact of phosphate adsorption on complex cobalt oxide nanoparticle dispersibility in aqueous media. *Environ. Sci. Technol.* **2018**, *52*, 10186–10195. [[CrossRef](#)]
35. Davis, S.A.; Misra, M. Transport model for the adsorption of oxyanions of selenium(IV) and arsenic(V) from water onto lanthanum-and aluminum-based oxides. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *188*, 340–350. [[CrossRef](#)]
36. Ravenscroft, P.; Brammer, H.; Richards, K. *Arsenic Pollution*; Environmental Chemistry: West Sussex, UK, 2009.
37. Smedley, P.L.; Kinniburgh, D.G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.* **2002**, *17*, 517–568. [[CrossRef](#)]
38. Peng, F.F.; Di, P. Removal of arsenic from aqueous solution by adsorbing colloid flotation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, *33*, 922–928. [[CrossRef](#)]
39. Van Halem, D.; Bakker, S.A.; Amy, G.L.; Van Dijk, J.C. Arsenic in drinking water: A worldwide water quality concern for water supply companies. *Drink. Water Eng. Sci.* **2009**, *2*, 29–34. [[CrossRef](#)]
40. World Health Organization. Arsenic. 2019. Available online: <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/arsenic> (accessed on 27 January 2018).

41. Su, C.; Puls, R.W. Arsenate and arsenite removal by zerovalent iron: Effects of phosphate, silicate, carbonate, borate, sulfate, chromate, molybdate, and nitrate, relative to chloride. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 4562–4568. [[CrossRef](#)]
42. Pena, M.E.; Korfiatis, G.P.; Patel, M.; Lippincott, L.; Meng, X. Adsorption of As(V) and As(III) by nanocrystalline titanium dioxide. *Water Res.* **2005**, *39*, 2327–2337. [[CrossRef](#)]
43. Meng, X.; Bang, S.; Korfiatis, G.P. Effects of silicate, sulfate, and carbonate on arsenic removal by ferric chloride. *Water Res.* **2000**, *34*, 1255–1261. [[CrossRef](#)]
44. Dambies, L. Existing and prospective sorption technologies for the removal of arsenic in water. *Sep. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 603–627. [[CrossRef](#)]
45. Jeong, Y.; Fan, M.; Singh, S.; Chuang, C.L.; Saha, B.; van Leeuwen, J. Evaluation of iron oxide and aluminum oxide as potential arsenic(V) adsorbents. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2007**, *46*, 1030–1039. [[CrossRef](#)]
46. Lin, T.F.; Wu, J.K. Adsorption of arsenite and arsenate within activated alumina grains: Equilibrium and kinetics. *Water Res.* **2001**, *35*, 2049–2057. [[CrossRef](#)]
47. Manna, B.R.; Dey, S.; Debnath, S.; Ghosh, U.C. Removal of arsenic from groundwater using crystalline hydrous ferric oxide (CHFO). *Water Qual. Res. J. Can.* **2003**, *38*, 193–210. [[CrossRef](#)]
48. Mohan, D.; Pittman, C.U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *142*, 1–53. [[CrossRef](#)]
49. Ren, Z.; Zhang, G.; Paul Chen, J. Adsorptive removal of arsenic from water by an iron-zirconium binary oxide adsorbent. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *358*, 230–237. [[CrossRef](#)]
50. Oscarson, D.W.; Huang, P.M.; Defosse, C.; Herbillon, A. Oxidative power of Mn(IV) and Fe(III) oxides with respect to As(III) in terrestrial and aquatic environments. *Nature* **1981**, *291*, 50–51. [[CrossRef](#)]
51. Su, C.; Puls, R.W. Arsenate and arsenite sorption on magnetite: Relations to groundwater arsenic treatment using zerovalent iron and natural attenuation. *Water Air Soil Pollut.* **2008**, *193*, 65–78. [[CrossRef](#)]
52. Bissen, M.; Vieillard-Baron, M.M.; Schindelin, A.J.; Frimmel, F.H. TiO<sub>2</sub>-catalyzed photooxidation of arsenite to arsenate in aqueous samples. *Chemosphere* **2001**, *44*, 751–757. [[CrossRef](#)]
53. Zhang, F.S.; Itoh, H. Photocatalytic oxidation and removal of arsenite from water using slag-iron oxide-TiO<sub>2</sub> adsorbent. *Chemosphere* **2006**, *65*, 125–131. [[CrossRef](#)]
54. Gupta, K.; Ghosh, U.C. Arsenic removal using hydrous nanostructure iron(III)-titanium(IV) binary mixed oxide from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *161*, 884–892. [[CrossRef](#)]
55. Gładysz-Płaska, A.; Skwarek, E.; Budnyak, T.M.; Kołodyńska, D. Metal ions removal using nano oxide Pyrolox™ material. *Nanoscale Res. Lett.* **2017**, *12*, 1–9. [[CrossRef](#)]
56. Oscarson, D.W.; Huang, P.M.; Hammer, U.T.; Liaw, W.K. Oxidation and sorption of arsenite by manganese dioxide as influenced by surface coatings of iron and aluminum oxides and calcium carbonate. *Water Air Soil Pollut.* **1982**, *20*, 233–244. [[CrossRef](#)]
57. Lei, M.; Qin, P.; Peng, L.; Ren, Y.; Sato, T.; Zeng, Q.; Yang, Z.; Chai, L. Using Fe-Mn binary oxide three-dimensional nanostructure to remove arsenic from aqueous systems. *Water Sci. Technol. Water Supply* **2016**, *16*, 516–524. [[CrossRef](#)]
58. Gupta, K.; Biswas, K.; Ghosh, U.C. Nanostructure iron(III)-zirconium(IV) binary mixed oxide: Synthesis, characterization, and physicochemical aspects of arsenic(III) sorption from the aqueous solution. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 9903–9912. [[CrossRef](#)]
59. Gupta, K.; Basu, T.; Ghosh, U.C. Sorption characteristics of arsenic(V) for removal from water using agglomerated nanostructure iron(III)-zirconium(IV) bimetal mixed oxide. *J. Chem. Eng. Data* **2009**, *54*, 2222–2228. [[CrossRef](#)]
60. Erdoğan, H.; Yağcıncaya, Ö.; Türker, A.R. Determination of inorganic arsenic species by hydride generation atomic absorption spectrometry in water samples after preconcentration/separation on nano ZrO<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by solid phase extraction. *Desalination* **2011**, *280*, 391–396. [[CrossRef](#)]
61. Oram, B. The pH of Water. Water Research Center Website. 2019. Available online: <https://www.water-research.net/index.php/ph> (accessed on 27 January 2019).
62. Kwon, O.H.; Kim, J.O.; Cho, D.W.; Kumar, R.; Baek, S.H.; Kurade, M.B.; Jeon, B.H. Adsorption of As(III), As(V) and Cu(II) on zirconium oxide immobilized alginate beads in aqueous phase. *Chemosphere* **2016**, *160*, 126–133. [[CrossRef](#)]
63. Youngran, J.; Maohong, F.; Van Leeuwen, J.; Belczyk, J.F. Effect of competing solutes on arsenic(V) adsorption using iron and aluminum oxides. *J. Environ. Sci.* **2007**, *19*, 910–919. [[CrossRef](#)]



64. Mojiri, A.; Hui, W.; Arshad, A.K.; Ruslan, A.; Ridzuan, M.; Hamid, N.H.A.; Farraji, H.; Gholami, A.; Vakili, A.H. Vanadium(V) removal from aqueous solutions using a new composite adsorbent (BAZLSC): Optimization by response surface methodology. *Adv. Environ. Res.* **2017**, *6*, 173–187.
65. Wright, M.T.; Stollenwerk, K.G.; Belitz, K. Assessing the solubility controls on vanadium in groundwater, northeastern San Joaquin Valley, CA. *Appl. Geochem.* **2014**, *48*, 41–52. [[CrossRef](#)]
66. Sharififard, H.; Soleimani, M.; Zokaee Ashtiani, F. Application of nanoscale iron oxide-hydroxide-impregnated activated carbon (Fe-AC) as an adsorbent for vanadium recovery from aqueous solutions. *Desalin. Water Treat.* **2016**, *57*, 15714–15723. [[CrossRef](#)]
67. Omidinasab, M.; Rahbar, N.; Ahmadi, M.; Kakavandi, B.; Ghanbari, F.; Kyzas, G.Z.; Martinez, S.S.; Jaafarzadeh, N. Removal of vanadium and palladium ions by adsorption onto magnetic chitosan nanoparticles. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2018**, *25*, 34262–34276. [[CrossRef](#)]
68. Naeem, A.; Westerhoff, P.; Mustafa, S. Vanadium removal by metal (hydr)oxide adsorbents. *Water Res.* **2007**, *41*, 1596–1602. [[CrossRef](#)]
69. Larsson, M.A.; Hadialhejazi, G.; Petter, J. Vanadium sorption by mineral soils: Development of a predictive model. *Chemosphere* **2017**, *168*, 925–932. [[CrossRef](#)]
70. Tracey, A.S.; Galeffi, B.; Mahjour, S. Vanadium (V) oxyanions. The dependence of vanadate alkyl ester formation on the p K<sub>a</sub> of the parent alcohols. *Can. J. Chem.* **1988**, *66*, 2294–2298. [[CrossRef](#)]
71. Vega, E.D.; Pedregosa, J.C.; Narda, G.E.; Morando, P.J. Removal of oxovanadium(IV) from aqueous solutions by using commercial crystalline calcium hydroxyapatite. *Water Res.* **2003**, *37*, 1776–1782. [[CrossRef](#)]
72. Leiviskä, T.; Khalid, M.K.; Sarpola, A.; Tanskanen, J. Removal of vanadium from industrial wastewater using iron sorbents in batch and continuous flow pilot systems. *J. Environ. Manag.* **2017**, *190*, 231–242. [[CrossRef](#)]
73. Ghazvini, M.P.T.; Ghorbanzadeh, S.G. Bioresource technology effect of salinity on vanadate biosorption by *Halomonas* sp. GT-83: Preliminary investigation on biosorption by micro-PIXE technique. *Bioresour. Technol.* **2009**, *100*, 2361–2368. [[CrossRef](#)]
74. Huang, J.; Huang, F.; Evans, L.; Glasauer, S. Vanadium: Global (bio) geochemistry. *Chem. Geol.* **2015**, *417*, 68–89. [[CrossRef](#)]
75. Baes, C.F.; Mesmer, R.S. *The Hydrolysis of Cations*; John Wiley & Sons: New York, NY, USA, 1976.
76. Kunz, R.G.; Giannelli, J.F.; Stensel, H.D. Vanadium removal from industrial wastewaters. *J. Water Pollut. Control Fed.* **2016**, *48*, 762–770.
77. Salvestrini, S. Analysis of the Langmuir rate equation in its differential and integrated form for adsorption processes and a comparison with the pseudo first and pseudo second order models. *React. Kinet. Mech. Catal.* **2018**, *123*, 455–472. [[CrossRef](#)]
78. Su, T.; Guan, X.; Gu, G.; Wang, J. Adsorption characteristics of As(V), Se(IV), and V(V) onto activated alumina: Effects of pH, surface loading, and ionic strength. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *326*, 347–353. [[CrossRef](#)]
79. Golob, J.; Kosta, L.; Modic, R. Über die adsorptive trennung des vanadiums von arsen, phosphor und fluor mit aktiven aluminiumoxyd. *Vestn. Slov. Kem. Društva* **1971**, *18*, 21–25.
80. Agnoli, S.; Castellarin-cudia, C.; Sambì, M.; Surnev, S.; Ramsey, M.G.; Granozzi, G.; Netzer, F.P. Vanadium on TiO<sub>2</sub> (110): Adsorption site and sub-surface migration. *Surf. Sci.* **2003**, *546*, 117–126. [[CrossRef](#)]
81. Kantcheva, M.M.; Hadjiivanov, K.I. Adsorption of vanadium-oxo species on pure and peroxide-treated TiO<sub>2</sub> (anatase). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, *02*, 1057–1058. [[CrossRef](#)]
82. Davydov, S.Y.; Pavlyk, A.V. Adsorption of vanadium on rutile: A change in the electron work function. *Tech. Phys. Lett.* **2003**, *29*, 500–501. [[CrossRef](#)]
83. Zhang, S.; Liu, S.; Hu, W.; Zhu, X.; Qu, R.; Wu, W.; Zheng, C.; Gao, X. New insight into alkali resistance and low temperature activation on vanadia-titania catalysts for selective catalytic reduction of NO. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *466*, 99–109. [[CrossRef](#)]
84. Erto, A.; Chianese, S.; Lancia, A.; Musmarra, D. On the mechanism of benzene and toluene adsorption in single-compound and binary systems: Energetic interactions and competitive effects. *Desalin. Water Treat.* **2017**, *86*, 259–265. [[CrossRef](#)]
85. Li, X.; Deng, G.; Zhang, Y.; Wang, J. Rapid removal of copper ions from aqueous media by hollow polymer nanoparticles. *Colloids Surf. A* **2019**, *568*, 345–355. [[CrossRef](#)]
86. Kołodźńska, D.; Bąk, J.; Kozioł, M.; Pylychuk, L.V. Investigations of heavy metal ion sorption using nanocomposites of iron-modified biochar. *Nanoscale Res. Lett.* **2017**, *12*, 1–13. [[CrossRef](#)]

87. Jansson-Charrier, M.; Guibal, E.; Roussy, J.; Delanghe, B.; Le Cloirec, P. Vanadium(IV) sorption by chitosan: Kinetics and equilibrium. *Water Res.* **1996**, *30*, 465–475. [[CrossRef](#)]
88. Guzman, J.; Saucedo, I.; Navarro, R.; Revilla, J.; Guibal, E. Vanadium interactions with chitosan: Influence of polymer protonation and metal speciation. *Langmuir* **2018**, *18*, 1567–1573. [[CrossRef](#)]
89. Navarro, R.; Guzmán, J.; Saucedo, I.; Revilla, J.; Guibal, E. Recovery of metal ions by chitosan: Sorption mechanisms and influence of metal speciation. *Macromol. Biosci.* **2003**, *3*, 552–561. [[CrossRef](#)]
90. Padilla-Rodríguez, A.; Hernández-Viezcas, J.A.; Peralta-Videa, J.R.; Gardea-Torresdey, J.L.; Perales-Pérez, O.; Román-Velázquez, F.R. Synthesis of protonated chitosan flakes for the removal of vanadium(III, IV and V) oxyanions from aqueous solutions. *Microchem. J.* **2015**, *118*, 1–11. [[CrossRef](#)]
91. Guibal, E.; Saucedo, I.; Jansson-Charrier, M.; Delanghe, B.; Le Cloirec, P. Uranium and vanadium sorption by chitosan derivatives. *Water Sci. Technol.* **1994**, *30*, 183–190. [[CrossRef](#)]
92. Zdarta, J.; Anteck, K.; Jędrzak, A.; Synoradzki, K.; Łuczak, M.; Jesionowski, T. Biopolymers conjugated with magnetite as support materials for trypsin immobilization and protein digestion. *Colloids Surf. B Biointerfaces* **2018**, *169*, 118–125. [[CrossRef](#)]
93. Jędrzak, A.; Grześkowiak, B.F.; Coy, E.; Wojnarowicz, J.; Szutkowski, K.; Jurga, S.; Jesionowski, T.; Mrówczyński, R. Dendrimer based theranostic nanostructures for combined chemo- and photothermal therapy of liver cancer cells in vitro. *Colloids Surf. B Biointerfaces* **2019**, *173*, 698–708. [[CrossRef](#)]
94. Talebzadeh, F.; Zandipak, R.; Sobhanardakani, S. CeO<sub>2</sub> nanoparticles supported on CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanofibers as novel adsorbent for removal of Pb(II), Ni(II), and V(V) ions from petrochemical wastewater. *Desalin. Water Treat.* **2016**, *57*, 28363–28377. [[CrossRef](#)]
95. Demetriou, A.; Pashalidis, I. Adsorption of boron on iron-oxide in aqueous solutions. *Desalin. Water Treat.* **2012**, *37*, 37–41. [[CrossRef](#)]
96. Yamahira, M.; Kikawada, Y.; Oi, T. Boron isotope fractionation accompanying formation of potassium, sodium and lithium borates from boron-bearing solutions. *Geochem. J.* **2007**, *41*, 149–163. [[CrossRef](#)]
97. De la Fuente García-Soto, M.M.; Muñoz Camacho, E. Boron removal by means of adsorption processes with magnesium oxide—Modelization and mechanism. *Desalination* **2009**, *249*, 626–634. [[CrossRef](#)]
98. Liu, H.; Qing, B.; Ye, X.; Li, Q. Boron adsorption by composite magnetic particles. *Chem. Eng. J.* **2009**, *151*, 235–240. [[CrossRef](#)]
99. World Health Organization. Boron in drinking-water: Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality. *Guidel. Drink. Water Qual.* **1998**, *2*, 1–12.
100. World Health Organization. *Boron in Drinking-Water*; World Health Organization: Geneva, Switzerland, 2009.
101. Hinz, K.; Altmaier, M.; Gaona, X.; Rabung, T.; Schild, D.; Richmann, M.; Reed, D.T.; Alekseev, E.V.; Geckeis, H. Interaction of Nd(III) and Cm(III) with borate in dilute to concentrated alkaline NaCl, MgCl<sub>2</sub> and CaCl<sub>2</sub> solutions: Solubility and TRLFS studies. *New J. Chem.* **2015**, *39*, 849–859. [[CrossRef](#)]
102. Kameda, T.; Oba, J.; Yoshioka, T. Use of Mg-Al oxide for boron removal from an aqueous solution in rotation: Kinetics and equilibrium studies. *J. Environ. Manag.* **2016**, *165*, 280–285. [[CrossRef](#)]
103. Wang, H.; Yang, Y.; Guo, L. Renewable-biomolecule-based electrochemical energy-storage materials. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1700663. [[CrossRef](#)]
104. Peak, D.E.P.; Luther, G.E.W.L.; Sparks, D.O. ATR-FTIR spectroscopic studies of boric acid adsorption on hydrous ferric oxide. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2003**, *67*, 2551–2560. [[CrossRef](#)]
105. Pylypchuk, I.V.; Kołodzyńska, D.; Gorbyk, P.P. Gd(III) adsorption on the DTPA-functionalized chitosan/magnetite nanocomposites. *Sep. Sci. Technol.* **2018**, *53*, 1006–1016. [[CrossRef](#)]
106. Xu, H.; Yuan, H.; Yu, J.; Lin, S. Study on the competitive adsorption and correlational mechanism for heavy metal ions using the carboxylated magnetic iron oxide nanoparticles (MNPs-COOH) as efficient adsorbents. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *473*, 960–966. [[CrossRef](#)]
107. Öztürk, N.; Kavak, D. Boron removal from aqueous solutions by batch adsorption onto cerium oxide using full factorial design. *Desalination* **2008**, *223*, 106–112. [[CrossRef](#)]
108. Irawan, C.; Liu, J.C.; Wu, C. Removal of boron using aluminum-based water treatment residuals (Al-WTRs). *Desalination* **2011**, *276*, 322–327. [[CrossRef](#)]
109. Afkhami, A.; Aghajani, S.; Mohseni, M.; Madrakian, T. Effectiveness of Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for the removal and preconcentration of Cr(VI), Mo(VI), V(V) and W(VI) oxyanions from water and wastewater samples. *J. Iran. Chem. Soc.* **2015**, *12*, 1–7. [[CrossRef](#)]

110. Rakshit, S.; Sallman, B.; Davantes, A.; Lefevre, G. Tungstate(VI) sorption on hematite: An in situ ATR-FTIR probe on the mechanism. *Chemosphere* **2017**, *168*, 685–691. [[CrossRef](#)]
111. Ding, S.; Xu, D.; Wang, Y.; Wang, Y.; Li, Y.; Gong, M.; Zhang, C. Simultaneous measurements of eight oxyanions using high-capacity diffusive gradients in thin films (Zr-Oxide DGT) with a high-efficiency elution procedure. *Environ. Sci. Technol.* **2016**, *50*, 7572–7580. [[CrossRef](#)]
112. Strigul, N.; Koutsospyros, A.; Arienti, P.; Christodoulatos, C.; Dermatas, D.; Braida, W. Effects of tungsten on environmental systems. *Chemosphere* **2005**, *61*, 248–258. [[CrossRef](#)]
113. Kashiwabara, T.; Kubo, S.; Tanaka, M.; Senda, R.; Iizuka, T.; Tanimizu, M.; Takahashi, Y. Stable isotope fractionation of tungsten during adsorption on Fe and Mn (oxyhydr)oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2017**, *204*, 52–67. [[CrossRef](#)]
114. Hur, H.; Reeder, R.J. Tungstate sorption mechanisms on boehmite: Systematic uptake studies and X-ray absorption spectroscopy analysis. *J. Colloid Interface Sci.* **2016**, *461*, 249–260. [[CrossRef](#)]
115. Plattes, M.; Bertrand, A.; Schmitt, B.; Sinner, J.; Verstraeten, F.; Welfring, J. Removal of tungsten oxyanions from industrial wastewater by precipitation, coagulation and flocculation processes. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *148*, 613–615. [[CrossRef](#)]
116. Mikko, D.U.S. Military “green bullet”. *Assoc. Firearm Tool Mark Exam. J.* **1999**, *31*, 1–4.
117. Gustafsson, J.P. Modelling molybdate and tungstate adsorption to ferrihydrite. *Chem. Geol.* **2003**, *200*, 105–115. [[CrossRef](#)]
118. Halmi, M.I.E.; Ahmad, S.A. Chemistry, biochemistry, toxicity and pollution of molybdenum: A mini review. *J. Biochem. Microbiol. Biotechnol.* **2014**, *2*, 1–6.
119. Verbinnen, B.; Block, C.; Hannes, D.; Lievens, P.; Vaclavikova, M.; Stefusova, K.; Gallios, G.; Vandecasteele, C. Removal of molybdate anions from water by adsorption on zeolite-supported magnetite. *Water Environ. Res.* **2012**, *84*, 753–760. [[CrossRef](#)]
120. Keskln, C.S. Arsenic and molybdenum ions removal by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> embedded acrylamide-yirazine hybrid-polymer. *Rev. Roum. Chim.* **2017**, *62*, 139–148.
121. Torres, J.; Gonzatto, L.; Peinado, G.; Kremer, C.; Kremer, E. Interaction of molybdenum(VI) oxyanions with +2 metal cations. *J. Solut. Chem.* **2014**, *43*, 1687–1700. [[CrossRef](#)]
122. Oyerinde, O.F.; Weeks, C.L.; Anbar, A.D.; Spiro, T.G. Solution structure of molybdic acid from Raman spectroscopy and DFT analysis. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 1000–1007. [[CrossRef](#)]
123. Xu, N.; Christodoulatos, C.; Braida, W. Adsorption of molybdate and tetrathiomolybdate onto pyrite and goethite: Effect of pH and competitive anions. *Chemosphere* **2006**, *62*, 1726–1735. [[CrossRef](#)]
124. Goldberg, S.; Forster, H.S.; Godfrey, C.L. Molybdenum adsorption on oxides, clay minerals, and soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1996**, *60*, 425–432. [[CrossRef](#)]
125. Aulmann, M.A.; Siri, G.J.; Blanco, M.N.; Caceres, C.V.; Thomas, H.J. Molybdenum adsorption isotherms on  $\gamma$ -alumina. *Appl. Catal.* **1983**, *7*, 139–149. [[CrossRef](#)]
126. Luthraand, N.P.; Cheng, W.C. Molybdenum-95 NMR study of the adsorption molybdates on alumina. *J. Catal.* **1987**, *107*, 154–160. [[CrossRef](#)]
127. Spanos, N.; Vordonis, L.; Kordulis, C.; Koutsoukos, P.G.; Lycourghiotis, A. Molybdenum-oxo species deposited on alumina by adsorption: II. regulation of the surface Mo(VI) concentration by control of the protonated surface hydroxyls. *J. Catal.* **1990**, *124*, 315–323. [[CrossRef](#)]
128. Wu, C.; Lo, S.; Lin, C. Competitive adsorption of molybdate, chromate, sulfate, selenate, and selenite on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2000**, *166*, 251–259. [[CrossRef](#)]
129. Sbai, S.; Elyahyaoui, A.; Sbai, Y.; Bentayeb, F.; Bricha, M.R. Study of adsorption of molybdate ion by alumina. *J. Environ. Res. Develop.* **2017**, *11*, 452–460.
130. Verbinnen, B.; Block, C.; Lievens, P.; Van Brecht, A.; Vandecasteele, C. Simultaneous removal of molybdenum, antimony and selenium oxyanions from wastewater by adsorption on supported magnetite. *Waste Biomass Valor* **2013**, *4*, 635–645. [[CrossRef](#)]
131. Swedlund, P.J.; Webster, J.G. Adsorption and polymerisation of silicic acid on ferrihydrite, and its effect on arsenic adsorption. *Water Res.* **1999**, *33*, 3413–3422. [[CrossRef](#)]





P2



## Research article

# Insight into the removal of vanadium ions from model and real wastewaters using surface grafted zirconia-based adsorbents: Batch experiments, equilibrium and mechanism study

Ewelina Weidner<sup>a</sup>, Grzegorz Wójcik<sup>b</sup>, Dorota Kołodyńska<sup>b, \*\*</sup>, Teofil Jesionowski<sup>a</sup>, Filip Ciesielczyk<sup>a, \*</sup>

<sup>a</sup> Poznan University of Technology, Faculty of Chemical Technology, Institute of Chemical Technology and Engineering, Berdychowo 4, PL-60965 Poznan, Poland

<sup>b</sup> Maria Curie-Skłodowska University, Faculty of Chemistry, Institute of Chemical Sciences, Department of Inorganic Chemistry, M. Curie-Skłodowska Sq. 2, PL-20031 Lublin, Poland



## ARTICLE INFO

## Keywords:

Zirconia-based adsorbents  
Surface grafting  
Vanadium ions  
Batch adsorption experiments  
Wastewater treatment

## ABSTRACT

This study concerns the fabrication of CTAB- and *N,N*-dimethyltetradecylamine-grafted zirconia and evaluation of their ability to adsorb vanadium ions. The effectiveness of ZrO<sub>2</sub> functionalization and the different nature of the modifiers used were confirmed by differences in the porosity (ZrO<sub>2</sub>: S<sub>BET</sub> = 347 m<sup>2</sup>/g; ZrO<sub>2</sub>-CTAB: S<sub>BET</sub> = 375 m<sup>2</sup>/g, ZrO<sub>2</sub>-NH<sup>+</sup>: S<sub>BET</sub> = 155 m<sup>2</sup>/g), types of functional groups, and isoelectric points (the ZrO<sub>2</sub> and CTAB-modified samples have IEPs = 3.8 and 3.9, ZrO<sub>2</sub>-NH<sup>+</sup> has IEP = 7.1) of the prepared adsorbents. The designed materials were tested in batch adsorption experiments involving the removal of vanadium ions from model wastewaters at various process parameters, among which pH proved to be the most important. Based on equilibrium and kinetic evaluations, it was proved that the sorption of V(V) ions followed pseudo-second-order and intraparticle diffusion models, and the data were better fitted to the Langmuir model, suggesting the following order of the sorbents in terms of favorability for V(V) ion adsorption: ZrO<sub>2</sub>-NH<sup>+</sup> > ZrO<sub>2</sub> > ZrO<sub>2</sub>-CTAB. The estimated maximum monolayer capacity of ZrO<sub>2</sub>-NH<sup>+</sup> for V(V) (87.72 mg/g) was the highest among the tested materials. Additionally, it was confirmed that adsorption of V(V) ions onto synthesized materials is a heterogeneous, exothermic, and spontaneous reaction, as evidenced by the calculated values of thermodynamic parameters. The key goals included the transfer of experimental findings obtained using model solutions to the adsorption of V(V) ions from solutions arising from the leaching process of spent catalysts. The highest adsorption efficiencies of 70.8% and 47.5% were recorded for the ZrO<sub>2</sub>-NH<sup>+</sup> material in acidic solution; this may be related to the protonization of -NH<sup>+</sup> groups, which favors the sorption of V(V) ions. Based on desorption tests as well as the results of infrared and X-ray photoelectron spectroscopy, irrespective of the process conditions, the physical nature of the adsorbent/adsorbate interaction was confirmed.

## 1. Introduction

The problem of contamination of the environment with hazardous metal ions largely concerns industrial areas. Mining, hydrometallurgy, power generating plants, and facilities producing dyes and pigments are the main sources of environmental contamination with metal ion species, particularly V(V).

Vanadium has been recognized as a potentially dangerous pollutant along with lead, mercury, and arsenic. An excessive concentration of

vanadium compounds is toxic to fauna and flora, as well as posing a danger to human health, in particular the respiratory, gastrointestinal, and central nervous systems. Moreover, it has a negative impact on metabolism, because vanadium compounds disturb the proper functioning of many enzymes (Weidner and Ciesielczyk, 2019). The maximum acceptable concentration of this element in drinking water lies within the range 0.2–100 µg/L, with typical values ranging from 1 to 6 µg/L. Due to the dissolution of vanadium at high temperatures, it is added to steel to improve its resistance to cracking and abrasion and to

\* Corresponding author.

\*\* Corresponding author.

E-mail addresses: [dorota.kolodynska@mail.umcs.pl](mailto:dorota.kolodynska@mail.umcs.pl) (D. Kołodyńska), [filip.ciesielczyk@put.poznan.pl](mailto:filip.ciesielczyk@put.poznan.pl) (F. Ciesielczyk).

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116306>

Received 17 May 2022; Received in revised form 12 September 2022; Accepted 15 September 2022

Available online 24 September 2022

0301-4797/© 2022 The Authors. Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

increase its hardness. Additionally, vanadium is commonly used in many other industries including mining, oil refining, pigment production, and automobile manufacture (Omidinasab et al., 2018; Shariffard et al., 2015). Vanadium-based catalysts are widely used in the chemical industry, mostly for the oxidation of sulfur oxides in the process of sulfuric (VI) acid production. Spent catalysts are usually subjected to hydro-metallurgical processing using various types of vanadium leaching reagents. The problem of deactivated and decommissioned industrial catalysts from sulfuric acid production is very serious, and has not yet been solved in a comprehensive manner to obtain full-loop recycling and products with both ecological and economic value. A widely used oxide catalyst in the selective catalytic reduction process (CRP) is vanadium catalyst, which is responsible for catalyzing the oxidation of  $\text{SO}_2$  to  $\text{SO}_3$  not only for sulfuric acid production, but also in CRP. The composition of the active phase of vanadium catalysts determines their catalytic activity and ignition temperature. Thus, the composition and properties of the active phase determine the suitability of the catalyst for an industrial process. For specific operating conditions, the promoters of catalysts may be various alkaline compounds, e.g. Na or Cs. The vanadium content in the catalyst varies from 0.3% to 1.5% by weight, especially when there are high concentrations of  $\text{SO}_2$  in the exhaust gas. The main disadvantages of vanadium catalysts are their toxicity, high activity in the oxidation of  $\text{SO}_2$  to  $\text{SO}_3$ , and the formation of  $\text{N}_2\text{O}$  at high temperature. The removal of V(V) from spent catalysts has been widely described (Mazurek, 2013; Mazurek et al., 2010; Mahandra et al., 2020; Wołowicz and Hubicki, 2022). For example, this may be done using oxalic acid, sodium hydroxide and potassium hydroxide solutions with the addition of a small amount of  $\text{H}_2\text{O}_2$ , or sulfuric acid.

The wide application of vanadium compounds results in a huge amount of pollutants being generated and discharged into environmental waters. Therefore, the removal of vanadium(V) ions from industrial wastewaters is very important for both environmental and human health protection (Vega et al., 2003).

Industrial wastewater pollution poses a serious threat to water resources. The European Parliament and the Council of Europe have proposed detailed regulations determining acceptable standards of water quality and requirements for wastewaters and contaminants entering waters. Year by year, hazardous metal ions concentrations in waters and wastewaters are being more tightly restricted (Fu and Wang, 2011; Türkmen et al., 2022). This results in the need for their effective recovery and re-use, so that norms are not exceeded.

Chemical precipitation, membrane filtration, electrochemical methods, coagulation, ion exchange, and adsorption are among the techniques most commonly used for V(V) removal (Weidner and Cielczyk, 2019). However, such technologies as chemical precipitation, membrane filtration, electrochemical methods, and coagulation have several disadvantages, including requirements for expensive equipment and the use of chemicals. By contrast, the adsorption process is easy to design and operate, does not produce any toxic by-products, and has low energy requirements; and most importantly, a wide range of adsorbents can be used. The most common group include activated carbons, composed of carbonaceous matter with a porous structure. Thanks to their low production cost, fairly large specific surface area, porosity, and good adsorption capacities they are particularly attractive for the removal of organic impurities. On the other hand composites and hybrid materials represent one of the fastest growing new classes of materials, based on technological innovations applied in highly diverse areas, including coatings, catalysis, optics, optoelectronics, and biomedicine. Unique possibilities of creating novel material properties by the synergistic combination of inorganic and organic components make this an interesting class of materials for application-oriented research in chemistry, physics and materials science (Budnyak et al., 2016; Kosta et al., 1970; Manohar et al., 2005; Naem et al., 2007).

Hybrid zirconia-based materials, which have not been fully examined with respect to their ability to adsorb vanadium ions, appear to be of particular significance (Wołowicz et al., 2022; Stanisiz et al., 2021).

Among various examples,  $\text{ZrO}_2$ -based materials are attractive candidates for V(V) ion removal due to their excellent properties – hardness, mechanical strength, chemical and thermal stability, as well as wear resistance (Adamski et al., 2006; Duran et al., 2005; Wang et al., 2019; Weidner et al., 2020). Depending on the synthesis route,  $\text{ZrO}_2$  may exist in monoclinic, tetragonal, and cubic crystalline phases. High-temperature synthesis (annealing) of  $\text{ZrO}_2$  leads to the transformation of the monoclinic phase to tetragonal (Zhang et al., 2018; Precious-Ayanwale et al., 2018). As compared to other methods, the sol-gel route offers many advantages, including the ability to control the surface area and porosity, and the possibility of designing high-purity materials with micro- and nanostructures (Tyagi et al., 2006). Moreover, the sol-gel method can be easily modified and enables the problem-free introduction of additional substances into the structure of the final material via *in situ* synthesis (Weidner et al., 2020). Additional modification can be achieved by means of surfactant-assisted synthesis (Yang et al., 2020). Zirconia can be modified using coupling agents, for example, to introduce positively charged  $-\text{NH}^+$  groups onto its surface, forming  $\text{ZrO}_2-\text{NH}^+$ , or using the cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), from which ordered hexagonal and mesoporous  $\text{ZrO}_2$ -CTAB can be produced (Borjas-García et al., 2015; Reddy and Sayari, 1996). In most cases such materials offer a relatively high surface area and favorable physicochemical properties and surface activity, making them suitable for specific applications.

This article introduces a previously unreported line of research, focused on the removal of V(V) ions using novel, fabricated  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2-\text{NH}^+$  and  $\text{ZrO}_2$ -CTAB hybrid sorbents, under batch adsorption experiments. The main objectives included: (i) fabrication of zirconia-based adsorbents by a modified sol-gel route; (ii) batch adsorption experiments concerning V(V) ions removal at various process parameters (contact time, adsorbate concentration, pH, adsorbent dose, temperature, presence of competing ions); (iii) equilibrium, kinetic and thermodynamic evaluation to predict the nature of the adsorption process as well as its mechanism; (iv) desorption tests to estimate the stability of the adsorbate/adsorbent interactions; (v) transfer of the experimental findings obtained using model solutions to the adsorption of V(V) ions from solutions arising from the leaching process of spent catalysts. The experimental assumptions proposed are based on the hypothesis that the design and fabrication of modified forms of zirconia-based adsorbents should enhance their ability to adsorb vanadium ions. Moreover, it is expected that the experimental results obtained using model solutions should be readily transferrable to real vanadium-containing wastewaters, for example, those arising from spent catalyst treatment and recovery.

## 2. Materials and methods

The study included fabrication of zirconia-based adsorbents by a modified sol-gel route, their physicochemical characterization, and batch adsorption experiments on V(V) ion removal from model solutions at various process parameters, with particular emphasis on equilibrium, kinetic and thermodynamic evaluations. The final stage concerned the transfer of the experimental findings obtained using model solutions to the adsorption of V(V) ions from solutions arising from the leaching process of spent catalysts.

### 2.1. Preparation of zirconia-based adsorbents

$\text{ZrO}_2$ -based materials were obtained via a modified sol-gel route. The reaction took place in a reactor 2 L in capacity, equipped with an anchor agitator (EuroStar Power Control Visc P7, manufactured by IKA Werke). In the initial stage, in the case of pure  $\text{ZrO}_2$  material, 1 L of isopropanol was introduced into the system. Next, 240 mL of zirconium tetraisopropoxide solution (TZIP, 70% in isopropanol) was gradually dosed using a peristaltic pump over a time of 1 h. Then the promoter of hydrolysis, 25%  $\text{NH}_4\text{OH}$  solution, was dosed in the amount of 120 mL, and

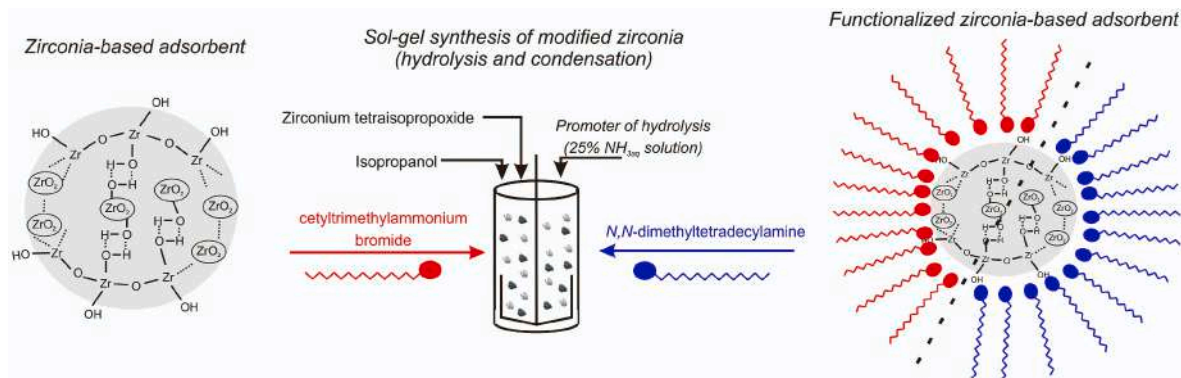


Fig. 1. Methodology of synthesis of pure zirconia and its forms modified with CTAB and *N,N*-dimethyltetradecylamine.

the whole system was stirred for another hour to obtain the sol. The mixture was then stirred for half an hour, and poured into a crystallizer and left for 48 h for gelling and aging. After the aging process, the materials were dried at 80 °C for 24 h in a Memmert drying oven, then rinsed with deionized water and dried again (80 °C for 24 h). The final step was the grinding and sifting of the obtained powders through an 80 µm sieve. In the synthesis of modified  $ZrO_2$  materials, 8 g of *N,N*-dimethyltetradecylamine (for  $ZrO_2-NH^+$ ) or 20 g of cetyltrimethylammonium bromide (for  $ZrO_2-CTAB$ ) was introduced into the reaction vessel together with 1 L of isopropanol, and stirred for 30 min to obtain a clear solution. Next, 240 mL of zirconium tetraisopropoxide solution and the promoter of hydrolysis, 25%  $NH_4OH$  solution, in the amount of 120 mL, were added. Subsequent stages of the fabrication process were the same as in the case of pure  $ZrO_2$  material. A schematic diagram of the synthesis methodology is shown in Fig. 1.

## 2.2. Vanadium ions recovery from model wastewaters

### 2.2.1. Preparation of model solutions

Model solutions of vanadium(V) ions were prepared using sodium vanadate (Sigma Aldrich, Poland) and deionized water. To attain a specific pH value they were adjusted by the addition of 0.1 M hydrochloric acid or sodium hydroxide (Avantor Performance Materials, Poland). Vanadium ions solutions of different concentrations (10, 25, 50, 100, 200, 300 and 400 mg/L) were obtained by dilution of the previously prepared stock solution, which had a concentration of 100 mg/L.

### 2.2.2. Batch adsorption experiments

Adsorption experiments concerning the removal of V(V) ions from model solutions were conducted using a batch method, examining the effect of pH (2–10) and adsorbent dose (0.05–0.5 g). For this purpose, 0.05 g of  $ZrO_2$ ,  $ZrO_2-NH^+$  or  $ZrO_2-CTAB$  adsorbents was added to Erlenmeyer flasks containing 50 mL of V(V) ion solution at a concentration of 10 mg/L and shaken at 293 K for 240 min (amplitude 7, stirring rate 180 rpm), using a 358 A laboratory shaker (Elpin+, Poland). The adsorbents were then filtered off and the solutions underwent analysis to determine their vanadium ions content.

To examine the influence of contact time (1–240 min) as well as initial concentration (10–100 mg/L) of V(V) ions (adsorption kinetic evaluations), 0.1 g of  $ZrO_2$ ,  $ZrO_2-NH^+$  or  $ZrO_2-CTAB$  material was combined with 50 mL of V(V) ions solution in concentrations of 10, 25, 50, and 100 mg/L. The mixtures were shaken at 293 K for 1–240 min, while the other parameters maintained unchanged. To determine the adsorption capacity of  $ZrO_2$ ,  $ZrO_2-NH^+$ , and  $ZrO_2-CTAB$  materials, 0.1 g of the sample was combined with 50 mL of V(V) ions solution (10–400 mg/L), under continuous shaking for 240 min, at 293, 303, and 313 K.

### 2.2.3. Kinetic, equilibrium and thermodynamic evaluations

The kinetic, equilibrium and thermodynamic properties of the analyzed adsorption process were calculated using commonly known and applied mathematical equations and models – see Supplementary material. The adsorption capacity at time  $t$ ,  $q_t$  (mg/g), the equilibrium capacity  $q_e$  (mg/g), the equilibrium pH value  $pH_e$ , the sorption percentage %S and the desorption percentage %D were calculated using Eqs. S1–S4. Kinetic parameters of the adsorption process were calculated based on Eqs. S5–S10, representing the pseudo-first-order, pseudo-second-order and intraparticle diffusion models, proposed by Lagergren, Ho and McKay, and Weber–Morris, respectively (Blanchard et al., 1984; Ho, 2004; Weber and Chakravorti, 1974). The Langmuir, Freundlich and Temkin models (Langmuir, 1918; Freundlich, 1906; Temkin, 1975), described by Eqs. S11–S14, respectively, were used to examine the equilibrium aspects of the adsorption process. Thermodynamic parameters were calculated based on Eqs. S15–S17.

### 2.2.4. Influence of competing ions

One of the key factors affecting the efficiency of adsorption of hazardous metal ions onto synthetic adsorbents is the presence of other species in wastewaters. To determine the effect of specific competitive ions, adsorption experiments were carried out using model solutions containing NaCl,  $NaNO_3$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $Na_3PO_4$ , and  $NaH_2PO_4$  in a concentration of 100 mg/L.

### 2.2.5. Desorption study

The stability of the adsorbent/adsorbate combination was tested in desorption experiments. Here, 1–3 M  $HNO_3$  solution was used to determine the potential elution of adsorbed vanadium from the used adsorbent structure. Samples obtained during V(V) adsorption from model solutions at concentration of 100 mg/L were used for this purpose.

## 2.3. Vanadium ion recovery from real wastewaters arising from the leaching process of spent vanadium-based catalyst

A key element of the study included adsorption experiments on real solutions of V(V) ions, obtained after the treatment of spent vanadium-based catalyst. To leach vanadium ions from the spent catalyst, four solutions were proposed: 5% HCl solution (S1), 5%  $H_2SO_4$  solution (S2), 15% NaOH solution (S3), and 15% KOH solution (S4). The spent vanadium-based catalyst was contacted with solutions S1–S4, at a weight by volume ratio of 1:5. The dissolution process was performed at room temperature at a specific phase contact time, under continuous stirring. The obtained solutions were diluted 100 times, and sorption of vanadium ions was carried out using the previously synthesized  $ZrO_2$ ,  $ZrO_2-NH^+$  and  $ZrO_2-CTAB$  materials. The zirconium-based sorbents (0.05 g) were contacted for 4 h with 50 mL of solutions S1–S4 arising from the leaching process.



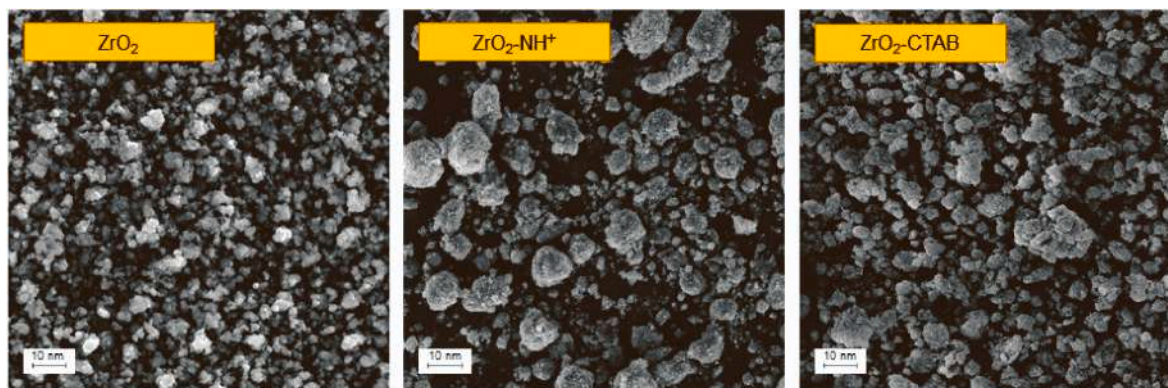


Fig. 2. SEM photographs of zirconia-based materials (scale of 10  $\mu m$ ).

#### 2.4. Physicochemical evaluations – methods and laboratory equipment

The morphology and nature of particles of the synthesized adsorbents ( $ZrO_2$ ,  $ZrO_2-NH^+$  and  $ZrO_2-CTAB$ ) were analyzed using scanning electron microscopy (SEM, MIRA Tescan) and by the non-invasive back scattering method (NIBS, Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments Ltd.), which enabled determination of particle sizes and their tendency to aggregate. The surface area of the materials was determined based on the BET method, using low-temperature nitrogen adsorption–desorption (ASAP 2020 Analyser, Micromeritics Instruments Co.). Prior to analysis, samples were degassed for 4 h at 393.15 K. The percentage contributions of N, C, H and S, which directly confirmed the effective modification of the zirconia-based adsorbents, were determined by elemental analysis (Vario EL Cube elemental analyzer, Elementar Analysensysteme GmbH). Electrokinetic (zeta) potential was determined using the electrophoretic light scattering (ELS) method (Zetasizer Nano ZS equipped with an MPT-2 autotitration device, Malvern Instruments Ltd.). ATR-FTIR analysis was performed using a Cary 630 instrument (Agilent Technologies) equipped with Agilent MicroLab PC software. A UHV multi-chamber analytical system (Prevac Ltd.) was used for X-ray photoelectron spectroscopy analysis. Survey scans were collected in the binding energy range 0–1200 eV. High-resolution peaks were used for the principal peaks of C 1s, O 1s, V 2p, and Zr 3d. Data were calibrated against C 1s (binding energy 285.0 eV) and fitted using Casa XPS software.

The pH value during the adsorption process was monitored using a CPI-505 digital pH meter with glass electrode (Elmetron). A 907 Titrand device with dosing units (Metrohm, Switzerland) was used to determine the pH of the point of zero charge ( $pH_{pzc}$ ) using the pH potentiometric titration method. Surface titrations were carried out at 293 K in the presence of different concentrations (0.1, 0.01 and 0.001 M) of  $KNO_3$  as a background electrolyte.

Finally, the concentration of V(V) ions was determined by the GF-AAS method. A Varian AA240Z (Varian Inc) spectrometer with a GTA120 graphite tube furnace and four-step time–temperature program (wavelength 318.5 nm, slit width 0.2 nm, lamp current 10 mA) was used for this purpose.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Characterization of zirconia-based adsorbents

The proposed methodology of synthesis enabled the formation of zirconia-based materials with different morphology, surface nature and porosity, with the expectation that they would behave in a variety of ways during V(V) ions adsorption.

Scanning electron microscopy images (Fig. 2) showed that the synthesized zirconia-based adsorbents contain irregular-shaped and micrometric-sized particles with a tendency to form larger agglomerates (Ciesielczyk et al., 2018; Weidner et al., 2020). The introduction of a

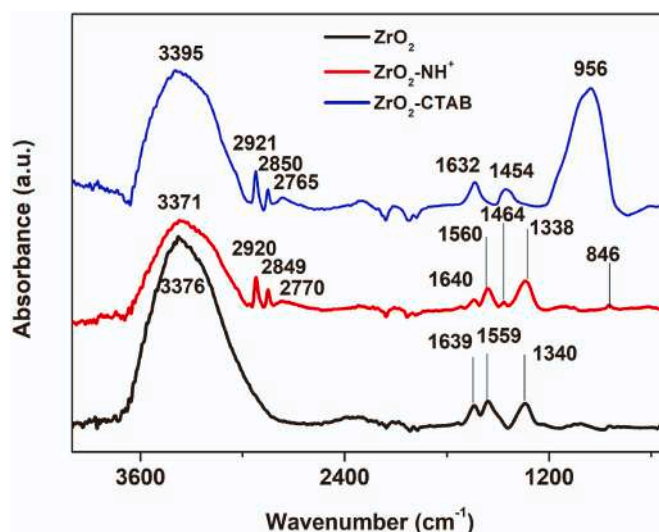


Fig. 3. ATR-FTIR spectra of  $ZrO_2$ ,  $ZrO_2-NH^+$  and  $ZrO_2-CTAB$ .

modifier caused greater agglomeration of the particles, and the largest agglomerates are observed for the  $ZrO_2-NH^+$  sample.

To confirm the nature of the surface functional groups of  $ZrO_2$ ,  $ZrO_2-NH^+$ , and  $ZrO_2-CTAB$  adsorbents, ATR-FTIR characterization was performed (Fig. 3).

Fig. 3 shows the ATR-FTIR spectra of zirconia,  $-NH^+$  and CTAB modified zirconia. The spectrum for  $ZrO_2$ , obtained via a sol-gel technique, contains a band at 3600–3000  $cm^{-1}$  corresponding to stretching vibrations of hydroxyl groups, and bands at 1639 and 1559  $cm^{-1}$  attributed to deformational vibrations of free water molecules. In the range from 1000 to 480  $cm^{-1}$  various peaks that confirm the effective synthesis of the oxide material appeared: among others, signals with maxima at 505 and 745  $cm^{-1}$  corresponding to vibrations of Zr–O bonds, and a peak at 921  $cm^{-1}$  attributed to the stretching vibrations of Zr–O–Zr. Finally, a signal at 1340  $cm^{-1}$  (stretching vibrations of C–H bonds) should be interpreted as a residual of zirconia precursor used at the synthesis stage. The observed bands are in agreement with those reported in previous studies (Weidner et al., 2021; Degórska et al., 2021; Mazurek et al., 2020; Bhaskar et al., 2020; Verma et al., 2018; Shanaghi et al., 2019) and confirm the formation of zirconia. After functionalization of zirconia with  $-NH^+$  groups, the band attributed to O–H stretching vibrations is slightly shifted, and its intensity is lower due to partial overlapping with the band arising from stretching vibrations of N–H bonds. Additional bands at 2920  $cm^{-1}$ , 2849  $cm^{-1}$ , 2770  $cm^{-1}$  and 1464  $cm^{-1}$  are attributed to the stretching vibrations of C–H and N–H groups present in modifier chains, indicating that N,

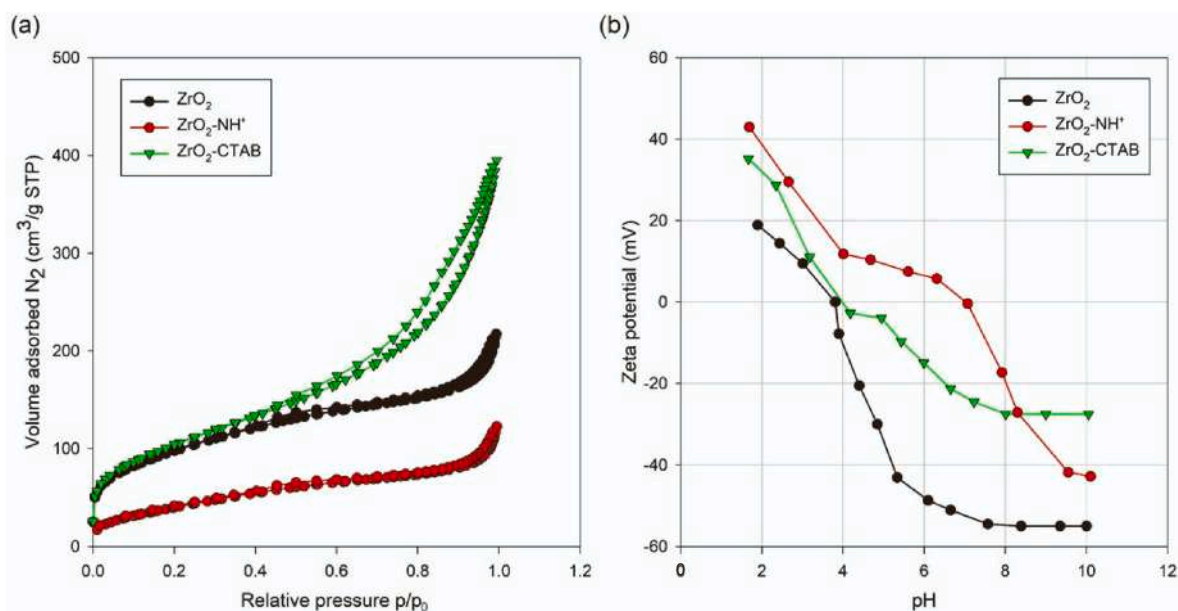


Fig. 4. (a) Nitrogen adsorption/desorption isotherms and (b) zeta potential vs. pH for synthesized zirconia-based materials.

**Table 1**  
Structural and dispersive properties of zirconia-based materials.

Parameter	ZrO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> -NH <sup>+</sup>	ZrO <sub>2</sub> -CTAB
$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	347	155	375
Mean size of pores (nm)	5.36	5.54	6.51
$V_{mic}$	0.108	0.031	0.184
$V_t$	0.336	0.190	0.620
$V_{meso}$	0.228	0.159	0.435
Z-average (nm)	568	1531	973
<b>PdI</b>	<b>0.32</b>	<b>0.56</b>	<b>0.45</b>

*N*-dimethyltetradecylamine was successfully grafted onto the surface of ZrO<sub>2</sub> (Lee et al., 2017; Wang et al., 2019; Yang et al., 2020; Zielińska et al., 2015). As compared with the spectrum of pristine ZrO<sub>2</sub>, the incorporation of CTAB on the ZrO<sub>2</sub> surface results in the appearance of bands at 2921 cm<sup>-1</sup>, 2850 cm<sup>-1</sup>, and 2765 cm<sup>-1</sup>, related to C–H stretching vibrations from the methyl and methylene groups of CTAB, and a band at 1454 cm<sup>-1</sup> attributed to C–H bending vibrations (Su et al., 2014; Gutierrez-Becerra et al., 2012; Latha et al., 2017).

Figure S1 presents EDS spectra together with mapping results that confirms effective synthesis of pure zirconia as well as homogeneous distribution of Zr and O in material's structure. To confirm the effectiveness of the modification of zirconia with –NH<sup>+</sup> groups and CTAB, the prepared samples were subjected to elemental analysis (Fig. S2). The percentage content of nitrogen in the samples ranged from 0.04 to 0.4 wt %, with the highest value of 0.4 wt% recorded for the amine-modified sample. Moreover, the modified samples have much higher percentage content of carbon (ranging from 0.97 to 7.00 wt%) and hydrogen (2.07–3.15 wt%) than pristine ZrO<sub>2</sub>, which further confirms the effective modification of the material. An insignificant amount of sulfur (0.07–0.10 wt%) was also recorded in all samples.

When adsorption phenomena is considered, important factors include not only the relatively high BET surface area of the material, but also the diversity of functional groups present on its surface. N<sub>2</sub> sorption–desorption isotherms (Fig. 4a) were used to determine the surface area  $S_{BET}$ , micropore volume  $V_{mic}$ , total pore volume  $V_t$ , volume of mesopores  $V_{meso}$ , and pore size distribution. The Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface areas ( $S_{BET}$ ) were determined based on the amount of adsorbed N<sub>2</sub> in the relative pressure ( $p/p_0$ ) range 0.01–0.3, and were calculated as 347 m<sup>2</sup>/g for ZrO<sub>2</sub>, 155 m<sup>2</sup>/g for ZrO<sub>2</sub>-NH<sup>+</sup>, and 375 m<sup>2</sup>/g

for ZrO<sub>2</sub>-CTAB. Moreover, the average pore sizes (5.4 nm for ZrO<sub>2</sub>, 5.5 nm for ZrO<sub>2</sub>-NH<sup>+</sup> and 6.5 nm for ZrO<sub>2</sub>-CTAB) were calculated based on the desorption branch of the curves, using the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) algorithm.  $V_{mic}$  was calculated using the Dubinin–Radushkevich approach (Dubinin, 1966), and  $V_t$  was calculated from the final point of the isotherms, based on the volume of adsorbed N<sub>2</sub>.  $V_{meso}$  represents the difference between the latter two values. All of these values are given in Table 1.

The results of NIBS analysis enabled the determination of exact particle size distributions. It was found that pristine ZrO<sub>2</sub> contained particles with an average size of 568 nm. Modification of zirconia led to larger particles, as confirmed by the Z-average values of 1531 nm and 973 nm for ZrO<sub>2</sub>-NH<sup>+</sup> and ZrO<sub>2</sub>-CTAB, respectively. Values of the polydispersity index (PdI) ranged from 0.32 for pristine ZrO<sub>2</sub> to 0.45 for ZrO<sub>2</sub>-CTAB and 0.56 for ZrO<sub>2</sub>-NH<sup>+</sup>. This confirms that pristine zirconia has the highest homogeneity among the tested samples, as was also indicated by the SEM images presented above.

The electrokinetic (zeta) potential is extremely important when assessing the effectiveness of an adsorption process. A positive surface charge may cause the strongest electrostatic attraction towards anionic species, while a negative surface charge may increase the material's affinity to (for example) cationic pollutants. Fig. 4b shows a graph of electrokinetic potential vs. pH. The nature of the curves suggests that tested materials are positively charged in acidic conditions. The presence of positively charged groups on the surface of the material may result from, for example, protonization of –OH or –NH<sup>+</sup> groups. As the pH of the solution increases, the zeta potential of the zirconia-based materials decreases.

The electrokinetic curves obtained for the ZrO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>-CTAB samples follow a quite similar course, reaching the lowest value (approximately –53 and –29 mV, respectively) at pH 8, and remaining stable during further alkalization. More significantly, all of the analyzed materials exhibit an isoelectric point. Pristine ZrO<sub>2</sub> and the CTAB-modified sample have IEPs at pH 3.8 and 3.9, respectively. The highest IEP value (pH = 7.1) was obtained for the ZrO<sub>2</sub>-NH<sup>+</sup> sample; this results from the higher content of groups undergoing protonization. The experimental data clearly confirmed the effectiveness of the modification of zirconia with both amine and CTAB species, and were used to propose a suggested mechanism for the process (Fig. 5). According to the mechanism of the sol-gel method, during the synthesis, –Zr–O–Zr– groups are formed, and these form a specific polymer network into

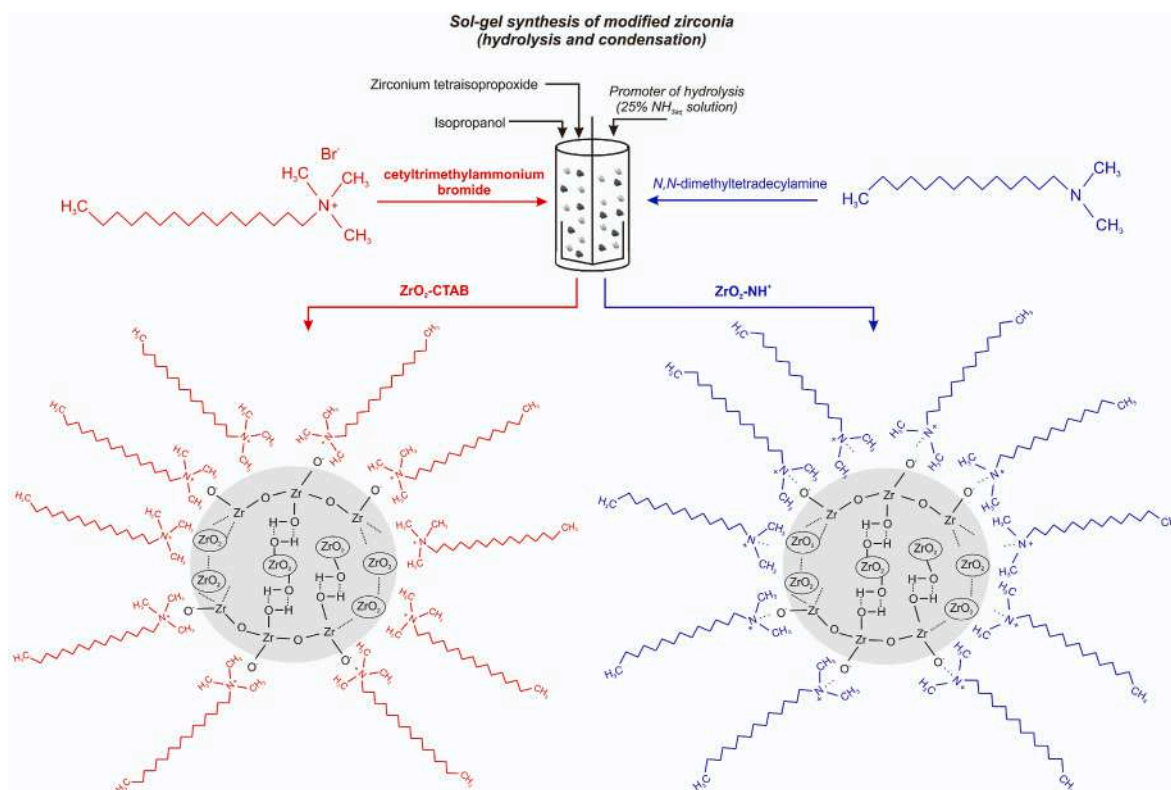


Fig. 5. Mechanism of modification of zirconia with CTAB and *N,N*-dimethyltetradecylamine.

which the modifier molecules (CTAB and *N,N*-dimethyltetradecylamine) are introduced *in situ*. During the formation of the material ( $\text{ZrO}_2$ ), Zr–O–Zr oxide bridges and surface –OH groups are formed at the gelation and aging stages. In the presence of modifiers, the incompletely formed hydroxyl groups interact with them (due to the presence of  $-\text{N}^+$  species that may be combined with  $-\text{O}^-$  arising from hydroxyl groups), and the surface of  $\text{ZrO}_2$  is covered with CTAB and *N,N*-dimethyltetradecylamine (Cao et al., 2016; Fernández and Rodríguez Páez, 2019; Yao et al., 2020; Benneckendorf et al., 2018).

The design and fabrication of modified forms of zirconia-based adsorbents enabled the preparation of materials with unique physico-chemical properties, in particular with different porosity and surface character, so important for the adsorption of vanadium ions. The confirmed effectiveness of the surface treatment of  $\text{ZrO}_2$  with CTAB and *N,N*-dimethyltetradecylamine was essential for the enhancement of its ability to adsorb vanadium ions, including also those from real vanadium-containing wastewaters originating from the treatment and recovery of spent catalysts.

### 3.2. Batch adsorption experiments

#### 3.2.1. pH effect

The results indicating the effect of pH on the adsorption capacity of zirconia-based sorbents are presented in Fig. 6ab, and changes in equilibrium pH are shown in Fig. 6c. The pH value is the most important factor affecting the solubility of vanadium and its speciation, the concentration of counter ions of the functional groups of sorbents, and the degree of their ionization. In the case of metal oxide-based sorbents, pH affects the ability of hydrogen and vanadium ions to compete for surface active sites (Stefanić et al., 1998).

The surface of  $\text{ZrO}_2$  can be described as a two-dimensional network of neutral, positively charged and negatively charged groups, located at the interface. Specifically charged groups result from alkali–acid reactions of hydroxyl groups:



Literature reports indicate that three types of surface hydroxyl groups may be present on  $\text{ZrO}_2$ : terminal, tri-bridged, and surface-bounded (Kim et al., 2021). Therefore, the surface of  $\text{ZrO}_2$  is chemically active, having both acidic and basic sites (Brønsted acid/base) or unsaturated  $\text{Zr}^{4+} \dots \text{O}^{2-}$  active sites. Only in the case of lack of change in the isoelectric point of  $\text{ZrO}_2$ , the equimolar consumption and formation of surface negative charges ( $-\text{O}^-$ ) is observed. For the  $\text{ZrO}_2\text{-NH}^+$  material, positively charged  $-\text{NH}^+$  groups can easily adsorb negatively charged species by electrostatic attraction. When the solution pH decreases,  $\text{H}^+$  ions accumulate on the surface of the adsorbent, and when it increases only  $\text{OH}^-$  ions take part in the adsorption process. After the deprotonation of an  $-\text{NH}^+$  group, a free pair of electrons can interact with a single metal ion. In the case of the CTAB-modified sample, addition of the surfactant leads to a significant improvement in the performance of  $\text{ZrO}_2$  in the adsorption process. On the other hand, vanadium ions may exist in different forms, in both acidic solutions (cationic form) and alkaline solutions (anionic form) (Naeem et al., 2007), especially at high metal concentration. The anionic species are divided into two sub-classes: decavanadate  $\text{V}_{10}\text{O}_{26}(\text{OH})_4^{4-}$ ,  $\text{V}_{10}\text{O}_{27}(\text{OH})_6^{6-}$ ,  $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ , and other mono- or polyvanadates  $\text{VO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ ,  $\text{VO}_3(\text{OH})_2^{2-}$ ,  $\text{VO}_3^{3-}$ . At pH lower than 3 vanadium(V) exists in cationic form. At pH higher than 3, anionic species are dominant (see Fig. S3). For example, in dilute solutions, the dominant species of V(V) are the mononuclear vanadate oxyanions  $\text{VO}_2(\text{OH})_2^{2-}$  and  $\text{VO}_3(\text{OH})_2^{2-}$ . In more concentrated solutions, the formation of polynuclear species is observed. For example, at pH equal to 3,  $\text{V}_{10}\text{O}_{26}(\text{OH})_4^{4-}$  is the predominant vanadium type, but reducing the metal concentration leads to the appearance of  $\text{VO}_2^+$  cationic species, which are not adsorbable (Agarwal et al., 2019). Therefore the effectiveness of vanadium removal strongly depends on the form of vanadium species in the aquatic system, ionic charge of the vanadium units, concentration of total polynuclear anionic species, as well as the affinity of the other constituents in the solution



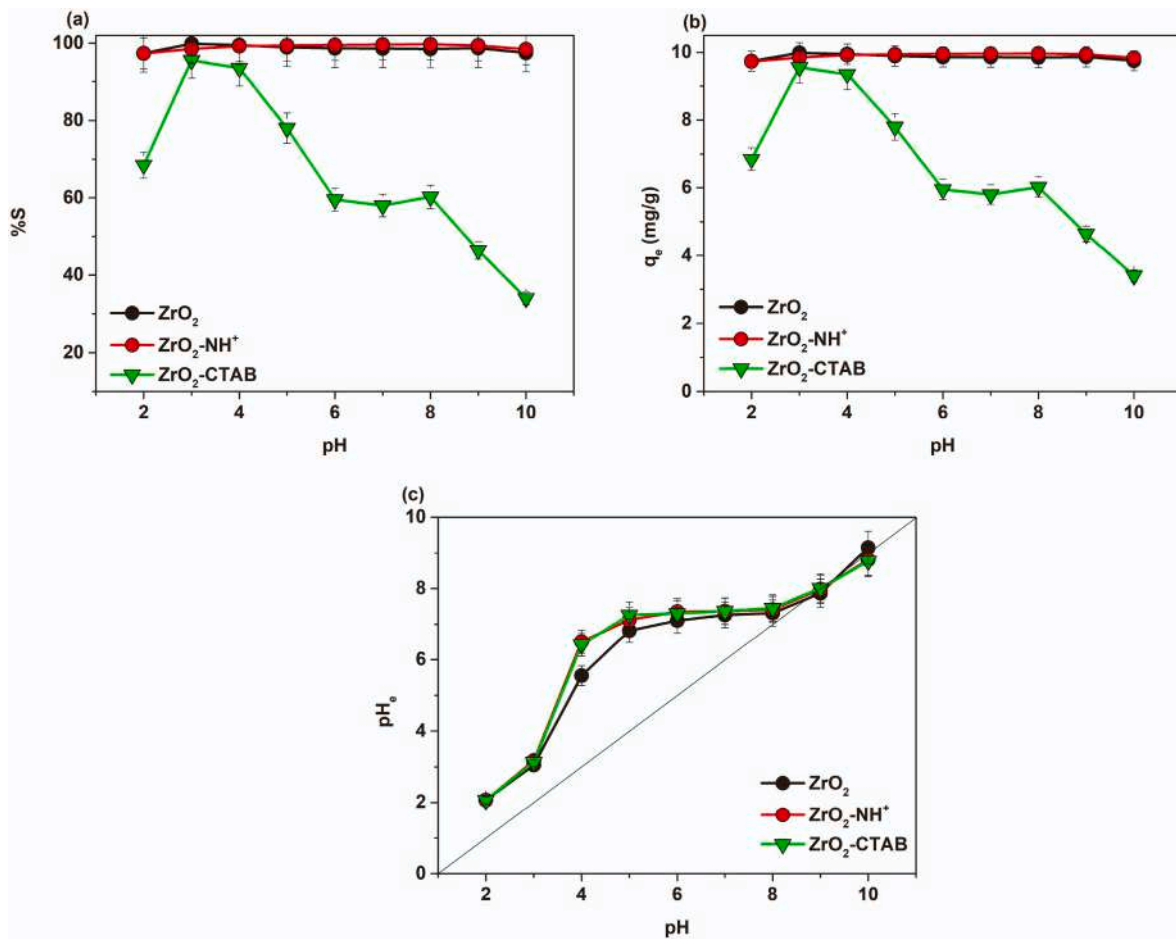


Fig. 6. Efficiency of vanadium ions recovery vs. pH: (a) %S, (b)  $q_e$  and (c)  $pH_e$  (adsorbent dose 0.05 g, solution volume 50 mL, initial concentration 10 mg/L, pH 2–10, time 240 min).

and the adsorptive properties of the adsorbent (G. Hu et al., 2014a, 2014b).

When analyzing the effect of pH on the adsorption capacity of  $ZrO_2$ ,  $ZrO_2-NH^+$  and  $ZrO_2-CTAB$ , it was found that both %S and  $q_e$  values were unchanged between pristine  $ZrO_2$  and amine-modified zirconia. Quite different values were obtained in the case of CTAB-modified  $ZrO_2$ ;

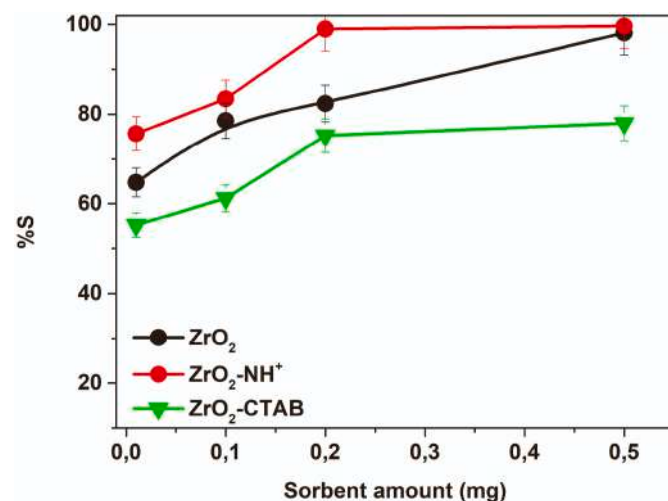


Fig. 7. Efficiency of adsorption process vs. adsorbent dose (adsorbent dose 0.05–0.5 g, solution volume 50 mL, initial concentration 10 mg/L, pH 5, time 240 min).

between pH 2 and 3 the %S and  $q_e$  values increase, reaching maxima of 95% and 9.4 mg/g respectively, and then gradually decrease. These observations are in agreement with literature data (typically for  $ZrO_2$ ), which show that all active sites become protonated at very low pH, and the desorption of adsorbed metal ions occurs (Lopez et al., 1992).

In analysis of the effect of pH during the adsorption process, the point of zero charge ( $pH_{PZC}$ ) of  $ZrO_2$  and its modified forms is one of the crucial parameters that demonstrate the variable-charge surfaces, rates of homo- and heterocoagulation, and rheological properties (Kosmulski, 2007). According to the literature data, a lower  $pH_{PZC}$  can be obtained at higher temperature, indicating that surface hydroxyl groups are more ionized at higher temperatures, leading to a greater negative surface charge. Thus, more protons are required to neutralize the surface charge. Therefore, temperature is another factor affecting the sorptive properties of  $ZrO_2-NH^+$  and  $ZrO_2-CTAB$  materials. Hydroxyl groups, with  $pK_a$  in the range 9.5–13, also play an important role: in solutions with pH ranging from 2 to 6,  $-OH$  groups do not dissociate to  $-O^-$ , and then the sorption process occurs.

In the literature, different  $pH_{PZC}$  values have been reported for pristine  $ZrO_2$ , ranging from 5.5 to 6.3 up to 10–11, depending on the origin of the monoclinic or tetragonal form of the synthetic oxide. Additionally, if the metal oxide contains adsorbed or structural impurities, then it may have different values of  $pH_{PZC}$  from its pristine form (Janusz and Szczyba, 2007). In the present study,  $pH_{PZC}$  was found to be 6.59 for  $ZrO_2$ , 6.64 for  $ZrO_2-NH^+$ , and 5.0 for  $ZrO_2-CTAB$ . It was found that the maximum adsorption of V(V) ions is achieved in the whole pH range below and above  $pH_{PZC}$ , when the adsorbent surface is both, positively and negatively charged. This fact suggests that electrostatic



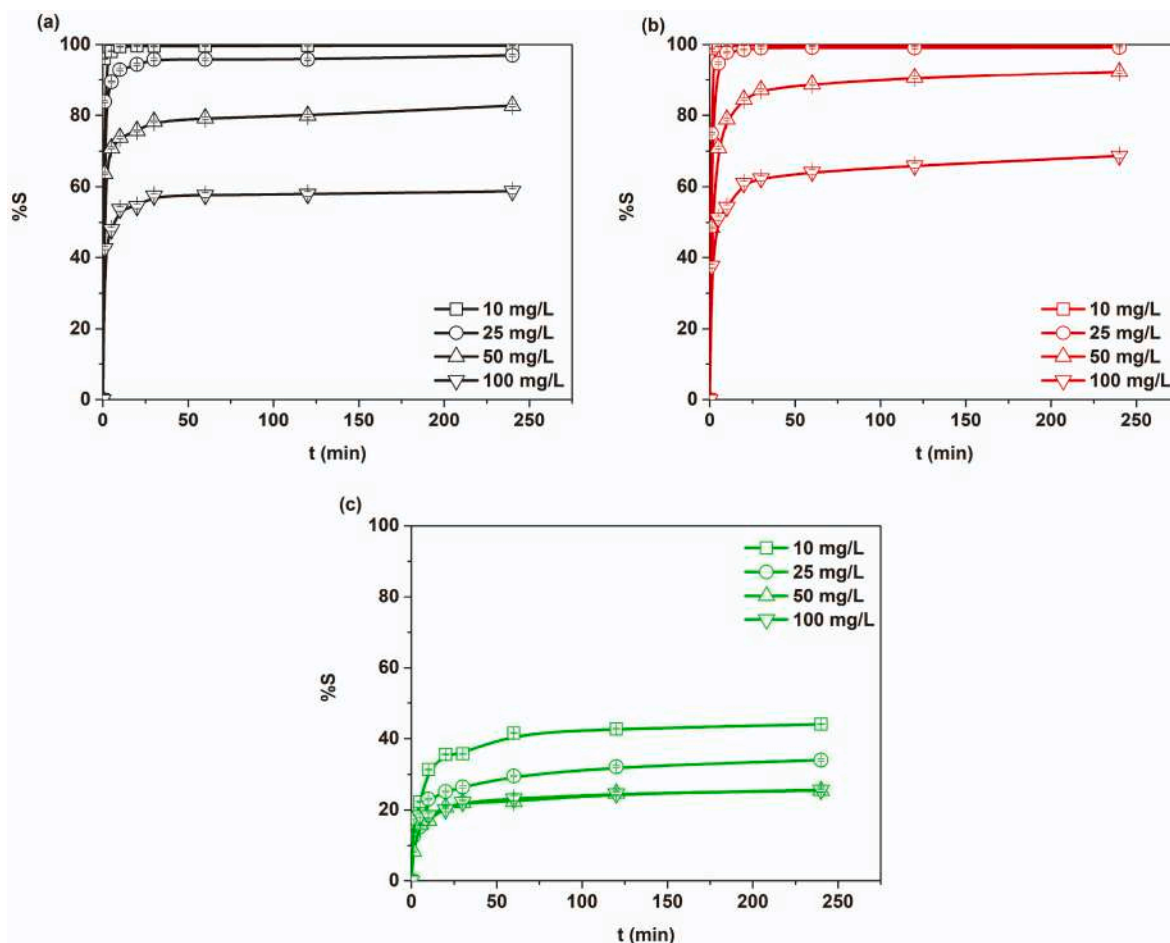


Fig. 8. Efficiency of adsorption vs. time for: (a)  $ZrO_2$ , (b)  $ZrO_2-NH^+$  and (c)  $ZrO_2-CTAB$  (adsorbent dose 0.1 g, solution volume 10 mL, initial concentration 10–100 mg/L, pH 5, time 1–240 min).

repulsion and attraction play a key role in the adsorption of V(V) ions (Budnyak et al., 2015; Garg et al., 2012). The opposite effect was observed only in the case of the  $ZrO_2-CTAB$  adsorbent, where the maximum value of %S was recorded at pH 3 – this suggests the attraction of negatively charged V(V) species to the CTAB-modified zirconia surface. Moreover, the pH effect was examined not only in terms of the initial pH of the aqueous solution, but also in adsorption experiments (Fig. 6c); the greatest changes in the  $pH_e$  value were observed in the pH range 4–7.

### 3.2.2. Effect of adsorbent dose

The efficiency of adsorption (%S) of V(V) ions at different adsorbent doses was tested at pH 5, by combining 0.05–0.5 mg of the adsorbent with 50 mL of a vanadium ions solution in a concentration of 10 mg/L, for a specific period of time.

Removal efficiency significantly increases when the amount of adsorbent increases (Fig. 7). This is due to an increase in available active sites on the adsorbent surface (Esmailzadeh et al., 2011). However, sorption efficiency expressed as  $q_e$  (mg/g) decreases when the amount of zirconia-based adsorbent increases.

### 3.2.3. Effect of initial adsorbate concentration and phase contact time

The kinetics of sorption describes the rate of adsorption and control the time needed to achieve equilibrium. Sorption of V(V) ions onto synthesized adsorbents, as a function of phase contact time and initial adsorbate concentration, is presented in Fig. 8. It was found that the amount of V(V) ions adsorbed, and thus the sorption efficiency, increased with increasing phase contact time and decreasing initial V(V)

ion concentration. The data showed that the initial sorption rate was high in the first 10 min, and the amount of V(V) adsorbed was 6.2 mg/g for  $ZrO_2$ , 6.3 mg/g for  $ZrO_2-NH^+$  and 2.1 mg/g for  $ZrO_2-CTAB$  at the initial concentration of 100 mg/L. The adsorption capacities increased sharply over the first 10 min and approached equilibrium at approximately 60 min (Fig. 9). The same situation was noted in the case of all tested zirconia-based adsorbents. This can be attributed to the higher number of sites available for the V(V) ions at the beginning of the sorption process. An opposite trend was recorded for the  $q_t$  values in a single V(V) ions system.

## 3.3. Kinetics, equilibrium, thermodynamic aspects and determination of adsorption mechanism

### 3.3.1. Kinetics of adsorption

To optimize the operational conditions for V(V) ions removal and the rate of the controlling steps of this process, analyses were performed using the pseudo-first-order (PFO) and pseudo-second-order (PSO) models, the intraparticle diffusion (IPD) model, as well the Boyd and Dumwald–Wagner models. All calculated parameters are listed in Table 2 and Tables S1–S3.

Based on the example data presented in Table 2, it was found that the kinetics of V(V) ions sorption can be described with the PSO equation, due to the high values of the correlation coefficients and the fit of the experimental data to the determined values of the sorption capacity (Zhu et al., 2019). On the other hand,  $R^2$  values for the PFO equation are relatively high and the linear form was not well fitted, as was proved by the chi-square test. The PSO rate constant  $k_2$  decreases with an increase

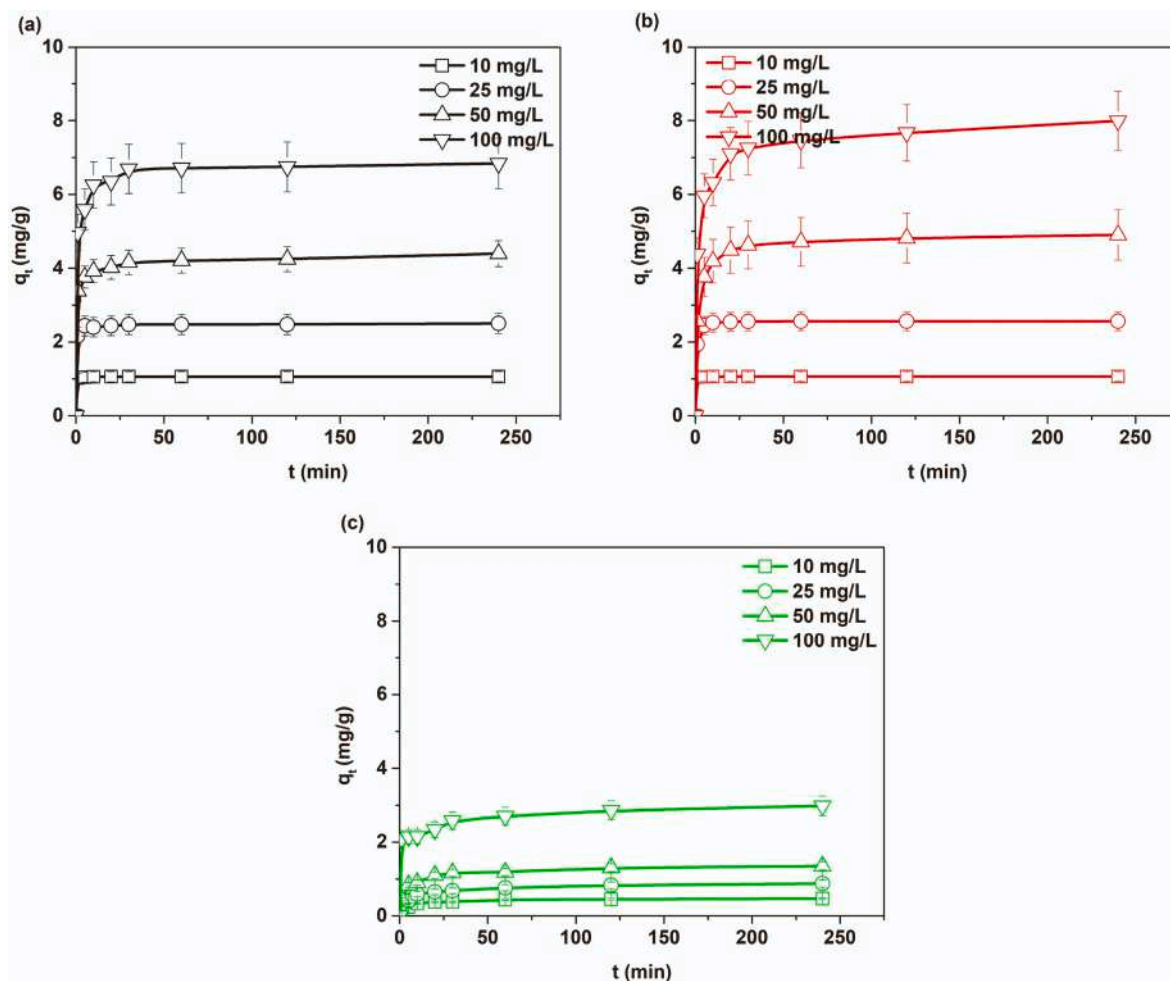


Fig. 9. Comparison of  $q_t$  values at specific process time for: (a)  $ZrO_2$ , (b)  $ZrO_2-NH^+$  and (c)  $ZrO_2-CTAB$  (adsorbent dose 0.1 g, solution volume 10 mL, initial concentration 10–100 mg/L, pH 5, time 1–240 min).

Table 2

Example kinetic parameters estimated for V(V) ion sorption onto synthesized adsorbents ( $C_0 = 10$  mg/L).

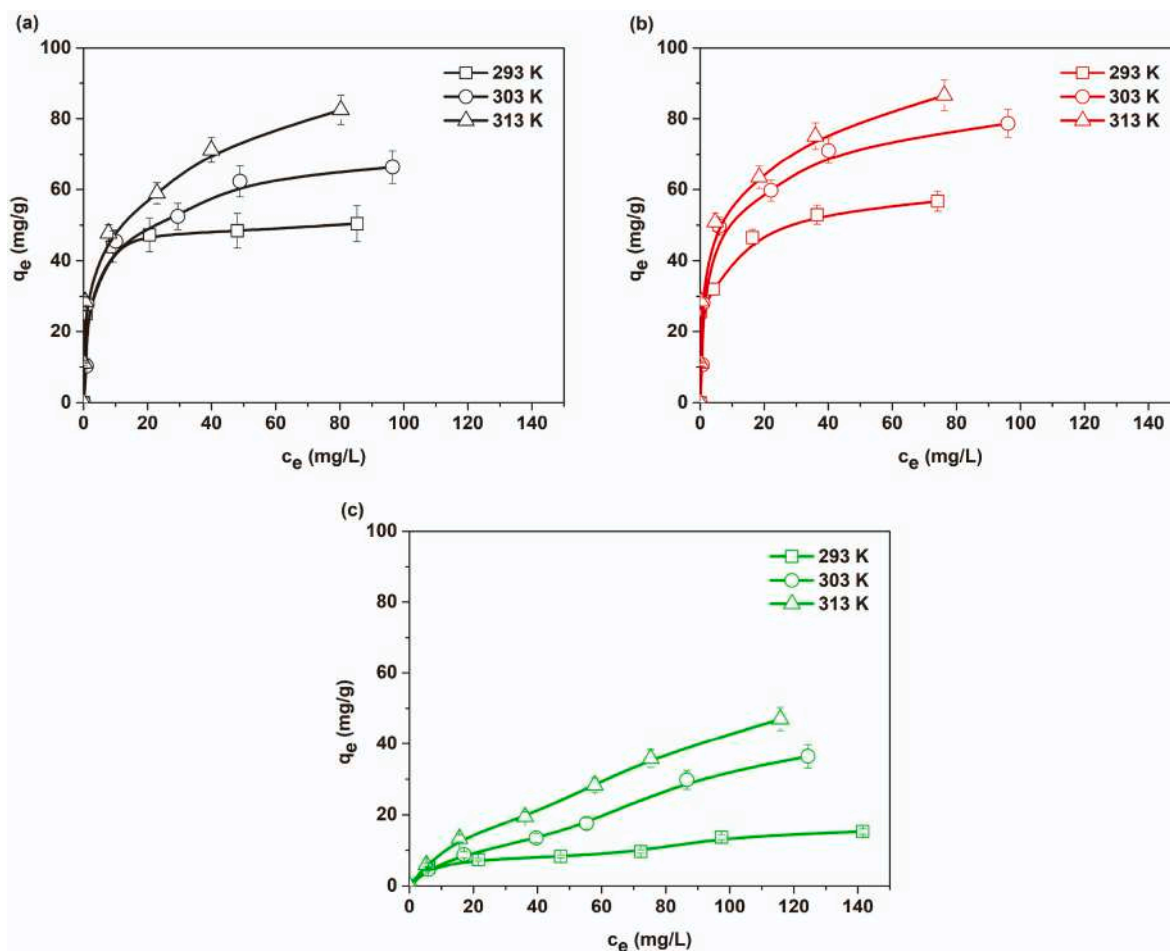
Model	Pseudo-first-order					Pseudo-second-order				
	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e1,cal}$ (mg/g)	$k_1$ (1/min)	$R^2$	$\chi^2$	$q_{e2,cal}$ (mg/g)	$k_2$ (g/mg min)	$R^2$	$\chi^2$	
$ZrO_2$	1.06	0.01	0.03	0.8596	1.0501	1.06	17.20	1.0000	0.0001	
$ZrO_2-NH^+$	1.10	0.03	0.02	0.8423	1.0584	1.08	6.04	1.0000	0.0023	
$ZrO_2-CTAB$	0.47	0.20	0.03	0.8902	0.2660	0.47	0.49	0.9988	0.0234	
Model	Intraparticle diffusion									
Sorbent/Parameter	$k_{i1}$ (mg/g min <sup>1/2</sup> )	$C_1$	$R^2$	$k_{i2}$ (mg/g min <sup>1/2</sup> )	$C_2$	$R^2$	$k_{i3}$ (mg/g min <sup>1/2</sup> )	$C_3$	$R^2$	
$ZrO_2$	0.01	1.02	0.7715	0.02	1.06	0.9042	0.001	1.06	0.8211	
$ZrO_2-NH^+$	0.04	1.05	0.9035	0.001	1.05	0.7797	0.001	1.06	0.8855	
$ZrO_2-CTAB$	0.05	0.12	0.9014	0.007	0.36	0.7320	0.01	0.41	0.9975	
Model	Boyd									
Sorbent/Parameter	$B_t$	$R^2$			$k$		intercept		$R^2$	
$ZrO_2$	0.03	0.8596			0.03		1.73		0.8610	
$ZrO_2-NH^+$	0.02	0.7987			0.01		2.18		0.7427	
$ZrO_2-CTAB$	0.03	0.9103			0.02		0.16		0.9178	

in the initial adsorbate concentration from 10 mg/L to 100 mg/L (see Supplementary material, Tables S1–S3).

A similar tendency was noted for the  $q_{e,exp}$  values for all tested adsorbents – they increase with increasing concentration of the model V(V) ion solution, and most importantly, they are almost equal to the  $q_{e2,cal}$  values obtained by fitting the experimental data to the PSO equation.

In the case of the IPD model, the plot of  $q_t$  vs.  $t_{1/2}$  gives a linear function. If the line passes through the origin, intraparticle diffusion

controls the adsorption process. It is also possible that the plot does not pass through the origin, giving multiple linear plots (Tran et al., 2017). All of these steps correspond to the different mechanisms – the transfer of adsorbate from a solution to the adsorbent, called mass transfer (very fast and neglected during kinetic fitting), film diffusion with the slow movement of sorbate from the boundary layer to the surface, adsorption in pores, and the attachment of V(V) ions to active sites (very fast). Typically, for slow shaking, fine-grained sorbents and low contaminant



**Fig. 10.** Adsorption isotherms for (a)  $ZrO_2$ , (b)  $ZrO_2-NH^+$  and (c)  $ZrO_2-CTAB$  adsorbents (adsorbent dose 0.5 g, solution volume 50 mL, initial concentration 10–500 mg/L, pH 5, time 240 min).

concentration, film diffusion is the rate-controlling step. In the opposite conditions, intraparticle diffusion controls the adsorption kinetics. For the IPD model, the values of  $q_t$  were found to be linearly correlated with values of  $t_{1/2}$ . The value of the constant  $C_{il}$  provides information about the thickness of the boundary layer and the resistance to external mass transfer. Both values increase as the intercept increases. As the V(V) ions concentration increased from 10 to 100 mg/L, the  $C$  value was found to increase from 1.02 to 4.75, from 1.05 to 4.17, and from 0.12 to 1.97 for  $ZrO_2$ ,  $ZrO_2-NH^+$  and  $ZrO_2-CTAB$ , respectively. This means that the thickness of the boundary layer increases with reduced external mass transfer and increased internal mass transfer. Analogous results were obtained in the case of diffusion of V(V) ions onto magnetized coal-polyaniline (MC-PANI) (Kajjumba et al., 2019).

Analyzing the IPD model, it was proved that the sorption of V(V) ions on the  $ZrO_2$ ,  $ZrO_2-NH^+$  and  $ZrO_2-CTAB$  adsorbents is a complex and multistage process. Therefore, to determine the rate-limiting step, the Boyd model was applied. This assumes homogeneous diffusion across spherical particles of the sorbent, and a constant concentration equal to the adsorbed concentration at equilibrium as a boundary condition (Boyd et al., 1947). It was found that plots of  $B_t$  vs.  $t$  were linear and did not pass through the origin, showing that external mass transfer governs the rate of the sorption process. This means that film diffusion or chemical reactions seem to be controlling factors of V(V) ions sorption (Viegas et al., 2014). In this case, Boyd's coefficients may also be determined as the slope. However, it should be noted that obtaining the values of  $B_t$  over the entire time is subject to error (Kajjumba et al., 2018; Tang et al., 2012). In this case, it was found that the experimental data do not fit a linear trend and do not pass through the origin, showing that

the adsorption process is controlled by intraparticle diffusion and external diffusion. Also in a previous report (Kajjumba et al., 2017) it was found that the adsorption of vanadium ions on char sorbents was not linear during the entire process.

Reports in the literature show that the Dumwald–Wagner model is a reasonable tool to model different kinds of adsorption systems. The plot of  $\log(1-F^2)$  vs.  $t$  should be linear, and the rate constant  $k$  can be obtained from the slope (Qiu et al., 2009). The Dumwald–Wagner rate constant  $k$  and  $R^2$  values were evaluated from the slope for adsorbate concentrations of 10, 25, 50 and 100 mg/L. The  $k$  parameter estimated for  $ZrO_2$  ranged from 0.03 to 0.21, while for  $ZrO_2-NH^+$  and  $ZrO_2-CTAB$  the values were almost constant, varying slightly from 0.01 to 0.02. The  $R^2$  values estimated for the studied concentrations of the model V(V) ions solution ranged from 0.7126 to 0.9740. The linear plots do not pass through the origin, which indicates that intraparticle diffusion is not the sole rate-limiting step.

### 3.3.2. Equilibrium studies

Isotherm parameters based on the Langmuir, Freundlich, and Temkin models were used to describe adsorption equilibrium by linear and non-linear regression. Non-linear analysis of isotherm data is an interesting mathematical approach for the description of adsorption isotherms at constant temperature (Leena et al., 2015). Such isotherms for V(V) ions removal at various temperatures are presented in Figs. 10 and 11. Moreover, based on the adsorption parameters, the surface properties of the adsorbent and its affinity to V(V) as well as the sorption mechanism, were established.

Typically, adsorption capacity increases with increasing initial metal

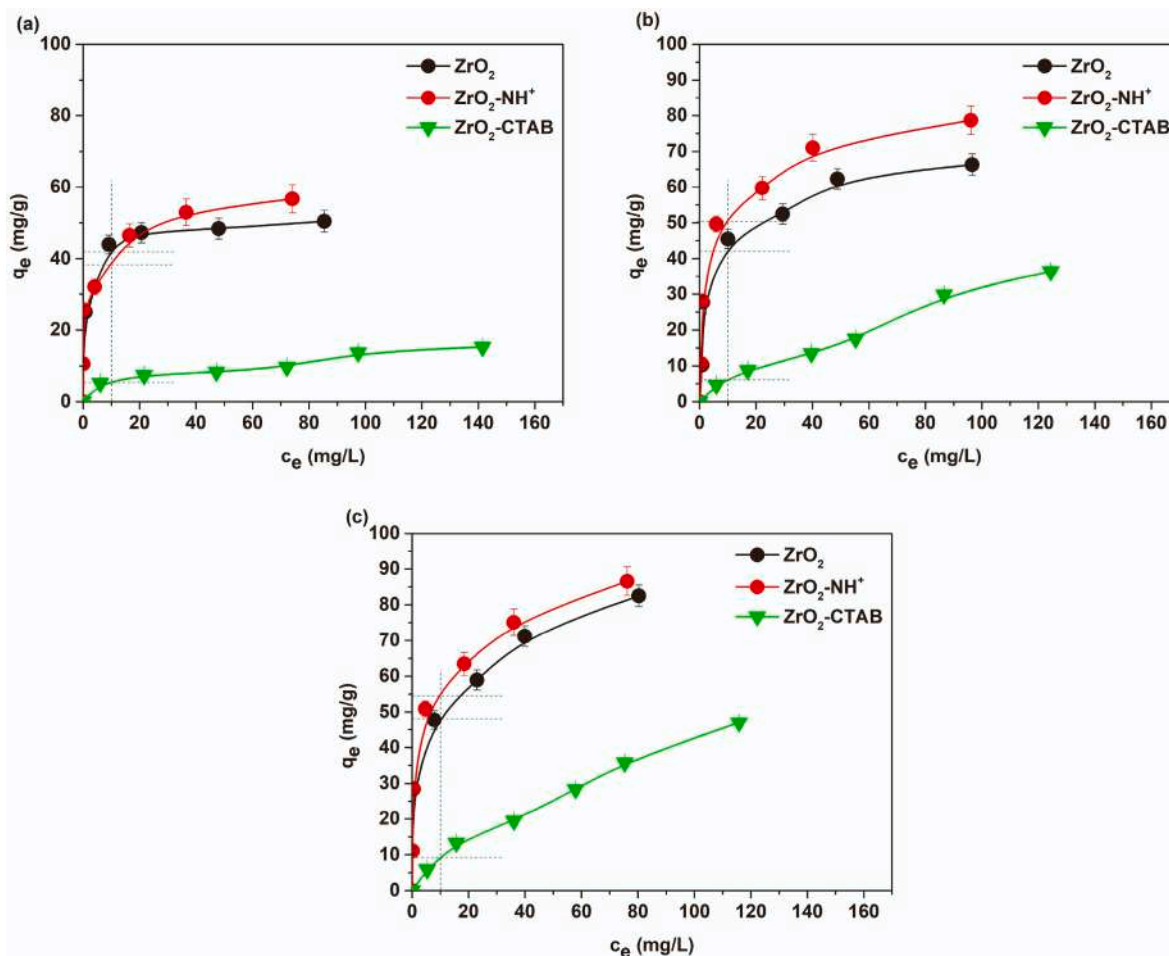


Fig. 11. Adsorption isotherms estimated at: (a) 293 K, (b) 303 K and (c) 313 K.

Table 3

Example isotherm parameters for adsorption of V(V) ions at 313 K.

Sorbent/Parameter	ZrO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> -NH <sup>+</sup>	ZrO <sub>2</sub> -CTAB
<b>313 K</b>			
$q_{e,exp}$ (mg/g)	82.50	86.60	47.00
<b>Langmuir isotherm</b>			
$q_m$ (mg/g)	83.77	87.72	48.12
$K_L$ (L/mg)	0.234	0.308	0.017
$R^2$	0.9954	0.9914	0.9724
<b>Freundlich isotherm</b>			
$K_F$ (L/mg)	25.37	27.34	2.05
$N$	3.55	3.45	1.56
$1/n$	0.28	0.29	0.64
$R^2$	0.9324	0.8841	0.9823
<b>Temkin isotherm</b>			
$b_T$ (J/mol)	202.86	220.17	202.73
$K_T$ (L/g)	22.28	21.91	0.22
$R^2$	0.9706	0.9779	0.8672

ion concentration in model solutions (from 10 to 400 mg/L), and then reaches a plateau. In the present study, adsorption equilibrium was achieved after 20 and 30 min.

The higher the temperature, the higher the  $q_e$  values describing the effectiveness of V(V) ion adsorption. At 293 K these values were 41.79 mg/g, 38.91 mg/g and 5.41 mg/g at an equilibrium concentration of 10 mg/L for ZrO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>-NH<sup>+</sup> and ZrO<sub>2</sub>-CTAB, respectively, which is in agreement with previously published papers (Yun et al., 2001).

The applicability of the non-linear form of the Langmuir isotherm model for the description of the adsorption process was proved by the

high values of  $R^2$ , which lay in the range 0.9929–1.0000. This proves that the Langmuir isotherm model fits the experimental data well. The correlation coefficients  $R^2$  showed strong positive evidence of the adsorption of V(V) ions onto zirconia-based sorbents (Table 3 and S4–S5). The good fit of the experimentally obtained data may suggest the formation of a monomolecular layer of V(V) ions on the sorbent surface. Analogous results were obtained in a previous study (Kulisa, 2004).

The maximum monolayer capacity  $q_m$  obtained at 313 K (Table 3) from the Langmuir isotherm is 83.77 mg/g, 87.72 mg/g, and 48.12 mg/g for ZrO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>-NH<sup>+</sup> and ZrO<sub>2</sub>-CTAB, respectively.

Unsurprisingly, the Freundlich isotherm parameters steadily increase as a function of temperature. It should be mentioned that, given the limited number of sorption active sites with the same energy, which can become saturated,  $q_e$  cannot increase indefinitely with the concentration of adsorbate ( $c_e$ ), as the Freundlich equation would predict. In this particular case, the Langmuir isotherm may be more appropriate.

The Temkin isotherm was used to estimate the free energy and the characteristics of adsorption (Pursell et al., 2011). Based on the heat of adsorption of V(V) ions and their interactions with the ZrO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>-NH<sup>+</sup> and ZrO<sub>2</sub>-CTAB materials, it is possible to establish the nature of adsorption. In this study, the  $B$  values were in the range from 7.2 to 10.3 J/mol for ZrO<sub>2</sub>, from 7.7 to 11.2 J/mol for ZrO<sub>2</sub>-NH<sup>+</sup>, and from 10.1 to 12.2 J/mol for ZrO<sub>2</sub>-CTAB. Analogous results were reported in a previous study (Li et al., 2020). It was also found that the  $b_T$  values increase with temperature for all sorbents. However, the results indicate that the Temkin model does not fit the experimental data better than the Freundlich or Langmuir models.



**Table 4**  
Maximum V(V) ions adsorption capacities  $q_m$  for different sorbents.

Sorbent	$q_m$ (mg/g)/% S	Parameters	References
ZrO <sub>2</sub>	83.77 mg/g/ 99.7% V(V) removal	pH 5.0, 313 K	<b>This study</b>
ZrO <sub>2</sub> -NH <sup>+</sup>	87.72 mg/g/ 98.9% V(V) removal	pH 5.0, 313 K	<b>This study</b>
ZrO <sub>2</sub> -CTAB	48.12 mg/g/ 44.0% V(V) removal	pH 5.0, 313 K	<b>This study</b>
ZrO <sub>2</sub> -impregnated collagen fiber	97.81 mg/g	pH 5.0, 303 K, 1 g/L, initial 101–306 mg/L	Liao et al. (2008)
ZrO <sub>2</sub> -loaded orange juice residue	51.09 mg/g	pH 2.5, 288 K, 2 g/L	(Hu et al., 2014a, 2014b)
Waste crab shells ( <i>Ucides cordatus cordatus</i> )	52.46 mg/g	0.94 mM NaCl	Yun et al. (2001)
<i>Pinus sylvestris</i> sawdust	95% V(V) removal	pH 4.0, equilibrium time 40 min with sorbent amount 2.5 g/L	Kaczala et al. (2009)
Cell-AE (cellulose-based anion exchanger with -N <sup>+</sup> HR <sub>2</sub> Cl <sup>-</sup> functional groups)	99.6% V(V) removal	pH range 4.0–6.0, initial concentration 25.0 mg/L	Anirudhan et al. (2009)
Al-PILC (aluminum-pillared clay)	99.8% 88.5%	pH range 4.5–6.0, initial concentration 5 and 10 mg/L	Manohar et al. (2005)
CS (chitosan)	390.9 mg/g and even higher at pH 3.0 8–9 mmol/g (ca. 400–450 mg/g)	pH 5.2, Langmuir model	Guzma et al. (2002)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CSN (magnetic chitosan nanoparticles)	186.6 mg/g/ 99.9% V(V) removal	pH 5.0, Langmuir model	Omidinasab et al. (2018)

**Table 5**  
Estimated thermodynamic parameters of the adsorption process.

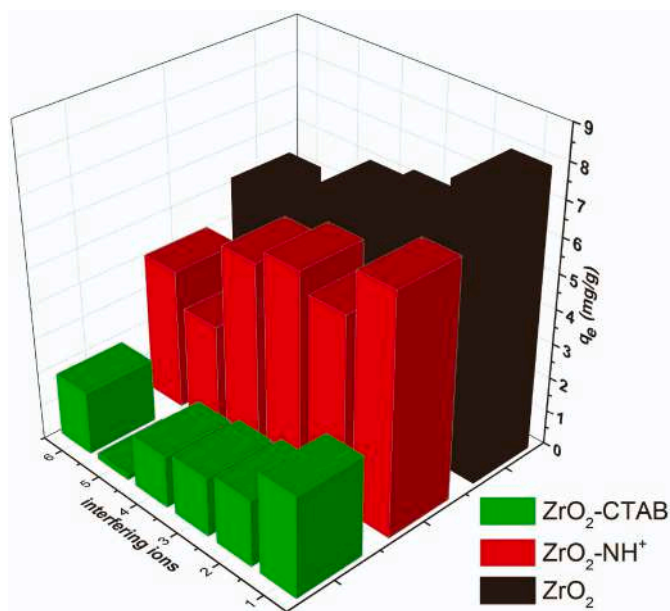
Sorbent/ Parameter	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol K)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)		
			293 K	303 K	313 K
ZrO <sub>2</sub>	-11.12	24.24	-18.11	-18.95	-19.05
ZrO <sub>2</sub> -NH <sup>+</sup>	-7.26	35.2	-17.48	-18.49	-18.86
ZrO <sub>2</sub> -CTAB	-16.67	14.69	-21.02	-21.17	-21.62

A comparison of the sorption efficiency of the synthesized zirconia-based sorbents with other sorbents used for V(V) ions removal is presented in Table 4. It can be observed that low-cost sorbents exhibit considerably lower sorption capacity with respect to V(V) ions. However, in the case of chitosan, the amount of adsorbed V(V) ions is extremely high: at pH = 3 the sorption capacity reaches a value of 390 mg/g.

### 3.3.3. Temperature effect

Thermodynamic aspects are of essential significance when considering the type and mechanisms of the adsorption process at different temperatures. Based on these results, the thermodynamic equilibrium constant, Gibbs energy change ( $\Delta G^\circ$ ), enthalpy change ( $\Delta H^\circ$ ), and entropy change ( $\Delta S^\circ$ ) were calculated (Table 5).

It was found that the adsorption process is strongly dependent on temperature between 293 K and 313 K. Changes in enthalpy, entropy, activation and adsorption energies are needed to confirm whether the adsorption of contaminants from aqueous solution is of chemical or



**Fig. 12.** Estimated  $q_t$  values in the presence of interfering ions: 1 – Cl<sup>-</sup>, 2 – NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 3 – SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 4 – PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> and 6 – H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> (adsorbent dose 0.5 g, solution volume 50 mL, initial concentration of V(V) and interfering ions 100 mg/L, pH 5, time 240 min).

physical nature (Namasivayam and Sangeetha, 2006). Thermodynamic parameters such as enthalpy change  $\Delta H^\circ$  and entropy change  $\Delta S^\circ$  were evaluated using the van't Hoff equation; for example, from the plot of  $\log Kc$  vs.  $1/T$ . Values of  $\Delta G^\circ$  change with the increase in temperature: from -18.11 kJ/mol to -19.05 kJ/mol for ZrO<sub>2</sub>, from -18.49 kJ/mol to -18.86 kJ/mol for ZrO<sub>2</sub>-NH<sup>+</sup>, and from -21.02 kJ/mol to -21.62 kJ/mol for ZrO<sub>2</sub>-CTAB. The negative values of  $\Delta G^\circ$  indicate the spontaneous nature of the adsorption. Moreover, the  $\Delta G^\circ$  values are in the range from -20 to 0 kJ/mol, which may indicate a significant contribution of physical interactions during V(V) ions adsorption (a low negative value of the enthalpy change excludes chemisorption, which typically corresponds to values in the range of 40–120 kJ/mol). Additional confirmation is provided by the low  $\Delta H^\circ$  values. What is more, the positive  $\Delta S^\circ$  values indicate increased randomness at the solid-liquid interface during V(V) ions adsorption.

### 3.3.4. Effect of competing ions

To demonstrate the effect of competing ions on V(V) ions adsorption, experiments were carried out using aqueous solutions of vanadium ions additionally containing NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (at concentrations of 50 and 100 mg/L). Industrial wastewaters usually contain a broad range of different contaminants that can certainly interfere with the sorption mechanism (Kolodyńska et al., 2014). In addition, the existence of anionic impurities such as Cl<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> in the ZrO<sub>2</sub> lattice has been reported to stabilize tetragonal ZrO<sub>2</sub> (Wang et al., 2015). Vanadium(V) ions solutions with different concentrations of the above-mentioned competing ions were adjusted to pH = 5.5. The results obtained for an initial salt concentration of 100 mg/L are presented in Fig. 12.

In all tested systems, the addition of interfering ions caused changes in the adsorption of V(V) ions onto the synthesized adsorbents – their sorption capacity decreased irrespective of the type of competitive ions.

### 3.3.5. Mechanism study

When sorbents have poor  $S_{BET}$  and low  $V_t$  values, the filling of pores with adsorbate appears to make a negligible contribution to the adsorption. Therefore, the adsorption of V(V) ions may be described on the basis of electrostatic attractions (the formation of so-called outer-

**Table 6**

Results of XPS analysis of zirconia-based adsorbents after V(V) ions adsorption.

ZrO <sub>2</sub>						
Name	Position	FWHM	Raw Area	%At Conc.	% St. Dev.	% Mass Conc.
C 1s	285.0	2.34	1351.640	30.0	2.30	11.6
O 1s	530.5	2.97	5924.460	44.9	1.69	23.2
Na 1s	1072.0	2.37	273.761	0.7	0.35	0.5
Al 2p	73.5	2.55	43.662	1.8	1.18	1.6
V 2p	517.0	2.34	1083.720	2.5	0.49	4.1
Zr 3d	182.0	4.19	6358.730	20.1	0.81	59.0
ZrO <sub>2</sub> -NH <sup>+</sup>						
C 1s	284.4	2.46	1477.460	30.4	1.65	12.5
N 1s	401.9	1.28	43.411	0.5	1.12	0.2
O 1s	530.4	2.83	6326.030	44.4	1.41	24.4
Na 1s	1072.4	2.48	288.528	0.7	0.50	0.6
Al 2p	74.4	2.6	99.161	3.8	1.13	3.5
V 2p	517.4	2.26	1461.260	3.1	0.42	5.4
Zr 3d	181.9	4.14	5834.780	17.1	0.58	53.4
ZrO <sub>2</sub> -CTAB						
C 1s	284.6	2.47	1456.620	29.3	1.68	14.7
O 1s	531.6	3.18	6321.220	43.4	1.40	29.1
Na 1s	1072.6	2.23	424.981	1.0	0.37	1.0
Al 2p	73.6	2.71	31.522	1.2	0.74	1.3
Si 2p	102.1	2.41	572.650	14.1	1.05	16.6
V 2p	517.6	2.43	567.201	1.2	0.40	2.5
Zr 3d	182.6	4.16	3134.730	9.0	0.36	34.2
N 1s	402.6	2.12	83.320	0.9	1.30	0.6

sphere complexes), non-electrostatic attractions (inner-sphere complexation), or ion exchange between V(V) ions and cations available on the adsorbent surface.

X-ray photoelectron spectroscopy was used to investigate and predict

the mechanism of V(V) ion adsorption. The results obtained are presented in Table 6 and Fig. 13. It is well known that the binding energy (BE) of the V 2p level increases with the oxidation state of vanadium cations, and therefore it was assumed to determine the mean valence state of vanadium species. A previous study (Mendialdua et al., 1995) has shown that the O 1s signal is superior to C 1s as a reference signal for the V 2p binding energies of vanadium oxides.

Binding energies at 285.0 eV, 530.5 eV and 517.0 eV correspond to the C 1s, O 1s, V 2p and Zr 3d peaks of the analyzed samples as primary XPS regions (Biesinger et al., 2011). The XPS results indicated the presence of 30.4% carbon, 44.9% oxygen, 20.1% zirconium and 2.5% vanadium for the pristine ZrO<sub>2</sub> material used in the batch adsorption tests (Table 6).

Slightly different values were obtained for the amine- and CTAB-modified adsorbents. Deconvolution of the Zr 3d spectra resulted in two peaks at 182 eV for all tested sorbents, which corresponds to the Zr 3d<sub>5/2</sub> band (Teeparthi et al., 2018). According to literature data, V 2p<sub>1/2</sub> can be attributed to V(II), V(III), V(IV), V(V) and V(0) (Wang and Lai, 2011). Moreover, the presence of O 1s is very important because it influences the background of the V 2p signal (the intensity may be too high for V 2p<sub>1/2</sub> and too low for V 2p<sub>3/2</sub>, and the tail at the high binding energy side of V 2p<sub>3/2</sub> cannot be fitted well). Taking the C 1s signal at 284.6 eV as the binding energy reference, V 2p<sub>3/2</sub> is found at 517.7 eV for all analyzed samples, while V 2p<sub>1/2</sub> can be found at 525.26 eV.

In Fig. 13, V 2p<sub>3/2</sub> can be resolved in each spectrum to give two binding energies, which are attributed to V(V) and V(IV), respectively. However, fully oxidized vanadium V(V) species are commonly found on the surface of ZrO<sub>2</sub> hybrid materials – the peak % area is much higher, being equal to 80.79%, 77.35%, and 74.44% for ZrO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>-NH<sup>+</sup> and ZrO<sub>2</sub>-CTAB adsorbents, respectively. It has been found that peak widths

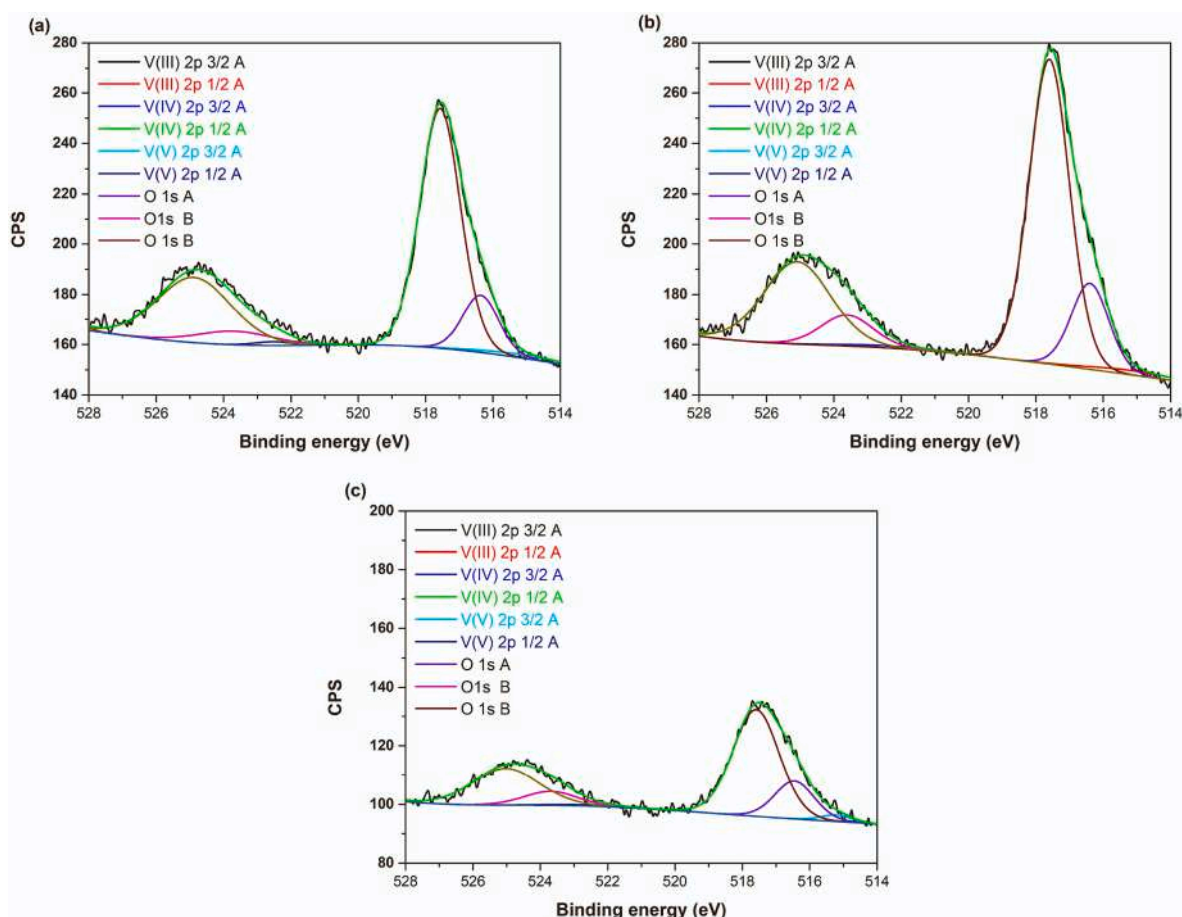


Fig. 13. XPS spectra obtained over a range of binding energies characteristic for V(V) ions adsorbed onto: (a) ZrO<sub>2</sub>, (b) ZrO<sub>2</sub>-NH<sup>+</sup> and (c) ZrO<sub>2</sub>-CTAB adsorbents.

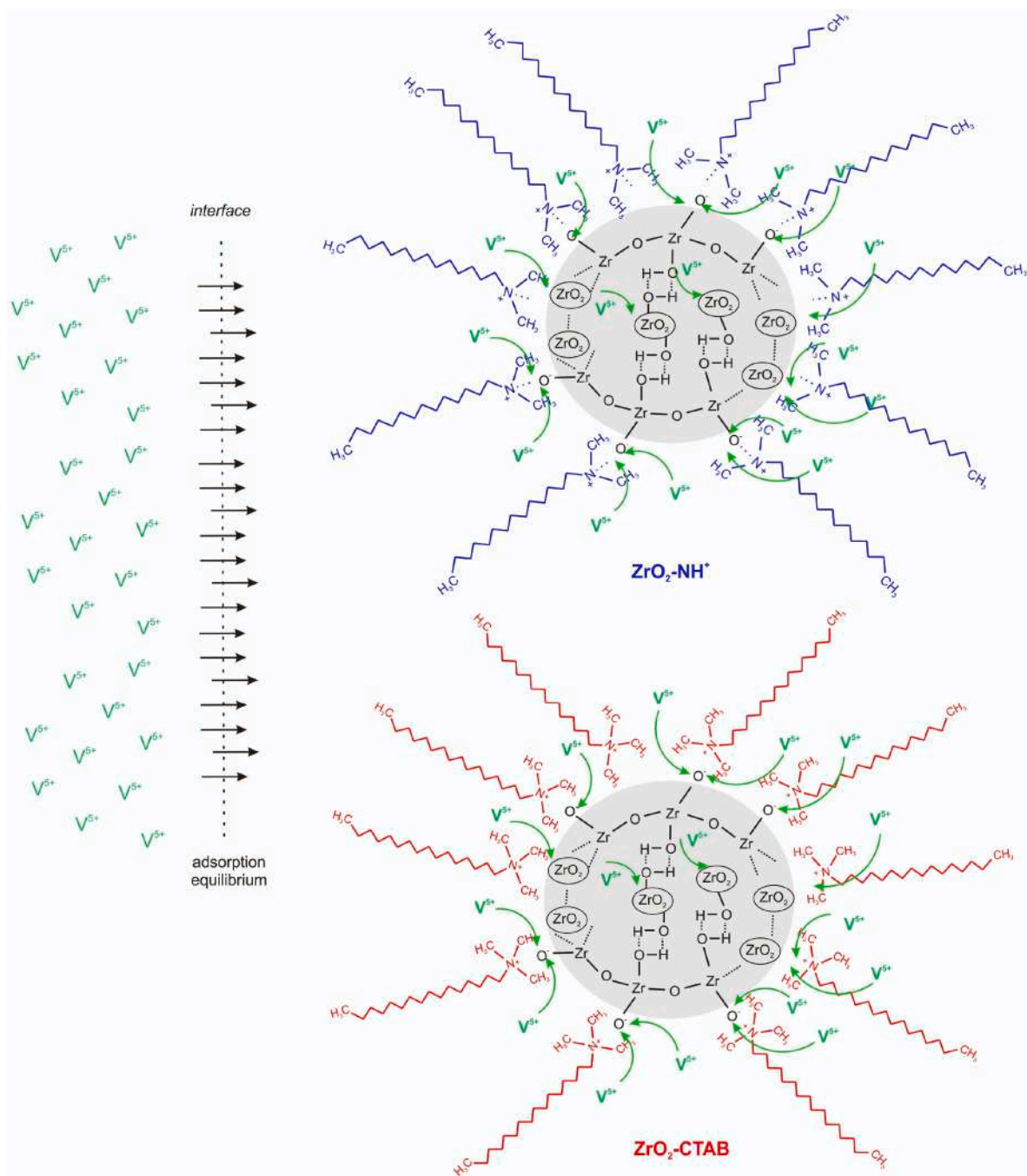


Fig. 14. Suggested mechanism of vanadium(V) ions' interaction with zirconia-based sorbents.

for V(V) oxide are quite narrow (Silversmit et al., 2004, 2006). The broadening of a peak can indicate a change in the number of chemical bonds contributing to the peak shape, a change in the sample's condition caused by X-ray damage, and/or differential charging of the surface. In the case of V  $2p_{3/2}$ , the values were 1.45, 1.40, and 1.62 for  $ZrO_2$ ,  $ZrO_2-NH^+$  and  $ZrO_2-CTAB$  adsorbents, respectively. For typical V  $2p$  FWHM values, the V  $2p_{1/2}$  component is much broader than the V  $2p_{3/2}$  peak. In the case of the analyzed materials the values are 2.75, 2.33, and 2.35.

According to a previous study (Zimmermann et al., 1999) the V  $2p_{3/2}$  spectra of pure  $V_2O_5$  also contain satellite peaks, due to strong hybridization between the V  $3d$  and O  $2p$  levels situated on the high binding energy side of O  $1s$ . It should also be noted that  $V_2O_5$  degrades to V(IV) under the X-ray beam using a W source (15 mA, 14 kV); 8–10%

conversion of V(V) to V(IV) was observed. This should also be taken into account during any analysis of vanadium compounds (Biesinger et al., 2011).

Based on the collected experimental data, a probable mechanism of interaction between vanadium(V) ions and the zirconia-based sorbents was proposed (Fig. 14). It is suggested that vanadium ions may be trapped between the long carbon chains of the modifiers and interact via electrostatic attraction with opposite-charged surface species such as  $O^-$ . This is in agreement with the results of XPS analysis.

Moreover, analyzing the vanadium species' distribution as a function of pH and the Pourbaix diagrams (Fig. S3), a variety of vanadium species is clearly visible. As was previously mentioned, zirconia-based sorbents are positively charged in acidic conditions, where  $VO_2^+$  and  $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$  are the dominant forms of vanadium. The efficiency of adsorption of



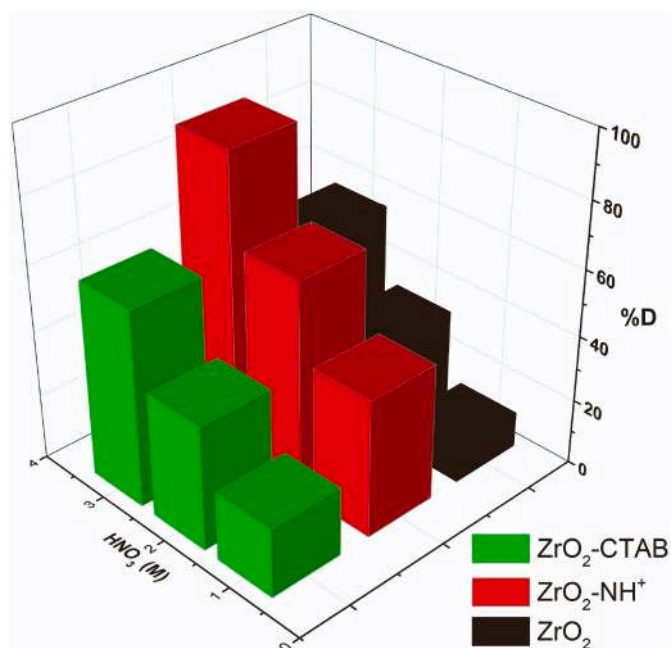


Fig. 15. Desorption efficiency of V(V) from adsorbent surface (adsorbent dose 0.5 g, solution volume 50 mL, initial concentration of V(V) 100 mg/L, HNO<sub>3</sub> concentration 1–3 M, pH 5, time 240 min).

vanadium onto ZrO<sub>2</sub>-NH<sup>+</sup> remains stable in the whole pH range (cf. Fig. 6b), which may suggest that electrostatic interaction is not a leading mechanism of adsorption onto this sample. The case of the ZrO<sub>2</sub>-CTAB material is different; here the most efficient process occurs at strongly acidic pH, suggesting a strong interaction between the material's surface and H<sub>2</sub>V<sub>10</sub>O<sub>28</sub><sup>4-</sup> anions. In the higher pH range the dominant vanadium species are H<sub>2</sub>VO<sub>4</sub><sup>-</sup> and HVO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, both negatively charged, as is the adsorbent surface. The repulsion of these negatively charged surfaces reduces the efficiency of the adsorption of vanadium ions onto the ZrO<sub>2</sub>-CTAB sample.

### 3.4. Stability of adsorbent/adsorbate combination – desorption study

Desorption of V(V) ions from the adsorbent surface was carried out using 1–3 M HNO<sub>3</sub> solution. For these concentrations of the eluting agent, the desorption percentage varied from 11% to 92% for the ZrO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>-NH<sup>+</sup> and ZrO<sub>2</sub>-CTAB materials (Fig. 15). The maximum desorption yield (%D = 92%) was obtained in the case of ZrO<sub>2</sub>-NH<sup>+</sup> adsorbent, using 3 M HNO<sub>3</sub> solution. The lowest desorption yield was obtained for ZrO<sub>2</sub>-CTAB.

The results confirmed that the adsorption of V(V) ions onto fabricated zirconia-based adsorbents is quite complex, as evidenced by the influence of different process parameters on its efficiency. The crucial parameter appears to be the pH of the solution, which affects both the form in which vanadium ions occur in the environment as well as the nature of the adsorbent's surface functional groups – important factors for determining the mechanism of the adsorption process. The influence of competing ions is also important. The above tests were performed with the aim of proposing specific process parameters for the recovery of vanadium ions from real wastewaters, which are more complex than model solutions.

### 3.5. Vanadium catalyst leaching – adsorption tests using real wastewaters

The recovery of vanadium(V) present in solutions obtained after leaching of a spent catalyst has been studied previously (Erust et al., 2015). In the present study, an attempt was made to remove vanadium species from such solutions, both acidic and alkaline. For this purpose,

hydrochloric acid (5 wt%), sulfuric acid (5 wt%), sodium hydroxide (15 wt%) and potassium hydroxide (15 wt%) solutions were used, to obtain mixtures denoted respectively as S1–S4. The main parameters of real solutions obtained from vanadium catalyst leaching were presented in a recent report (Wolowicz et al., 2022). All solutions were diluted 100 times before the sorption experiment. The pH values of the vanadium solutions were as follows: S1 – 2.02, S2 – 2.21, S3 – 13.37, S4 – 13.65. The results of vanadium ions removal from the solutions S1–S4 using the prepared zirconia-based sorbents are presented in Fig. 16.

It was observed that ZrO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>-NH<sup>+</sup> and ZrO<sub>2</sub>-CTAB materials are capable of removing vanadium(V) ions from the acidic solutions S1–S2. In chloride solutions (Fig. 16ab), the best results were obtained for ZrO<sub>2</sub>-NH<sup>+</sup> (34.1 mg/g, S% = 70.8%). Both ZrO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>-CTAB exhibited lower V(V) sorption capacities, equal to 18.1 mg/g and 20.8 mg/g, respectively. Modification of zirconia with amine and CTAB increases the sorption capacity and the percentage sorption of vanadium ions. The results for the removal of vanadium ions from solutions after sulfuric acid digestion are presented in Fig. 16cd. The best sorption capacity with respect to vanadium ions was again recorded for ZrO<sub>2</sub>-NH<sup>+</sup> (23.5 mg/g, S% = 47.5%). A slightly lower capacity was found for ZrO<sub>2</sub> (21.7 mg/g, S% = 43.9%), while the capacity of CTAB-modified zirconia was the lowest (7.8 mg/g, S% = 15.7%). The results obtained in alkaline media indicate a significantly lower affinity of vanadium ions for adsorption on zirconia-based sorbents than was observed in an acidic environment. For solution S3 (Fig. 16ef) the highest sorption capacity of vanadium ions was 5.24 mg/g for ZrO<sub>2</sub>, and for solution S4 (Fig. 16gh) it was 2.6 mg/g for ZrO<sub>2</sub>-CTAB.

The tests performed using vanadium-containing solutions arising from spent catalyst treatment proved the previous findings that the adsorption of V(V) ions onto the fabricated adsorbents is favored in acidic conditions, and that the highest efficiency of adsorption was obtained using the ZrO<sub>2</sub>-NH<sup>+</sup> material. This justifies study undertaken and indicates possible effective solutions enabling the recovery of hazardous metal ions from real wastewaters produced by various industries.

## 4. Conclusions

The experimental data collected, supported by analysis of the literature, has proved the effective fabrication of zirconia modified with CTAB and *N,N*-dimethyltetradecylamine. The different nature of the modifiers used was reflected in the different porosities and functional groups of the prepared adsorbents, which have a significant effect on adsorption phenomena. Batch experiments performed using both, model and real wastewaters, confirmed the enhanced ability of surface-grafted zirconia to adsorb vanadium ions. The nature of the surface functional groups of the adsorbent as well as the different forms of vanadium present in solutions with different pH, seems to be the most important factor determining the effectiveness and mechanism of V(V) ions adsorption onto the fabricated materials. In terms of favorability for V(V) ion adsorption, the sorbents were placed in the following order: ZrO<sub>2</sub>-NH<sup>+</sup> > ZrO<sub>2</sub> > ZrO<sub>2</sub>-CTAB. The estimated maximum monolayer capacity of ZrO<sub>2</sub>-NH<sup>+</sup> for V(V) (87.72 mg/g) was the highest among the tested materials. Additionally, it was confirmed that adsorption of V(V) ions onto the synthesized materials is a heterogeneous, exothermic, and spontaneous reaction, as evidenced by the calculated values of thermodynamic parameters. A key goal was to transfer the optimal process parameters, estimated using a model V(V) ions solution, to the adsorption of V(V) ions from solutions arising from the leaching process of spent catalysts. It should be noted that the prepared zirconia-based sorbents exhibit different sorption properties with respect to vanadium (V) ions present in real wastewaters. The best affinity for V(V) ions was observed in the case of the ZrO<sub>2</sub>-NH<sup>+</sup> material and acid-leached system; this may be related to the protonization of -NH<sup>+</sup> groups, which favors the sorption process of V(V) ions. Irrespective of the process conditions, based on the results of desorption tests, infrared and X-ray photoelectron spectroscopies, the physical nature of the adsorbent/adsorbate



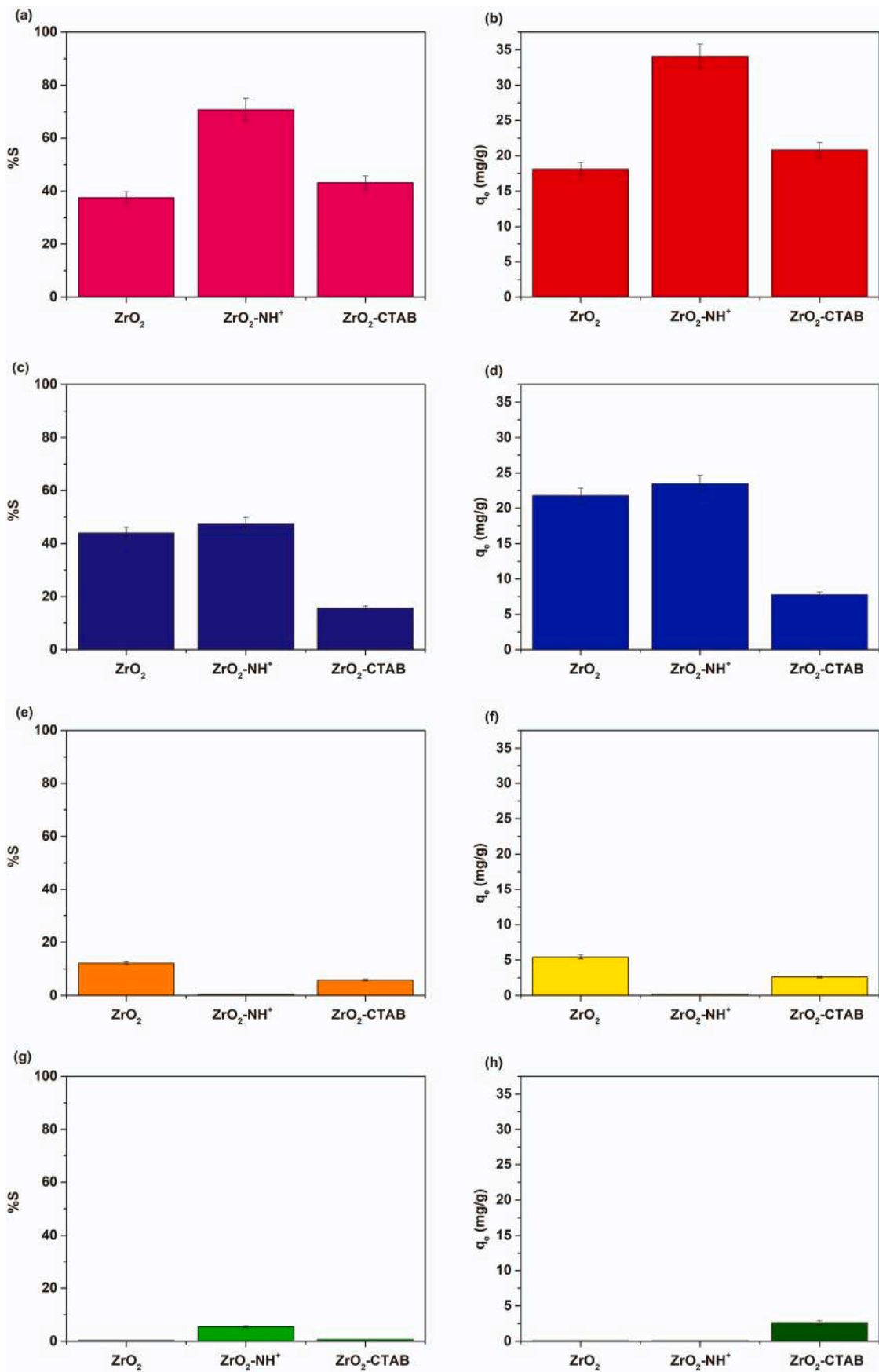


Fig. 16. Comparison of %S and  $q_e$  values for V(V) ion adsorption from real wastewaters onto synthesized adsorbents: (a, b) solution S1, (c, d) solution S2, (e, f) solution S3, (g, h) solution S4 (adsorbent dose 0.1 g, solution volume 10 mL, pH 5, time 240 min).

interaction was confirmed. This fact, together with very narrow pH range in which high adsorption efficiency was achieved, may be considered as a limitation of the proposed solution, especially for real wastewater treatment. For this reason, future research should consider the design of improved modified forms of zirconia, with particular emphasis on amine-based functional groups to increase the adsorbent/adsorbate interaction stability. It is also important to obtain a detailed description of the influence of competing ions, and to develop effective solutions enabling the transfer of the proposed methodology of wastewater treatment to the industrial scale.

### Credit author statement

**Ewelina Weidner:** Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Investigation, Data curation, Writing – original draft **Grzegorz Wójcik:** Methodology, Investigation, Formal analysis, Data curation **Dorota Kolodyńska:** Conceptualization, Methodology, Writing – original draft **Teofil Jesionowski:** Project administration, Funding acquisition, Writing – review & editing **Filip Ciesielczyk:** Conceptualization, Methodology, Writing – review & editing.

### Funding

This work was supported by National Science Center Poland, as research project no. DEC 2018/29/B/ST8/01122.

### Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

### Data availability

Data will be made available on request.

### Acknowledgments

The authors are grateful to A. Lipke, Maria Curie Skłodowska University, Poland, for assistance with the experiments.

### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116306>

### References

- Adamski, A., Jakubus, P., Sojka, Z., 2006. Synthesis of nanostructured tetragonal ZrO<sub>2</sub> of enhanced thermal stability. *Nukleonika* 51, 27–33.
- Agarwal, H., Florian, J., Goldsmith, B., Singh, N., 2019. V<sup>2+</sup>/V<sup>3+</sup> redox kinetics on glassy carbon in acidic electrolytes for vanadium redox flow batteries. *ACS Energy Lett.* 4, 2368–2377. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.9b01423>.
- Anirudhan, T.S., Jalajamony, S., Divya, L., 2009. Efficiency of amine-modified poly (glycidyl methacrylate)-grafted cellulose in the removal and recovery of vanadium (V) from aqueous solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 2118–2124. <https://doi.org/10.1021/ie8000869>.
- Benneckendorf, F.S., Hillebrandt, S., Ullrich, F., Rohnacher, V., Hietzschold, S., Jansch, D., Freudenberg, J., Beck, S., Mankel, E., Jaegermann, W., Pucci, A., Bunz, U. H.F., Müllen, K., 2018. Structure–property relationship of phenylene-based self-assembled monolayers for record low work function of indium tin oxide. *J. Phys. Chem. Lett.* 9 (13), 3731–3737. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b01242>.
- Bhaskar, S., Wasan Awini, E., Kumar, K.C.H., Lale, A., Bernard, S., Kumar, R., 2020. Design of nanoscaled heterojunctions in precursor-derived t-ZrO<sub>2</sub>/SiOC(N) nanocomposites: transgressing the boundaries of catalytic activity from UV to visible light. *Sci. Rep.* 10 <https://doi.org/10.1038/s41598-019-57394-8>. Article number: 430.
- Biesinger, M.C., Payne, B.P., Grosvenor, A.P., Lau, L.W.M., Gerson, A.R., Smart, R.S., 2011. Applied surface science resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Appl. Surf. Sci.* 257, 2717–2730. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051>.

- Blanchard, G., Maunaye, M., Martin, G., 1984. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water Res.* 18, 1501–1507. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(84\)90124-6](https://doi.org/10.1016/0043-1354(84)90124-6).
- Borjas-García, S., Medina-Flores, A., Béjar, L., Aguilar, C., Bernal, J.L., 2015. Synthesis of mesoporous zirconia by using CTAB as template. *Microsc. Microanal.* 21, 1781–1782. <https://doi.org/10.1017/S143192761500968X>.
- Boyd, G.E., Adamson, A.W., Myers, L.S., 1947. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics. *J. Am. Chem. Soc.* 69, 2836–2848. <https://doi.org/10.1021/ja01203a066>.
- Budnyak, T., Yanovska, E., D., K., Sternik, D., Pylypchuk, I.V., Ischenko, M.V., Tertykh, V. A., 2016. Preparation and properties of organomineral adsorbent obtained by sol-gel technology. *J. Therm. Anal. Calorim.* 125, 1335–1351. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5581-9>.
- Budnyak, T.M., Tertykh, V.A., Yanovska, E.S., Kolodyńska, D., Bartyzel, A., 2015. Adsorption of V(V), Mo(VI) and Cr(VI) oxoanions by chitosan–silica composite synthesized by Mannich reaction. *Adsorpt. Sci. Technol.* 33, 645–657. <https://doi.org/10.1260/0263-6174.33.6-8.645>.
- Cao, D., Jin, X., Gan, L., Wang, T., Chen, Z., 2016. Removal of phosphate using iron oxide nanoparticles synthesized by eucalyptus leaf extract in the presence of CTAB surfactant. *Chemosphere* 159, 23–31. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.05.080>.
- Ciesielczyk, F., Gościńska, J., Zdzarta, J., Jesionowski, T., 2018. The development of zirconia/silica hybrids for the adsorption and controlled release of active pharmaceutical ingredients. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 545, 39–50. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.02.036>.
- Degórska, O., Zdzarta, J., Synoradzki, K., Zgoła-Grześkowiak, A., Ciesielczyk, F., Jesionowski, T., 2021. From core-shell like structured zirconia/magnetite hybrid towards novel biocatalytic systems for tetracycline removal: synthesis, enzyme immobilization, degradation and toxicity study, 105701-11 *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (1). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105701>, 105701.
- Dubinín, M.M., 1966. *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 2. Dekker, New York. <https://doi.org/10.12691/ajn-9-1-1>.
- Duran, C., Jia, Y., Hotta, Y., Sato, K., Watari, K., 2005. Colloidal processing, surface characterization, and sintering of nano ZrO<sub>2</sub> powders. *J. Mater. Res.* 20, 1348–1355. <https://doi.org/10.1557/JMR.2005.0168>.
- Erust, C., Akcil, A., Bedelova, Z., Anarbekov, K., Baikonurova, A., Tuncuk, A., 2015. Recovery of vanadium from spent catalysts of sulfuric acid plant by using inorganic and organic acids: laboratory and semi-pilot tests. *Waste Manag.* 49 <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.12.002>.
- Esmailzadeh, P., Bahramian, A., Fakhroueian, Z., 2011. Adsorption of anionic, cationic and nonionic surfactants on carbonate rock in presence of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles. *Phys. Procedia* 22, 63–67. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2011.11.009>.
- Fernández, I.E., Rodríguez Páez, J.E., 2019. Wet-chemical preparation of TiO<sub>2</sub>-nanostructures using different solvents: effect of CTAB concentration and tentative mechanism of particle formation. *J. Alloys Compd.* 780, 756–771. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.007>.
- Freundlich, H., 1906. Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem.* 57, 385–471.
- Fu, F., Wang, Q., 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *J. Environ. Manag.* 92, 407–418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>.
- Garg, N., Mittal, V.K., Bera, S., Dasgupta, A., Sankaralingam, V., 2012. Preparation and characterization of tetragonal dominant nanocrystalline ZrO<sub>2</sub> obtained via direct precipitation Preparation and characterization of tetragonal dominant nanocrystalline ZrO<sub>2</sub> obtained via direct precipitation. *Ceram. Int.* 38, 2507–2512. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.11.020>.
- Gutierrez-Becerra, A., Barcena-Soto, M., Soto, V., Arellano-Ceja, J., Casillas, N., François Prévost, S., Noirez, L., Gradzielski, M., Escalante, J.I., 2012. Structure of reverse microemulsion-templated metal hexacyanoferrate nanoparticles. *Nanoscale Res. Lett.* 7, 83. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-83>.
- Guzma, J., Saucedo, I., Navarro, R., Revilla, J., Guibal, E., 2002. Vanadium interactions with chitosan: influence of polymer protonation and metal speciation. *Langmuir* 18, 1567–1573. <https://doi.org/10.1021/la010802n>.
- Ho, Y., 2004. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics* 59, 171–177. <https://doi.org/10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf>.
- Hu, G., Chen, D., Wang, L., Liu, J., Zhao, H., Liu, Y., Qi, T., Zhang, C., Yu, P., 2014a. Extraction of vanadium from chloride solution with high concentration of iron by solvent extraction using D2EHPA. *Separ. Purif. Technol.* 125, 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.01.031>.
- Hu, Q., Paudyal, H., Zhao, J., Huo, F., Inoue, K., Liu, H., 2014b. Adsorptive recovery of vanadium(V) from chromium(VI)-containing effluent by Zr(IV)-loaded orange juice residue. *Chem. Eng. J.* 248, 79–88. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.029>.
- Janusz, W., Szczypa, J., 2007. Determination of the ionization and complexation surface reaction constants in the metal oxide/electrolyte system. *J. Dispersion Sci. Technol.* 20, 1041–1067. <https://doi.org/10.1080/01932699908943834>.
- Kaczala, F., Marques, M., Hogland, W., 2009. Lead and vanadium removal from a real industrial wastewater by gravitational settling/sedimentation and sorption onto Pinus sylvestris sawdust. *Bioresour. Technol.* 100, 235–243. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.05.055>.
- Kajjumba, G.W., Aydin, S., Guney, S., 2017. Adsorption isotherms and kinetics of vanadium by shale and coal waste. *Adsorpt. Sci. Technol.* 1–17. <https://doi.org/10.1177/0263617417733586>, 0.
- Kajjumba, G.W., Emik, S., Öngen, A., Özcan, H.K., Aydin, S., 2018. Modelling of adsorption kinetic processes — errors, theory and application, 2018. In: *Advanced Sorption Process Applications*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.80495> [Online], p. Modelling of Adsorption Kinetic Processes — Errors.

- Kajjumba, G.W., Yildirim, E., Osra, F., Aydin, S., Ngan, T.T.K., Emik, S., 2019. Insights into nonlinear adsorption kinetics and isotherms of vanadium using magnetised coal-polyaniline. *Desalination Water Treat.* 172, 158–166. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24985>.
- Kim, G., Kwon, G., Lee, H., 2021. The role of surface hydroxyl groups on a single-atomic Rh<sub>1</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalyst for direct methane oxidation. *Chem. Commun.* 57, 1671–1674. <https://doi.org/10.1039/d0cc07514k>.
- Kolodyńska, D., Sofińska-Chmiel, W., Mendyk, E., Hubicki, Z., 2014. Dowex M 4195 and Lewatit MonoPlus TP 220 in heavy metal ions removal from acidic streams. *Separ. Sci. Technol.* 49, 2003–2015. <https://doi.org/10.1080/01496395.2014.908920>.
- Kosmulski, M., 2007. The significance of the points of zero charge of zirconium (hydr) oxide reported in the literature. *J. Dispersion Sci. Technol.* 23, 529–538. <https://doi.org/10.1081/DIS-120014021>.
- Kosta, B.L., Ravntk, V., Levstek, M., Sciences, N., 1970. Adsorption of vanadium on aluminium and zirconium oxides and its application to analytical separations. *Radiochim. Acta* 14, 143–146. <https://doi.org/10.1524/ract.1970.14.34.143>.
- Kulisa, K., 2004. The effect of temperature on the cation-exchange separations in ion chromatography and the mechanism of zone spreading. *Chem. Anal.* 49, 665.
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 345, 1361–1403.
- Latha, ChK., Raghasudha, M., Aparna, Y., Ramchander, M., Ravinder, D., Jaipal, K., Veerasomaiah, P., Shridhar, D., 2017. Effect of capping agent on the morphology, size and optical properties of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Mat. Res.* 20 (1) <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0292>.
- Lee, S.H., Cho, W.H., Hwang, D.K., Lee, T.K., Kang, Y.S., Im, S.S., 2017. Synthesis of poly (3,4-ethylene dioxithiophene)/ammonium vanadate nanofiber composites for counter electrode of dye-sensitized solar cells. *Electrochim. Acta* 245, 607–614. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.194>.
- Leena, A., Santhi, T., Manonmani, S., 2015. Recent developments in preparation of activated carbons by microwave: study of residual errors. *Arab. J. Chem.* 8, 343–354. <https://doi.org/10.1016/j.arabj.2011.01.020>.
- Li, M., Zhang, B., Zou, S., Liu, Q., Yang, M., 2020. Highly selective adsorption of vanadium (V) by nano-hydrous zirconium oxide-modified anion exchange resin. *J. Hazard Mater.* 384, 121386. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121386>.
- Liao, X., Tang, W., Zhou, R.Q., Shi, B., 2008. Adsorption of metal anions of vanadium(V) and chromium(VI) on Zr(IV)-impregnated collagen fiber. *Adsorption* 14, 55–64. <https://doi.org/10.1007/s10450-007-9045-1>.
- Lopez, T., Gomez, R., Ferrat, G., Dominguez, J.M., Schifter, I., 1992. pH effect on the preparation by sol-gel method of ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts. *Chem. Lett.* 21, 1941–1944. <https://doi.org/10.1246/cl.1992.1941>.
- Mahandra, H., Singh, R., Gupta, B., 2020. Recovery of vanadium(V) from synthetic and real leach solutions of spent catalyst by solvent extraction using Cyphos IL 104. *Hydrometallurgy* 196, 105405. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105405>.
- Manohar, D.M., Noeline, B.F., Anirudhan, T.S., 2005. Removal of vanadium (IV) from aqueous solutions by adsorption process with aluminum-pillared bentonite. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 6676–6684. <https://doi.org/10.1021/ie0490841>.
- Mazurek, K., 2013. Recovery of vanadium, potassium and iron from a spent vanadium catalyst by oxalic acid solution leaching, precipitation and ion exchange processes. *Hydrometallurgy* 134–135, 26–31. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.01.011>.
- Mazurek, K., Białowicz, K., Trypuć, M., 2010. Recovery of vanadium, potassium and iron from a spent catalyst using urea solution. *Hydrometallurgy* 103, 19–24. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.02.008>.
- Mazurek, K., Weidner, E., Drużyński, S., Ciesielczyk, F., Kielkowska, U., Wróbel-Kaszanek, A., Jesionowski, T., 2020. Lanthanum enriched TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> hybrid material with tailored physicochemical properties dedicated to separation of lithium and cobalt(II) raising from the hydrometallurgical stage of the recycling process of lithium-ion batteries. *Hydrometallurgy* 197 (1), 105–448. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105448>, 14.
- Mendialdua, J., Casanova, R., Barbaux, Y., 1995. XPS studies of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, V<sub>2</sub>O and V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 71, 249–261. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(94\)02291-7](https://doi.org/10.1016/0368-2048(94)02291-7).
- Naeem, A., Westerhoff, P., Mustafa, S., 2007. Vanadium removal by metal (hydr)oxide adsorbents. *Water Res.* 41, 1596–1602. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.01.002>.
- Namasivayam, C., Sangeetha, C., 2006. Removal and recovery of vanadium (V) by adsorption onto ZnCl<sub>2</sub> activated carbon: kinetics and isotherms. *Adsorption* 12, 103–117. <https://doi.org/10.1007/s10450-006-0373-3>.
- Omidinasab, M., Rahbar, N., Ahmadi, M., Kakavandi, B., Ghanbari, F., Kyzas, G.Z., Martinez, S.S., Jaafarzadeh, N., 2018. Removal of vanadium and palladium ions by adsorption onto magnetic chitosan nanoparticles. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 34262–34276. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3137-1>.
- Precious-Ayanwale, A., Donohué-Cornejo, A., Cuevas-González, J.C., Espinosa-Cristóbal, L.F., Reyes-López, S.Y., 2018. Review of the synthesis, characterization and application of zirconia mixed metal oxide nanoparticles. *Int. J. Res. - Granthaalayah* 6, 136–145. <https://doi.org/10.5281/zenodo.1403844>.
- Pursell, C.J., Hartshorn, H., Ward, T., Chandler, B.D., Boccuzzi, F., 2011. Application of the Temkin model to the adsorption of CO on gold. *J. Phys. Chem.* 115, 23880–23892. <https://doi.org/10.1021/jp207103z>.
- Qiu, H., Lv, L., Pan, B., Zhang, Qing-jian, Zhang, W., Zhang, Quan-xing, 2009. Critical review in adsorption kinetic models. *J. Zhejiang Univ. - Sci.* 10, 716–724. <https://doi.org/10.1631/jzus.A0820524>.
- Reddy, S., Sayari, A., 1996. Nanoporous zirconium oxide prepared using the supramolecular templating approach. *Catal. Lett.* s 38, 219–223. <https://doi.org/10.1007/BF00806572>.
- Shanaghi, A., Reza Souri, A., Rae, M., Chu, P.K., 2019. Effects of benzotriazole on nano-mechanical properties of zirconia-alumina-benzotriazole nanocomposite coating deposited on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by the sol-gel method. *Appl. Phys. A* 125, 728. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-3022-x>.
- Shariffard, H., Soleimani, M., Ashtiani, F.Z., 2015. Application of nanoscale iron oxide-hydroxide-impregnated activated carbon (Fe-AC) as an adsorbent for vanadium recovery from aqueous solutions. *Desalination Water Treat.* 57, 15714–15723. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1110726>.
- Silversmit, G., Depla, D., Poelman, H., Marin, G.B., Gryse, R. De, 2006. An XPS study on the surface reduction of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(001) induced by Ar<sup>+</sup> ion bombardment. *Surf. Sci.* 600, 3512–3517. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2006.07.006>.
- Silversmit, G., Depla, D., Poelman, H., Marin, G.B., Gryse, R. De, 2004. Determination of the V2p XPS binding energies for different vanadium oxidation states (V<sup>5+</sup> to V<sup>0+</sup>). *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 135, 167–175. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2004.03.004>.
- Stanisz, M., Klapiszewski, L., Kolodyńska, D., Jesionowski, T., 2021. Development of functional lignin-based spherical particles for the removal of vanadium(V) from an aqueous system. *Int. J. Biol. Macromol.* 186, 181–193. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.07.046>.
- Stefanić, G., Musić, S., Grzeta, B., Popović, S., Sekulić, A., 1998. Influence of pH on the stability of low temperature t-ZrO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. Solid.* 59, 879–885. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(98\)0028-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(98)0028-6).
- Su, G., Yang, Ch, Zhu, J.J., 2014. Fabrication of gold nanorods with tunable longitudinal surface plasmon resonance peaks by reductive dopamine. *Langmuir* 31 (2), 817–823. <https://doi.org/10.1021/la504041f>.
- Tang, H., Zhou, W., Zhang, L., 2012. Adsorption isotherms and kinetics studies of malachite green on chitin hydrogels. *J. Hazard. Mater.* 209–210, 218–225. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.010>.
- Teeparthi, S.R., Awini, E.W., Kumar, R., 2018. Dominating role of crystal structure over defect chemistry in black and white zirconia on visible light photocatalytic activity. *Sci. Rep.* 8, 5541. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-23648-0>.
- Temkin, M., 1975. Adsorption of a gas mixture on an inhomogeneous surface. *Kinet. Catal.* 16, 1461–1464.
- Tran, H.N., You, S., Hosseini-bandegharai, A., Chao, H., 2017. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review. *Water Res.* <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>.
- Türkmen, D., Bakshpour, M., Akgönüllü, S., Süleyman, A., 2022. Heavy metal ions removal from wastewater using cryogels: a review. *Front. Sustain.* 3, 1–17. <https://doi.org/10.3389/frsus.2022.765592>.
- Tyagi, B., Sidhpuria, K., Shaik, B., Jasra, R.V., 2006. Synthesis of nanocrystalline zirconia using sol-gel and precipitation techniques. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 8643–8650. <https://doi.org/10.1021/ie060519p>.
- Vega, E.D., Pedregosa, J.C., Narda, G.E., Morando, P.J., 2003. Removal of oxovanadium (IV) from aqueous solutions by using commercial crystalline calcium hydroxyapatite. *Water Res.* 37, 1776–1782. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00565-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00565-1).
- Verma, S., Rani, S., Kumar, S., 2018. Tetragonal zirconia quantum dots in silica matrix prepared by a modified sol-gel protocol. *Appl. Phys. A* 124, 387. <https://doi.org/10.1007/s00339-018-1806-z>.
- Viegas, R.M.C., Campinas, M., Costa, H., Rosa, M., 2014. How do the HSDM and Boyd's model compare for estimating intraparticle diffusion coefficients in adsorption processes. *Adsorption* 20, 737–746. <https://doi.org/10.1007/s10450-014-9617-9>.
- Wang, C.-T., Lai, D.-L., 2011. Synthesis and characterization of iron- and vanadium-doped titania aerogel nanopowders. *J. Am. Ceram. Soc.* 94, 2646–2651. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04395.x>.
- Wang, P., Zhao, Z., Wang, Z., Chen, S., Fan, G., 2015. Hydrothermal synthesis of mesoporous nanocrystalline tetragonal ZrO<sub>2</sub> using dehydroabietyltrimethyl ammonium bromide. *Bioresources* 10, 1271–1284. <https://doi.org/10.15376/biores.10.1.1271-1284>.
- Wang, S., Zhou, S., Huang, J., Zhao, G., Liu, Y., 2019. Attaching ZrO<sub>2</sub> nanoparticles onto the surface of graphene oxide via electrostatic self-assembly for enhanced mechanical and tribological performance of phenolic resin composites. *J. Mater. Sci.* 54, 8247–8261. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03512-w>.
- Weber, T.W., Chakravorti, R.K., 1974. Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbents. *Am. Inst. Chem. Eng. J.* 20, 228–238. <https://doi.org/10.1002/aic.690200204>.
- Weidner, E., Ciesielczyk, F., 2019. Removal of hazardous oxyanions from the environment using metal-oxide-based materials. *Materials* 12, 927. <https://doi.org/10.3390/ma12060927>.
- Weidner, E., Piasecki, A., Siwińska-Ciesielczyk, K., Jesionowski, T., Ciesielczyk, F., 2020. Synthesis of vanadium-enriched oxide materials via modified sol-gel route with the use of waste solutions contaminated with vanadium ions. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 56, 60–75. <https://doi.org/10.37190/PPMP/126683>.
- Weidner, E., Siwińska-Ciesielczyk, K., Moszyński, D., Jesionowski, T., Ciesielczyk, F., 2021. A comprehensive method for tetracycline removal using lanthanum-enriched titania-zirconia oxide system with tailored physicochemical properties. *Environ. Technol. Innovat.* 24 (1) <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.102016>, 102016-13.
- Wolowicz, A., Hubicki, Z., 2022. Removal of vanadium by ion exchange resins from model and real solutions from spent V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst. *Hydrometallurgy* 211, 105871. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2022.105871>.
- Wolowicz, A., Wawrzkiwicz, M., Hubicki, Z., Siwińska-Ciesielczyk, K., Kubiak, A., Jesionowski, T., 2022. Enhanced removal of vanadium(V) from acidic streams using binary oxide systems of TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-ZnO type. *Separ. Purif. Technol.* 280, 119916. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119916>.
- Yang, Y., Ye, N., Chen, S., Zhang, D., Wan, R., Peng, X., He, R., 2020. Surfactant-assisted incorporation of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles in quaternized poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene

- oxide) for superior properties of anion exchange membranes. *Renew. Energy* 166, 45–55. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.11.121>.
- Yao, S., Zhu, X., Wang, Y., Zhang, D., Wang, S., Jia, Y., 2020. Simultaneous oxidation and removal of Sb(III) from water by using synthesized CTAB/MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> composite. *Chemosphere* 245, 125601. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125601>.
- Yun, Y., Niu, H., Volesky, B., 2001. The effect of impurities on metal biosorption. *Process Metall.* 1–8.
- Zhang, Y., Chen, H., Duan, L., Fan, J., Ni, L., Ji, V., 2018. A comparison study of the structural and mechanical properties of cubic, tetragonal, monoclinic, and three orthorhombic phases of ZrO<sub>2</sub>. *J. Alloys Compd.* 749, 283–292. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.253>.
- Zhu, X., Li, W., Zhang, C., 2019. Extraction and removal of vanadium by adsorption with resin 201<sup>®</sup>7 from vanadium waste liquid. *Environ. Res.* 180, 108865 <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108865>.
- Zielińska, D., Stawski, D., Komisarczyk, A., 2015. Producing a poly(*N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate) nonwoven by using the blowing out method. *Textil. Res. J.* 86 (17), 1837–1846. <https://doi.org/10.1177/0040517515617420>.
- Zimmermann, R., Steinert, P., Claessen, R., Reinert, F., Hufner, S., Blaha, P., Dufek, P., 1999. Electronic structure of 3d-transition-metal oxides: on-site Coulomb repulsion versus covalency. *J. Phys. Condens. Matter* 11, 1657–1682.

P3

Received August 01, 2020; reviewed; accepted August 12, 2020

## Synthesis of vanadium-enriched oxide materials via modified sol-gel route with the use of waste solutions contaminated with vanadium ions

Ewelina Weidner <sup>1</sup>, Adam Piasecki <sup>2</sup>, Katarzyna Siwińska-Ciesielczyk <sup>1</sup>, Teofil Jesionowski <sup>1</sup>, Filip Ciesielczyk <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Poznań University of Technology, Faculty of Chemical Technology, Institute of Chemical Technology and Engineering, Berdychowo 4, PL-60965 Poznań, Poland

<sup>2</sup> Poznań University of Technology, Faculty of Materials Engineering and Technical Physics, Institute of Materials Science and Engineering, Jana Pawła II 24, PL-60965 Poznań, Poland

Corresponding author: [filip.ciesielczyk@put.poznan.pl](mailto:filip.ciesielczyk@put.poznan.pl) (Filip Ciesielczyk)

**Abstract:** In this study, the synthesis of zirconia as well as zirconia enriched with vanadium by modified sol-gel method was presented. The modification of the method was based on the replacement of the traditional basic promoter of hydrolysis, which is ammonia, with sodium hydroxide solution. The most favorable conditions for the synthesis of zirconium with a new hydrolysis promoter were selected. A comparative analysis of ZrO<sub>2</sub> obtained using various hydrolysis promoters was performed. Both materials exhibited almost the same physicochemical properties, which proves that in this case the nature of the hydrolysis promoter used in sol-gel route does not significantly affect the properties of the ZrO<sub>2</sub>. Then, synthesis of ZrO<sub>2</sub>/V systems was carried out using model and real solutions containing vanadium ions as hydrolysis promoters. The solutions formed after vanadium catalyst leaching were used as real solutions. The effect of vanadium concentration and the presence of impurities on the final physicochemical properties of the obtained hybrid materials were investigated via scanning electron microscopy (SEM), dynamic light scattering (DLS), energy-dispersive X-ray microanalysis (EDS), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), low-temperature nitrogen sorption (BET), thermogravimetric analysis (TGA). The analysis of the obtained results allows to state that the developed technique for the synthesis of ZrO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>/V systems, using a modified sol-gel method, enabled the production of attractive materials.

**Keywords:** modified sol-gel method, zirconia, vanadium recovery; hybrid oxide materials, harmful metal ions

### 1. Introduction

In the era of constant development of civilization and industry, the demand for innovative materials with unique properties increases. In recent years, the synthesis of hybrid oxide materials has enjoyed a great interest of scientific communities all around the world, due to the possibility of obtaining products with unique and specific physicochemical properties, which result in a wide range of their applications (Chen et al., 2014; Kurc et al., 2018; Kvisle et al., 1988; Marouka and Nanko, 2013; Pinho et al., 2013; Siwińska-Stefańska and Kurc, 2017; Song et al., 2014; Su et al., 2016; Sun et al., 2017; Wang et al., 2016). Such materials can be synthesized using already known techniques, such as hydrothermal method, electrochemical method, in-situ synthesis, as well as the sol-gel method. In order to improve physicochemical properties, these systems can be further modified by variety of ways, e.g. by doping, chemical modification, immobilization, electrophoretic deposition or the introduction of metal ions by in situ synthesis.

Compared to other methods, the sol-gel technique has many advantages, including the ability to accurately control the surface area and pore volume, as well as the possibility to synthesize materials with a micro- and nanostructure characterized by high purity (Tyagi et al., 2006). The sol-gel method is based on successive hydrolysis and condensation reactions, which lead to the formation of a metal oxygen-metal (-Me-O-Me-) bridge (Sakka, 2013). The basic substrates are metal alkoxides and the hydrolysis promoter - a strongly acidic or basic solution, of which the traditionally used are hydrochloric acid and ammonia. The type of used hydrolysis promoter affects the physicochemical properties of the final product, such as morphology or porous structure. The specificity of the sol-gel method allows its easy modification and trouble-free introduction of dopant into the structure of the final material via in situ synthesis.

Nowadays, the sol-gel technique is one of the most popular methods for the synthesis of inorganic oxide materials, such as zirconium dioxide (Sakka, 2013). Zirconia is a material with good electrical, mechanical and biological properties (Bashir et al., 2013). Due to its microstructural properties (the crystalline phase, the shape and size of particles) it is widely used in industry (Madhusudhana et al., 2006). Zirconia is also an important material used in composites and advanced ceramic materials due to its high strength, crushing resistance and hardness (Bashir et al., 2013). These properties can be improved by incorporating various dopants such as gold, silver, nickel, platinum, copper, zinc or vanadium. The incorporation of vanadium species in the structure of zirconia should increase the dielectric constant and improve the ferroelectric properties (Padmamalini and Ambujam, 2014), as well as improve its thermal and optical properties (Albrecht et al., 1997). In addition, vanadium ions reduce the energy gap, and thus improve photocatalytic activity in the near UV range (Assem and Oskarsson, 2015), and increase the electric capacity and conductivity of the material. Materials enriched with vanadium are used, among others, as porous lithium-ion battery electrodes, in photocatalysis processes and the production of supercapacitors.

Vanadium is widely applied in industries such as metallurgy, mining, oil refining, automobile, and many others (Sharififard et al., 2016; Omidinasab et al., 2018). Such a wide range of applications results in the formation of significant amount of sewage contaminated with vanadium, which in the final stage end up in environmental waters. Due to the need to use of this element in many areas of industry and the difficulty of obtaining it, recovery from wastewater seems to be an interesting alternative. Thus, in this work, the possibility of usage of alkaline solutions contaminated with vanadium as a hydrolysis promoter in the synthesis of ZrO<sub>2</sub>/V hybrid systems via modified sol-gel route was examined. The research cycle was divided into three sequences: (1) checking how the change of the hydrolysis promoter from ammonia to NaOH solution affects the properties of the obtained zirconium dioxide, (2) examination whether NaOH solutions contaminated with vanadium ions can be used as a hydrolysis promoter and how the presence of vanadium affects the properties of the obtained materials, (3) checking whether real waste solutions formed after vanadium catalyst leaching can be used as a hydrolysis promoter in the synthesis of ZrO<sub>2</sub>/V systems and how the presence of other impurities in the sewage affects the properties of final materials.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Reagents and materials

Zirconium tetraisopropoxide (70 wt. % in 1-propanol), used as a zirconium promoter was ordered from Sigma-Aldrich. Ammonia (25% solution) and dilution of sodium hydroxide (20% solution), used as hydrolysis promoters, originated from Chempur. Propan-2-ol ( $\geq 99.0\%$ ), which was used as the synthesis medium, was obtained from Chempur. Sodium metavanadate ( $\geq 98.0\%$ ), which solutions were used as model metal precursors in modified synthesis route, was ordered from Sigma-Aldrich. Potassium bromide (FT-IR grade,  $\geq 99\%$ ), originating from Sigma-Aldrich, was used in preparation of tablets for FT-IR analysis. The solutions after leaching of the used vanadium catalyst were real vanadium solutions.

### 2.2. Sol-gel synthesis and characterization of obtained materials

Zirconium(IV) oxide was synthesized via sol-gel route. Appropriate volume of propan-2-ol was placed into reaction vessel and then zirconium tetraisopropoxide (TZIP) was dosed using peristaltic pump.



The system was stirred for half hour. Next, the promoter of hydrolysis, the NaOH solution, was dosed and whole system was stirred for one hour. In case of obtaining hybrid materials model and real waste solutions containing vanadium ions were used as hydrolysis promoters. Then the system was poured into crystallizer and left for gelation for approximately 48 h. After aging process, material was dried in 80°C within 24 h. Then it was washed with deionized water, once again dried in Memmert drying oven in the air atmosphere, grinded and sieved through 80 µm sieve. All experiments were carried out at room temperature and open atmosphere.

Obtained materials were subjected to physicochemical analysis using scanning electron microscopy (SEM), dynamic light scattering (DLS), energy-dispersive X-ray microanalysis (EDS), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), low-temperature nitrogen sorption (BET), thermogravimetric analysis (TGA).

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Optimization of the ZrO<sub>2</sub> synthesis process

In the initial stage of research, optimization of the zirconia synthesis using sodium hydroxide solutions as a hydrolysis promoter was carried out. The use of sodium hydroxide is due to the fact that it is more often used in industry than ammonia. NaOH solutions with concentrations of 5, 10, 15 and 20% were used. The synthesis course was compared with the previously optimized process of obtaining zirconia with the use of 25% ammonia as hydrolysis promoter. In the processes, where 15 and 20% NaOH solutions were used as hydrolysis promoters, the gelation of the samples was observed already during the dosing. Such phenomenon is unfavorable, due to the formation of aggregates, which results in a non-homogeneous structure of the obtained material. Syntheses proceeded using lower concentrations of NaOH were flawless. Due to the desire to limit the amount of water introduced into the system, it was found that the most favorable concentration of sodium hydroxide is 10%.

#### 3.2. Comparison of physicochemical properties of ZrO<sub>2</sub> obtained using various basic hydrolysis promoters

The results of the analysis proved that samples synthesized using different hydrolysis promoters do not differ significantly. The comparison of porous structure parameters and surface composition of the obtained materials are summarized in Table 1. Both samples have a relatively high surface area oscillating around 140 m<sup>2</sup>/g, and the average pore size smaller than 7 nm. The BET isotherms for the obtained oxides are shown in Fig. 1. Their course indicates that they are type II isotherms, characteristic for macroporous and non-porous materials. The absence of a hysteresis loop does not allow to talk about mesoporosity of those materials, as it is indicated by the average pore size. High concentration of zirconium and oxygen was observed in both materials, which indirectly confirms the efficiency of ZrO<sub>2</sub> creation. Signals from nitrogen and sodium may occur, due to the presence of impurities originating from the hydrolysis promoters and the reaction environment, which was air.

The FT-IR spectra obtained for ZrO<sub>2</sub> synthesized with the use of 10% NaOH and 25% NH<sub>3</sub> as hydrolysis promoters are shown in Fig. 2. Analyzing the spectra in the wavelength range 3570-3200 cm<sup>-1</sup> a wide band corresponding the stretching modes of OH bands related to free water (surface adsorbed water) (Coates, 2006; Dou et al., 2012) can be noticed for both samples. Maxima of that bands

Table 1. Comparison of physicochemical properties of zirconia obtained using different hydrolysis promoters

	ZrO <sub>2</sub> (NaOH)	ZrO <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> )
Structure	amorphous	amorphous
BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	145	141
Average pore size (nm)	6.9	6.7
Average pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	0.11	0.11
Zirconium content (wt.%)	56.5	59.6
Oxygen content (wt.%)	37.5	37.7
Sodium content (wt.%)	4.0	2.7
Nitrogen content (wt.%)	2.0	0.1



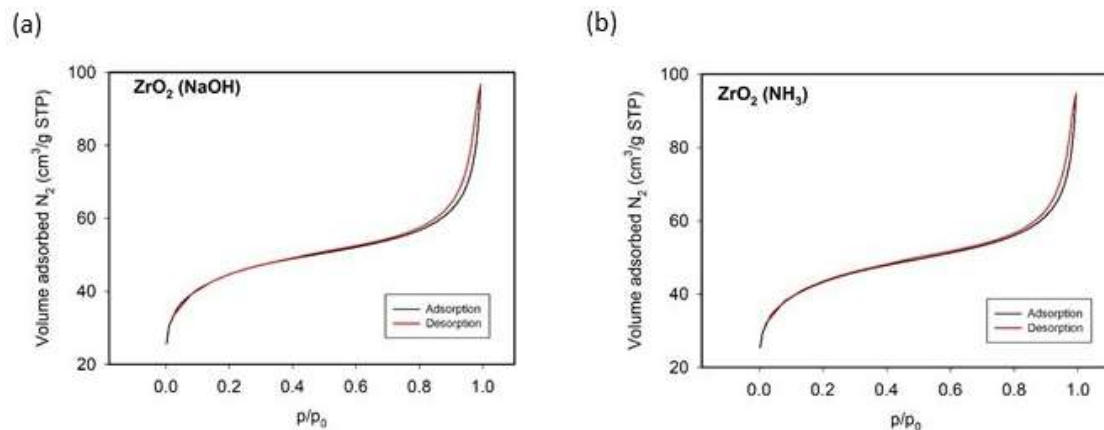


Fig. 1. The BET adsorption-desorption isotherms of zirconia obtained using a) NaOH and b)  $\text{NH}_3$  as hydrolysis promoter

are located at  $3413\text{ cm}^{-1}$  and  $3367\text{ cm}^{-1}$  for the sample obtained with the use of NaOH and ammonia, respectively. The bands located between  $1367$  and  $1353\text{ cm}^{-1}$  are assigned to the stretching vibrations of the Zr-OH moieties (Liu et al., 2008; Sarkar et al., 2007; Simmons, 1992; Toullec et al., 1988), while the bands with a maximum in the range of  $815$ - $793\text{ cm}^{-1}$  are derived from the stretching vibrations of Zr-O (Patel et al., 2017). The FT-IR spectra of the tested systems differ only in intensity - in both samples, signals from the Zr-O and Zr-OH groups were recorded, as well as a signal from the O-H binding. No shifts in the wavenumber range were observed, suggesting that  $\text{ZrO}_2$  obtained using NaOH is chemically identical to  $\text{ZrO}_2$  obtained with  $\text{NH}_3$ .

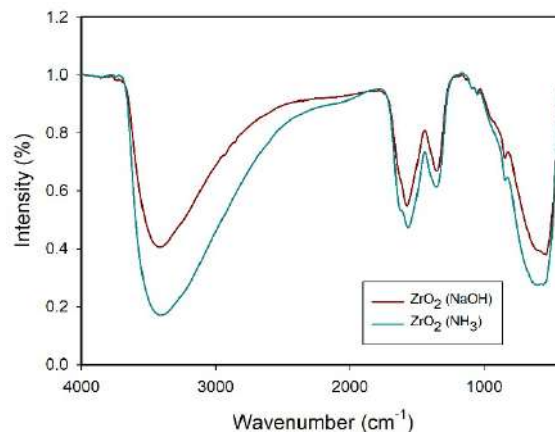


Fig. 2. The FT-IR spectra of  $\text{ZrO}_2$  obtained using different hydrolysis promoters

Scanning electron microscopy (SEM) was used to determine the morphology, shape and size of individual grains of the synthesized materials. Analysis of the presented SEM images (Fig. 3) proves that the change of the hydrolysis promoter from  $\text{NH}_3$  to NaOH did not significantly affect the morphology of the obtained oxides. In both cases particles of  $\text{ZrO}_2$  are built of grains with different sizes and irregular shapes, which tend to agglomerate.

Zirconium(IV) oxides were tested for thermal stability and the TG curves are presented in Fig. 4. The samples lost about 25% of their mass when the temperature was below  $400^\circ\text{C}$ , which was probably related to the evaporation of water from the material structure and the partial degradation of the reagent residues after synthesis. The curve collapsed at around  $700^\circ\text{C}$  is clearly visible for the sample obtained using NaOH as the hydrolysis promoter. This may be a signal indicating the phase transformation of the  $\text{ZrO}_2$  structure from amorphous to crystalline (Naguib and Kelly, 1970). After that the samples mass remained stable during heating. Considering that, it can be concluded that the oxides obtained are resistant to high temperatures, up to  $1100^\circ\text{C}$ .

In conclusion, both materials - obtained with the use of 25%  $\text{NH}_3$  and 10% NaOH as the hydrolysis promoters - exhibit almost the same physicochemical properties. This proves that in this case the

chemical composition of the hydrolysis promoter used in sol-gel route does not significantly affect the properties of the  $ZrO_2$ . In addition, it confirms the effectiveness of the modification of sol-gel method in the presented way.

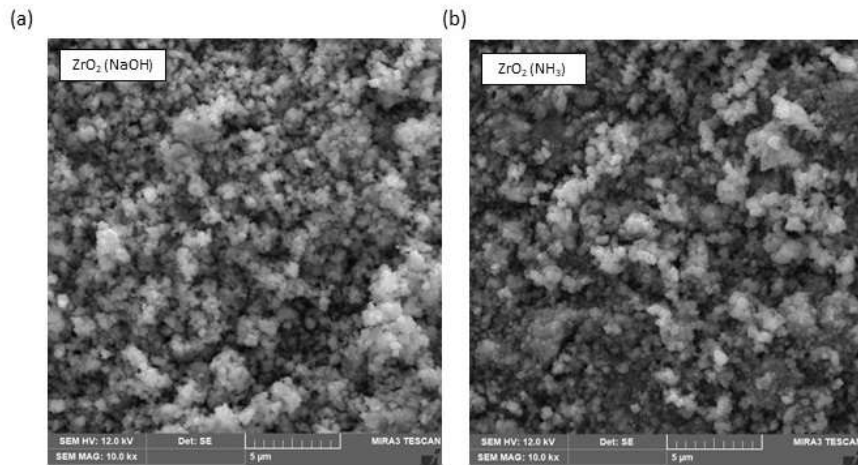


Fig. 3. The SEM images of  $ZrO_2$  obtained via sol-gel route using a) NaOH and b)  $NH_3$  as hydrolysis promoters

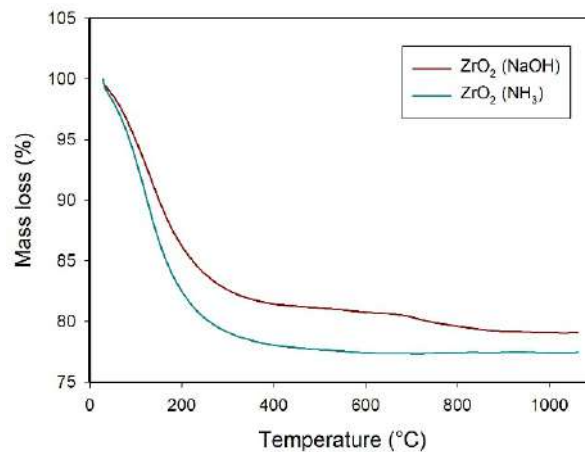


Fig. 4. Comparison of the TG curves of zirconia obtained with different hydrolysis promoters

### 3.3. Characterization of $ZrO_2/V$ systems obtained with model vanadium solutions

The next stage of the research included an attempt to introduce vanadium ions into the zirconia structure. For this purpose, *in situ* sol-gel synthesis was carried out using NaOH and  $NH_3$  solutions containing an appropriate concentration of vanadium ions as hydrolysis promoters. The samples were synthesized using the concentrations 10, 20, 50, 100 and 200  $mg/dm^3$  of vanadium ions in 10% NaOH and 25% ammonia.

The influence of the type of hydrolysis promoter on the final pH of the synthesis is shown in Fig. 5. As it can be seen, the final pH of the synthesis performed with the use of NaOH solutions (pH = 10-11) was higher when using  $NH_3$  (pH = 8-10). In both cases, the pH increased as the vanadium ions were added to the solution.

The SEM analysis (Fig. 6) of model  $ZrO_2/V$  samples revealed irregular structure with various grain sizes and agglomeration tendency. The change of morphological features in the samples with vanadium additions were observed in comparison to pristine  $ZrO_2$  samples. No tendency in change of grain size was observed with the increase of vanadium ions concentration regardless of the type of hydrolysis promoter used.

The particle-size distributions (PSD) of the obtained  $ZrO_2$  and  $ZrO_2/V$  systems, shown in Fig. 7, were measured using dynamic light scattering (DLS) technique (Mastersizer 2000 instrument equipped with Hydro 2000 MU element). Detailed dispersive parameters of analysed samples are shown in Table 2

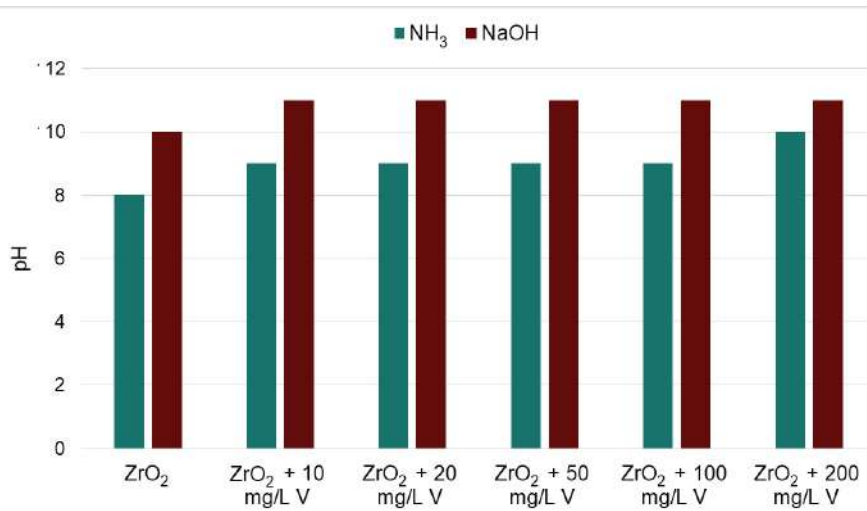
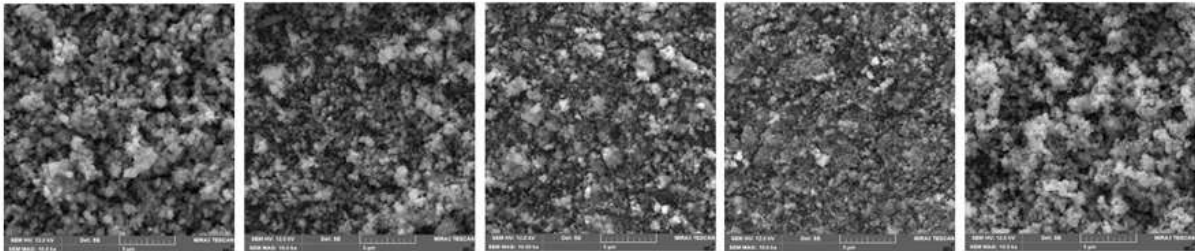


Fig. 5. Final pH of the synthesis processes performed using various hydrolysis promoters

(a) ZrO<sub>2</sub>/V (NaOH)



(b) ZrO<sub>2</sub>/V (NH<sub>3</sub>)

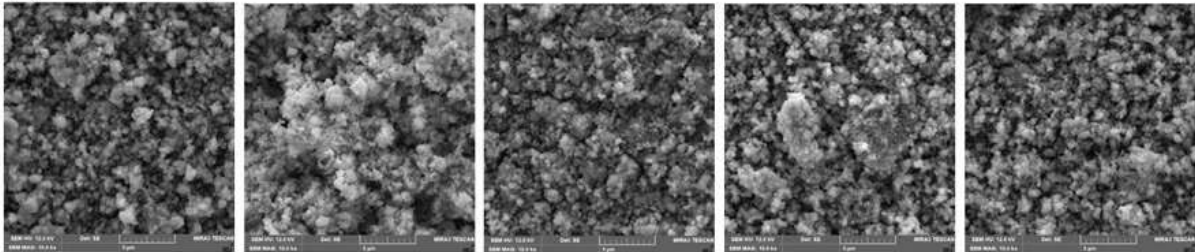


Fig. 6. SEM images of ZrO<sub>2</sub>/V samples obtained with the use of 10, 20, 50, 100 and 200 mg/dm<sup>3</sup> (from left to right) of vanadium ions dissolved in a) 10% NaOH or b) 25% NH<sub>3</sub> as hydrolysis promoters

provided data on the dispersion, grain size and agglomeration tendency of the obtained systems. By analyzing the data gathered in Table 2, a significant change in the dispersion characteristics of the obtained systems can be observed. In case of samples obtained using NaOH solutions as a hydrolysis promoter, a greater proportion of particles with a diameter below 2 μm was observed. All these materials showed the presence of 10% of particles of less than 1.2-1.8 μm, 50% of particles of less than 6.0-25.4 μm and 90% particles of less than 55.7-74.2 μm. Considering that the samples obtained with the use of ammonia showed higher values of the parameter  $d(0.1)$  - 2.6-3.9 μm, their values of parameters  $d(0.5)$  and  $d(0.9)$  were lower reaching 9.3-15.0 and 39.0-62.5 μm, respectively. All vanadium-modified samples showed smaller average particle diameter than the reference samples, regardless of the type of used hydrolysis promoter. An improvement in dispersion parameters was observed with an increase in the addition of vanadium to the hydrolysis promoter. Nevertheless, its too high concentration, at the level of 200 mg/dm<sup>3</sup>, caused renewed decrease in this field. The best dispersion parameters were obtained for the sample ZrO<sub>2</sub> + 50 mg/dm<sup>3</sup> V (NaOH), which showed the presence of 10% particles smaller than 1.5 μm, 50% particles smaller than 6.0 μm, 90% particles smaller than 55.7 μm, and its average particle size was 18.8 μm.

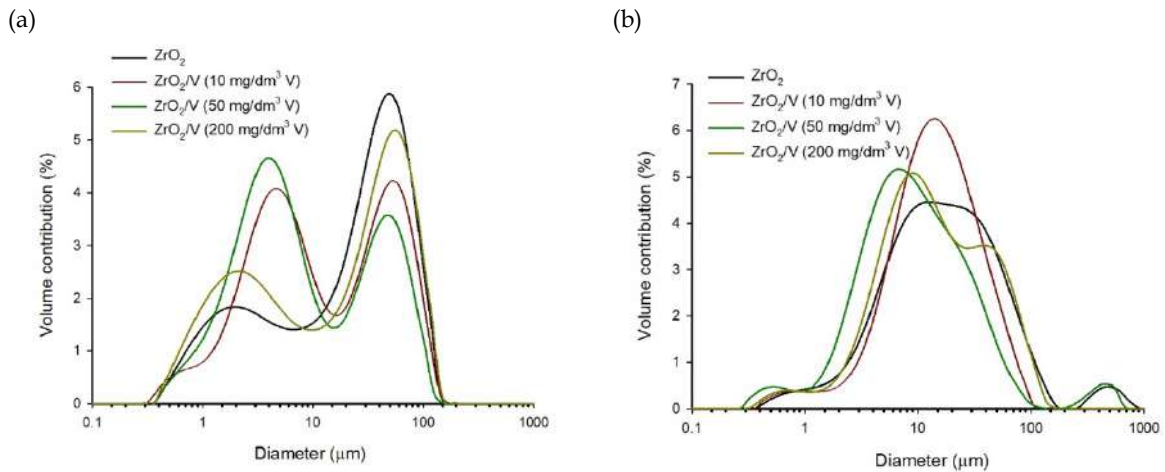


Fig. 7. PSD of  $ZrO_2/V$  samples obtained with the use of 10, 50 and 200  $mg/dm^3$  of vanadium ions dissolved in a) 10% NaOH or b) 25%  $NH_3$  as hydrolysis promoters

Table 2. Dispersive parameters of  $ZrO_2/V$  samples obtained using NaOH and  $NH_3$  as hydrolysis promoters

Sample	Hydrolysis promoter	Diameter ( $\mu m$ )			
		d(0.1)	d(0.5)	d(0.9)	D[4.3]
$ZrO_2$		1.4	25.4	72.2	31.1
$ZrO_2 + 10 mg/dm^3 V$	NaOH	1.8	9.3	65.8	24.0
$ZrO_2 + 50 mg/dm^3 V$		1.5	6.0	55.7	18.8
$ZrO_2 + 200 mg/dm^3 V$		1.2	19.7	74.2	29.3
$ZrO_2$		3.4	15.0	62.5	34.3
$ZrO_2 + 10 mg/dm^3 V$	$NH_3$	3.9	13.1	39.0	17.9
$ZrO_2 + 50 mg/dm^3 V$		2.6	9.3	39.6	26.5
$ZrO_2 + 200 mg/dm^3 V$		3.2	12.0	54.3	21.4

Similarly, to the pure  $ZrO_2$  samples, FT-IR spectra of  $ZrO_2/V$  systems (Fig. 8) exhibited signals from O-H ( $3432-3367 cm^{-1}$ ), Zr-OH ( $1367-1352 cm^{-1}$ ), Zr-O ( $815-793 cm^{-1}$ ) stretching vibrations. Moreover, the bands at about  $1364$  and  $903 cm^{-1}$  can also indicate Zr-O-V stretching vibrations (Rasheed et al., 2020). In addition, in the wavelength range of  $606-530 cm^{-1}$  signals from V-O-V bending vibrations are observed for all samples modified with vanadium (Rasheed et al., 2020). The identified bands of groups on the surface of the material indirectly confirm the effective synthesis of zirconia. In addition, based on the observation of signals derived from Zr-O-V bending vibrations in modified samples, the effectiveness of incorporating vanadium into the structure of zirconium(IV) oxide can be indirectly confirmed.

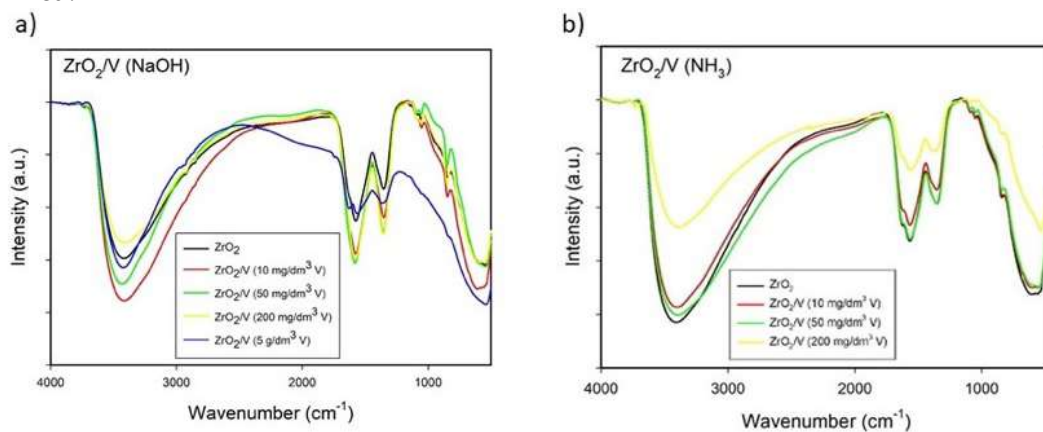


Fig. 8. The FT-IR spectra of  $ZrO_2/V$  obtained by sol-gel method with different hydrolysis promoters: a) 10% NaOH and b) 25%  $NH_3$

Table 3 summarizes the results of EDS analysis for all synthesized samples of oxide materials enriched with vanadium in NaOH solution environment. All of the obtained samples are mostly composed of oxygen and zirconium. The percentage content of zirconium varies between 47 and 68%, while oxygen accounts for 37-45%. This fact may be an indirect confirmation of the effectiveness of the zirconia synthesis. Analyzing the data presented in Table 3, it can be seen that with an increase of vanadium concentration in the NaOH precursor, the percentage of zirconium in the final sample decreases. The presence of nitrogen can be caused by the use of 25% ammonia as a hydrolysis promoter, as well as by contaminations belonging from reaction environment. In addition, in samples obtained with the use of NaOH solution as a hydrolysis promoter a sodium content of 2.0-5.1% was observed. Vanadium signals were recorded on the EDS spectrum only for sample, for synthesis of which a solution containing 5 g/dm<sup>3</sup> vanadium ions was used as the hydrolysis promoter. However, the presence of vanadium was not recorded in the percentage composition of most of the samples, but the signal from vanadium is clearly visible in the photos from the sample surface mapping (Fig. 9-10). This phenomenon may occur due to the fact that vanadium and oxygen have very similar keV values (vanadium - 0.511, oxygen - 0.525) and due to the very low intensity of vanadium bands, as well as the fact that the intense oxygen signal can mask the signal from vanadium in this analysis.

Table 3. The results of EDS analysis for ZrO<sub>2</sub>/V samples obtained at various synthesis conditions

Sample	Hydrolysis promoter	Element content (wt.%)				
		Zr	O	N	Na	V
ZrO <sub>2</sub> + 10 mg/dm <sup>3</sup> V	NaOH	58.2	37.3	1.8	2.5	0.0
ZrO <sub>2</sub> + 20 mg/dm <sup>3</sup> V		54.0	41.3	2.5	2.2	0.0
ZrO <sub>2</sub> + 50 mg/dm <sup>3</sup> V		49.2	45.2	0.8	4.7	0.0
ZrO <sub>2</sub> + 100 mg/dm <sup>3</sup> V		48.0	47.3	0.8	3.9	0.0
ZrO <sub>2</sub> + 200 mg/dm <sup>3</sup> V		52.7	40.4	1.1	5.8	0.0
<b>ZrO<sub>2</sub> + 5 g/dm<sup>3</sup> V</b>		<b>67.7</b>	<b>31.8</b>	<b>-</b>	<b>0.1</b>	<b>0.4</b>
ZrO <sub>2</sub> + 10 mg/dm <sup>3</sup> V	NH <sub>3</sub>	59.9	37.6	2.4	0.0	0.0
ZrO <sub>2</sub> + 20 mg/dm <sup>3</sup> V		60.1	38.0	1.9	0.0	0.0
ZrO <sub>2</sub> + 50 mg/dm <sup>3</sup> V		60.1	37.3	2.6	0.0	0.0
ZrO <sub>2</sub> + 100 mg/dm <sup>3</sup> V		57.8	40.0	2.2	0.0	0.0
ZrO <sub>2</sub> + 200 mg/dm <sup>3</sup> V		60.9	37.7	1.4	0.0	0.0

All of the obtained hybrid materials have a relatively large surface area, oscillating in the range of 137-232 m<sup>2</sup>/g. The highest surface area was obtained for the ZrO<sub>2</sub>/V obtained with 200 mg/dm<sup>3</sup> of vanadium ions in 10% NaOH as a hydrolysis promoter. Analyzing the data from Table 4, it can be seen that with an increase of vanadium content in NaOH solution, the surface area of the final ZrO<sub>2</sub>/V material increases. The use of the promoter with the 200 mg/dm<sup>3</sup> of vanadium ions, causes an increase of 88 m<sup>2</sup>/g of surface area when compared to the sample obtained with pure NaOH solution. In case of

Table 4. The porous structure data for ZrO<sub>2</sub>/V obtained at various synthesis conditions

Sample	Hydrolysis promoter	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Average pore size (nm)	Average pore volume (m <sup>3</sup> /g)
ZrO <sub>2</sub>	NaOH	145	6.9	0.11
ZrO <sub>2</sub> + 10 mg/dm <sup>3</sup> V		152	2.2	0.07
ZrO <sub>2</sub> + 50 mg/dm <sup>3</sup> V		213	2.1	0.05
ZrO <sub>2</sub> + 200 mg/dm <sup>3</sup> V		233	7.8	0.12
<b>ZrO<sub>2</sub> + 5 g/dm<sup>3</sup> V</b>		<b>224</b>	<b>5.1</b>	<b>0.21</b>
ZrO <sub>2</sub>		NH <sub>3</sub>	141	6.7
ZrO <sub>2</sub> + 10 mg/dm <sup>3</sup> V	175		7.6	0.10
ZrO <sub>2</sub> + 50 mg/dm <sup>3</sup> V	140		2.2	0.05
ZrO <sub>2</sub> + 200 mg/dm <sup>3</sup> V	138		2.1	0.03



using ammonia as hydrolysis promoter no such tendency was observed – the surface area of obtained  $\text{ZrO}_2/\text{V}$  hybrids was almost constant. The average pore size of all samples oscillated in the range of 2-8 nm. In Fig. 11 BET adsorption-desorption isotherm for  $\text{ZrO}_2 + 5 \text{ g/dm}^3 \text{ V}$  system was presented. It can be seen that the course of this isotherm is almost the same as for pristine zirconia.

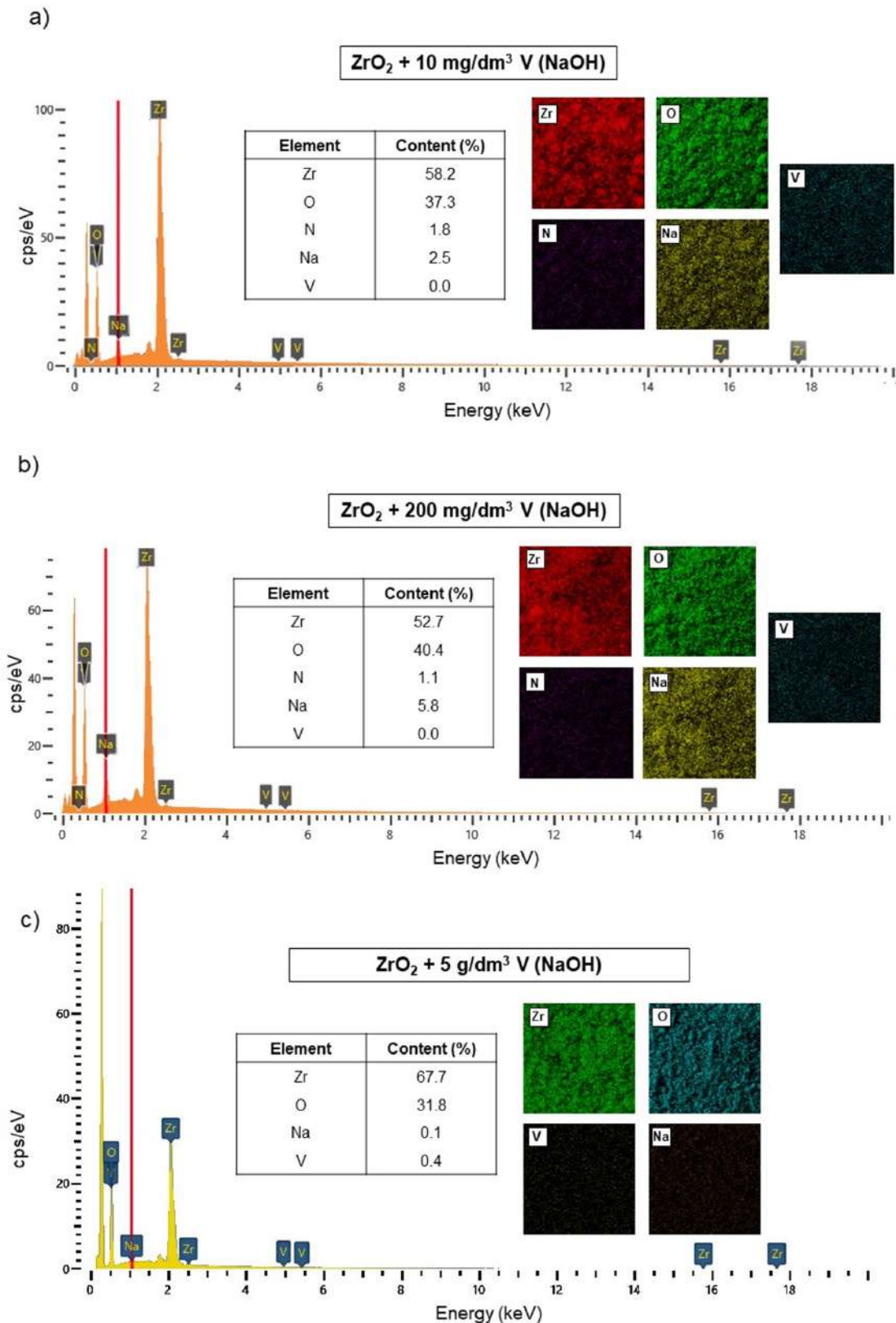


Fig. 9. EDS spectra with surface mapping for  $\text{ZrO}_2/\text{V}$  system synthesized by the use of a)  $10 \text{ mg/dm}^3$ , b)  $200 \text{ mg/dm}^3$  and c)  $5000 \text{ mg/dm}^3$  vanadium ions in 10% NaOH solution

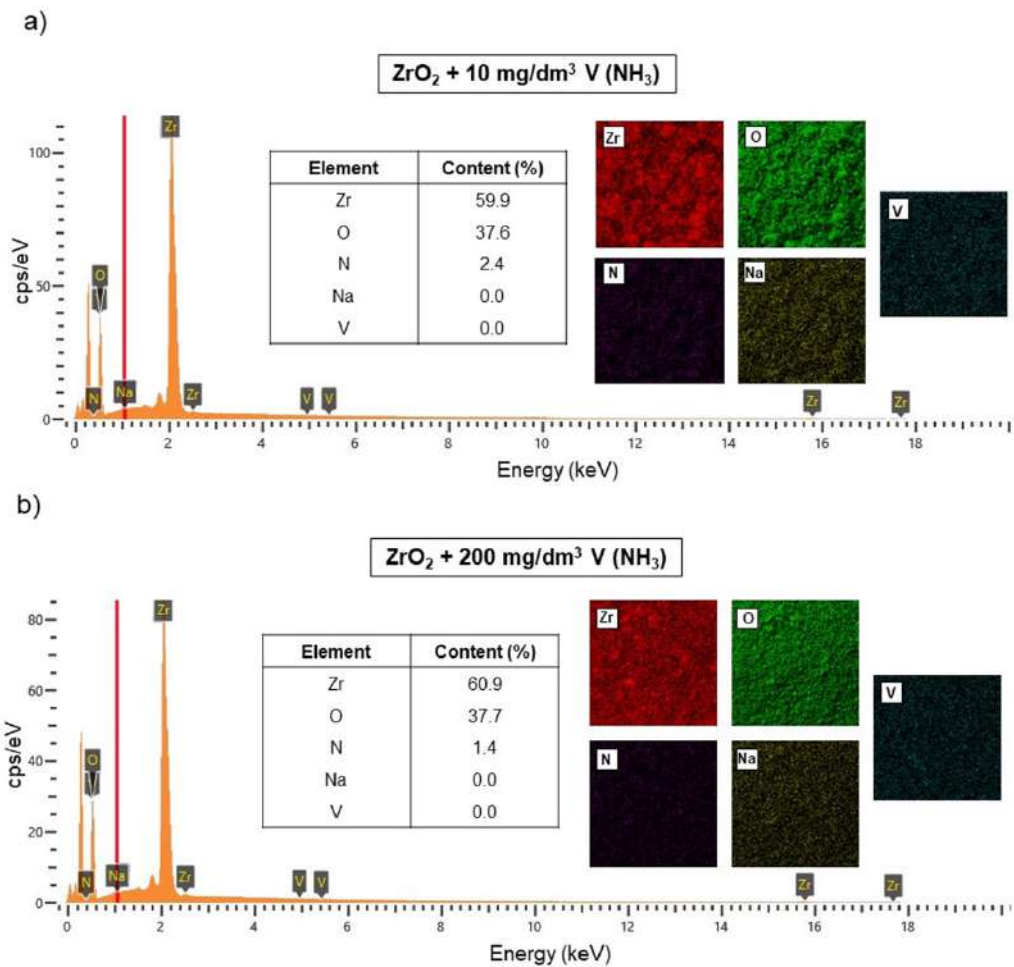


Fig. 10. The EDS spectra with surface mapping for ZrO<sub>2</sub>/V system synthesized by the use of a) 10 mg/dm<sup>3</sup> and b) 200 mg/dm<sup>3</sup> vanadium ions in 25% NH<sub>3</sub> solution

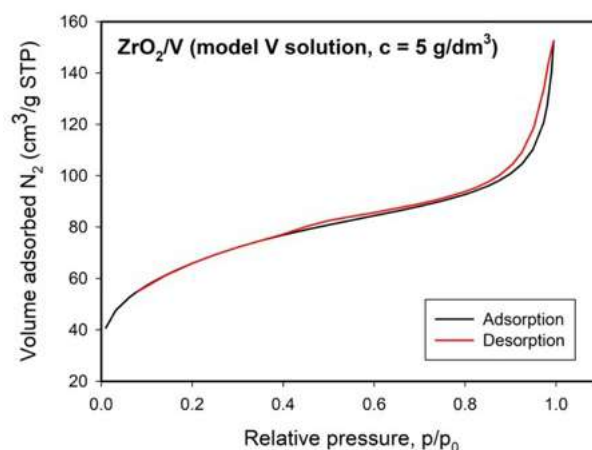


Fig. 11. The BET adsorption-desorption isotherm for ZrO<sub>2</sub>/V obtained using model vanadium solution (c = 5 g/dm<sup>3</sup>, 10% NaOH)

### 3.4. Characterization of ZrO<sub>2</sub>/V systems obtained with real vanadium solutions

Next stage of the research was the application of real vanadium solutions as hydrolysis promoters in synthesis of ZrO<sub>2</sub>/V systems. For this purpose, the solution formed after leaching of vanadium catalyst

with 15% sodium hydroxide solution was used. Exact content of elements in the raw real vanadium solutions is presented in Table 5. In the role of hydrolysis promoters, the raw real solution and its dilution of 10 and 200 mg/dm<sup>3</sup> were used.

Table 5. The composition of real wastewater originating from leaching of the vanadium catalyst

Element	Concentrations (mg/dm <sup>3</sup> )
V	4953
K	11.33
Fe	0.0192
Na	93.33
S	8.636
Cl	not detected
Si	0.9377
Cu	0.6

SEM photographs of materials synthesized using real vanadium wastewater solutions are shown in Fig. 12. Similarly, to the materials discussed earlier, particles with irregular distribution and tendency to agglomeration were observed. However, compared to their counterparts obtained using model solutions, a more spherical and evenly distributed grain size can be observed.

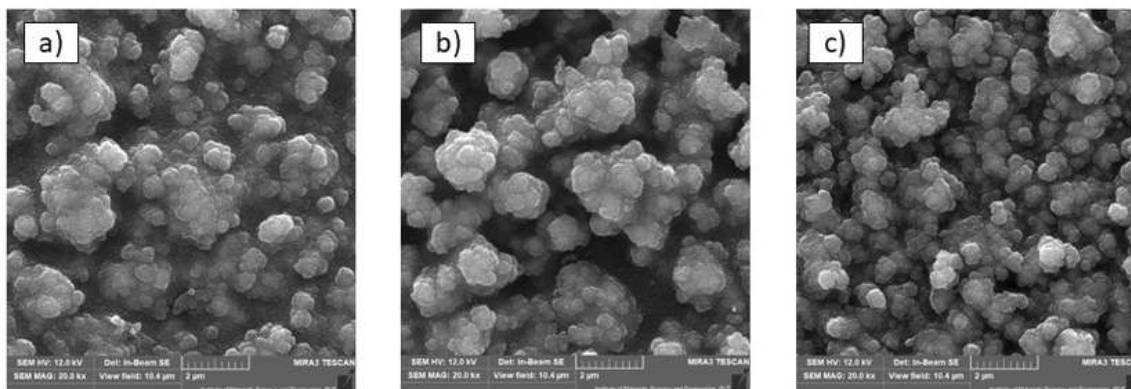


Fig 12. SEM images of ZrO<sub>2</sub>/V samples obtained with the use of real vanadium wastewater in concentration of a) 10 mg/dm<sup>3</sup>, b) 200 mg/dm<sup>3</sup> and c) 4953 mg/dm<sup>3</sup> (real) with respect to vanadium ions

The PSD of ZrO<sub>2</sub>/V samples obtained with the use of real vanadium wastewater is shown in Fig. 13, while detailed dispersive parameters are placed in Table 6. In comparison with ZrO<sub>2</sub>/V systems obtained with the use of model vanadium solutions as hydrolysis promoters, the samples obtained with the use of real vanadium wastewater revealed similar or even slightly better dispersion parameters. These systems are characterized by a lower average particle diameter and a higher proportion of particles with smaller sizes. Again, an improvement in dispersion properties was observed with increasing vanadium concentration in the hydrolysis promoter, however this time they have not been deteriorated beyond a V concentration of 200 mg/dm<sup>3</sup>. Interestingly, the best dispersion parameters were obtained for sample synthesized with the use of pristin sewage, where 10% of particles did not exceed 1.5 µm, 50% - 5.8 µm and 90% - 61.1 µm, while its average diameter is equal to 19.9 µm. This may be caused due to the presence of pollutants in the real sewage and their influence on the particle formation during synthesis.

Analyzing the FT-IR spectra (Fig. 14) the signals from analogous groups as in the case of raw ZrO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>/V systems obtained using model solutions can be observed. The bands corresponding to the observed signals from O-H, Zr-OH, Zr-O stretching vibrations and Zr-O-V and V-O-V bending vibrations are also observed in this way. This is an indirect confirmation of the effectiveness of the use of waste solutions containing vanadium compounds as a hydrolysis promoter in the synthesis of ZrO<sub>2</sub>/V by the modified sol-gel method.



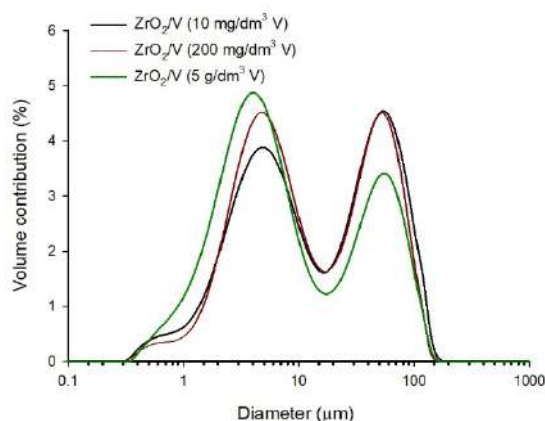


Fig. 13. PSD of  $ZrO_2/V$  samples obtained with the use of real vanadium wastewater in concentration of a)  $10 \text{ mg/dm}^3$ , b)  $200 \text{ mg/dm}^3$  and c)  $4953 \text{ mg/dm}^3$  (real) with respect to vanadium ions

Table 6. Dispersive parameters of  $ZrO_2/V$  samples obtained using real vanadium wastewater

Sample	Diameter ( $\mu\text{m}$ )			
	d(0.1)	d(0.5)	d(0.9)	D[4.3]
$ZrO_2 + 10 \text{ mg/dm}^3 \text{ V}$	2.0	11.7	71.4	26.9
$ZrO_2 + 200 \text{ mg/dm}^3 \text{ V}$	2.2	9.5	64.8	24.1
$ZrO_2 + 5 \text{ g/dm}^3 \text{ V}$	1.5	5.8	61.1	19.9

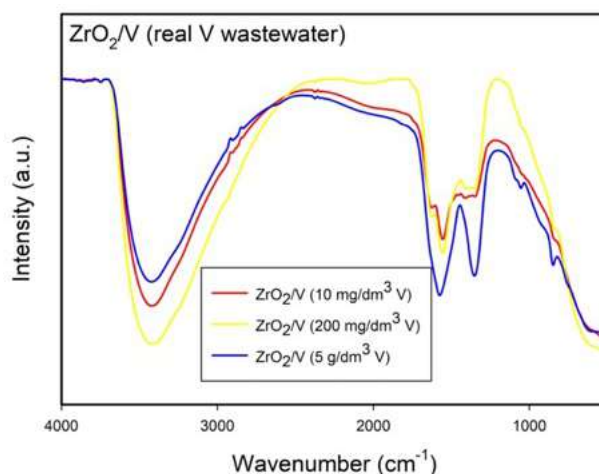


Fig. 14. The FT-IR spectra of  $ZrO_2/V$  obtained by sol-gel method with different dilution of real vanadium contaminated wastewater used as hydrolysis promoters

This fact is also confirmed by the EDS analysis results. The spectra along with the surface mapping are shown in Fig. 15. The zirconium content ranges from 58 to 69 wt.%, while oxygen from 30 to 37 wt.%. Together with the results of the FT-IR analysis it can be an indirect confirmation that the main building material of the obtained material is zirconium dioxide. Vanadium content was observed for both  $ZrO_2/V$  systems synthesized with the use of raw vanadium wastewater as well its dilution containing  $200 \text{ mg/dm}^3$  of vanadium ions. For the material synthesized using a concentrated scrubber after vanadium catalyst leaching, the vanadium content was at the level of almost one percent by mass. Sodium contamination of sewage did not significantly affect the elemental composition of the obtained materials.

The results of the BET analysis collected for samples obtained using real solutions are shown in Table 7. A significant decrease in the value of the surface area of the obtained materials is noticeable, in comparison to the pristine oxide material and hybrids obtained using model vanadium solutions. Also, when real waste solutions are used, a significant decrease in the surface value is observed with

increasing vanadium concentration. It can be concluded that too high concentration of vanadium ions in the solution used as a hydrolysis precursor helps to reduce the surface area of the final product.

Table 7. The porous structure data obtained for  $ZrO_2/V$  synthesized using different dilutions of real vanadium wastewater as hydrolysis promoters in the sol-gel synthesis

Sample	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Average pore size (nm)	Average pore volume (m <sup>3</sup> /g)
$ZrO_2 + 10 \text{ mg/dm}^3 \text{ V}$	231	4.4	0.17
$ZrO_2 + 200 \text{ mg/dm}^3 \text{ V}$	247	4.3	0.19
$ZrO_2 + 5 \text{ g/dm}^3 \text{ V}$	100	4.7	0.12

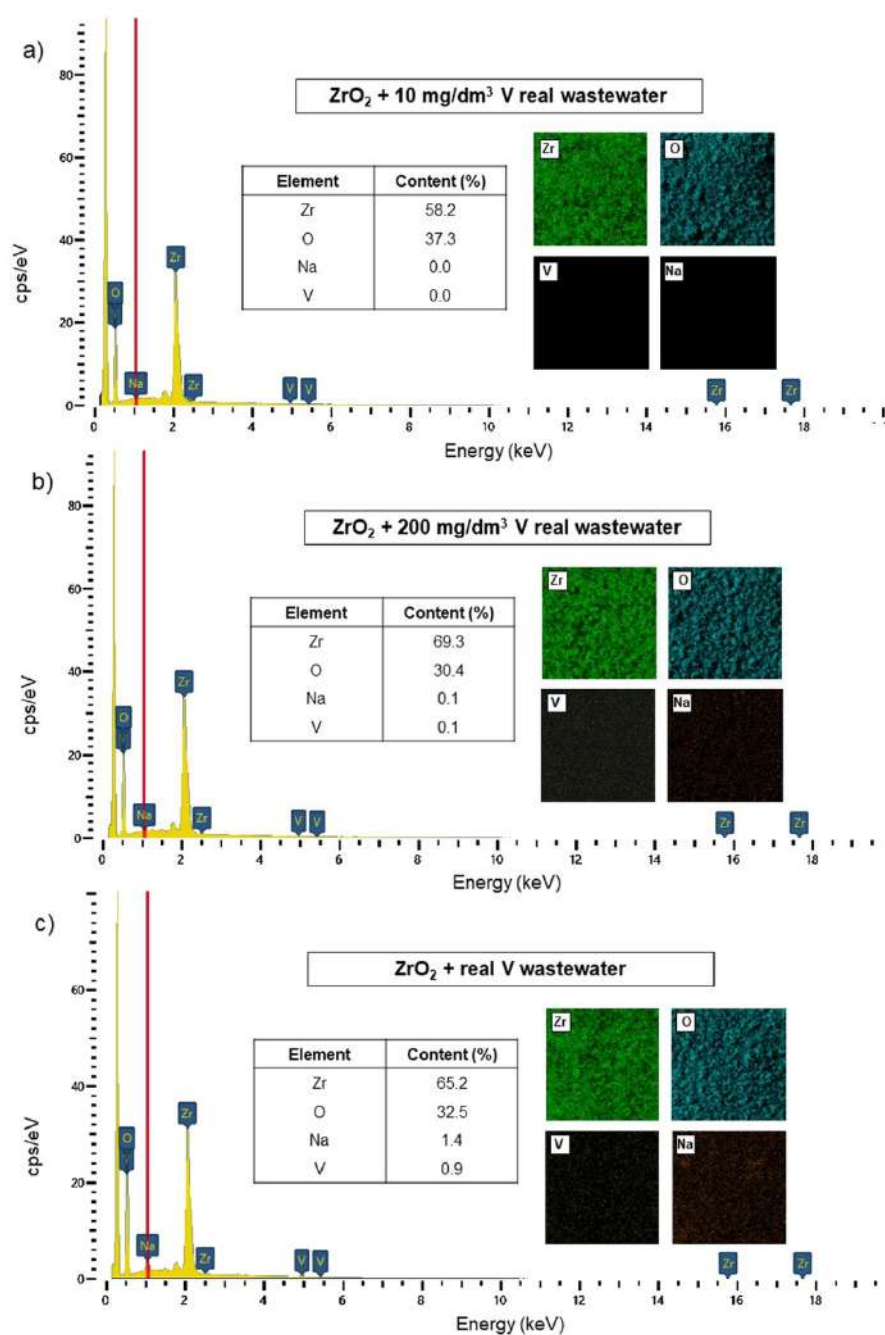


Fig. 15. The EDS spectra with surface mapping obtained for  $ZrO_2/V$  systems synthesized by the use of real vanadium wastewater, containing a) 10 mg/dm<sup>3</sup>, b) 200 mg/dm<sup>3</sup> and c) 4953 mg/dm<sup>3</sup> of vanadium ions

Fig. 16 presents the nitrogen adsorption-desorption isotherm obtained for a sample prepared using the crude solution after leaching of vanadium catalyst as a hydrolysis promoter of sol-gel synthesis. The course of the curve is similar to that obtained for pure  $ZrO_2$  and for the  $ZrO_2/V$  hybrid synthesized using the model vanadium solution. However, due to the presence of the hysteresis loop, the obtained isotherm should be classified as type IV isotherm, not II as in the case of previous materials. Type IV isotherm is characteristic for mesoporous materials and suggests a multilayer adsorption mechanism followed by capillary condensation (Kruk and Jaroniec, 2001). The presence of the hysteresis loop is associated with capillary condensation taking place in the mesopores, and the limiting uptake over a range of high  $p/p_0$  (Sing et al., 1985). Type 4 hysteresis loop is clearly visible on the isotherm, which indicates the presence of narrow slit-like pores, as well as particles with internal voids of irregular shape and broad size distribution. The analysis of these results leads to the conclusion that the use of a real wastewater solution containing vanadium ions with a concentration of  $4953 \text{ mg/dm}^3$  as a hydrolysis promoter in the  $ZrO_2/V$  synthesis process by the modified sol-gel method contributes to the improvement of nitrogen sorption ability, despite the decrease in surface of the material. This may be due to the presence of active functional groups.

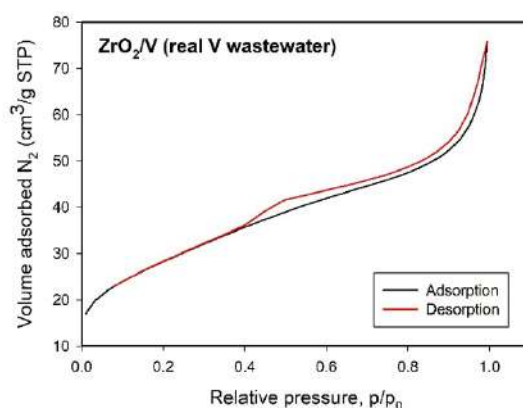


Fig. 16. BET adsorption-desorption isotherm of  $ZrO_2/V$  obtained using real vanadium wastewater ( $c = 4953 \text{ mg of V/dm}^3$ )

#### 4. Conclusions

Zirconia and  $ZrO_2$  oxide systems enriched with vanadium were synthesized using a modified sol-gel method. The variable parameter was the type of basic precursor and vanadium concentration to select the most favorable conditions. It has been shown that the type of the basic precursor does not significantly affect the chemical composition of the  $ZrO_2$ . All of the obtained materials were characterized by particles of various sizes and irregular shapes, which tend to agglomerate. Vanadium incorporation was indirectly confirmed by the presence of vanadium signals in the EDS mapping photos and the presence of Zr-O-V vibrations in the FT-IR spectrum of all  $ZrO_2/V$  samples obtained with model vanadium solutions as hydrolysis promoters. It has been observed that, with an increase in vanadium concentration in NaOH solutions used as hydrolysis promoters, the surface area of the materials increases significantly, while for the 25% ammonia no such trend was observed. The highest surface area ( $233 \text{ m}^2/\text{g}$ ) was observed for  $ZrO_2$  modified with  $200 \text{ mg/dm}^3$  of vanadium in a 10% NaOH solution environment. It has been confirmed that using the real solution, obtained as a result of vanadium catalyst leaching, through the sol-gel process, it is possible to obtain a mesoporous hybrid  $ZrO_2/V$  material. The incorporation of vanadium into its structure was confirmed by the results of both FT-IR and EDS analyzes. The effective use of raw sewage in the sol-gel synthesis process gives a chance for its application as a hydrolysis promoter in sol-gel synthesis processes. This is of great importance for the elimination of such pollutants from the environment, in a process that will also produce multifunctional hybrids.

#### Acknowledgments

This work was supported by the National Science Centre Poland under research project no.2018/29/B/ST8/01122.

## References

- ALBRECHT, S., WENDT, G., LIPPOLD, G., ADAMSKI, A., DYREK, K., 1997. *Characterization of modified V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane*. Solid State Ion. 101-103, 909-914.
- ASSEM, F., OSKARSSON, A., 2015. *Vanadium. Handbook on the Toxicology of Metals: Fourth Edition*, Elsevier, 1347-1367.
- BASHIR, M., ASHRAF, R, IMTIAZ, M. RIAZ, S., NASEEM, S., 2013. *Synthesis and Characterization of ZrO<sub>2</sub>-ZnO nanoparticles*, The 2013 World Congress on Advances in nano, biomechanics, robotics and energy research (ANBRE13), Seoul, Korea.
- CHEN, X., LONG, C., Lin, C., WEI, T, YAN, J, 2014. *Al and Co co-doped α-Ni(OH)<sub>2</sub>/graphene hybrid materials with high electrochemical performances for supercapacitors*. Electrochim. Acta 137, 352-358.
- COATES, J., 2006. *Interpretation of infrared spectra, a practical approach*, Encyclopedia of Analytical Chemistry, John Wiley & Sons Ltd, 1-23.
- JAAFARZADEH, N., 2018. *Removal of vanadium and palladium ions by adsorption onto magnetic chitosan nanoparticles*. Environ. Sci. Pollut. Res. 25, 34262-34276.
- KRUK, M., JARONIEC, M., 2001, *Gas adsorption characterization of ordered organic - inorganic nanocomposite materials*. Chem. Mater. 13, 3169-3183.
- KURC, B., SIWIŃSKA-STEFAŃSKA, K., JESIONOWSKI, T., 2017. *Bismuth-titanium-silicon-based ternary oxide system: A comprehensive analysis and electrochemical utility*. Solid State Ion. 324, 92-102.
- KVISLE, S., AGUERO, A., SNEEDEN, R., 1988. *Transformation of ethanol into 1,3-butadiene over magnesium oxide/silica catalysts*. Appl. Cat. 43(1), 117-131.
- LE TOULLEC, M., SIMMONS, C., SIMMONS, J., 1988. *Infrared spectroscopic studies of the hydrolysis reaction during leaching of heavy-metal fluoride glasses*, J. Am. Ceram. Soc. 71, 219-224.
- LIU, H., SUN, X., YIN, C. HU, C., 2008. *Removal of phosphate by mesoporous ZrO<sub>2</sub>*, J. Hazard. Mater. 151, 616-622.
- MADHUSUDHANA, H.C., SHOBHDEVIC, S., NAGABHUSHANA, B., CHALUVARAJU, B., MURUGENDRAPP, M., HARI KRISHNA, R., NAGAHUSHANA, H., RADEEP, N., 2006. *Effect of fuels on conductivity, dielectric and humidity sensing properties of ZrO<sub>2</sub> nanocrystals prepared by low temperature solution combustion method*. J. Asian Ceram. Soc. 4, 309-318.
- MAROUKA, D., NANKO, M., 2013. *Recovery of mechanical strength by surface crack disappearance via thermal oxidation for nano-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid materials*. Ceram Int. 39(3), 3221-3229.
- NAGUIB, H., KELLY, R., 1970, *The crystallization of amorphous ZrO<sub>2</sub> by thermal heating and by ion bombardment*, J. Nucl. 35(3), 293-305.
- PADMAMLINI, N., AMBUJAM, K., 2014. *Optical and dielectric properties of ZrO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanocomposites by co-precipitation calcination method*. Superlattice. Microst. 76, 376-384.
- PATEL, S., BAKER, N., MAQUES, I., HAMLEKHAN, A., MATHEW, M., TAKOUDIS, C., FRIEDRICH, C., SUKOTJO, Co., SHOKUH FAR, T., 2017, *Transparent TiO<sub>2</sub> nanotubes on zirconia for biomedical applications*, RCS Adv. 7, 30397
- PINHO, L., ELHADDAD, F., FACIO, D., MOSQUERA, M., 2013. *A novel TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> nanocomposite converts a very friable stone into a self-cleaning building material*. Appl. Surf. Sci. 275, 389-396.
- RASHEED, P., HAQ, S., WASEEM, M., REHMAN, S., REHMAN, W., BIBI, N., SHAH, S., 2020. *Green synthesis of vanadium oxide-zirconium oxide nanocomposite for the degradation of methyl orange and picloram*. Mater. Res. Express 7, 025011.
- SAKKA, S., 2013, *Sol-Gel Process and Applications, Handbook of Advanced Ceramics (Second Edition)*. Elsevier. 883-910.
- SARKAR, D, MOHAPATRA, D., RAY, S., BHATTACHARYYA, S., ADAK, S., MITRA, N., 2007. *Synthesis and characterization of sol-gel derived ZrO<sub>2</sub> doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowder*, Ceram. Int. 33, 1275-1282.
- SHARIFIFARD, H., SOLEIMANI, M., ZOKAEE ASHTIANI, F., 2016. *Application of nanoscale iron oxide-hydroxide-impregnated activated carbon (Fe-AC) as an adsorbent for vanadium recovery from aqueous solutions*. Desalin. Water Treat. 57, 15714-15723.
- SIMMONS, C., 1992. *Corrosion of heavy-metal fluoride glasses. Ceramics and ceramic superconductors: principles, testing, characterization and applications*, Noyes Publications, Park Ride, USA.
- SING, S.W., EVERETT, D.H., HAUL, R.A.W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R.A., ROUQUEROL, J, SIEMIENIEWSKA, T., 1985. *Reporting physisorption data for gas/solid systems – with special reference to the determination of surface area and porosity*. Pure & Appl. Chem. 57(4), 603-619.

- SIWIŃSKA-STEFAŃSKA, K., KURC, B., 2017. *A composite TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> oxide system as a high-performance anode material for lithium-ion batteries.* J. Electrochem. Soc. 164(4), 728-734.
- SONG, L., JIANG, Q., DU, P., YANG, Y., XIONG, J., CUI, C., 2014. *Novel structure of TiO<sub>2</sub>-ZnO core shell rice grain for photoanode of dye-sensitized solar cells.* J. Power Sources 261, 1-6.
- SU, J., LI, Y., WANG, H., 2016. *Super-microporous solid base MgO-ZrO<sub>2</sub> composite and their application in biodiesel production.* Chem. Phys. Lett. 663, 61-66.
- SUN, T., ZHAO, Z., LIANG, Z., LIU, J., SHI, W., CUI, F., 2017. *Efficient removal of arsenite through photocatalytic oxidation and adsorption by ZrO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles.* Appl. Surf. Sci. 416, 656-66.
- TYAGI, B., SIDHIPURIA, K., SHAIK, B., JASRA, R., 2006. *Synthesis of nanocrystalline zirconia using sol-gel and precipitation techniques.* Ind. Eng. Chem. Res. 45(25), 8643-8650.
- WANG, G., FENG, W., ZENG, X., FENG, C., DELECTIC, A., 2016. *Highly recoverable TiO<sub>2</sub>-GO nanocomposites for stormwater disinfection.* Water Res. 94, 363-370.

P4



# Exploiting the multifunctionality of a designed vanadium-doped ZnO hybrid for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> and electrochemical applications

Ewelina Weidner<sup>a</sup>, Beata Kurc<sup>b</sup>, Bogdan Samojedan<sup>c</sup>, Marita Pięłowska<sup>b</sup>,  
Agnieszka Kołodziejczak-Radzimska<sup>a</sup>, Teofil Jesionowski<sup>a</sup>, Filip Ciesielczyk<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Poznan University of Technology, Faculty of Chemical Technology, Institute of Chemical Technology and Engineering, Berdychowo 4, PL-60965 Poznan, Poland

<sup>b</sup> Poznan University of Technology, Faculty of Chemical Technology, Institute of Chemistry and Technical Electrochemistry, Berdychowo 4, PL-60965 Poznan, Poland

<sup>c</sup> AGH – University of Science and Technology, Faculty of Energy and Fuels, Al. A. Mickiewicza 30, PL-30059 Krakow, Poland

## ARTICLE INFO

Editor: Dr. G. Palmisano

### Keywords:

Vanadium-doped zinc oxide  
Hybrid oxide materials  
Modified sol-gel method  
Catalysts  
Selective catalytic reduction  
Electrode materials

## ABSTRACT

This study concerns the fabrication of zinc oxide enriched with vanadium, and evaluation of its performance in SCR process and as an electrode component for electrochemical applications. The material's preparation was optimized in terms of the concentration (10–25 wt%) and type of the vanadium precursor (NaVO<sub>3</sub> or NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>). The effectiveness of ZnO/V synthesis was proved by the results of EDS and XRF analysis, which confirmed the expected percentage contribution of zinc, vanadium and oxygen, as well as FTIR spectra, which contained bands corresponding to vibrations of Zn–O, V=O and V–O–V bonds. Increasing the concentration of vanadium up to 10 wt% resulted in an increase in the material's surface area, which reached a maximum value of 75 m<sup>2</sup>/g for ZnO/V 9:1. Irrespective of the amount and type of vanadium precursor used, all samples exhibited a crystalline hexagonal wurtzite structure similar to pristine zinc oxide. Moreover, the incorporation of vanadium into the ZnO structure caused a significant reduction in the zeta potential at particular pH values for all tested samples. The material's multifunctionality was verified in SCR catalysis and in electrochemical tests. In the catalytic tests, ZnO/V with a ZnO:V ratio of 3:1 attained the highest nitrogen oxides conversion rate, which reached 67% at 450 °C. In turn, cyclic voltammetry tests not only showed the presence of peaks corresponding to the vanadium oxide, but also indicated the possibility of using the obtained hybrid as a feed material in a lithium-ion cell.

## 1. Introduction

Zinc oxide is an inexpensive, nontoxic, and chemically stable material that for many years has attracted a high degree of interest in many branches of science and industry [1–6]. Due to the extraordinary properties of ZnO, which include a porous micro/nanostructure with relatively high surface area, abundance, biocompatibility, high electron mobility [7,8], as well as an exciton binding energy of ~60 meV [9], attempts are still being made to design new materials based on this compound. Zinc oxide is a semiconductor characterized by a wide band gap of 3.37 eV (a parameter which affects the basic electrical properties of a material and determines whether it is a conductor, semiconductor, or insulator). Its advantages also include low cost, relatively easy preparation and processing, diverse morphology, and high chemical stability. However, its poor electrical conductivity and large changes in

volume during the operation of the cell significantly limit its practical capacity, which makes its application difficult. To improve the efficiency and service life of the material, nanostructures are implemented and composites are created with metals, metal oxides, carbon and graphene [10].

Many of the properties of zinc oxide can be enhanced and strengthened by doping. Selective element doping is used to adjust the electrical, optical, and magnetic properties of ZnO [8]. Zinc oxide has previously been doped with elements such as Cu [11], Al [12], Ce [13], Br [14], Ge [15,16], Sn [17], Mn [18], Ni [19], Ga [20], and V [21]. The enrichment of oxide materials, especially with vanadium, may significantly improve their properties, leading to expansion of their range of applications, among others, in porous lithium-ion battery electrodes, in the production of supercapacitors, and in catalysis or photocatalysis [22].

One of the major areas of application of metal oxides (MO, where M

\* Corresponding author.

E-mail address: [filip.ciesielczyk@put.poznan.pl](mailto:filip.ciesielczyk@put.poznan.pl) (F. Ciesielczyk).

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108780>

Received 19 July 2022; Received in revised form 17 September 2022; Accepted 13 October 2022

Available online 15 October 2022

2213-3437/© 2022 The Author(s). Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).



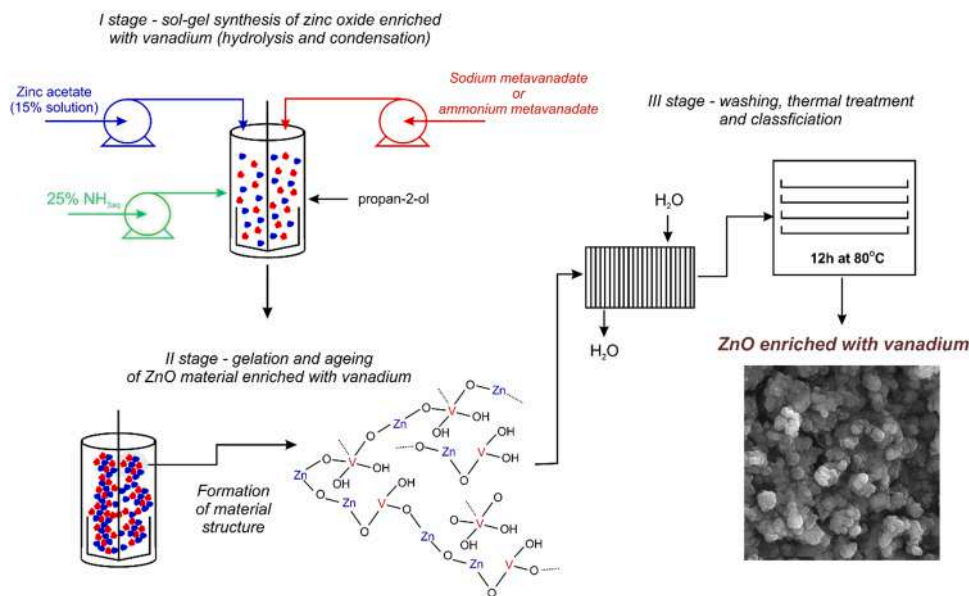


Fig. 1. Stages and parameters of the synthesis.

denotes Ni, Cu, Fe, Co or Ti), pristine as well as doped, is electrochemistry [23]. Combining the properties of these metal oxides with the versatility of vanadium structures allows the use of various vanadium-based electrode materials, or those consisting of metal oxide doped with vanadium, in lithium-ion and metal-ion batteries. Alkali and transition metal vanadates, among others, have recently attracted a great deal of interest as LIB anode candidates, due to their high theoretical capacity, low and safe working potential, and low cost [24–29]. The most commonly used is Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>, which demonstrates remarkable performance and cyclic stability in the voltage range from 3.0 to 0.01 V, compared with Li/Li<sup>+</sup>. The specific and permanent behavior of the V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> anode in the lithiation process has been considered in detail in the literature, and is a valuable inspiration for elucidating the mechanism of reaction of other anode materials containing vanadium oxide (e.g. zinc oxide) in the storage of lithium ions [29–32].

Moreover, the incorporation of vanadium into oxide materials structure leads to an improvement in their catalytic or photocatalytic activity, by reducing their band gap [33,34]. Vanadium is the most important metal used in metal oxide catalysts, which is why vanadium oxides have been extensively studied for over twenty years. Vanadium-based catalysts are widely used in the chemical industry, mostly for the oxidation of sulfur oxides in the process of sulfuric(VI) acid production. Based on this fact, and taking into account its functionality, its catalytic properties in other areas are still of great interest. Materials based on vanadium compounds may also be used in the selective catalytic reduction (SCR) process, which is probably the best-known means of strictly regulating the emission of nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) into the environment [35]. The main challenge for the SCR process is to obtain a proven catalyst with satisfactory performance and sulfur resistance at low temperatures [36]. Of the many catalysts available for the NH<sub>3</sub>-SCR reaction, vanadium(V) oxide or vanadium-supported metal oxides are often chosen, due to their high activity at low temperatures (100–400 °C), high selectivity to N<sub>2</sub>, and resistance to poisoning by sulfur oxides [36–39]. With increasing vanadium loading the catalytic performance improves; however, after a critical percentage value is exceeded, it starts to decrease again [38]. For this reason, the load of vanadium in commercial metal oxide-based catalysts is usually in the range 0.5–1.5 wt% [40,41]. The performance of the active component for NH<sub>3</sub>-SCR also depends on the support's properties, and hence its design and the incorporation of an active catalytic mass are of great importance [35,39]. In view of the

mentioned properties of zinc oxide, investigation of its potential for application as a support for vanadium seems to be a promising and justified approach.

This article introduces a previously unreported line of research, focused on obtaining zinc oxide enriched with vanadium, which is expected to be more universal and to find a wider range of applications in the fields of NH<sub>3</sub>-SCR catalysis and electrochemistry. A major goal was to determine the effect of the vanadium content (using ZnO:V molar ratios of 9:1, 17:3, 4:1 and 3:1) and the precursor type (NaVO<sub>3</sub> or NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>) on the physicochemical and functional properties of the resulting materials. Novel aspects of the study included a modification of the typical sol-gel process, whereby the vanadium precursor was incorporated *in situ* into the reaction system before the dosing of the hydrolysis promoter. To evaluate the efficiency of the proposed method of synthesis and the ability of the synthesized materials to perform well in electrochemical as well as catalytic systems, the zinc oxide/vanadium hybrids underwent detailed characterization. Another key element of the research was the testing of the materials to verify their performance in catalytic and electrochemical systems. Doping of ZnO with vanadium was expected to result in an improvement of its catalytic and electrochemical performance, leading to promising materials that may find applications in selective catalytic reduction, electrochemistry, and other related fields.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Reagents and materials

Zinc acetate dehydrate (≥97%), used as a zinc oxide precursor, ammonia (25% solution), used as a hydrolysis promoter, and propan-2-ol (≥99.0%), used as the synthesis medium, were obtained from Chempur. The vanadium precursors, sodium metavanadate (≥98.0%) and ammonium metavanadate (≥99.0%), were obtained from Sigma-Aldrich. Potassium bromide (FTIR grade, ≥99%), from Sigma-Aldrich, was used in the preparation of tablets for FTIR analysis.

### 2.2. Sol-gel synthesis and physicochemical characterization of obtained materials

Oxide materials were synthesized with the use of a modified sol-gel technique (cf. Fig. 1). The ZnO-based materials were synthesized as

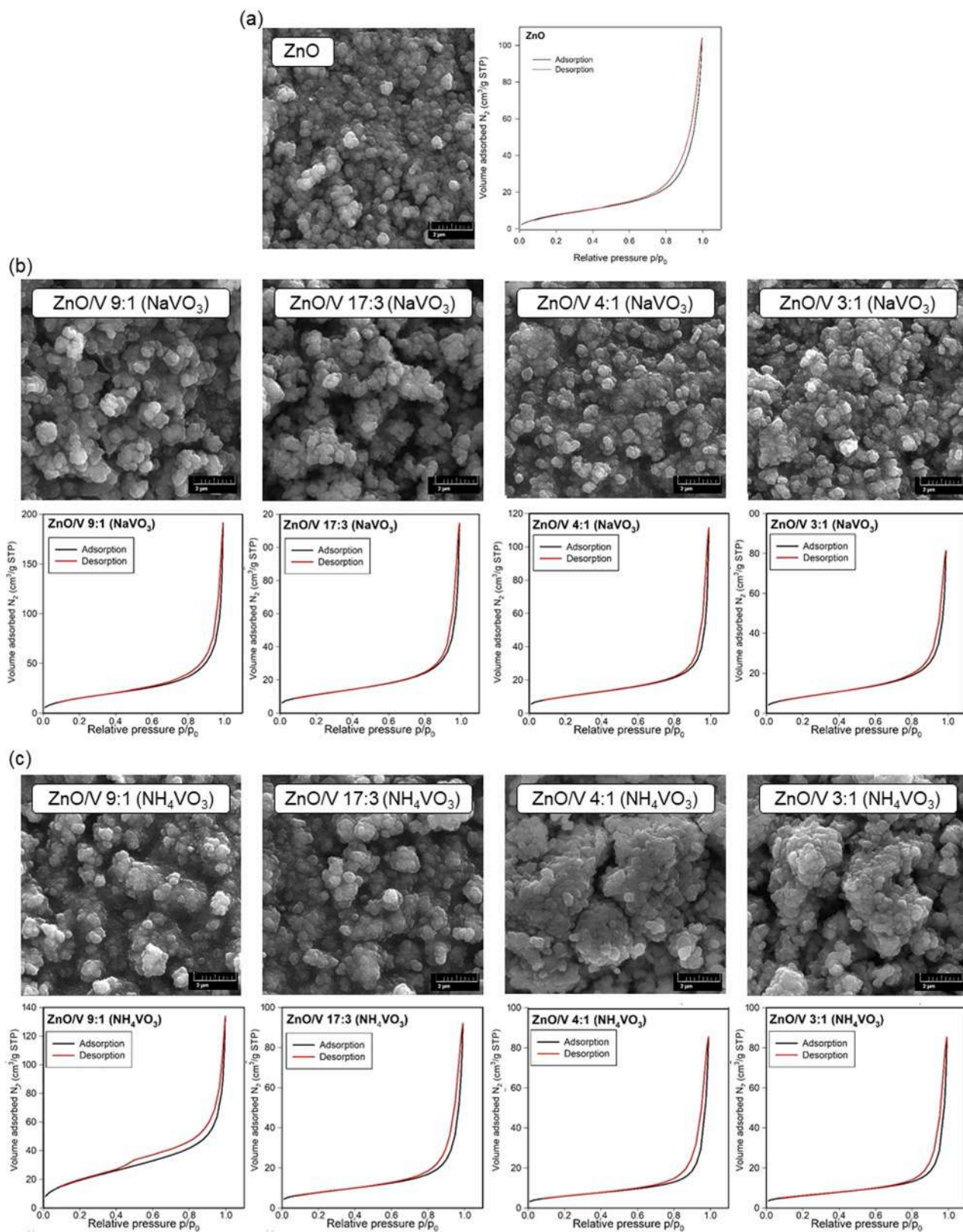


Fig. 2. SEM images and corresponding BET adsorption–desorption isotherms of (a) pure ZnO and vanadium-doped ZnO materials with different molar ratios, obtained with the use of (b)  $\text{NaVO}_3$  or (c)  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  as vanadium precursor.

follows: 100  $\text{cm}^3$  of 15 wt% solution of zinc acetate was dosed using a peristaltic pump into a reaction vessel containing the appropriate volume of propan-2-ol, under constant stirring. Then, 100  $\text{cm}^3$  of a vanadium precursor ( $\text{NaVO}_3$  or  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) at the appropriate concentration (to

obtain samples with ZnO:V molar ratios of 9:1, 17:3, 4:1 and 3:1) was introduced into all systems except for the reference sample. Next, the hydrolysis promoter – ammonia solution – was introduced. The whole system was stirred for one hour, then poured into a crystallizer and left

**Table 1**

Porous structure and dispersive parameters and crystallite sizes obtained for pristine ZnO and ZnO/V materials synthesized with the use of various vanadium precursors and molar ratios.

ZnO:V	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Average pore size (nm)	Mean volume of pores (cm <sup>3</sup> /g)	Particle size range (nm)	Average particle diameter (nm)	PdI	Average crystallite size (nm)
1:0	32	18.6	0.16	122–459	259	0.31	–
9:1 (NaVO <sub>3</sub> )	59	20.5	0.29	220–712	429	0.21	170
17:3 (NaVO <sub>3</sub> )	40	17.5	0.18	142–459	292	0.33	170
4:1 (NaVO <sub>3</sub> )	36	18.5	0.17	106–891	320	0.48	174
3:1 (NaVO <sub>3</sub> )	30	15.9	0.13	106–739	220	0.24	175
9:1 (NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> )	75	11.6	0.20	190–825	429	0.32	175
17:3 (NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> )	28	19.9	0.14	106–839	292	0.48	174
4:1 (NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> )	22	24.0	0.13	92–825	932	0.51	174
3:1 (NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> )	22	23.3	0.13	142–956	552	0.58	175

for gelation for approximately 48 h. Then the samples were rinsed fivefold with deionized water, vacuum-filtered, and dried at 120 °C in a drying oven in an atmosphere of air. All experiments were carried out at ambient temperature (21 °C) and in an open atmosphere.

The prepared samples underwent comprehensive physicochemical analysis. Electron microscope photographs were taken using an EVO 40 scanning electron microscope (Zeiss, Germany). The porous structure parameters – BET surface area, average pore size, and pore volume – were determined by the BET method and the BJH algorithm, applying low-temperature (–196 °C) sorption of nitrogen (ASAP 2020, Micromeritics Instruments Co., USA). The non-invasive back scattering (NIBS) technique (Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments Ltd., UK) was used to evaluate particle sizes and their tendency to aggregate (polydispersity index – PdI). X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained with a D2 PHASER powder diffractometer (Bruker, Billerica, MA, USA) using Cu-K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ ) in the 2 $\theta$  range 10–80° with a step of 0.02° and a counting time of 1 s per step. The average crystallite size was estimated using the Scherrer equation, based on analysis of the full width at half maximum (FWHM) of the (100), (101), and (102) diffraction peaks of tested samples. Energy-dispersive X-ray microanalysis (EDS; PTG Prism Si(Li), Princeton Gamma Tech., USA) and X-ray fluorescence (XRF; Epsilon 4, Malvern Panalytical, UK) were applied to determine the chemical composition of the materials. FTIR spectral analysis (Vertex 70, Bruker, USA) was performed to confirm the presence of functional groups characteristic for vanadium and zinc species. To determine the electrokinetic (zeta) potential, the method of electrophoretic light scattering (ELS; Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments Ltd., USA, equipped with an MPT-2 autotitration device), was applied.

### 2.3. Verification of application potential – electrochemical and catalytic tests

Applications tests in electrochemistry and catalysis were carried out for selected samples. The potential of the materials for use in electrochemistry was examined using cyclic voltammetry (CV). Anode electrode pastes were created with poly(vinylidene fluoride) (PVdF), carbon black (CB), *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP), and the synthesized materials. All measurements were made at scan rates of 0.01, 0.1, 0.2, 0.5, 0.8 and 1.0 mV s<sup>–1</sup>. The anode material was prepared using ZnO/V as an active material. To produce the electrodes, a slurry mixture of active material (70 wt%), carbon black (15 wt%) and PVdF (15 wt%) dissolved in NMP was spread onto copper foil and dried under vacuum for 12 h at 120 °C. Cyclic voltammetry (CV) measurements were performed on an electrochemical workstation: GTM750 Potentiostat/Galvanostat/Zero Resistance Ammeter (ZRA) (Gamry Instruments, USA).

Samples of the synthesized materials were additionally tested as catalysts in the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with ammonia, in a fixed-bed flow microreactor under atmospheric pressure. Catalytic runs were carried out at temperatures from 150° to 450°C. The mass of

catalyst used was 200 mg. In a typical run, the reaction mixture (800 ppm of NO, 800 ppm of NH<sub>3</sub>, in He with 3% (v/v) addition of O<sub>2</sub>) was introduced into the catalytic microreactor through mass flow controllers maintaining a total flow rate of 100 cm<sup>3</sup>·min<sup>–1</sup>. The catalytic unit downstream of the reactor was used to decompose any NO<sub>2</sub> that might be formed to NO. Next, the concentrations of residual NO and N<sub>2</sub>O (a by-product of the reaction) in the product stream were measured every 65 s using an NDIR (nondispersive infrared) sensor from Hartmann and Braun. NO conversion was calculated according to the formula:

$$NO_{\text{conversion}} = (NO_{\text{in}} - NO_{\text{out}})/NO_{\text{in}} \quad (1)$$

where  $NO_{\text{in}}$  is the inlet concentration of NO and  $NO_{\text{out}}$  is the outlet concentration of NO.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Physicochemical characterization of ZnO and ZnO/V samples

The SEM images of the obtained ZnO and all vanadium-doped samples (cf. Fig. 2) revealed an irregular structure with various grain sizes and a tendency to agglomerate, similar to the cases of zinc oxide doped with cobalt and manganese described by Sundaram et al. [19] and Rekha et al. [42]. However, there is a clear difference in the morphology of the materials enriched with vanadium and pure zinc oxide – the doped samples visibly have a more wrinkled and irregular surface than pure ZnO. In the case of doped samples synthesized at ZnO:V molar ratios of 9:1 and 17:3, no significant differences in morphology are observed. However, in samples with higher vanadium content (ZnO:V molar ratios 4:1 and 3:1), depending on the vanadium precursor used, a reduction (when NaVO<sub>3</sub> was used) or an increase (when NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> was used) in the size of the particle agglomerates was observed.

The parameters of the porous structure of the synthesized materials were determined with the use of low-temperature nitrogen sorption. The nitrogen adsorption–desorption isotherms for ZnO and the ZnO/V materials (cf. Fig. 2) enabled determination of their porous structure parameters (Table 1). Analysis of the shape of the isotherms, in particular their course for low values of relative pressure and the absence of hysteresis loops, allows their identification as type II isotherms according to the IUPAC guidelines [43]. This type of isotherm is characteristic of non-porous or macroporous materials, where unrestricted single- or multi-layer adsorption is possible. Among the doped samples, the highest value of surface area was observed for the samples synthesized with the lowest concentration of vanadium (ZnO:V ratio 9:1). With an increase in the concentration of vanadium in the samples, a decrease in their surface area was observed, reaching a minimum value for the ZnO/V 3:1 samples. The same trends were observed for both vanadium precursors, NaVO<sub>3</sub> and NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>: a large increase in the surface area was observed for a sample with 10 wt% vanadium admixture, and then a gradual decrease with increasing vanadium content in the sample. The



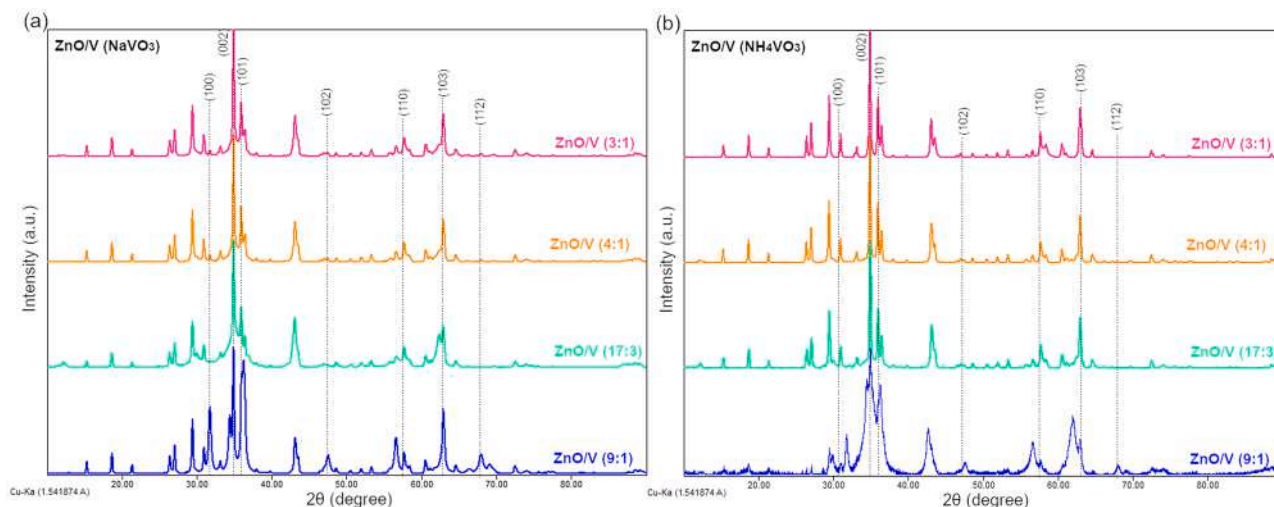


Fig. 3. XRD pattern of V-doped ZnO samples obtained with (a)  $\text{NaVO}_3$  and (b)  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  as vanadium precursors.

results for surface area are quite similar to those presented by Ramimoghadam et al. [44], who synthesized zinc oxide by a hydrothermal method.

The particle size distribution data obtained for ZnO and hybrids synthesized using  $\text{NaVO}_3$  as vanadium precursor are shown in Table 1. All samples have a fairly even distribution of particle sizes, not exceeding 1  $\mu\text{m}$ . In the sample with the highest content of vanadium, a significant reduction in homogeneity ( $\text{PDI} = 0.48$ ) and an increase in particle size are observed, from which it can be concluded that a higher content of vanadium leads to a higher tendency of particles to form agglomerates. Comparing the NIBS data with the previously analyzed results of low-temperature nitrogen sorption, it can be concluded that the values of pore size and volume probably result from free spaces between primary nanoparticles, especially since no hysteresis loop is observed on the BET isotherms. The use of  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  as a vanadium precursor results in an increase in both, particle sizes and their tendency to agglomerate. The homogeneity of samples obtained with the use of  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  is slightly lower than that of samples with the same molar ratios, synthesized with  $\text{NaVO}_3$ . The results of NIBS analysis prove that the obtained materials consist of almost spherical particles that have a considerable tendency to agglomerate. The materials obtained with  $\text{NaVO}_3$  as the vanadium precursor have a lower polydispersity index than those synthesized with the use of  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , which confirms the conclusion drawn from the analysis of SEM images, that the use of  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  as the vanadium precursor increases the tendency toward agglomeration.

The XRD patterns of vanadium-doped ZnO powders are presented in Fig. 3. The observed diffraction peaks are associated with the (100), (002), (101), (102), (110), (103), and (112) plane orientations, confirming that all of the samples have a typical hexagonal wurtzite structure (JCPDS database, card number 36–1451), which is in accordance with previously published findings [19,42,44,45]. All samples, irrespective of the amount and type of vanadium precursor used, have crystalline structures similar to pristine zinc oxide, indicating that the vanadium doping of ZnO has no influence on its crystalline structure. No diffraction peaks from any other chemical species are detectable in the diffraction patterns.

Vanadium doping causes a distortion in the ZnO crystalline structure. This phenomenon is attributed to a change in the ionic radius of the doping atom:  $\text{V}^{2+}$  (0.79 Å) is the only vanadium cation which has a radius slightly higher than that of  $\text{Zn}^{2+}$  (0.74 Å), and vanadium cations are therefore able to be substituted for zinc cations, due to the matching charges [46,47]. Factors such as non-uniform distribution of dopants and deviation of vanadium from the divalent state may also cause a

Table 2

Results of EDS and XRF analysis for ZnO and ZnO/V materials.

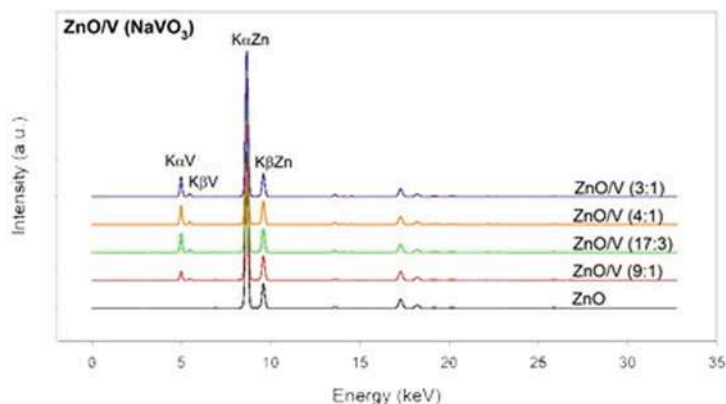
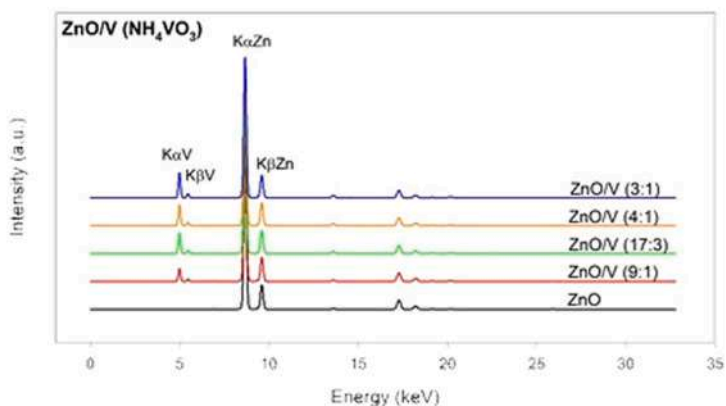
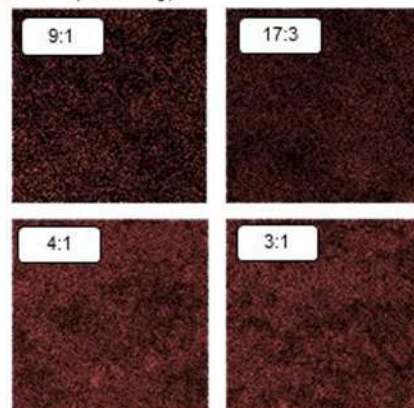
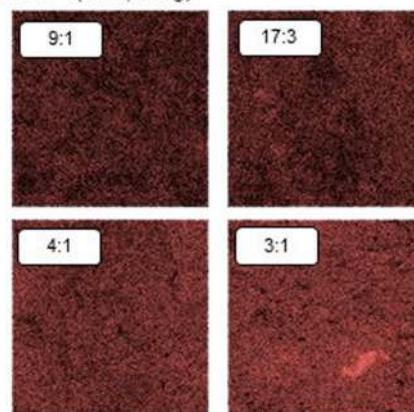
ZnO:V	Element content (%)					Oxide content (%)	
	Zn	O	V	Na	N	ZnO	$\text{V}_2\text{O}_5$
1:0	78.0	22.0	–	–	–	100.0	–
9:1 ( $\text{NaVO}_3$ )	52.0	28.5	13.3	6.2	–	75.7	24.3
17:3 ( $\text{NaVO}_3$ )	43.2	30.0	21.7	5.0	–	62.8	37.2
4:1 ( $\text{NaVO}_3$ )	41.5	33.8	19.8	4.9	–	59.0	41.0
3:1 ( $\text{NaVO}_3$ )	41.6	31.8	21.7	4.9	–	59.0	41.0
9:1 ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ )	48.5	28.7	17.1	–	5.0	68.6	31.4
17:3 ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ )	44.3	28.8	21.7	–	5.3	56.9	43.1
4:1 ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ )	45.3	23.1	26.5	–	5.2	51.7	48.3
3:1 ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ )	44.6	23.9	26.2	–	5.2	43.4	56.6

decrease in values of the lattice parameter [46]. The Scherrer formula ( $D = 0.89 \lambda / \beta \cos \theta$ , where  $D$  is crystallite size,  $\beta$  is FWHM, and  $\lambda$  is the X-ray wavelength) was used to calculate the average crystallite size. The crystallite sizes are similar for all analyzed samples, ranging from 170 to 175 nm (Table 1).

EDS analysis enabled the identification of the elemental composition of the synthesized materials. The numerical data obtained are given in Table 2. Fig. S1 (supplementary materials) shows the spectra of pristine ZnO and ZnO/V materials synthesized using both vanadium precursors.

The synthesized materials are composed mainly of zinc, oxygen, and in the case of the doped samples, vanadium. This fact provides indirect confirmation of the effectiveness of the synthesis of zinc oxide and incorporation of vanadium. Compared with the pristine ZnO, in all modified samples there is a visible decrease in the zinc content in favor of vanadium. The increase in the oxygen content may result from the formation of  $\text{V}_2\text{O}_5$  species besides ZnO. In general, an increase in vanadium concentration leads to an increase in its content in the sample. The empirically obtained ZnO:V ratios are similar to the calculated ratios, but slightly higher vanadium content is observed. The surface mapping images reveal the even distribution of all elements on the material's surface, which confirms that the proposed synthesis method leads to a material with a homogeneous structure. The presence of traces of sodium and nitrogen in the sample structure probably results from the incorporation of atoms of these elements from the vanadium precursor ( $\text{NaVO}_3$  or  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) during the synthesis.

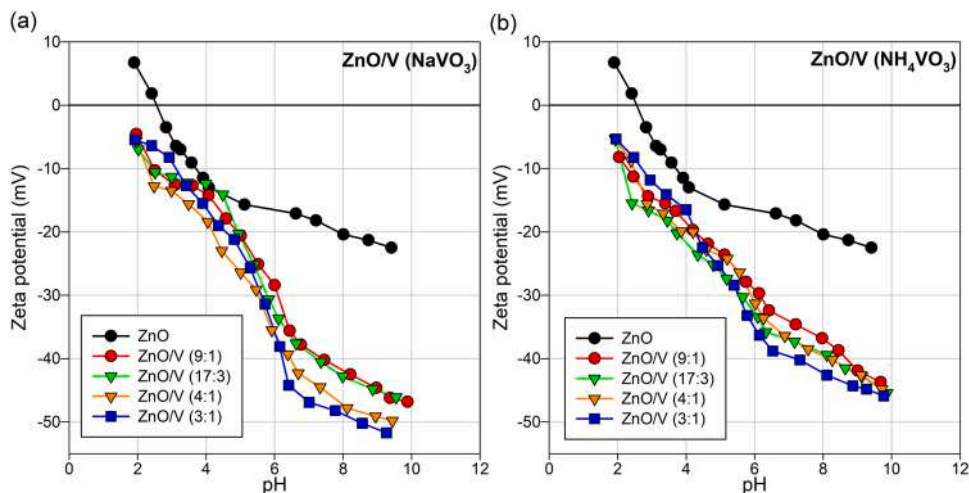
X-ray fluorescence analysis was carried out to determine the oxide composition of the obtained materials. XRF results (cf. Fig. 4a–b) confirmed that the synthesized materials are composed mainly of zinc, vanadium, and oxygen (as was indicated on the EDS spectra and surface mapping) in the forms of ZnO and  $\text{V}_2\text{O}_5$  species. Strong signals with

(a) ZnO/V ( $\text{NaVO}_3$ )(b) ZnO/V ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ )(c) ZnO/V ( $\text{NaVO}_3$ )(d) ZnO/V ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ )

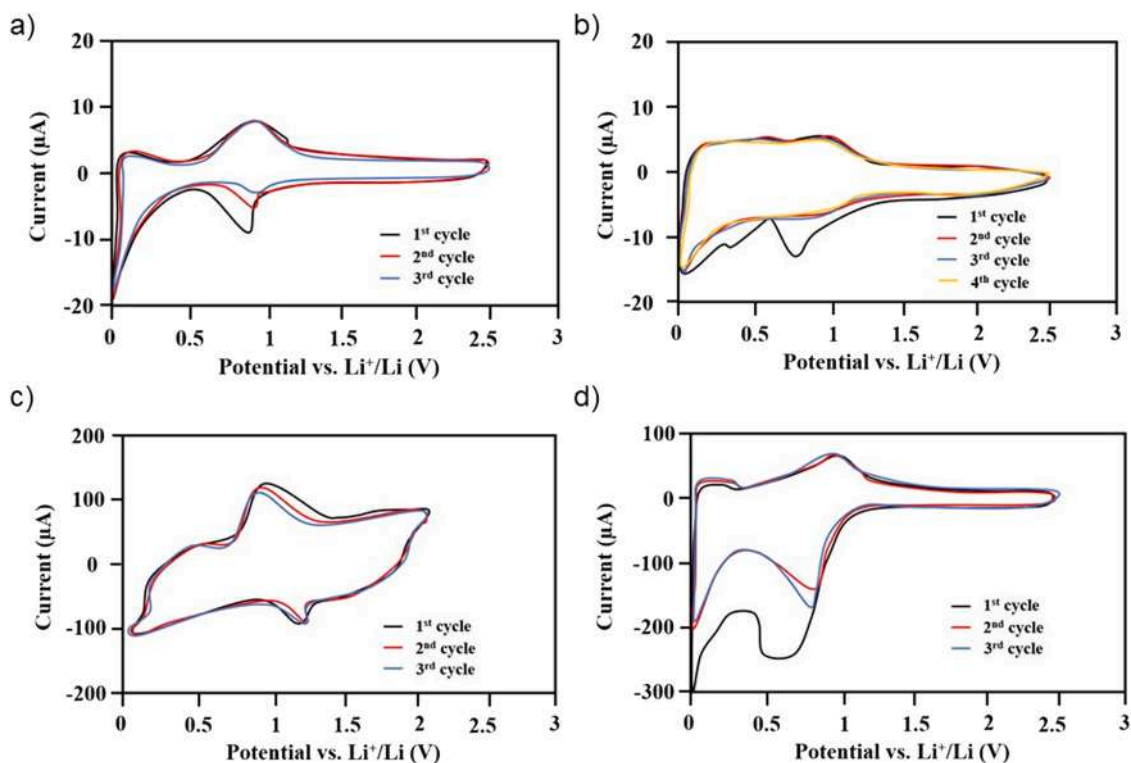
**Fig. 4.** XRF spectra of ZnO and ZnO/V synthesized using (a)  $\text{NaVO}_3$  and (b)  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  as vanadium precursor. Vanadium surface mapping obtained applying EDS analysis for vanadium-modified ZnO samples synthesized using (c)  $\text{NaVO}_3$  and (d)  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  as vanadium precursor at different molar ratios of reagents.

peaks at 8.63 and 9.57 keV, which prove the presence of zinc, were observed for all samples. For all doped samples, the efficiency of V incorporation was confirmed by the presence of peaks at 4.95 and 5.43 keV, characteristic for vanadium. The increase of vanadium content in the samples generated a visible increase in the intensity of the peaks corresponding to vanadium on the XRF spectra. However, it can be seen that the systems are close to vanadium saturation. A much smaller difference in the content of vanadium pentoxide is observed

between the ZnO/V (4:1) and ZnO/V (3:1) samples than between the ZnO/V (9:1) and ZnO/V (17:3) samples, regardless of the type of vanadium precursor. At the stage of optimization of the synthesis process, an attempt was made to obtain ZnO/V (7:3) materials, but the material gelled prematurely during the stirring process, which suggests that the concentration of the vanadium precursor was already too high relative to the zinc content. In Fig. 4c–d the EDS surface mapping of vanadium for the ZnO/V samples is shown. The increased intensity of signals from



**Fig. 5.** Zeta potential vs. pH for ZnO and ZnO/V systems synthesized using (a)  $\text{NaVO}_3$  and (b)  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  as vanadium precursors.



**Fig. 6.** Cyclic voltammetry of (a)  $\text{Li}/\text{Z}_1\text{V}_{10}$ , (b)  $\text{Li}/\text{Z}_1\text{V}_{20}$ , (c)  $\text{Li}/\text{Z}_2\text{V}_{10}$  and (d)  $\text{Li}/\text{Z}_2\text{V}_{20}$  cells in 1 M  $\text{LiPF}_6$  electrolyte in EC:DMC (1:1) for a scanning speed of  $0.5 \text{ mV s}^{-1}$ .

vanadium in samples with a higher concentration of V precursor indirectly confirms the effectiveness of the synthesis – with increasing precursor concentration, the amount of vanadium in the sample increases.

FTIR analysis was performed to determine the characteristic functional groups present on the surface of the obtained materials. Spectra obtained for pure zinc oxide and vanadium-doped ZnO synthesized with the use of  $\text{NaVO}_3$  and  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  as vanadium precursors are shown in Fig. S2 in the supplementary materials. Bands corresponding to the vibrations of O–H hydroxyl groups occur in similar wave ranges for all tested samples, around wavenumbers of  $3400$  and  $1400 \text{ cm}^{-1}$ . Signals from C=O vibrations are visible around wavenumber  $1600 \text{ cm}^{-1}$ . The band with a maximum around  $3400 \text{ cm}^{-1}$  is derived from the vibrations of N–H bonds, the presence of which may be due to unwashed and unreacted residues of the hydrolysis promoter, and also the  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  vanadium precursor. A band resulting from the vibrations of Zn–O bonds is clearly visible for all samples, with its maximum in the wavenumber range  $523\text{--}558 \text{ cm}^{-1}$  [43–45]. The presence of this band indirectly confirms the effectiveness of the synthesis of zinc oxide. The most important difference between the materials doped with vanadium and the reference material is the presence of bands with maxima at  $1010 \text{ cm}^{-1}$  and  $790 \text{ cm}^{-1}$ , which are characteristic for the vibrations of V=O and V–O–V bonds, respectively [48]. This fact also indirectly confirms the effectiveness of the incorporation of vanadium into the structure of zinc oxide.

The value of the electrokinetic potential is extremely important when assessing the effectiveness of the adsorption process, which is essential for applications of the obtained materials in catalysis. The positive surface charge causes the strongest electrostatic attraction to occur in the case of low cationic material particles. The presence of a positive charge on the surface of the material is related to the protonization of OH groups. Fig. 5 shows the dependence of the electrokinetic potential vs. pH of the solution for the tested materials. The graphs show that the zeta potential is positive only for pure ZnO in a solution with a pH of about 2. As the pH of the solution increases, the zeta potential for pure ZnO decreases, reaching the lowest value of approximately

$-22.5 \text{ mV}$  at pH 9.5. An isoelectric point was observed only for the pristine ZnO sample. Charge compensation on the ZnO surface occurs at a zeta potential value of zero. Materials synthesized using  $\text{NaVO}_3$  as a precursor of vanadium, have a negative zeta potential in the entire tested pH range. Its maximum value is  $-5 \text{ mV}$  for all vanadium concentrations, and the minimum value ranges from  $-46$  to  $-52 \text{ mV}$ . In turn, materials synthesized using  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  as a vanadium precursor give zeta potential values that are almost identical for all samples. The maximum value of the zeta potential is  $-5 \text{ mV}$  and the minimum is  $-45 \text{ mV}$ , regardless of the vanadium concentration used. However, there is a strong reduction in the potential at particular pH values for samples modified with vanadium species, regardless of the type of vanadium precursor applied. This is in agreement with the findings of Chan et al., who reported a drop in the zeta potential value of zinc oxide doped with iron and silver [49].

### 3.2. Electrochemical tests

Electrochemical tests were carried out using cyclic voltammetry analysis. The symbols used in this section are explained in Table S1. The results for pure zinc oxide are reported in the supplementary materials in Fig. S3a, while Fig. 6a shows the voltamperogram for  $\text{Z}_1\text{V}_{10}$  at a scan rate of  $0.5 \text{ mV s}^{-1}$ . The first cycle recorded deviates from the following two cycles in the cathode peak height at about  $0.97 \text{ V}$ , due to side reactions taking place on the electrode surface and the formation of a solid electrolyte interphase (SEI) layer due to electrolyte decomposition. The aforementioned main cathode peak is attributed to the insertion of lithium ions into the  $\text{Z}_1\text{V}_{10}$  structure, related to the reduction of  $\text{V}^{5+}$  to  $\text{V}^{3+}$ . The main anode peak located at around  $1.03 \text{ V}$  corresponds to the reverse deinsertion reaction of lithium ions and the oxidation reaction of  $\text{V}^{3+}$  to  $\text{V}^{5+}$ . The precise overlapping of the anode peaks indicates high reversibility and good cyclic efficiency [50]. On a voltamperogram of the same material, at a higher scanning speed (Fig. S3b), two extended anode peaks can be distinguished, at approximately  $1.20$  and  $1.9 \text{ V}$ , related to lithium ion deinsertion [50,51].



The doping of vanadium into ZnO results in a reduction in the band gap width. In contrast to other transition metals, vanadium is substituted in the +5 and +3 oxidation states, which causes deterioration in the hexagonal structure of ZnO. ZnO particles with substituted transition metals have ferromagnetic properties at room temperature, while those with substituted vanadium exhibit loss of these properties. The loss of these properties is proportional to the concentration of the vanadium. The reason for these changes is the decentralized position occupied by the  $V^{2+}$  ion, which has a greater ionic size than  $Zn^{2+}$ . As the V–O bond is more polarized than Zn–O, the decentralized V–O bond present in the vanadium-substituted zinc oxide causes the presence of a permanent dipole, which aligns itself by emitting a magnetic field [52]. The disappearance of the peaks after the first cycle can be seen at the higher scanning speed (cf. Fig. S3b). The polarity [35] was then immediately switched to +0.5 V to initiate lithium deintercalation, recording the change in current. Compared with the mesoporous vanadium oxide, the control sample (non-porous electrode) showed a very slow decay of current, indicating that the charge characteristic of the non-porous vanadium oxide is much slower in cationic deintercalation. Vanadium oxide in the lamellar phase differs from the control sample in terms of loading capacity. In the case of the mesoporous  $V_2O_5$  film, the initial increase in current was much greater than in the case of non-porous vanadium oxide, which was also confirmed by the voltamperogram. These improved properties can be explained by the larger surface area, which facilitated charge transport in the mesoporous vanadium oxide.

Cyclic voltammetry measurements for  $Z_1V_{20}$  were performed at two scanning speeds. The voltamperograms shown in Fig. 6b and S3c were obtained at speeds of  $0.5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  and  $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , respectively. In Fig. 6b, during the first cycle, two distinct cathode peaks appear at approx. 0.45 V and 0.80 V. The changes in the size and location of cathode peaks between the first cycle and the others are related to side reactions on the electrode surface, as well as degradation of the electrolyte and the formation of a film layer on its surface [53]. In the anode process, a flattened peak appeared repeatedly at approximately 1.05 V, confirming the  $\text{Li}^+$  ion deinsertion process [54]. Fig. S3c shows a voltamperogram for the same material at a faster scan speed. During the first cycle, at the beginning of the reduction process, there is a high single peak corresponding to a potential of approximately 0.38 V. It is much larger than the peaks in subsequent cycles at the same potential value, which is related to the formation of an SEI passivation film layer during the first cycle. During the anode reaction, at 1.20 V there is a peak corresponding to vanadium reduction and the deinsertion process of  $\text{Li}^+$  ions [55]. The anode peaks coincide in the first two cycles, while in the last tested cycle the peak is significantly flattened and slightly marked. Anode peaks at potentials of approx. 0.23, 0.45 and 0.49 V may be associated with the multistage process of decomposition of lithium–zinc alloys and decomposition of the passivating film layer [56]. It should be noted that in the CV curves a stable stage was reached after the first cycle of cathode construction – this is confirmed by the overlapping profiles observed in the anode processes [57]. In addition, redox peaks centered at 0–1 V emerge between 0.01 and 3.0 V in the first cycle, suggesting potential multiple phase transitions in redox processes [58]. Note that the last two redox couples are highly reversible and remain in all of the cycles, indicating the irreversible phase transition endpoint which appeared in the voltage range of 0.5–0.8 V versus  $\text{Li}/\text{Li}^+$  during the first reduction process. By analyzing the integral range of the CV curves, capacity loss may be observed in the second reduction process; this can be attributed to the irreversible phase transition rather than SEI layer formation. Another possibility is that the position of the reduction peak observed in the first cycle is influenced by the reduction of the electrolyte.

The  $Z_2V_{10}$  voltamperogram shown in Fig. 6c has a greatly extended cathode peak located at about 1.2 V, related to the gradual process of  $\text{Li}^+$  insertion [59]. The shape of the voltamperogram resembles the shape of the graph for pure zinc oxide more than in the case of any of the other tested materials, which may indicate that the enriching with vanadium

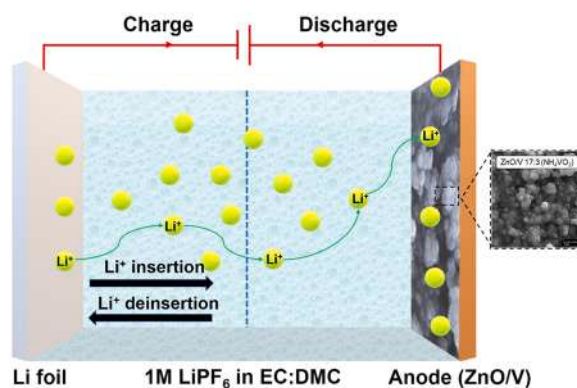


Fig. 7. Suggested mechanism of electrochemical performance of ZnO/V material.

compound participates poorly in the electrode reaction. Advantages related to the VO structure include an increase in the electrode/electrolyte interface, a shortening of the diffusion distance for  $\text{Li}^+$ , and an increase in electron transport [60]. Additionally, easy adaptation to the induced deformation was observed, as well as suppression of agglomeration and improved cycle stability [61,62]. A final advantage is the promotion of cell packing density, especially in the case of hollow  $V_2O_5$  microspheres with a thicker coating [63]. Very often with systems of this type, mass phenomena (relating to the appearance of bulk resistance) are mentioned, which arise as a result of the electronic conductivity of the active material and the ionic conductivity of the electrolyte filling the pores of composite electrodes, and also occur as a result of structural changes during the cycles.

Fig. 6c and S3d show similar oxidation and reduction peaks at about 0.8 V and 1.0 V. In addition, Fig. S3d shows that a new peak appears and then disappears, in contrast to Fig. 6c (anodic), and the cathode peaks on the left side are not present at the top, which may indicate the presence of vanadium (reducing). The anode is slightly choked; a new peak appears and disappears in the third cycle. Note that cycle 1 always involves system stabilization.

In Fig. 6d, a smaller drop in capacitance was observed – the peak did not disappear. Overpotentials were noted, because they are shifted; here we have a slight anode peak at 0.2 V (there is none at  $0.8 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ). The anode peaks are present everywhere, in the same place on almost every CV. The effect of the presence of vanadium can be seen best in Fig. S3e. The oxidation peak always remains, and a distinctly different reduction mechanism is noticeable, always with the same oxidation. On further analysis (Fig. S3f), a large drop in capacitance after the first cycle is observed, supported by the disappearance of the peak at 0.7 V. In view of the large voltage range used for evaluating the electrochemical performance of  $V_2O_5$  as an anode material, it is necessary to find a favorable configuration of  $V_2O_5$  for coping with the negative effects induced by deep charge/discharging and ensuring the integrity and reproducibility of the electrochemical response.

From the above results, it can be concluded that the cycling stability of the  $Z_2V_{20}$  anode benefits from its unique structural advantages: enlargement of the real area for electrochemical reaction, enhanced transport of both  $\text{Li}^+$  and electrons, buffering of induced stress and strain, and suppression of agglomeration. The rate at which lithium ions diffuse in both directions, i.e. into and out of the material, is very important [64]. Moreover, reducing the grains of the material, leading to an increase in the ratio of the exposed surface to their volume, increases the speed of this process, shortening the diffusion path [65,66]. The conductivity can also be increased by controlling the microstructure and morphology of the crystallites. Particularly for layered materials, certain grain shapes minimize the diffusion path [67]. It was observed that the mesoporous nature of the materials facilitates the penetration of the electrolyte, thus ensuring good electrical contact with the electrode



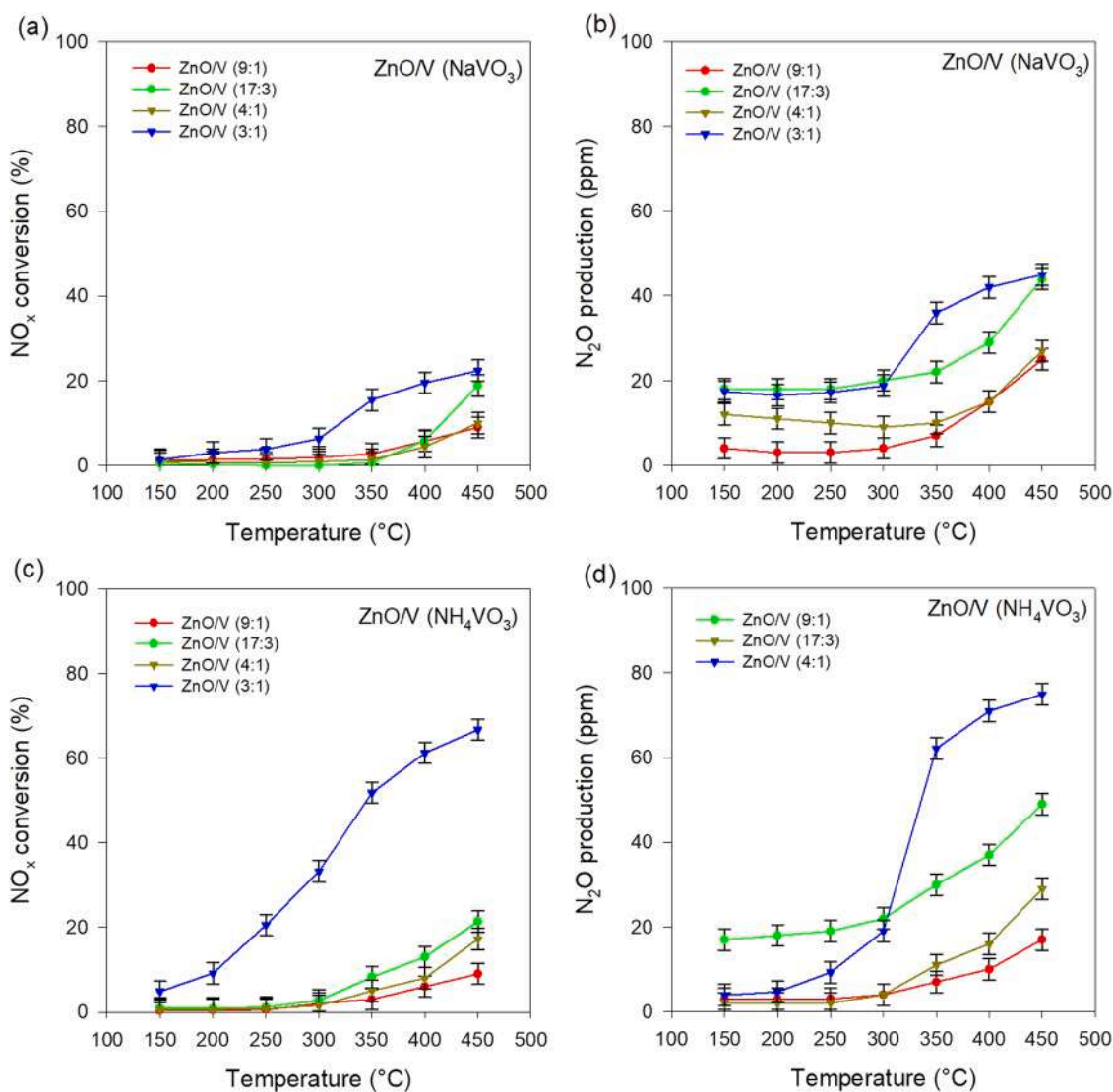


Fig. 8. Results of catalytic tests, including (a, c) NO<sub>x</sub> conversion and (b, d) N<sub>2</sub>O production.

and accelerating the diffusion kinetics.

Based on the collected experimental data, a suggested mechanism for the electrochemical performance of the ZnO/V hybrid is presented in Fig. 7.

Information may be found in the literature about the large loss of capacity in the first cycle, which is responsible for the irreversible formation of SEI during discharge. Due to the large volume changes, the electrodes contribute to an unstable SEI and irreversible power losses beyond the first cycle, which may also explain the unexpectedly high second discharge capacity. The addition of vanadium is intended to prevent this process.

### 3.3. Catalytic tests

The catalytic performance of the ZnO/V catalysts was studied using ammonia-induced selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> in the temperature range 150–450 °C. The results of NH<sub>3</sub>-SCR catalytic tests obtained for all synthesized ZnO/V materials are presented in Fig. 8.

In the case of all tested samples, an increase in the reaction temperature accelerated NO<sub>x</sub> conversion (cf. Fig. 8a and c). All samples reached maximum NO<sub>x</sub> conversion at the highest applied temperature. The data show that the type of vanadium promoter used during synthesis had a very significant impact on the catalytic performance of the

obtained materials. Samples synthesized with ammonium metavanadate produced higher NO<sub>x</sub> conversion rates than those synthesized with the use of NaVO<sub>3</sub>. This may be related to the presence of impurities in the materials' structures originating from the promoter of the vanadium compounds used in the synthesis. As mentioned in the section on physicochemical characteristics, traces of sodium and nitrogen are present in the analyzed materials. Sodium is commonly known as a catalyst poison [68,69]; thus even low levels of this element may significantly reduce catalytic performance, while the presence of nitrogen in the form of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> may strengthen the catalytic activity of the materials.

The materials with lower vanadium content (ZnO:V molar ratios of 9:1, 17:3 and 4:1), regardless of the vanadium precursor used, do not display significant catalytic properties – in the low-temperature SRC range (150–300 °C) conversion of NO<sub>x</sub> is practically non-existent. The samples with the highest vanadium content enabled to obtain the highest NO<sub>x</sub> conversion rates, but the sample synthesized with the use of NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> as vanadium precursor achieved much better catalytic performance. The ZnO/V 3:1 (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>) sample allowed to obtain the highest nitrogen oxides conversion rate, which reached 67% at 450 °C. The results suggest that ZnO has significant potential to serve as an advantageous support in novel NH<sub>3</sub>-SCR catalysts.

In comparison with the commonly used TiO<sub>2</sub>, zinc oxide reveals

**Table 3**  
SCR catalytic performance of various materials reported in previous studies.

Catalyst type	NO <sub>x</sub> conversion rate (%)	Temperature (°C)	Reference
3% CeO <sub>2</sub> -ZnO	62	270	[75]
ZnO	31	250	[76]
5% MnO <sub>x</sub> -ZnO	75	270	[76]
Fe-Mn/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90	250	[77]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /CeO <sub>2</sub> / Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80	49	[78]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub> / Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	61	34	[78]
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	83	400	[79]
ZnO/V 3:1 (NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> )	67	450	this research

similar favorable properties for application as a support for catalysts: an approximate band gap of 3.0–3.3 eV, high thermal stability, and easy preparation of nanostructures with diverse morphologies [70–72]. Moreover, Lewis and Brønsted acid sites can exist simultaneously on the surface of ZnO [73], indicating that ZnO might be able to promote the de-NO<sub>x</sub> activity of a catalyst at low temperature [74]. In tests carried out over molybdenum-based catalysts, a catalyst impregnated onto ZnO nanorod arrays exhibited improved activities at 100–250 °C compared with its analogue fabricated from TiO<sub>2</sub> nanorod arrays [74]. Cerium catalysts were also embedded on a ZnO support, achieving improved performance in the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR process [75]. Therefore, the combination of an active support with a vanadium catalytic mass results in improved catalytic performance when the components are present in a suitable ratio. Comparison with data available in the literature is shown in Table 3.

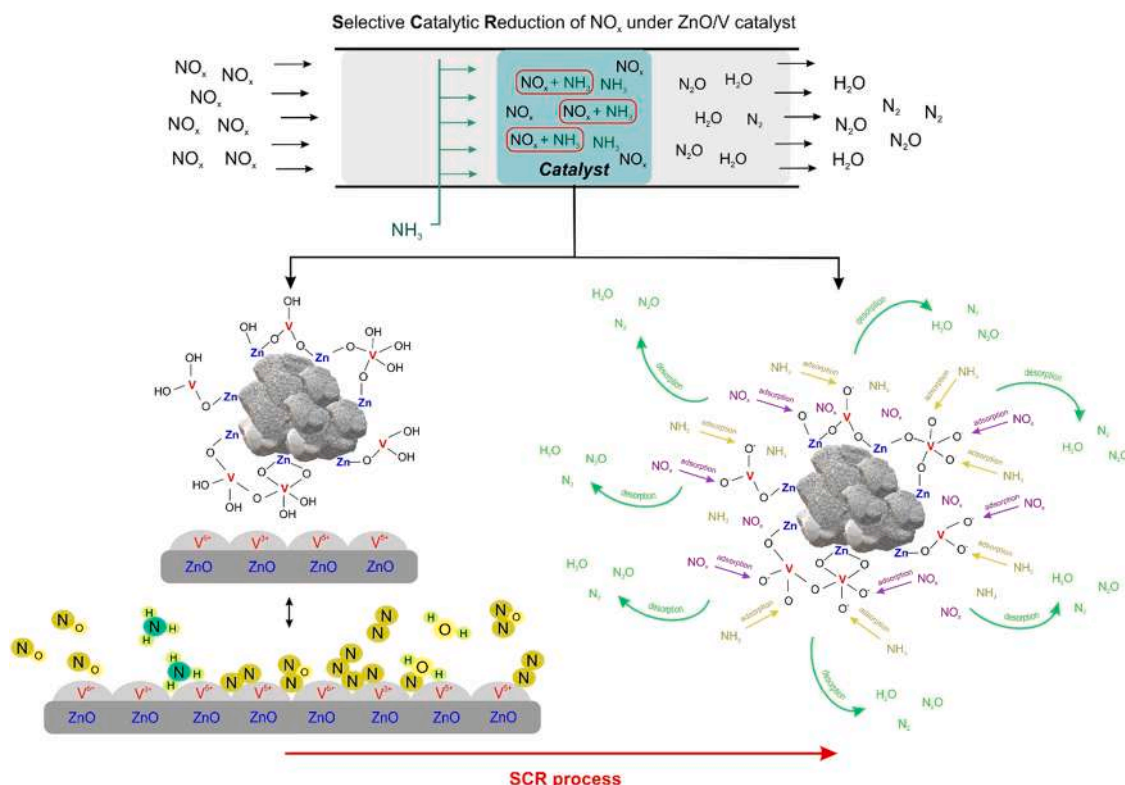
The obtained material exhibits better conversion of nitrogen oxides than pure zinc oxide, although compared to other modified oxide materials it is not so spectacular. Further modifications of the synthesized material could significantly contribute to the improvement of their catalytic properties as more complex systems seem to act better in SCR

process. On the basis of such observations, it should be concluded that modification with vanadium compounds contributes to the improvement of catalytic properties of pure zinc oxide which additionally justifies the study undertaken.

During the experiments the by-product concentration was constantly measured; the results of these measurements are presented in Fig. 8b and d. The amount of N<sub>2</sub>O in the case of samples with lower vanadium content remained constant in a temperature range of 150–300 °C, and above this range increased slightly – mostly not exceeding 50 ppm. Only for the ZnO/V 3:1 (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>) sample, higher N<sub>2</sub>O production was observed, reaching almost 80 ppm at 450 °C. In comparison with samples obtained with the use of NaVO<sub>3</sub> as vanadium precursor, NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> samples exhibited better catalytic performance, but also produced more of the by-product. Based on the results, a mechanism for the catalytic performance of ZnO/V materials was proposed (cf. Fig. 9).

#### 4. Conclusions

The focus of this study was the synthesis of vanadium-doped ZnO and investigation of its electrochemical and catalytic performance. The effectiveness of ZnO/V synthesis was proved by the results of EDS and XRF analyzes, which confirmed the expected percentage contribution of zinc, vanadium and oxygen, as well as FTIR spectra, which contained bands corresponding to vibrations of Zn–O bonds (in the wavenumber range 523–558 cm<sup>-1</sup>) and V=O and V–O–V bonds (maxima at 1010 cm<sup>-1</sup> and 790 cm<sup>-1</sup>). Increasing the concentration of vanadium up to 10 wt% resulted in an increase in the material's surface area, which reached a maximum value of 75 m<sup>2</sup>/g for ZnO/V 9:1, followed by a gradual decrease to a minimum value of 22 m<sup>2</sup>/g for the ZnO/V 3:1 samples. The fabricated samples exhibited a narrow range of pore size distribution and satisfactory pore volume – this may result from free spaces between primary nanoparticles, especially since no hysteresis loop was observed on the BET isotherms. Irrespective of the amount and type of vanadium precursor used, all samples had a crystalline hexagonal wurtzite structure similar to pristine zinc oxide. The incorporation



**Fig. 9.** Suggested mechanism of selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with ZnO/V catalyst.

of vanadium into the ZnO structure also caused a significant reduction in the zeta potential at particular pH values for all tested samples – the maximum value of the zeta potential was  $-5$  mV and the minimum was  $-52$  mV, regardless of the vanadium concentration used.

The verification of the proposed methodology for the synthesis of ZnO/V included electrochemical and catalytic tests. Cyclic voltammetry tests not only showed the presence of peaks corresponding to vanadium oxide, but also indicated the possibility of using the obtained hybrid as a feed material in a lithium-ion cell. It can be concluded that the cycling stability of the anode made with the designed ZnO/V material benefits from its unique structural advantages: enlargement of the real area available for electrochemical reaction, enhanced transport of both  $\text{Li}^+$  and electrons, buffering of induced stress and strain, and suppression of agglomeration. The proposed material provides short lithium-ion paths and high electron and ion conductivity, and the space between the ions can accommodate large volume changes. It was observed that the mesoporous nature of the materials facilitates the penetration of the electrolyte, thus ensuring good electrical contact with the electrode and accelerating the diffusion kinetics.

The catalytic performance of the tested samples was related to the type of vanadium precursor used in the synthesis – materials synthesized with  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  enabled to obtain higher  $\text{NO}_x$  conversion rates than those in which  $\text{NaVO}_3$  was used. Among the tested samples, ZnO/V 3:1 ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) achieved the best SCR catalytic performance, reaching a nitrogen oxides conversion rate of 67% at a temperature of  $450^\circ\text{C}$ , which may be considered as a promising result. This study has shown that ZnO doping with vanadium leads to the systems with improved electrochemical properties and higher catalytic activity, making them promising hybrid materials that may find broad applications in electrochemistry, SCR catalysis, and other related fields.

#### CRedit authorship contribution statement

**Ewelina Weidner:** Investigation, Methodology, Formal analysis, Writing – original draft. **Beata Kurc:** Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Writing – original draft. **Marita Pigłowska:** Investigation of electrochemical properties of the materials using cyclic voltammetry analysis (CV), Writing – original draft. **Bogdan Samojeđen:** Investigation of catalytic properties of the materials using selective catalytic reduction processes (SCR). **Agnieszka Kołodziejczak-Radzimska:** Conceptualization, Methodology, Writing – original draft. **Teofil Jesionowski:** Conceptualization, Methodology, Writing – original draft. **Filip Ciesielczyk:** Project administration, Writing – review & editing, Verification of the final version of the manuscript.

#### Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Data availability

Data will be made available on request.

#### Acknowledgments

This work was supported by the National Science Centre Poland under research project no. 2018/29/B/ST8/01122.

#### Appendix A. Supporting information

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at [doi:10.1016/j.jece.2022.108780](https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108780).

#### References

- [1] A. Kołodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski, Zinc oxide-from synthesis to application: a review, *Materials* 7 (2014) 2833–2881, <https://doi.org/10.3390/ma7042833>.
- [2] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. J. Cho, H. Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 1–103, <https://doi.org/10.1063/1.1992666>.
- [3] G. Heiland, E. Mollwo, F. Stöckmann, Electronic processes in zinc oxide, *Solid State Phys.* 8 (1959) 191–323, [https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60481-6](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60481-6).
- [4] R. Ahuja, L. Fast, O. Eriksson, J.M. Wills, B. Johansson, Elastic and high pressure properties of ZnO, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 8065–8067, <https://doi.org/10.1063/1.367901>.
- [5] M. Wysokowski, M. Motylenko, H. Stocker, V.V. Bazhenov, E. Langer, A. Dobrowolska, K. Czaczyk, R. Galli, A.L. Stelling, T. Behm, L. Klapiszewski, D. Ambrożewicz, M. Nowacka, S.L. Molodtsov, B. Abendroth, D.C. Meyer, K. J. Kurzydowski, T. Jesionowski, H. Ehrlich, An extreme biomimetic approach: hydrothermal synthesis of B-chitin/ZnO nanostructured composites, *J. Mater. Chem. B.* 1 (2013) 6469–6476, <https://doi.org/10.1039/c3tb21186j>.
- [6] M. Anjum, R. Miandad, M. Waqas, F. Gehany, M.A. Barakat, Remediation of wastewater using various nano-materials, *Arab. J. Chem.* 12 (2019) 4897–4919, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.10.004>.
- [7] V. Consonni, J. Briscoe, E. Kärber, X. Li, T. Cossuet, ZnO nanowires for solar cells: a comprehensive review, *Nanotechnology* 30 (2019), 362001, <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab1f2e>.
- [8] L. Schmidt-Mende, J.L. MacManus-Driscoll, ZnO – nanostructures, defects, and devices, *Mater. Today* 10 (2007) 40–48, [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(07\)70078-0](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(07)70078-0).
- [9] D.P. Norton, Y.W. Heo, M.P. Ivill, K. Ip, S.J. Pearton, M.F. Chisholm, T. Steiner, ZnO: growth, doping & processing, *Mater. Today* 7 (2008) 34–40, [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(04\)00287-1](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00287-1).
- [10] W. Zhang, L. Du, Z. Chen, J. Hong, L. Yue, ZnO nanocrystals as anode electrodes for lithium-ion batteries, *J. Nanomater.* 8 (2016) 1–7, <https://doi.org/10.1155/2016/8056302>.
- [11] Z. Ge, C. Wang, T. Chen, Z. Chen, T. Wang, L. Guo, G. Qi, J. Liu, Preparation of Cu-doped ZnO nanoparticles via layered double hydroxide and application for dye-sensitized solar cells, *J. Phys. Chem. Solids* 150 (2020), 109833, <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109833>.
- [12] Y. Gong, X. Wu, X. Li, A. Wang, M. Zhang, Y. Chen, Enhanced acetone sensing properties of Pt@Al-doped ZnO core-shell nanoparticles, *Sens. Actuators B Chem.* 329 (2020), 129153, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.129153>.
- [13] M. Elias, M.N. Uddin, M.A. Hossain, J.K. Saha, I.A. Siddiquey, D.R. Sarker, Z. R. Diba, J. Uddin, M.H. Rashid Choudhury, S.H. Firoz, An experimental and theoretical study of the effect of Ce doping in ZnO/CNT composite thin film with enhanced visible light photo-catalysis, *Int. J. Hydrog. Energy* 44 (2019) 20068–20078, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.056>.
- [14] S. Rafique, A.K. Kasi, Aminullah, J.K. Kasi, M. Bokhari, Zafar Shakoor, Fabrication of Br doped ZnO nanosheets piezoelectric nanogenerator for pressure and position sensing applications, *Curr. Appl. Phys.* 21 (2021) 72–79, <https://doi.org/10.1016/j.cjap.2020.10.004>.
- [15] K.E. Salem, A.M. Mokhtar, I. Soliman, M. Ramadan, B.S. Shaheen, N.K. Allam, Ge-doped ZnO nanorods grown on FTO for photoelectrochemical water splitting with exceptional photoconversion efficiency, *Int. J. Hydrog. Energy* 46 (2020) 209–220, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.208>.
- [16] S.Y. Wakhare, M.D. Deshpande, Structural, electronic and optical properties of metalloid element (B, Si, Ge, As, Sb, and Te) doped g-ZnO monolayer: a DFT study, *J. Mol. Graph. Model* 101 (2020), 107753, <https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2020.107753>.
- [17] S. Johnson Jayakumar, J. Vasudevan, B. Arunkumar, M. Jothibas, A. Rajeswari, R. Sathikumara, A. Muthuvel, Structural, optical and magnetic behavior of Sn doped ZnO nanoparticles prepared by solid state method, *Mater. Today Proc.* 48 (2020) 371–376, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.376>.
- [18] P. Sundaram, S. Inbanathan, G. Arivazhagan, Structural and optical properties of Mn doped ZnO nanoparticles prepared by co-precipitation method, *Phys. B Phys. Condens. Matter* 574 (2019), 411668, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.411668>.
- [19] S. Nallusamy, G. Nammalvar, Enhancing the saturation magnetisation in Ni doped ZnO thin films by TOPO functionalization, *J. Magn. Magn. Mater.* 485 (2019) 297–303, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.04.089>.
- [20] S.N. Chen, M.Z. Huang, Z.H. Lin, C.P. Liu, Enhancing charge transfer for ZnO nanorods based triboelectric nanogenerators through Ga doping, *Nano Energy* 65 (2019), 104069, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.104069>.
- [21] W.J. Seol, G. Anoop, H. Park, C.W. Shin, J.Y. Lee, T.Y. Kim, W.S. Kim, H. Joh, S. Samanta, J.Y. Jo, Ferroelectricity in solution-processed V-doped ZnO thin films, *J. Alloy. Compd.* 853 (2021), 157369, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157369>.
- [22] E. Weidner, A. Piasecki, K. Siwińska-Ciesielczyk, T. Jesionowski, F. Ciesielczyk, Synthesis of vanadium-enriched oxide materials via modified sol-gel route with the use of waste solutions contaminated with vanadium ions, *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 56 (2020) 60–75, <https://doi.org/10.37190/PPMP/126683>.
- [23] P. Poizat, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J.-M. Tarascon, Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries, *Nature* 407 (2000) 496–499, <https://doi.org/10.1038/35035045>.
- [24] S.F. Cogan, N.M. Nguyen, S.J. Perrotti, R.D. Rauh, Optical properties of electrochromic vanadium pentoxide, *J. Appl. Phys.* 66 (1989) 1333–1337, <https://doi.org/10.1063/1.344432>.



- [25] J. Haber, M. Witko, R. Tokarz, Vanadium pentoxide I. Structures and properties, *Appl. Catal. A Gen.* 157 (1997) 3–22, [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(97\)00017-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00017-3).
- [26] K. Takahashi, Y. Wang, G. Cao, Growth and electrochromic properties of single-crystal  $V_2O_5$  nanorod arrays, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 1–3, <https://doi.org/10.1063/1.1857087>.
- [27] N.F. Mott, Conduction in glasses containing transition metal ions, *J. Non Cryst. Solids* 1 (1968) 1–17, [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(68\)90002-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(68)90002-1).
- [28] N. Fateh, G.A. Fontalvo, C. Mitterer, Structural and mechanical properties of dc and pulsed dc reactive magnetron sputtered  $V_2O_5$  films, *J. Phys. D Appl. Phys.* 40 (2007) 7716–7719, <https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/24/019>.
- [29] S. Jiang, Y. Wang, Synthesis and characterization of vanadium-doped  $LiFePO_4/C$  electrode with excellent rate capability for lithium-ion batteries, *Solid State Ion.* 335 (2019) 97–102, <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.03.002>.
- [30] L. Wei, T.S. Zhao, L. Zeng, Y.K. Zeng, H.R. Jiang, Highly catalytic and stabilized titanium nitride nanowire array-decorated graphite felt electrodes for all vanadium redox flow batteries, *J. Power Sources* 341 (2017) 318–326, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.12.016>.
- [31] P.C. Ghimire, R. Schweiss, G.G. Scherer, N. Wai, T.M. Lim, A. Bhattarai, T. D. Nguyen, Q. Yan, Titanium carbide-decorated graphite felt as high performance negative electrode in vanadium redox flow batteries, *J. Mater. Chem. A* 6 (2018) 6625–6632, <https://doi.org/10.1039/c8ta00464a>.
- [32] M. Gencten, Y. Sahin, A critical review on progress of the electrode materials of vanadium redox flow battery, *Int. J. Energy Res* 44 (2020) 7903–7923, <https://doi.org/10.1002/er.5487>.
- [33] F.L. Assem, A. Oskarsson, Vanadium, *Handb. Toxicol. Met.* Fourth Ed. 1 (2015) 1347–1367, <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59453-2.00060-3>.
- [34] P. Hu, W.Z. Lang, X. Yan, X.F. Chen, Y.J. Guo, Vanadium-doped porous silica materials with high catalytic activity and stability for propane dehydrogenation reaction, *Appl. Catal. A Gen.* 553 (2018) 65–73, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.01.014>.
- [35] D.W. Lee, B.R. Yoo, Advanced metal oxide (supported) catalysts: synthesis and applications, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 3947–3959, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.08.004>.
- [36] D.W. Kwon, D.H. Kim, S. Lee, J. Kim, H.P. Ha, A dual catalytic strategy by the nature of the functionalization effect as well as active species on vanadium-based catalyst for enhanced low temperature SCR, *Appl. Catal. B Environ.* 289 (2021), 120032, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120032>.
- [37] R. Adams, L. Xu, K. Moller, T. Nein, W.N. Delgass, Zeolite encapsulated vanadium oxo species for the catalytic reduction of NO by  $NH_3$ , *Catal. Today* 1 (1997) 263–278, [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00154-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00154-X).
- [38] G. Went, L.-J. Leu, R. Rosin, A. Bell, The effects of structure on the catalytic activity and selectivity of  $V_2O_5/TiO_2$  for the reduction of NO by  $NH_3$ , *J. Catal.* 505 (1992) 492–505, [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(92\)90337-H](https://doi.org/10.1016/0021-9517(92)90337-H).
- [39] Y. Ganjkanlou, T.V.W. Janssens, P. Vennestrom, L. Mino, M.C. Paganini, M. Signorile, S. Bordiga, G. Belier, Location and activity of  $VO_x$  species on  $TiO_2$  particles for  $NH_3$ -SCR catalysis, *Appl. Catal. B Environ.* 278 (2020), 119337, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119337>.
- [40] Y. Inomata, S. Hata, E. Kiyonaga, K. Morita, K. Yoshida, M. Haruta, T. Murayama, Synthesis of bulk vanadium oxide with a large surface area using organic acids and its low-temperature  $NH_3$ -SCR activity, *Catal. Today* 376 (2020) 188–196, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.06.041>.
- [41] I.E. Wachs, The generality of surface vanadium oxide phases in mixed oxide catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 391 (2011) 36–42, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.08.048>.
- [42] K. Rekha, M. Nirmala, M.G. Nair, A. Anukalini, Structural, optical, photocatalytic and antibacterial activity of zinc oxide and manganese doped zinc oxide nanoparticles, *Phys. B* 405 (2010) 3180–3185, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.04.042>.
- [43] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1052–1069, <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [44] D. Ramimoghadam, M. Zobir, B. Hussein, Y.H. Taufiq-yap, Synthesis and characterization of ZnO nanostructures using palm olein as biotemplate, *Chem. Cent. J.* 7 (2013) 1–10, <https://doi.org/10.1186/1752-153X-7-71>.
- [45] V. Srivastava, D. Gusain, Y.C. Sharma, Synthesis, characterization and application of zinc oxide nanoparticles (n-ZnO), *Ceram. Int.* 39 (2013) 9803–9808, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.04.110>.
- [46] R. Joshi, P. Kumar, A. Gaur, K. Asokan, Structural, optical and ferroelectric properties of V doped ZnO, *Appl. Nanosci.* 4 (2013) 531–536, <https://doi.org/10.1007/s13204-013-0231-z>.
- [47] D. Toloman, A. Mesaros, A. Popa, T. Silipas, S. Neamtu, G. Katona, V-doped ZnO particles: synthesis, structural, optical and photocatalytic properties, *J. Mater. Sci. Mater. Electron* 27 (2016) 5691–5698, <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4480-y>.
- [48] C. O'Dwyer, V. Lavayen, S. Newcomb, M. Santa Ana, E. Benavente, G. González, C. M.S. Torres, Vanadate conformation variations in vanadium pentoxide nanostructures, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) 29–35, <https://doi.org/10.1149/1.2746556>.
- [49] Y.Y. Chan, Y.L. Pang, S. Lim, C.W. Lai, A.Z. Abdullah, W.C. Chong, Biosynthesized Fe- and Ag-doped ZnO nanoparticles using aqueous extract of *Clitoria ternatea* Linn for enhancement of sonocatalytic degradation of Congo red, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 27 (2020) 34675–34691, <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06583-z>.
- [50] S. Hu, Y. Song, S. Yuan, H. Liu, Q. Xu, Y. Wang, C.X. Wang, Y.Y. Xia, A hierarchical structure of carbon-coated  $Li_3VO_4$  nanoparticles embedded in expanded graphite for high performance lithium ion battery, *J. Power Sources* 303 (2016) 333–339, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.11.015>.
- [51] C. Niu, J. Li, H. Jin, H. Shi, Y. Zhu, W. Wang, M. Cao, Self-template processed hierarchical  $V_2O_5$  nanobelts as cathode for high performance lithium ion battery, *Electrochim. Acta* 182 (2015) 621–628, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.113>.
- [52] P. Singh, R. Kumar, R.K. Singh, Progress on transition metal-doped ZnO nanoparticles and its application, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (2019) 17130–17163, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01561>.
- [53] J. Wang, G. Wu, G. Gao, X. Zhou, Characterization and electrochemical performances of vanadium oxide films doped with metal ions, *Key Eng. Mater.* 537 (2013) 174–178, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.537.174>.
- [54] Z. Liang, Y. Zhao, L. Ouyang, Y. Dong, Q. Kuang, X. Lin, X. Liu, D. Yan, Synthesis of carbon-coated  $Li_3VO_4$  and its high electrochemical performance as anode material for lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 252 (2014) 244–247, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.12.019>.
- [55] Z. Liang, Z. Lin, Y. Zhao, Y. Dong, Q. Kuang, X. Lin, X. Liu, D. Yan, New understanding of  $Li_3VO_4/C$  as potential anode for Li-ion batteries: preparation, structure characterization and lithium insertion mechanism, *J. Power Sources* 274 (2015) 345–354, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.024>.
- [56] H. Liu, L. Shi, D. Li, J. Yu, H.M. Zhang, S. Ullah, B. Yang, C. Li, C. Zhu, J. Xu, Rational design of hierarchical  $ZnO@Carbon$  nanoflower for high performance lithium ion battery anodes, *J. Power Sources* 387 (2018) 64–71, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.03.047>.
- [57] X. Wang, Y. Huang, D. Jia, W.K. Pang, Z. Guo, Y. Du, X. Tang, Y. Cao, Self-assembled sandwich-like vanadium oxide/graphene mesoporous composite as high-capacity anode material for lithium ion batteries, *Inorg. Chem.* 54 (2015) 11799–11806, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01914>.
- [58] Y. Li, J. Yao, E. Uchaker, J. Yang, Y. Huang, M. Zhang, G. Cao, Leaf-like  $V_2O_5$  nanosheets fabricated by a facile green approach as high energy cathode material for lithium-ion batteries, *Adv. Energy Mater.* 3 (2013) 1171–1175, <https://doi.org/10.1002/aenm.201300188>.
- [59] S. Ni, X. Lv, J. Ma, X. Yang, L. Zhang, The fabrication of  $Li_3VO_4/Ni$  composite material and its electrochemical performance as anode for Li-ion battery, *Electrochim. Acta* 130 (2014) 800–804, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.03.120>.
- [60] Y. Wang, Z. Nie, A. Pan, Y. Zhang, X. Kong, T. Zhu, S. Liang, G. Cao, Self-templating synthesis of double-wall shelled vanadium oxide hollow microspheres for high-performance lithium ion batteries, *J. Mater. Chem. A* 6 (2018) 6792–6799, <https://doi.org/10.1039/c8ta01390j>.
- [61] B. Li, Y. Xu, G. Rong, M. Jing, Y. Xie, Vanadium pentoxide nanobelts and nanorolls: from controllable synthesis to investigation of their electrochemical properties and photocatalytic activities, *Nanotechnology* 17 (2006) 2560–2566, <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/10/020>.
- [62] B. Yan, X. Li, Z. Bai, M. Li, L. Dong, D. Xiong, D. Li, Superior lithium storage performance of hierarchical porous vanadium pentoxide nanofibers for lithium ion battery cathodes, *J. Alloy. Compd.* 634 (2015) 50–57, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.292>.
- [63] B. Qu, L. Hu, Q. Li, Y. Wang, L. Chen, T. Wang, High-performance lithium-ion battery anode by direct growth of hierarchical  $ZnCo_2O_4$  nanostructures on current collectors, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 731–736, <https://doi.org/10.1021/am405238a>.
- [64] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G.B. Less, A.M. Sastry, A review of conduction phenomena in Li-ion batteries, *J. Power Sources* 195 (2010) 7904–7929, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.060>.
- [65] B. Scrosati, J. Garche, Lithium batteries: status, prospects and future, *J. Power Sources* 195 (2010) 2419–2430, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.048>.
- [66] N. Balke, S. Jesse, A.N. Morozovska, E. Eliseev, D.W. Chung, Y. Kim, L. Adamczyk, R.E. Garcia, N. Dudney, S.V. Kalinin, Nanoscale mapping of ion diffusion in a lithium-ion battery cathode, *Nat. Nanotechnol.* 5 (2010) 749–754, <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.174>.
- [67] J.W. Fergus, Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries, *J. Power Sources* 195 (2010) 939–954, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.08.089>.
- [68] G. Hu, J. Yang, Y. Tian, B. Kong, Q. Liu, S. Ren, J. Li, M. Kong, Effect of Ce doping on the resistance of Na over  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  SCR catalysts, *Mater. Res. Bull.* 104 (2018) 112–118, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.04.009>.
- [69] L. Huang, Y. Zeng, Z. Chang, Y. Zong, H. Wang, S. Zhang, Y. Yu, Promotional effect of phosphorus modification on improving the Na resistance of  $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$  catalyst for selective catalytic reduction of  $NO_x$  by  $NH_3$ , *Mol. Catal.* 506 (2022), 111565, <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111565>.
- [70] P.X. Gao, Z.L. Wang, Nanoarchitectures of semiconducting and piezoelectric zinc oxide, *J. Appl. Phys.* 97 (2005), 044304, <https://doi.org/10.1063/1.1847701>.
- [71] S. Gawali, S.A. Mahadik, Synthesis of zinc oxide nanorods from chemical bath deposition at different pH solutions and impact on their surface properties, *J. Alloy. Compd.* 704 (2017) 788–794, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.228>.
- [72] C.S. Lao, P.X. Gao, R. Sen Yang, Y. Zhang, Y. Dai, Z.L. Wang, Formation of double-side teathed nanocombs of ZnO and self-catalysis of Zn-terminated polar surface, *Chem. Phys. Lett.* 417 (2006) 358–362, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.10.037>.
- [73] H. Mahdhi, Z. Ben Ayadi, K. Djessas, Physical properties of metal-doped ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering at room temperature, *J. Solid State Electrochem* 23 (2019) 3217–3224, <https://doi.org/10.1007/s10008-019-04312-7>.

- [74] Z. Yan, J. Yang, X. Ge, J. Yu, L. Wei, T. Yang, B. He, X. Wang, L. Liu, Manganese oxide catalysts supported on zinc oxide nanorod arrays: a new composite for selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  with  $\text{NH}_3$  at low temperature, *Appl. Surf. Sci.* 491 (2019) 579–589, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.06.185>.
- [75] L. Zhao, Y. Zhang, S. Bi, Q. Liu, Metal-organic framework-derived  $\text{CeO}_2$ -ZnO catalysts for  $\text{C}_3\text{H}_6$ -SCR of NO: an in situ DRIFTS study, *RSC Adv.* 9 (2019) 19236–19242, <https://doi.org/10.1039/c9ra03103k>.
- [76] L. Zhao, Z. Chen, P. Zhang, Y. Zhang, Improved NO reduction by using metal-organic framework derived  $\text{MnO}_x$ -ZnO, *RSC Adv.* 10 (2020) 31780–31787.
- [77] L. Li, J. Ji, W. Tan, W. Song, X. Wang, X. Wei, K. Guo, W. Zhang, C. Tang, L. Dong, Enhancing low-temperature  $\text{NH}_3$ -SCR performance of Fe-Mn/CeO<sub>2</sub> catalyst by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modification, *J. Rare Earths* 40 (2022) 1454–1461.
- [78] I.A. Resitoglu, K. Altinisik, A. Keskin, K. Ocakoglu, The effects of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based DOC and SCR catalyst on the exhaust emissions of diesel engines, *Fuel* 262 (2020), 116501.
- [79] A. Lanza, L. Zheng, R. Matarrese, L. Lietti, J.D. Grunwaldt, S.A. Clave, J. Collier, A. Beretta, HCl-doping of V/TiO<sub>2</sub>-based catalysts reveals the promotion of  $\text{NH}_3$ -SCR and the rate limiting role of NO oxidative activation, *Chem. Eng. J.* 416 (2021), 128933.

P5



Contents lists available at ScienceDirect

# Environmental Technology & Innovation

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/eti](http://www.elsevier.com/locate/eti)

## A comprehensive method for tetracycline removal using lanthanum-enriched titania–zirconia oxide system with tailored physicochemical properties

Ewelina Weidner<sup>a</sup>, Katarzyna Siwińska-Ciesielczyk<sup>a</sup>, Dariusz Moszyński<sup>b</sup>,  
Teofil Jesionowski<sup>a</sup>, Filip Ciesielczyk<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Poznan University of Technology, Faculty of Chemical Technology, Institute of Chemical Technology and Engineering, Berdychowo 4, PL-60965, Poznan, Poland

<sup>b</sup> West Pomeranian University of Technology, Szczecin, Faculty of Chemical Technology and Engineering, Institute of Inorganic Chemical Technology and Environment Engineering, Piastów 42, PL-71065, Szczecin, Poland



### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 1 July 2021

Received in revised form 5 October 2021

Accepted 7 October 2021

Available online 12 October 2021

#### Keywords:

Titania–zirconia hybrid

Sol–gel method

Lanthanum modification

Tetracycline removal via adsorption

Photodegradation tests

### ABSTRACT

A novel TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> hybrid oxide material enriched with lanthanum via *in situ* modification was successfully synthesized via a sol–gel process and applied in tetracycline (TC) removal. Lanthanum was introduced to increase the adhesion of organic compound to the TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> surface, which is beneficial for adsorption capacity and photocatalytic activity. Detailed physicochemical analysis of the hybrid oxide materials was carried out using analytical techniques including energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), Fourier infrared spectroscopy (FTIR), low-temperature N<sub>2</sub> adsorption (BET model) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). A key aspect of the research was the determination of optimum conditions for tetracycline removal from model solutions by a comprehensive method that combines adsorption and photocatalytic degradation processes. The maximum Langmuir adsorption capacity of the TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/La system with respect to TC was calculated to be 69.44 mg/g. Additionally, photocatalytic tests showed that 35 mg of TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/La photocatalyst was able to remove TC from a 10 mg/L model solution in 120 min with 100% efficiency. Thus, it is a very promising material for the treatment of wastewaters containing tetracycline.

© 2021 The Author(s). Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

## 1. Introduction

According to the World Health Organization, pharmaceutical production is responsible for 25% of the world's water pollution (Patil et al., 2019). The demand for antibiotics is increasing with the rapid expansion of the population and industrialization of agriculture. Antibiotics are substances commonly used to treat bacterial diseases in humans and animals, and they are also extensively utilized in livestock for therapeutic, prophylactic and metaphylactic purposes, as well as for growth promotion and the enhancement of food productivity (Brigante and Schulz, 2011; Granados-Chinchilla and Rodríguez, 2017; Niu et al., 2019; Shi et al., 2016; Wang et al., 2018a,b). Following metabolism and *in vivo* adsorption in living organisms, a significant fraction of 30%–90% of the antibiotics used is expelled into the environment via urine and feces (Brigante and Schulz, 2011; Niu et al., 2019; Thi and Lee, 2017). Antibiotics and their metabolites have been detected

\* Corresponding author.

E-mail address: [Filip.Ciesielczyk@put.poznan.pl](mailto:Filip.Ciesielczyk@put.poznan.pl) (F. Ciesielczyk).



in surface water, ground water, sewage water and drinking water (Bouafia-Chergui et al., 2015; Niu et al., 2019; Safari et al., 2015). Even their vestigial concentrations are considered as a serious pollutant in the aquatic environment (Nhi et al., 2020) and may cause the propagation of antibiotic resistance in microbes, making antibiotics ineffective in the treatment of certain diseases (Ahmadi et al., 2017; Homem and Santos, 2011). In 2014 the British Veterinary Association reported that 25,000 deaths in Europe and 23,000 in the USA every year are caused by antibiotic-resistant infections (Bautista et al., 2015). The tetracyclines (TCs) are a group of broad-spectrum antibiotics widely used for human and veterinary purposes. The worldwide occurrence of tetracyclines in various aquatic systems (surface water, groundwater, and even in drinking water sources) varies in the range 0.22–10,000 ng/L (Scaria et al., 2021). For example in a domestic wastewater treatment plant in the U.S, the presence of four forms of tetracycline antibiotics was recorded in the raw wastewater at 50–270 µg/L concentrations (Yang et al., 2005). Moreover tetracycline was found in the drinking water sources in the lower reaches of Yangtze River (maximum: 11.2 ng/L) and Huaihe River Basin (range: 68.6–632.0, mean: 17.3 ng/L) (Xu et al., 2021). Due to its broad spectrum of activity, oral availability and low cost, tetracycline (TC) is one of the most widely used antibiotics in human and veterinary medicine, and ranks second in terms of global production, with thousands of tons manufactured annually (Bautista et al., 2015; Hao et al., 2012; Niu et al., 2019; Thi and Lee, 2017; Wang et al., 2018a,b). The uptake of tetracycline in the human body is estimated at 60%–80%, compared with 20%–50% in the digestive tracts of animals (Bautista et al., 2015). Its increased concentration in water may cause gastrointestinal irritation, vomiting, diarrhea, and renal failure (Thi and Lee, 2017). Tetracycline is characterized by non-biodegradability (Leong et al., 2016), a highly hydrophilic character, low volatility (Daghrir and Drogui, 2013), a relatively long half-life (up to 180 days) (Safari et al., 2015), low metabolism, abuse and overuse (Wang et al., 2018a,b), which result in significant persistence in the aquatic environment. So far multiple technologies for water purification were applied, inter alia chemical oxidation, precipitation, ion-exchange, adsorption, and reverse osmosis (Dao et al., 2020). Tetracycline cannot be efficiently removed by traditional biological, chemical and physical methods (Bouafia-Chergui et al., 2015; Tang et al., 2015; Wang et al., 2018a,b). However, adsorption and photodegradation can be successfully applied in the removal of tetracycline from the water environment. The removal of antibiotics by means of adsorption is the major cause of their deactivation, which is important for both the inhibition of toxic properties and the limitation of transport into water systems (Brigante and Schulz, 2011). Photocatalytic degradation is an economical, high-performance, environmentally friendly method for tetracycline removal (Leong et al., 2016; Niu et al., 2019). Photocatalytic materials support the degradation of pollutants in water, converting them to intermediate products with lower toxicity or completely eliminating them. Among a variety of photocatalytically active materials, titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) has attracted great interest as a catalyst for pollutant degradation, due to its low cost, nontoxicity and high stability in aqueous solution (Brigante and Schulz, 2011). It is a semiconductor with excellent photocatalytic properties, which are strongly related to its phase structure, crystallite size, morphological characteristics, surface area and pore structure (Leong et al., 2016). Nevertheless, titania powders have certain disadvantages, such as low surface area, a large band gap, and the difficulty of separation and recovery from wastewater (Brigante and Schulz, 2011). To strengthen its catalytic and adsorption performance, titania may be subjected to modifications, such as combination with another oxide. Among a variety of available oxide materials, zirconium dioxide is one of the most intensively studied due to its important technological applications and unusual properties, including its photocatalytic performance and excellent chemical and thermal stability. The TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> oxide system is characterized by large surface area, acid-base properties, high thermal stability, high mechanical strength, nontoxicity, corrosion resistance, and the ability to conduct photocatalytic processes using sunlight. The surface area and mechanical strength of the TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> system are much greater than those of pure titanium dioxide (Kubiak et al., 2018; Li et al., 2018; Lu et al., 2017; Morales-Anzures et al., 2018). Moreover, the addition of zirconia inhibits anatase-to-rutile phase transformation and increases the number of active sites on the material's surface, enhancing its adsorption capacity (Kubiak et al., 2018). TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> hybrid oxide systems have already been successfully applied in the photocatalytic degradation of organic pollutants (Kubiak et al., 2018; Tian et al., 2019). The properties of TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> oxide materials may be improved by the addition of various types and concentrations of dopants, among which important are Au (Huang et al., 2017a,b), Ag (Haneda et al., 1998; Onsuratoom et al., 2011; Prakashan et al., 2019), Cu (Onsuratoom et al., 2011), Pt (An et al., 2018; Lu et al., 2000; Šihor et al., 2015), Ni (Kollia et al., 2010; Onsuratoom et al., 2011), and La (Li et al., 2014). Lanthanum, as an environmentally friendly rare-earth metal element, has been widely investigated in this field. Due to its 4f electron configuration, the lanthanum ion is able to interact with the functional groups of Lewis acids (alcohols, amines, thiols) via its f-orbital (Goscianska and Ciesielczyk, 2019; Milanović and Nikolić, 2014). Thus, La loading can substantially enhance the adsorption capability of various materials (Wang et al., 2019), which also leads to improvement of the photocatalytic activity (Milanović and Nikolić, 2014). Lanthanum modification of the TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> oxide system may be expected to prevent anatase-to-rutile transition, to inhibit particle growth (Milanović and Nikolić, 2014), and to increase the adhesion of organic compounds to the TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> surface.

There have been many reports in the literature describing the removal of antibiotics in solution using oxide materials via adsorption or photocatalysis. The novel aspect of the present work concerns the development of a new photocatalytically active material with excellent adsorption abilities—TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> hybrid oxide enriched with lanthanum—and its application in a comprehensive tetracycline removal process that combines adsorption and photocatalysis. The specific objectives of this research were: (1) synthesis of the oxide material TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/La by the sol-gel method, (2) physico-chemical characterization of the obtained material, (3) analysis of the adsorption (kinetics, equilibrium experiments and mechanism study) of tetracycline onto TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/La, (4) analysis of the photodegradation kinetics of tetracycline in the presence and absence of the studied materials under UV irradiation.

## 2. Experimental

### 2.1. Reagents and materials

Zirconium tetraisopropoxide (70 wt% in 1-propanol) and titanium tetraisopropoxide ( $\geq 97\%$ ), used as zirconia and titania promoters, and lanthanum(III) chloride heptahydrate (98%), used as a lanthanum promoter, were obtained from Sigma-Aldrich. Propan-2-ol ( $\geq 99.0\%$ ), used as the synthesis medium, and ammonia (25% solution), used as the hydrolysis promoter, were from Chempur. Tetracycline ( $\geq 98\%$ ), used in model solutions, was supplied by Merck. Hydrochloric acid (1 M) and sodium hydroxide (1 M), used to adjust the pH of the reaction environment, were obtained from Chempur. Potassium bromide (FTIR grade,  $\geq 99\%$ ), from Sigma-Aldrich, was used in the preparation of tablets for FTIR analysis.

### 2.2. Preparation and characterization of $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{La}$ hybrid

The  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  oxide system was synthesized using a sol-gel method. All experiments were carried out in an open atmosphere and at room temperature. Zirconium isopropoxide (TZIP) and titanium tetraisopropoxide (TTIP) were dosed using a peristaltic pump at a rate of 1 mL/min into a reaction vessel containing an appropriate volume of propan-2-ol. The system was stirred for 30 min at room temperature, and then the promoter of hydrolysis—a mixture of ammonia and deionized water (volume ratio 1:3)—and the lanthanum precursor, hydrated lanthanum chloride (alcoholic solution in sufficient concentration to achieve 10 wt.% of La in the final product) were dosed at a rate of 1 mL/min. Lanthanum was introduced into the system in order to dope the  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  system, modify its properties and increase the adhesion of organic compound to the surface of the oxide material. The whole system was stirred for one hour, and the prepared solution was allowed to gel for approximately 48 h. After the aging process the material was dried at 80 °C for 6 h. Then the material was washed with deionized water, dried, grounded, and sieved through an 80  $\mu\text{m}$  sieve. Additionally, to emphasize the crystalline structure of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$ , and therefore enhance its photocatalytic properties, one part of the sample was calcined in a furnace (Controller P320, Nabertherm, Germany) at 800 °C for 2 h.

The prepared samples underwent physicochemical analysis. Electron microscope photographs were taken using an EVO 40 scanning electron microscope (Zeiss). Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX, PTG Prism Si(Li), Princeton Gamma Tech.) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, Prevac) were performed to determine the chemical composition of the materials. FTIR spectral analysis (Vertex 70, Bruker) was performed to confirm the effective binding of lanthanum with the oxide system and tetracycline with  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{La}$ . The porous structure parameters—BET surface area ( $A_{\text{BET}}$ ), average pore size ( $S_p$ ) and average pore volume ( $V_p$ )—were determined by means of the BET method and the BJH model, applying low-temperature ( $-196$  °C) sorption of nitrogen (ASAP 2020, Micromeritics Instruments Co.). To evaluate its crystalline structure, the obtained material was subjected to X-ray analysis (D8 Advance diffractometer, Bruker), applying  $\text{CuK } \alpha$  radiation ( $\lambda = 0.154$  nm) with a step size of  $0.05^\circ$  in the high-angle range of  $20\text{--}80^\circ$ . Based on the XRD analysis it was possible to calculate crystallite size and to evaluate the relative content of anatase and  $\text{ZrTiO}_4$  phases in a  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{La}$  sample after calcination. This was done using the Scherrer equation, based on (111) and (311) reflections of the anatase and  $\text{ZrTiO}_4$  planes respectively.

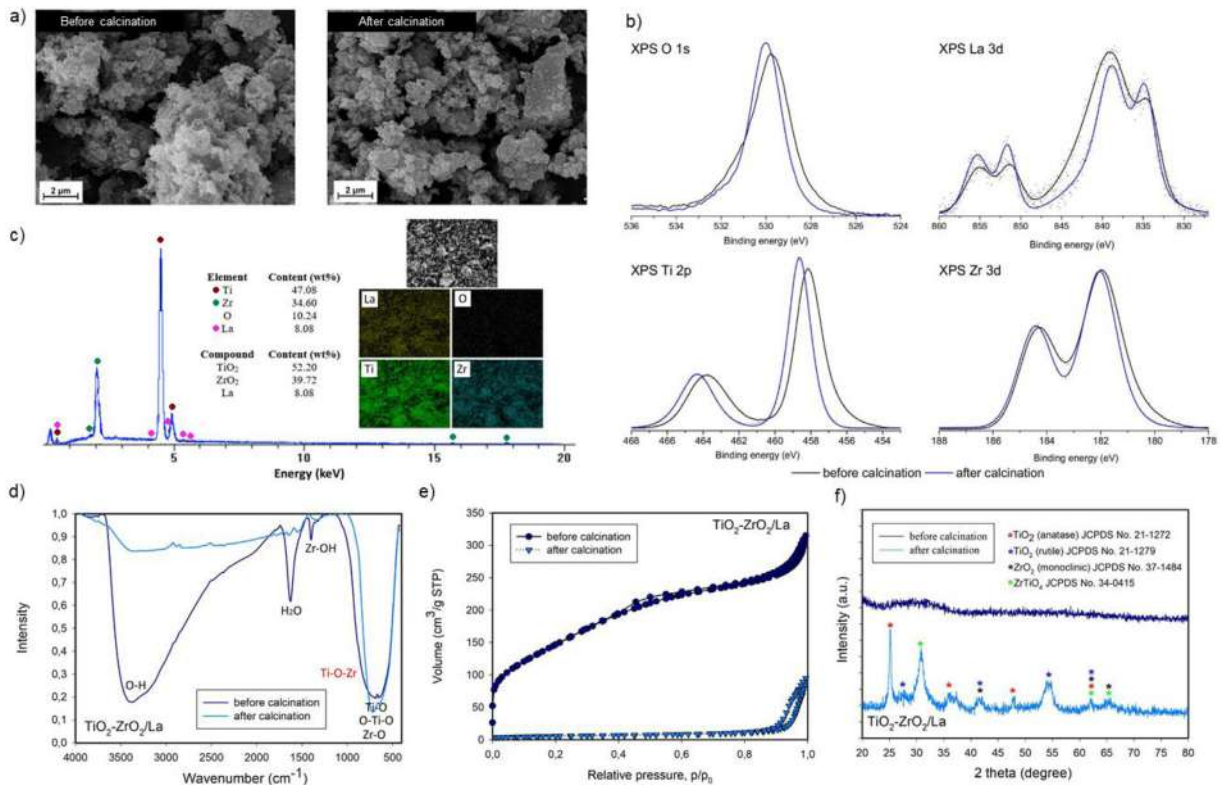
### 2.3. Batch adsorption and desorption tests

Adsorption of tetracycline was carried out with variable process parameters, including reaction time (1–120 min), adsorbate concentration (25, 50 and 100 mg/L), adsorbent mass (0.05–1.0 g), and system pH (2–10). In a typical adsorption experiment, 50 mL tetracycline solution at the specified concentration was poured into a conical flask and stirred with a magnetic stirrer. Then the adsorbent was introduced into the system, and after a predetermined adsorption time the precipitate was separated by vacuum filtration. The tetracycline content in the filtrate was measured on a UV-Vis spectrophotometer (V-750, Jasco, Japan,  $\lambda = 357$  nm). Deionized water was used as a reference. The tetracycline concentrations after the adsorption process were read from the standard curve of the equation  $y = 0.331 x$ , and the adsorption efficiency ( $E_A$ ) was calculated using the following equation:

$$E_A = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

where  $C_0$  and  $C_t$  are the tetracycline concentrations before and after the adsorption process respectively.

To assess the regenerative capacity of the  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{La}$  material, desorption tests were carried out at pH 5 using 25 mL deionized water and 25 mg of adsorbent. The system was shaken for 30 min on a vortexer and then separated by vacuum filtration. The TC content in the filtrate was measured similarly as during the adsorption tests.



**Fig. 1.** Physicochemical characteristics of the TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/La material, including (a) SEM photographs, (b) XPS spectra, (c) EDS spectra with surface mapping, (d) FT-IR spectra, (e) BET adsorption/desorption isotherms and (f) XRD patterns.

#### 2.4. Photocatalytic degradation tests

Photocatalytic tests were performed for three model solutions of tetracycline (10, 25 and 40 mg/L). For each measurement, 100 mL of tetracycline solution was poured into a laboratory UV reactor (UV-RS2, Heraeus), and the photocatalyst—calcined TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/La hybrid—was added. The system was stirred in darkness for 30 min to establish adsorption/desorption equilibrium, and then the UV lamp was switched on. The influence of pH (3, 5, 7 and 9) was examined for tetracycline solutions in concentration of 25 mg/L and photocatalyst dosage of 25 mg. The influence of catalyst content (16, 25 and 35 mg) and tetracycline concentration (10, 25 and 40 mg/L) was performed at pH 5, at which the highest efficiency of photodegradation was noted. The maximum absorbance for tetracycline was measured at wavelength  $\lambda_{\max} = 357$  nm. Tetracycline solutions were analyzed at this value after photocatalytic tests. Samples were collected at estimated intervals. During photocatalysis the absorbance of the solution decreased, signaling degradation of the antibiotic. The efficiency of photocatalysis was determined by spectrometric measurements on a UV-Vis spectrophotometer (V-750, Jasco, Japan) and calculated from the difference in absorbance of the tetracycline solution before and after the process:

$$E_{ph} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100\% \quad (2)$$

where  $E_{ph}$  (%) denotes the efficiency of the photocatalytic process, and  $C_0$  (mg/L) and  $C_t$  (mg/L) are the tetracycline concentrations before and after UV irradiation. Before the measurements, samples were centrifuged to obtain clear solutions. Deionized water was used as a reference.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Characterization of materials

A detailed physicochemical analysis of the obtained materials was carried out - the results are shown in Fig. 1.

As shown in the SEM images (Fig. 1a), it was demonstrated that the synthesized TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/La materials, both before and after calcination process, were composed of irregularly shaped particles with varying grain sizes that tend to agglomerate.

Surface chemical states of  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{La}$  were studied by means of the XPS technique and showed the presence of oxygen, lanthanum, titanium and zirconium atoms on the surface of the system (Fig. 1b). The maximum of the O 1s spectrum acquired for the material before calcination is at 529.8 eV, and is characteristic for the oxides of the respective transition metals. The La 3d spectrum consists of two doublets, La 3d<sub>5/2</sub> and La 3d<sub>3/2</sub>, with maxima at 834.7 and 851.4 eV respectively. The envelope of the La 3d transition is distorted due to overlap with the Ti LMM Auger peak. The location of these peaks corresponds well with the values characteristic for lanthanum in the 3+ oxidation state observed for lanthanum implanted in zirconium (Peng et al., 2005). The Ti 2p spectrum contains a spin-orbit doublet with the maximum of the Ti 2p<sub>3/2</sub> peak at 458.2 eV. This value is slightly lower than expected for  $\text{TiO}_2$  (Dolat et al., 2015). This observation suggests that before calcination the chemical environment of the titanium atoms is not fully saturated with oxygen atoms. The Zr 3d<sub>5/2</sub> peak appears at 182.0 eV and is in line with the expected value for  $\text{ZrO}_2$  (Huang et al., 2017b). After calcination of the  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{La}$  system only slight changes are observed. The maximum of the O 1s peak is shifted slightly to 530.0 eV, and a small shoulder, observed at about 531 eV for the peak before calcination, disappears. This peak is characteristic for -OH groups, and its disappearance is in line with the expected dehydration of the material. The position of the La 3d spectrum is not changed, as is best observed for the La 3d<sub>3/2</sub> doublet. The most noticeable evolution is observed for the titanium XPS 2p line. The maxima are shifted by about 0.6 eV and the Ti 2p<sub>3/2</sub> peak is located at 458.8 eV. This value is characteristic for  $\text{TiO}_2$  (Dolat et al., 2014). There is virtually no change in the Zr 3d spectrum. EDX analysis (Fig. 1c) revealed percentage composition of studied material to be titanium (47%), zirconium (35%), oxygen (10%), and lanthanum (8%).

The results of FTIR analysis (Fig. 1d) confirmed the presence of functional groups characteristic for  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{La}$  system, such as Ti-O, Zr-O, O-Ti-O (signal at wavenumber 750 cm<sup>-1</sup>) and Zr-O (signal at wavenumber 610 cm<sup>-1</sup>) in both samples. The nitrogen adsorption/desorption isotherms are shown in Fig. 1e. It was shown that the proposed synthesis of a hybrid oxide material enriched with lanthanum led to a product with a surface area of 540 m<sup>2</sup>/g and an average pore size of 3.6 nm. Additional thermal treatment caused a clear decrease in the porous structure parameters. Calcined material revealed surface area of 19 m<sup>2</sup>/g and average pore size of 31.1 nm. The XRD pattern (Fig. 1f) obtained for  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{La}$  before calcination process revealed its amorphous structure, while that for the calcined sample revealed nine peaks at diffraction angle ( $2\theta$ ) values which confirmed the presence of monoclinic  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZrTiO}_4$ , and  $\text{TiO}_2$  in the form of anatase. The calcination process causes sintering of the material, but also results in the formation of a crystalline structure favorable for photocatalysis. As a result of strong thermal treatment, the material was deprived of water, and Ti-O-Ti and Zr-O-Zr oxygen bridges (crystallites) were formed. The average crystallite sizes of the  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{La}$  sample were calculated using the width of the XRD peaks at  $2\theta = 25.18^\circ$  and  $30.83^\circ$ , measured at half-height and utilizing the Scherrer equation. The sample of  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{La}$  after calcination was composed of anatase with crystallite size 21.3 nm and a  $\text{ZrTiO}_4$  phase with a crystallite size of about 9.8 nm. The relative percentage contents of anatase and  $\text{ZrTiO}_4$  phases in the obtained sample were 36.8% and 63.2% respectively. Moreover, the XRD results proved that the proposed methodology leads to the formation of a photoactive, orthorhombic  $\text{TiZrO}_4$  phase, resulting from interaction between titania and zirconia.

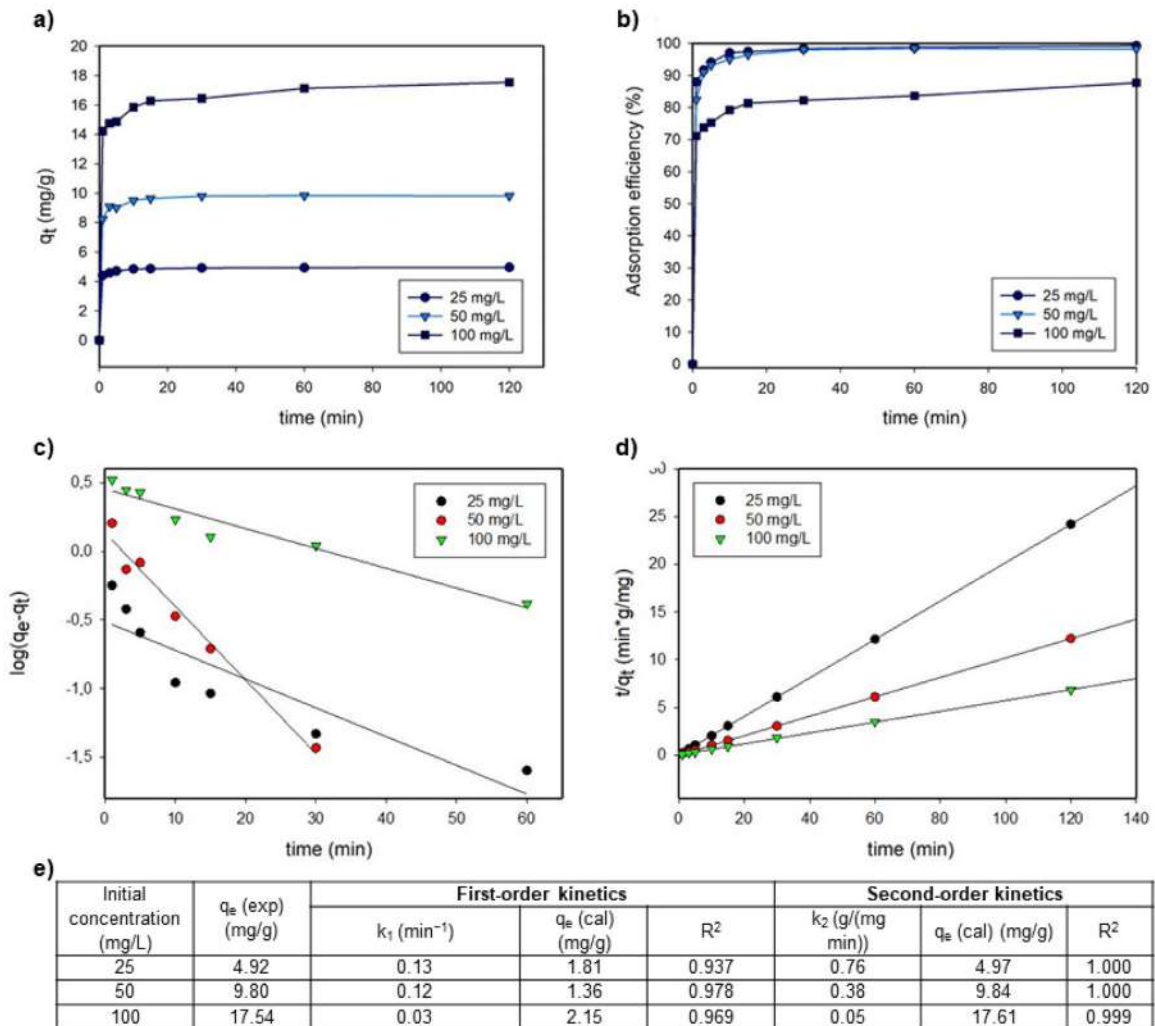
### 3.2. Adsorption isotherms

Tetracycline adsorption isotherms were obtained at pH 5 and temperature 25 °C for adsorbent dosage of 0.25 g and varying initial antibiotic concentrations (150, 200, 300, 400 and 500 mg/L). The obtained data were fitted to two isotherm models, the Langmuir and Freundlich models (Figure S1), which are described in the supplementary data. Both Langmuir and Freundlich models fits the tetracycline adsorption process satisfactorily. In terms of correlation coefficient R<sup>2</sup> values, the Langmuir equation fits better tetracycline adsorption. This fact is confirmed by previously described research (Bouafia-Chergui et al., 2015; Shi et al., 2016; Wang et al., 2018a,b). Fitting to the Langmuir model suggests that tetracycline removal occurs mainly via monolayer adsorption onto  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{La}$  and it is limited by finite number of its active sites. Moreover, the low value of the  $K_L$  coefficient (0.0181 L/g) indicate high affinity of the tetracycline to the adsorbent. A similar relationship of the  $K_L$  coefficient was obtained by Hossain et al. (2012) who used the shell of the fruit of the olive palm as an adsorbent. The calculated separation parameter values ( $R_L$ ) were in the range  $0 < R_L < 1$  (0.991–0.997) and confirmed that the adsorption of tetracycline was favorable.

The maximum Langmuir adsorption capacity of  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{La}$  towards tetracycline was calculated to be 69.44 mg/g. It is also worth to mention that during determination of equilibrium state of adsorption process applying Freundlich model, the heterogeneity coefficient  $n$  was also determined, which had a value above 1. This suggest that the adsorption was of physical nature. This is another confirmation of the differentiated mechanism of tetracycline binding to the  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{La}$  hybrid oxide material.

### 3.3. Adsorption kinetics

Kinetic studies were carried out to determine the rate of tetracycline removal from solution by 0.25 g  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{La}$  hybrid material. Fig. 2a shows the change of adsorption capacity as a function of initial TC concentration and contact time. The removal efficiency after 120 min was 99.2%, 98.1% and 87.7% for tetracycline concentrations of 25, 50 and 100 mg/L, respectively (Fig. 2b). Tetracycline adsorption is a rapid process and can be divided into three stages. In the first 5 min adsorption capacity increased rapidly, attaining over 90%, 80% and 70% of equilibrium capacity for concentrations of 25, 50



**Fig. 2.** The results of the reaction kinetics tests: (a) the change of adsorption capacity of TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/La as a function of initial tetracycline concentration and contact time; (b) the influence of contact time of TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/La with tetracycline model solutions on its removal efficiency; (c) pseudo-first-order and (d) pseudo-second-order kinetic plots with (e) comparison of kinetic data of the tetracycline adsorption process.

and 100 mg/L, respectively. In the following 25 or 115 min adsorption slowed significantly as the majority of active sites was occupied. Thereafter the system reached the adsorption equilibrium in 30 min for initial tetracycline concentrations of 25 and 50 mg/L, and in 120 min for a concentration of 100 mg/L.

To analyze the kinetic mechanism of the adsorption process, the data obtained were fitted to pseudo-first-order (Fig. 2c) and pseudo-second-order (Fig. 2d) kinetic models, which are described in the supplementary data. The values of kinetic parameters and corresponding correlation coefficients are presented in Fig. 2e. Comparing the data for both kinetic models, it can be seen that the adsorption of tetracycline onto TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/La was better fitted by a pseudo-second-order kinetic model, in view of the higher values of the correlation coefficient  $R^2$  (close to 1 for all analyzed initial concentrations). A literature survey confirms that tetracycline is adsorbed onto inorganic oxides in accordance with the pseudo-second-order kinetic model (Brigante and Schulz, 2011; Chen et al., 2018; Hao et al., 2012; Shi et al., 2016; Wang et al., 2018a,b). This fact suggests that the process may occur mainly via a monolayer chemisorption mechanism. Tetracycline is probably combined with the surface of TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/La through its oxygen groups. Hydrogen bonds are formed between the negatively charged oxygen atoms from the hydroxyl groups of tetracycline and the positively charged surface of oxide material. Tetracycline also exhibits the ability to chelate, forming complexes with metal atoms. A schematic representation of the combination of antibiotic with TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/La is shown in Fig. 3.



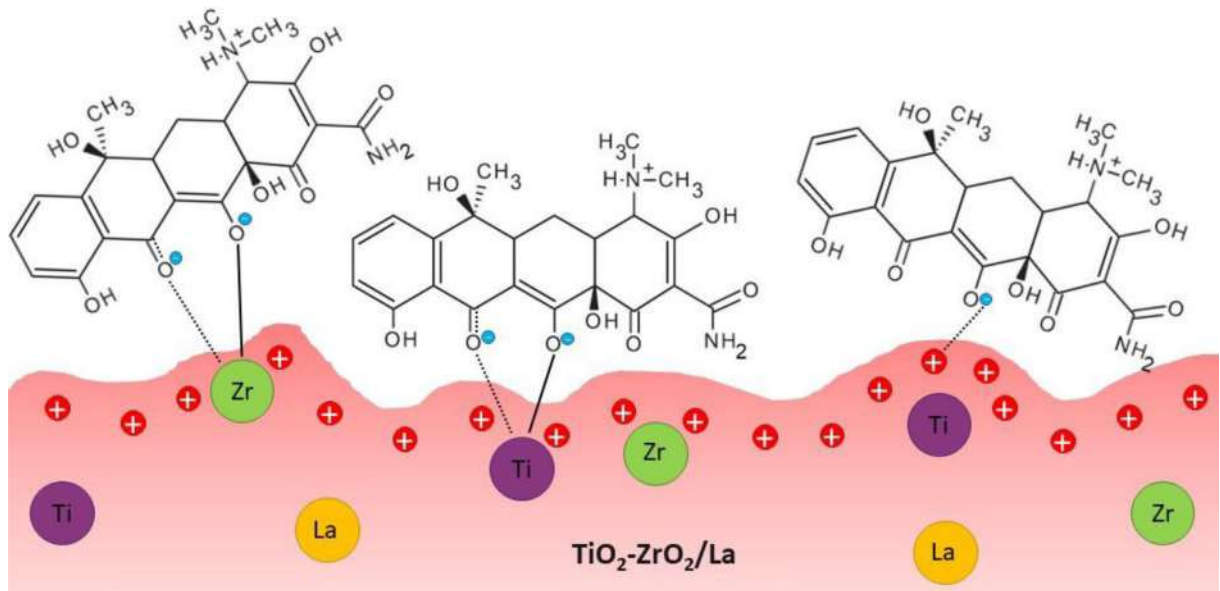


Fig. 3. Probable mechanism of combination of tetracycline with the surface of TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/La.

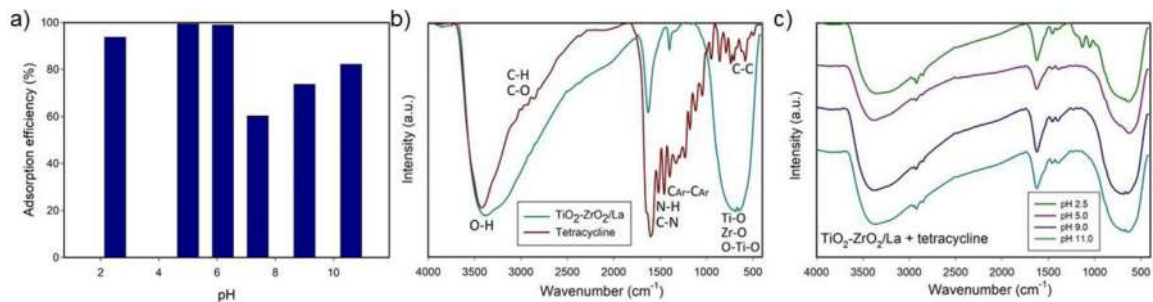
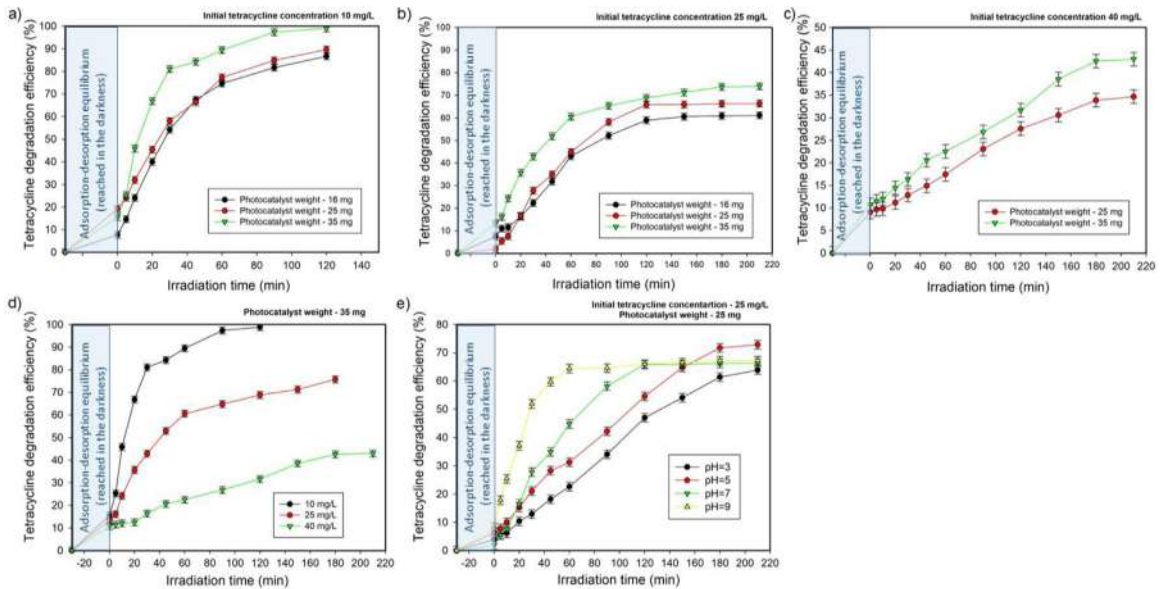


Fig. 4. (a) Effect of the pH of a model solution of tetracycline on the efficiency of its adsorption onto the TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/La oxide system; FTIR spectra for: (b) pristine tetracycline and TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/La material and (c) TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/La materials after tetracycline adsorption at different pH.

### 3.4. Influence of pH on tetracycline adsorption

The effect of pH of the solution on the removal of tetracycline by the TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/La hybrid oxide was investigated for the range 2–11 (Fig. 4a). The results indicate that the optimal pH for effective tetracycline adsorption is in the range 5–6, where the drug removal rate is close to 100%. The high efficiency in that range may indicate good adhesion of the antibiotic to the oxide material, that results from the nature of the functional groups of the material and tetracycline. It may also be attributed to lanthanum insertion into the system, due to its aforementioned 4f electron configuration. The differences in values of adsorption efficiency may be caused by the effect of pH on both the functional groups of the oxide system and the tetracycline structure. Protonation and deprotonation of those groups are responsible for surface charge changes, while electrostatic interactions have a significant impact on the effectiveness of the adsorption process. Analyzing the FTIR spectra of pure tetracycline and the TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/La oxide system (Fig. 4b) and comparing them with spectra obtained after the adsorption process at different pH (Fig. 4c), it is seen that functional groups originating from both tetracycline and the oxide system are present. Signals from tetracycline are most evident in the spectrum obtained following adsorption carried out at pH 2.5, which contains a scissor vibration signal from -CH<sub>2</sub> (1490 cm<sup>-1</sup>) and signals for stretching vibrations of C-O and C-H bonds from -CH<sub>2</sub> and -CH<sub>3</sub> groups. However, besides signals from C-C deformation vibrations, N-H non-planar bending and C-N stretching vibrations from secondary amides, the spectra obtained after adsorption of tetracycline carried out at pH 5, 9 and 11 also contain bands corresponding to stretching of C<sub>Ar</sub>-C<sub>Ar</sub> groups.



**Fig. 5.** Results of photocatalytic tests: influence of  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{La}$  material dosage on photodegradation efficiency of model tetracycline solutions with concentrations of (a) 10 mg/L, (b) 25 mg/L and (c) 40 mg/L; effect of (d) initial tetracycline concentration (at constant weight of  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{La}$  photocatalyst: 35 mg) and (e) pH of the tetracycline model solution on degradation yield.

### 3.5. Desorption tests

The desorption tests revealed the presence of strong interactions between tetracycline and the  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{La}$  material. The desorption efficiency ranged from 0.3% to 1.7% for samples after adsorption tests carried out in the pH range 2–10. Thus, water is an ineffective eluent of tetracycline.

### 3.6. Photocatalytic tests

To evaluate the photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{La}$ , tetracycline degradation from model solutions was carried out with variable parameters (reaction time, photocatalyst weight, initial TC concentration, and pH). Results showed that 100% tetracycline degradation efficiency was achieved after 120 min when the concentration of the model solution was the lowest (10 mg/L) and the amount of  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{La}$  photocatalyst was the highest (35 mg). Fig. 5 shows changes in the efficiency of degradation of tetracycline from model solutions depending on the weight of  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{La}$  photocatalyst used. For an initial TC concentration of 40 mg/L only two larger weights of photocatalyst were examined, due to the insufficient degradation efficiency performed using 16 mg of catalyst at an initial TC concentration of 25 mg/L. For all initial TC concentrations the degradation efficiency increased with increasing irradiation time and weight of photocatalyst. The optimal reaction time for the lowest concentration of tetracycline solution (10 mg/L) was 120 min (degradation efficiency 100%), while for higher concentrations it increased to 210 min (degradation efficiencies in the range 43%–71%).

The effect of the concentration of tetracycline in model solutions on degradation yield is shown in Fig. 5d. The efficiency of the photodegradation process increases with a decrease in the tetracycline concentration. The graph also indicates the different exposure times required to achieve satisfactory pharmaceutical degradation performance: 120 min for 100% degradation of tetracycline at concentration 10 mg/L, 180 min for 78% degradation at concentration 25 mg/L, and 210 min for 43% degradation at concentration 40 mg/L.

The effect of pH was measured using 25 mg of  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{La}$  material and the 25 mg/L tetracycline model solution. The exact values of degradation efficiency depending on pH are shown in Fig. 5e. The highest degradation efficiency (74%) was obtained for pH 5 after 210 min of UV exposure. For pH values of 3, 7, and 9 the degradation efficiency reached 63%, 66% and 67% respectively. The shape of the photodegradation curves was different for alkaline and neutral environments than for acidic ones. For pH 9 and 7 photodegradation was rapid in the first hour of the process and then reached a plateau, while for acidic pH the curves indicate an upward trend in photodegradation during the entire process. Such a behavior may result from the presence of various forms of tetracycline as well as the various functional groups on the surface of  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{La}$ , and the dependence of its surface charge on the pH. Determining the effect of pH on the photocatalytic degradation of tetracycline is not straightforward. The highest process efficiency at pH 9 was achieved after 150 min, and at pH 5 was achieved after 210 min. Therefore, it cannot be unambiguously stated how the pH of the environment affects the efficiency of photodegradation of tetracycline.



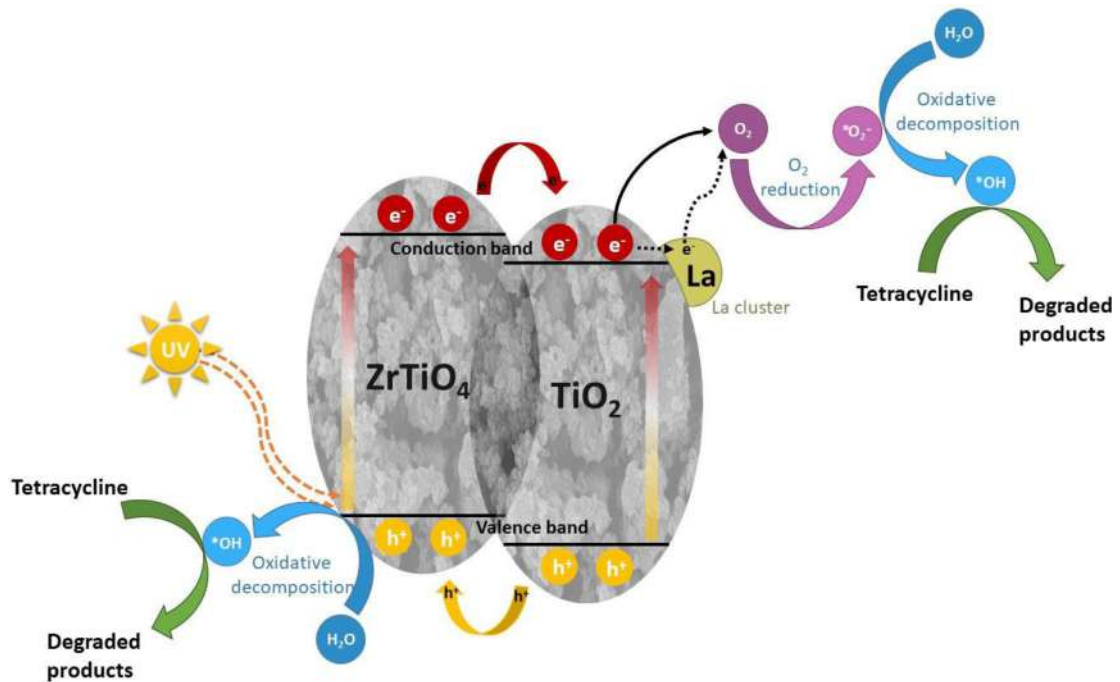


Fig. 6. Simplified mechanism of tetracycline photodegradation using TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/La material.

In previous studies it was proven that combination of ZrO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> (ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, ZrTiO<sub>4</sub>) may have beneficial effect on the photocatalytic performance through production of composite with higher photocatalytic activity compared to pure TiO<sub>2</sub>, smaller bandgap than pure ZrO<sub>2</sub>, and good thermal stability (Sulaikhah et al., 2020). UV irradiation of TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/La photocatalyst causes the extraction of the electron from the valence band to the conduction band, leaving an equal number of vacant sites (holes) (Eq. (3)). It is followed by the separation of electrons and holes by reaction with O<sub>2</sub> (Eq. (4)) and reactions of \*O<sub>2</sub><sup>-</sup> with protons from water resulting in production of active oxygen species, such as HO<sub>2</sub><sup>\*</sup>, \*OH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Eq. (5)). The holes at the valence band react with adsorbed water or surface hydroxyl groups (-OH-) to produce \*OH radicals (Eq. (6)), considered to be the main elements causing photodegradation of organic pollutants (Eq. (7)) (Kubiak et al., 2019; Navio et al., 1997). The main steps of proposed mechanism can be represented by equations below:



A simplified mechanism of the photocatalytic degradation of tetracycline under UV radiation is graphically shown in Fig. 6.

Analysis of the kinetics of the photochemical decomposition of tetracycline shows significant differences in the rate of degradation of the studied pollutant in the presence of selected catalyst, and at variable parameters (photocatalyst weight, initial TC concentration, and pH) (Table 1). For an initial TC concentration of 10 mg/L, the highest value of the degradation reaction rate  $k$  (0.0359 min<sup>-1</sup>) was recorded when 35 mg of photocatalyst was used. With increasing initial concentration of tetracycline, the degradation reaction rate  $k$  decreased irrespective of the weight of photocatalyst. Interpretation of the kinetic results confirmed that pH significantly affected the degradation rate  $k$ . The lowest value of the reaction rate constant (0.0046 min<sup>-1</sup>) and the longest half-life (169.22 min) were recorded when the photocatalytic test was carried out at pH 3. The highest values of the rate constant and the shortest half-life were obtained for pH 7 or 9.

### 3.7. Comparison with previous research

Table 2 presents data on tetracycline removal processes obtained for various adsorbents and photocatalysts. As compared with other adsorbents reported in literature (Chen et al., 2018; Hao et al., 2012; Kang et al., 2010; Liao et al., 2013; Liu et al., 2017; Wang et al., 2018a,b; Zhang et al., 2011) TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/La revealed satisfactory result, especially considering that after calcination stage this material is also able to remove tetracycline photocatalytically. In comparison

**Table 1**Reaction rate constant ( $k$ ), correlation coefficient ( $R^2$ ) and half-life ( $t_{1/2}$ ) of tetracycline photocatalysis in the presence of  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{La}$  catalyst.

Dosage of catalyst	$k$ (1/min)	$R^2$	$t_{1/2}$ (min)
<i>Tetracycline solution – 10 mg/L</i>			
16 mg	0.0162	0.9545	43
25 mg	0.0171	0.9848	40
35 mg	0.0359	0.9857	19
<i>Tetracycline solution – 25 mg/L</i>			
16 mg	0.0042	0.8888	164
25 mg	0.0051	0.8568	156
35 mg	0.0059	0.8399	118
<i>Tetracycline solution – 40 mg/L</i>			
25 mg	0.0016	0.9881	432
35 mg	0.0022	0.9857	312
pH	$k$ (1/min)	$R^2$	$t_{1/2}$ (min)
<i>Tetracycline solution – 25 mg/L, photocatalyst weight – 25 mg</i>			
3	0.0046	0.9872	169
5	0.0051	0.8568	156
7	0.0059	0.9896	118
9	0.0054	0.8216	114

**Table 2**

Adsorption and photocatalysis of tetracycline on various materials reported in previous studies.

Photocatalyst	Degradation conditions	Photodegradation efficiency (%)	Adsorption capacity (mg/g)	Surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Mass of photocatalyst (mg/L)	TC initial concentration (mg/L)	Irradiation time (min)	pH	Ref.
BiOI microspheres	Ad	–	28.35	28.1	–	50.0	–	–	Hao et al. (2012)
$\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{Fe}_3\text{O}_4$	Ad	–	103.5	62.9	–	250.0	–	6.0	Wang et al. (2018b)
Fe–Mn binary oxide	Ad	–	90.0	–	–	130.0	–	$6.5 \pm 0.1$	Liu et al. (2017)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Ad	–	3.26	–	–	0–20.0	–	5.0	Chen et al. (2018)
Bamboo charcoal	Ad	–	22.7	67.8	–	30.0	–	$7.0 \pm 2$	Liao et al. (2013)
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-rGO}$	Ad	–	95.0	–	–	12.5–75.0	–	–	Zhang et al. (2011)
Chitosan powder	Ad	–	23.92	0.036	–	0–44.4	–	5.0	Kang et al. (2010)
$\text{ZrO}_2$ nanoparticles	Ad	–	82.64	–	–	50.0	–	6.0	Debnath et al. (2020)
Alginate-graphene-ZIF67 aerogel	Ad	–	456.62	138.63	–	50–500	–	6.0	Kong et al. (2020)
$\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{La}$	Ad	–	69.44	542.0	0.25	50.0	–	5.0	<b>This research</b>
$\text{TiO}_2$	Ph <sup>a</sup> -UV	91.4	–	50.0	1	27–103	90	5.0	Safari et al. (2015)
$\text{TiO}_2$	Ph-UV	100	–	52.0	1.5	20	75	6.0	Palominos et al. (2009)
ZnO rod-ACF	Ad <sup>b</sup> -Ph-UV	90.7	–	–	5 × 5 cm sheet	40	60	8.0	Thi and Lee (2017)
BiOI	Ad-Ph-Vis	72.6	–	28.1	1.0	40	120	–	Hao et al. (2012)
$\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{Fe}_3\text{O}_4$	Ad-Ph-UV	97.2	–	–	1.0	10	60	6.0	Wang et al. (2018b)
$\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{La}$	Ad-Ph-UV	100	–	19.0	0.35	10	120	5.0	<b>This research</b>
		74			0.25	25	210		
		43			0.35	40	210		

<sup>a</sup>Ph – Photocatalysis<sup>b</sup>Ad – Adsorption

with materials previously used for photocatalytic tetracycline removal (Hao et al., 2012; Palominos et al., 2009; Safari et al., 2015; Thi and Lee, 2017; Wang et al., 2018a,b) it may be seen that significantly lower amounts of  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{La}$  photocatalyst were used in this study. The  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{La}$  hybrid system is very efficient for the photodegradation of low

initial concentrations of tetracycline. For higher values of antibiotic contamination, an increase in photocatalyst mass is necessary to obtain high degradation yields.

#### 4. Conclusions

In summary, a TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/La hybrid system was fabricated via a modified sol-gel technique. Effective synthesis of the TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> oxide material, and its successful enrichment with lanthanum, were confirmed by the results of EDX, XPS and FTIR analyzes. The material had surface area of 540 m<sup>2</sup>/g and an average pore size of 3.6 nm, which predispose it to act as an efficient tetracycline adsorbent. Thermal treatment caused an expected decrease in the porous structure parameters, but on the other hand enabled the formation of the crystalline phases responsible, among others, for the photocatalytic activity of the synthesized material. A key element of the research was analysis of a comprehensive process of removal of the active pharmaceutical ingredient (tetracycline), combining its adsorption and photodegradation. As expected, the mesoporous TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/La exhibited satisfactory capacity for adsorptive removal - the maximum adsorption capacity with respect to TC was calculated to be 69.44 mg/g - and excellent photocatalytic performance in the degradation of tetracycline under UV irradiation - TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/La photocatalyst was able to remove TC from model solutions of selected concentrations in 120 min with 100% efficiency. This fact indirectly confirms the versatility of the synthesized hybrid oxide system and justifies its design and application in similar processes. Moreover, the obtained experimental results indicate that studies related to the development of a new type of materials, combining adsorptive and photocatalytic properties, are potentially highly beneficial and are worthy continuation.

#### CRedit authorship contribution statement

**Ewelina Weidner:** Investigation, Methodology, Formal analysis, Writing - original draft . **Katarzyna Siwińska-Ciesielczyk:** Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Writing - original draft. **Dariusz Moszyński:** Investigation of chemical composition of the materials using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). **Teofil Jesionowski:** Conceptualization, Methodology, Writing - original draft. **Filip Ciesielczyk:** Project administration, Writing - review & editing, Verification of the final version of the manuscript.

#### Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Acknowledgments

This research was supported by the Polish Ministry of Education and Science (0912/SBAD/2106).

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary material related to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.102016>.

#### References

- Ahmadi, M., Ramezani, H., Jaafarzadeh, N., Mostoufi, A., Saeedi, R., Barzegar, G., Jorf, S., 2017. Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline and real pharmaceutical wastewater using MWCNT/TiO<sub>2</sub> nano-composite. *J. Environ. Manag.* 186, 55–63. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.09.088>.
- An, M., Li, L., Tian, Y., Yua, H., Zhou, Q., 2018. The three-dimensional ordered macroporous structure of the Pt/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> composite enhanced its photocatalytic performance for the photodegradation and photolysis of water. *RSC Adv.* 8, 18870–18879. <http://dx.doi.org/10.1039/c8ra00998h>.
- Bautista, R., Anderson, W., Pagsuyoin, S., Muñoz, J., 2015. Degradation of tetracycline in synthesized wastewater using immobilized TiO<sub>2</sub> on rotating corrugated aluminum drum. In: *IEEE Systems and Information Engineering Design Symposium*. Charlottesville, VA. pp. 115–119. <http://dx.doi.org/10.1109/sieds.2015.7116957>.
- Bouafia-Chergui, S., Zemmouri, H., Chabani, M., Bensmail, 2015. TiO<sub>2</sub>-photocatalyzed degradation of tetracycline: kinetic study, adsorption isotherms, mineralization and toxicity reduction. *Desalination Water Treat.* 1, 1–8. <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2015.1082507>.
- Brigante, M., Schulz, P.C., 2011. Removal of the antibiotic tetracycline by titania and titania-silica composed materials. *J. Hazard. Mater.* 192, 1597–1608. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.06.082>.
- Chen, Y., Duan, L., Wang, F., Yang, H., Mao, C., Gao, J., 2018. Tetracyclines adsorption onto alumina: a comparative experimental and molecular dynamics simulation study. *J. Dispers. Sci. Technol.* 39, 1376–1384. <http://dx.doi.org/10.1080/01932691.2017.1404915>.
- Daghrir, R., Drogui, P., 2013. Tetracycline antibiotics in the environment: a review. *Environ. Chem. Lett.* 11, 209–227. <http://dx.doi.org/10.1007/s10311-013-0404-8>.
- Dao, M., Le, H., Hoang, H., Tran, A., Doan, V., Le, T., Sirotkin, A., Le, V., 2020. Natural core-shell structure activated carbon beads derived from *Litsea glutinosaseeds* for removal of methylene blue: Facile preparation, characterization, and adsorption properties. *Environ. Res.* 198, 110481. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2020.110481>.
- Debnath, B., Majumdar, M., Bhowmik, M., Bhowmik, K., Debnath, A., Roy, D., 2020. The effective adsorption of tetracycline onto zirconia nanoparticles. *J. Environ. Manag.* 261, 110235. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110235>.

- Dolat, D., Mozia, S., Wróbel, R.J., Moszyński, D., Ohtani, B., Guskos, N., Morawski, A.W., 2015. Nitrogen-doped, metal-modified rutile titanium dioxide as photocatalysts for water remediation. *Appl. Catal. B Environ.* 162, 310–318. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.07.001>.
- Dolat, D., Ohtani, B., Mozia, S., Moszyński, D., Guskos, N., Lendzion-Bieluń, Z., Morawski, A.W., 2014. Preparation, characterization and charge transfer studies of nickel-modified and nickel, nitrogen co-modified rutile titanium dioxide for photocatalytic application. *Chem. Eng. J.* 239, 149–157. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.016>.
- Goscińska, J., Ciesielczyk, F., 2019. Lanthanum enriched aminosilane-grafted mesoporous carbon material for efficient adsorption of tartrazine azo dye. *Microporous Mesoporous Mater.* 280, 7–19. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.01.033>.
- Granados-Chinchilla, F., Rodríguez, C., 2017. Tetracyclines in food and feedingstuffs: from regulation to analytical methods, bacterial resistance, and environmental and health implications. *J. Anal. Methods Chem.* 2017, 1–24. <http://dx.doi.org/10.1155/2017/1315497>.
- Haneda, M., Kintaichi, Y., Inaba, M., Hamada, H., 1998. Infrared study of catalytic reduction of nitrogen monoxide by propene over Ag/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. *Catal. Today* 42, 127–135. [http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00083-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00083-2).
- Hao, R., Xiao, X., Zuo, X., Nan, J.W., 2012. Efficient adsorption and visible-light photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride using mesoporous BiOI microspheres. *J. Hazard. Mater.* 209–210, 137–145. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.006>.
- Homem, V., Santos, L., 2011. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – a review. *J. Environ. Manag.* 92, 2304–2347. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.05.023>.
- Hossain, M.A., Ngo, H.H., Guo, W.S., Nguyen, T.V., 2012. Palm oil fruit shells as biosorbent for copper removal from water and wastewater: Experiments and sorption models. *Bioresour. Technol.* 113, 97–101. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.111>.
- Huang, M., Zhang, Y., Zhou, Y., Zhang, C., Zhao, S., Fang, J., Gao, Y., Sheng, X., 2017a. Synthesis and characterization of hollow ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/Au spheres as a highly thermal stability nanocatalyst. *J. Colloid Interface Sci.* 497, 23–32. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2017.02.052>.
- Huang, M., Zhang, Y., Zhou, Y., Zhang, C., Zhao, S., Fang, J., Gao, Y., Sheng, X., 2017b. Preparation of TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/Au/CeO<sub>2</sub> hollow sandwich-like nanostructures for excellent catalytic activity and thermal stability. *New J. Chem.* 41, 13472–13482. <http://dx.doi.org/10.1039/c7nj03639f>.
- Kang, J., Liu, H., Zheng, Y.M., Qu, J., Chen, J.P., 2010. Systematic study of synergistic and antagonistic effects on adsorption of tetracycline and copper onto a chitosan. *J. Colloid Interface Sci.* 344, 117–125. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2009.11.049>.
- Kollia, C., Deligiorgi, I., Dardavila, M.M., 2010. Pulse electrolysis for the production of hard Ni/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> composite coatings. *Defect Diffus. Forum* 297–301, 930–935. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.297-301.930>.
- Kong, Y., Zhuang, Y., Han, K., Shi, B., 2020. Enhanced tetracycline adsorption using alginate-graphene-ZIF67 aerogel. *Colloids Surf. A* 588, 124360. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124360>.
- Kubiak, A., Siwińska-Ciesielczyk, K., Bielan, Z., Zielińska-Jurek, A., Jesionowski, T., 2019. Synthesis of highly crystalline photocatalysts based on TiO<sub>2</sub> and ZnO for the degradation of organic impurities under visible-light irradiation. *Adsorption* 25, 309–325. <http://dx.doi.org/10.1007/s10450-019-00011-x>.
- Kubiak, A., Siwińska-Ciesielczyk, K., Jesionowski, T., 2018. Titania-based hybrid materials with ZnO, ZrO<sub>2</sub> and MoS<sub>2</sub>: a review. *Materials* 11, 1–52. <http://dx.doi.org/10.3390/ma11112295>.
- Leong, S., Li, D., Hapgood, K., Zhang, X., Wang, H., 2016. Ni(OH)<sub>2</sub> decorated rutile TiO<sub>2</sub> for efficient removal of tetracycline from wastewater. *Appl. Catal. B Environ.* 198, 224–233. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.043>.
- Li, J., He, X., Zhang, G., Hang, R., Huang, X., Tang, B., Zhang, X., 2018. Electrochemical corrosion, wear and cell behavior of ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> alloyed layer on Ti-6Al-4V. *Bioelectrochemistry* 121, 105–114. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bioelechem.2018.01.011>.
- Li, H., Wang, W., Ren, J., Peng, F., Sun, R., 2014. Preparation and characterization of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/La<sup>3+</sup> and their photocatalytic performance for the dehydration of xylose to furfural. *J. Biobased Mater. Bioenergy* 8, 50–58. <http://dx.doi.org/10.1166/jbmb.2014.1406>.
- Liao, P., Zhan, Z., Dai, J., Wu, X., Zhang, W., Wang, K., Yuan, S., 2013. Adsorption of tetracycline and chloramphenicol in aqueous solutions by bamboo charcoal: a batch and fixed-bed column study. *Chem. Eng. J.* 228, 496–505. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.118>.
- Liu, H., Yang, Y., Kang, J., Fan, M., Qu, J., 2017. Removal of tetracycline from water by Fe-Mn binary oxide. *J. Environ. Sci.* 24, 242–247. [http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)60763-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60763-8).
- Lu, M., Du, H., Wei, B., Zhu, J., Li, M., Shan, Y., Shen, J., Song, C., 2017. Hydrodeoxygenation of guaiacol on ru catalysts: influence of TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> composite oxide supports. *Ind. Eng. Chem. Res.* 56, 12070–12079. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02569>.
- Lu, C.M., Lin, Y.M., Wang, I., 2000. Naphthalene hydrogenation over Pt/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> and the behavior of strong metal-support interaction (SMSI). *Appl. Catal. A Gen.* 198, 223–234. [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00515-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00515-3).
- Milanović, M., Nikolić, L.M., 2014. Modification of TiO<sub>2</sub> nanoparticles through lanthanum doping and PEG templating. *Process. Appl. Ceram.* 8, 195–202. <http://dx.doi.org/10.2298/PAC1404195M>.
- Morales-Anzures, F., Salinas-Hernández, P., Ornelas-Gutiérrez, C., Tzompantzi-Morales, F.J., Pérez-Hernández, R., 2018. Synthesis by the sol-gel method and characterization of Pt-promoted CuO/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts for decomposition of 2-propanol. *Catal. Today* <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2018.03.017>.
- Navio, J.A., Colón, G., Herrmann, J.M., 1997. Photoconductive and photocatalytic properties of ZrTiO<sub>4</sub>. Comparison with the parent oxides TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>. *J. Photochem. Photobiol.* 108. [http://dx.doi.org/10.1016/S1010-6030\(97\)00080-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1010-6030(97)00080-4), 179–185.
- Nhi, L., Thuan, L., Uyen, D., Nguyen, M., Thu, V., Khieu, D., Sinh, L., 2020. Facile fabrication of highly flexible and floatable Cu<sub>2</sub>O/rGO on Vietnamese traditional paper toward high-performance solar-light-driven photocatalytic degradation of ciprofloxacin antibiotic. *RSC Adv.* 10, 16330. <http://dx.doi.org/10.1039/D0RA01854F>.
- Niu, J., Xie, Y., Luo, H., Wang, Q., Zhang, Y., Wang, Y., 2019. Cobalt oxide loaded graphitic carbon nitride as adsorptive photocatalyst for tetracycline removal from aqueous solution. *Chemosphere* 218, 169–178. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.111>.
- Onsuratoom, S., Puangpetch, T., Chavadej, S., 2011. Comparative investigation of hydrogen production over Ag-, Ni-, and Cu-loaded mesoporous-assembled TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxide nanocrystal photocatalysts. *Chem. Eng. J.* 173, 667–675. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.08.016>.
- Palominos, R.A., Mondaca, M.A., Giraldo, A., Peñuela, G., Pérez-Moya, M., Mansilla, H.D., 2009. Photocatalytic oxidation of the antibiotic tetracycline on TiO<sub>2</sub> and ZnO suspensions. *Catal. Today* 144, 100–105. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2008.12.031>.
- Patil, C.S., Gunjal, D.B., Naik, V.M., Harale, N.S., Jagdale, S.D., Kadam, A.N., Patil, P.S., Kolekar, G.B., Gore, A.H., 2019. Waste tea residue as a low cost adsorbent for removal of hydralazine hydrochloride pharmaceutical pollutant from aqueous media: an environmental remediation. *J. Clean. Prod.* 206, 407–418. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.140>.
- Peng, D.Q., Bai, X.D., Chen, B.S., 2005. Surface analysis and corrosion behavior of zirconium samples implanted with yttrium and lanthanum. *Surf. Coat. Technol.* 190, 440–447. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.05.024>.
- Prakashan, V.P., Sajna, M.S., Gejo, G., Sanu, M.S., Saritha, A.C., Biju, P.R., Cyriac, J., Unnikrishnan, N.V., 2019. Surface plasmon assisted luminescence enhancement of Ag NP/NWs-Doped SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> ternary system. *Plasmonics* 14, 673–683. <http://dx.doi.org/10.1007/s11468-018-0845-9>.
- Safari, G.H., Hoseini, M., Seyed-salehi, M., Kamani, H., Jaafari, J., Mahvi, A.H., 2015. Photocatalytic degradation of tetracycline using nanosized titanium dioxide in aqueous solution. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 12, 603–616. <http://dx.doi.org/10.1007/s13762-014-0706-9>.
- Scaria, J., Anupama, K., Nidheesh, N., 2021. Tetracyclines in the environment: An overview on the occurrence, fate, toxicity, detection, removal methods, and sludge management. *Sci. Total Environ.* 771, 145291. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145291>.
- Shi, Y., Yang, Z., Wang, B., An, H., Chen, Z., Cui, H., 2016. Adsorption and photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride using a palygorskite-supported Cu<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub> composite. *Appl. Clay Sci.* 119, 311–320. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.10.033>.

- Šihor, M., Kocí, K., Matejová, L., Reli, M., Ambrožová, N., Pavlovský, J., Capek, L., Obalová, L., 2015. Photocatalytic hydrogen formation from ammonia in an aqueous solution over pt-enriched TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> photocatalyst. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 15, 6833–6839. <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2015.10877>.
- Sulaikhah, E.F., Kurniawan, R., Pradipta, M.F., Trisunaryanti, W., Syoufian, A., 2020. Cobalt doping on zirconium titanate as a potential photocatalyst with visible-light-response. *Indones J. Chem.* 20, 911–918. <http://dx.doi.org/10.22146/ijc.49459>.
- Tang, Y., Liu, X., Ma, C., Zhou, M., Huo, P., Yu, L., Pan, J., Shi, W., Yan, Y., 2015. Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline antibiotics by reduced graphene. *New J. Chem.* 39, 5150–5160. <http://dx.doi.org/10.1039/C5NJ00681C>.
- Thi, V.H.T., Lee, B.K., 2017. Great improvement on tetracycline removal using ZnO rod-activated carbon fiber composite prepared with a facile microwave method. *J. Hazard. Mater.* 324, 329–339. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.10.066>.
- Tian, J., Shao, Q., Zhao, J., Pan, D., Dong, M., Jia, C., Ding, T., Wue, T., Guo, Z., 2019. Microwave solvothermal carboxymethyl chitosan templated synthesis of TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> composites toward enhanced photocatalytic degradation of Rhodamine B. *J. Colloid Interface Sci.* 541, 18–29. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2019.01.069>.
- Wang, C., Hao, Z., Wei, Z., Bai, L., Yao, Z., Xu, H., Jiang, H., Yan, Z., Zhao, Y., 2019. A simple method to improve the adsorption properties of drinking water treatment residue by lanthanum modification. *Chemosphere* 221, 750–757. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.099>.
- Wang, D., Jia, F., Wang, H., Chen, F., Fang, Y., Dong, W., Zeng, G., Li, X., Yang, Q., Yuan, X., 2018a. Simultaneously efficient adsorption and photocatalytic degradation of tetracycline by Fe-based MOFs. *J. Colloid Interface Sci.* 519, 273–284. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2018.02.067>.
- Wang, D., Li, J., Xu, Z., Zhu, Y., Chen, G., 2018b. Preparation of novel flower-like BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for simultaneous removal of Tetracycline and Cu<sup>2+</sup>: adsorption and photocatalytic mechanisms. *J. Colloid Interface Sci.* 8, 32887–32900. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2018.08.089>.
- Xu, L., Zhang, H., Xiong, P., Zhu, Q., Liao, C., Jiang, G., 2021. Occurrence, fate, and risk assessment of typical tetracycline antibiotics in the aquatic environment: A review. *Sci. Total Environ.* 753, 141975. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141975>.
- Yang, S., Cha, J., Carlson, K., 2005. Simultaneous extraction and analysis of 11 tetracycline and sulfonamide antibiotics in influent and effluent domestic wastewater by solid-phase extraction and liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1097, 40–53. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2005.08.027>.
- Zhang, Y., Chen, B., Zhang, L., Huang, J., Chen, F., Yang, Z., Yao, J., Zhang, Z., 2011. Controlled assembly of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles on graphene oxide. *Nanoscale* 3, 1446–1450. <http://dx.doi.org/10.1039/c0nr00776e>.

P6



OPEN

## Mechanochemical synthesis of alumina-based catalysts enriched with vanadia and lanthana for selective catalytic reduction of nitrogen oxides

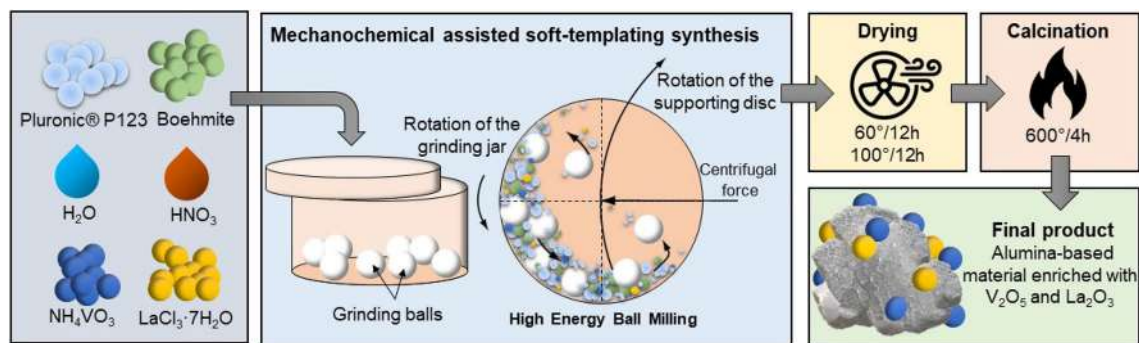
Ewelina Weidner<sup>1,2</sup>, Rabindra Dubadi<sup>2</sup>, Bogdan Samojedan<sup>3</sup>, Adam Piasecki<sup>4</sup>, Teofil Jesionowski<sup>1</sup>, Mietek Jaroniec<sup>2</sup> & Filip Ciesielczyk<sup>1</sup>✉

Novel alumina-based materials enriched with vanadia and lanthana were successfully synthesized via in situ modification using a mechanochemical method, and were applied in ammonia-induced selective catalytic reduction of nitrogen oxides (SCR process). The synthesis was optimized in terms of the ball milling time (3 or 5 h), vanadium content (0.5, 1 or 2 wt% in the final product), and lanthanum content (0.5 or 1 wt% in the final product). Vanadium (V) oxide was immobilized on an alumina support to provide catalytic activity, while lanthana was introduced to increase the affinity of nitrogen oxides and create more active adsorption sites. Mechanochemical synthesis successfully produced mesoporous materials with a large specific surface area of 279–337 m<sup>2</sup>/g and a wide electrokinetic potential range from 60 to (–40) mV. Catalytic tests showed that the incorporation of vanadia resulted in a very large improvement in catalytic performance compared with pristine alumina, increasing its efficiency from 14 to 63% at 400 °C. The best SCR performance, a 75% nitrogen oxide conversion rate at a temperature of 450 °C, was obtained for alumina enriched with 2 and 0.5 wt% of vanadium and lanthanum, respectively, which may be considered as a promising result.

The high level of pollution with nitrogen oxides has an undeniable negative impact on the environment and public health, which leads to tightening of the regulations on their emission<sup>1–3</sup>. Nitrogen oxides, or NO<sub>x</sub> (for example NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O), are emitted from stationary sources (such as thermal power stations) and from mobile sources (such as vehicle exhausts), making a significant contribution to acid rain, photochemical smog, and ozone layer depletion<sup>4</sup>. Selective catalytic reduction (SCR) is a promising process for decreasing NO<sub>x</sub> pollution levels. Currently, SCR is widely used in power station boilers, furnaces, and other industrial coal-fired equipment, being the best commercial technology—in terms of efficiency<sup>5</sup>, selectivity, and economics—to control NO<sub>x</sub> emissions from stationary sources<sup>6</sup>. Moreover, selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> (NH<sub>3</sub>-SCR) is reported to be one of the most effective technologies for the removal of NO<sub>x</sub> from diesel engines<sup>7</sup>. Over the years, various catalysts have been used in SCR-NO<sub>x</sub>. These materials can be divided into three main groups: (i) V-based oxide catalysts, (ii) Cu or Fe zeolite catalysts, and (iii) vanadium-free oxide catalysts. Due to their high NO<sub>x</sub> reduction activity, oxide catalysts containing vanadium, particularly commercial V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, are most often used<sup>8–10</sup>. However, they exhibit certain drawbacks, including low resistance to SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O poisoning, and a narrow operating temperature range (300–400 °C) in the case of NH<sub>3</sub>-SCR<sup>11</sup>. It is widely known that vanadium-containing catalysts supported on alumina, at temperatures approaching 400 °C and at low SO<sub>2</sub> concentrations (as found in many flue gases), exhibit high resistance to deactivation by SO<sub>2</sub> poisoning<sup>12–14</sup>. Due to the presence of sulfur compounds (mainly sulfur oxides, SO<sub>x</sub>) in all gas streams containing NO<sub>x</sub>, this feature is extremely important in air pollution control<sup>11</sup>. In addition, the use of a highly mesoporous support may result in

<sup>1</sup>Institute of Chemical Technology and Engineering, Faculty of Chemical Technology, Poznan University of Technology, Berdychowo 4, 60965 Poznan, Poland. <sup>2</sup>Department of Chemistry and Biochemistry, Kent State University, Kent, OH 44242, USA. <sup>3</sup>Department of Fuel Technology, Faculty of Energy and Fuels, AGH—University of Science and Technology, Al. A. Mickiewicza 30, 30059 Krakow, Poland. <sup>4</sup>Institute of Materials Engineering, Faculty of Materials Engineering and Technical Physics, Poznan University of Technology, Jana Pawła II 24, 60965 Poznan, Poland. ✉email: filip.ciesielczyk@put.poznan.pl





**Figure 1.** Schematic illustration of the applied synthesis route.

increased surface area, which can lead to a higher number of active sites, enabling greater dispersion of vanadia and improving overall catalytic activity. Miyamoto et al. claimed that ammonia is strongly adsorbed adjacent to  $V=O$  sites as  $NH_4^+$ , and that the reaction rate is directly proportional to the number of surface  $V=O$  bonds<sup>15</sup>. To enhance  $NH_3$  adsorption capacity the  $Al_2O_3$ -vanadia material reported in this study was modified by introducing lanthana during the synthesis. SCR catalysts have previously been modified with La compounds. In the case of formic acid decomposition under SCR-relevant conditions, the addition of a small amount of lanthana to the catalyst led to a base-induced promotional effect<sup>16</sup>. The promotional effect of a basic gas phase reactant (ammonia) on formic acid decomposition activity was achieved catalytically<sup>17,18</sup>. Moreover, lanthana has been reported to cause substantial improvement in the adsorption capability of various materials<sup>19</sup>, which may be beneficial in the case of  $NH_3$ -SCR. This phenomenon is due to the electron configuration in La, which means that its ions can react with functional groups of Lewis acids<sup>20</sup>.

Co-precipitation and sol-gel synthesis are the most popular methods for obtaining oxide systems for use as catalysts in the process of selective reduction of nitrogen oxides<sup>21–23</sup>. It is desirable to obtain more environmentally friendly catalysts using a solvent-free synthesis method. Mechanochemical synthesis of advanced materials is currently propagated as a favorable alternative to traditional solution-based methods, which involve heating, addition of expensive or hazardous reagents, and multi-step processing<sup>24</sup>. In conventional chemical synthesis the solvent often plays a key role in energy dispersion, dissolution/solvation, and the transportation of chemicals. An efficient mixing process can overcome the problem of high solvent consumption by enabling solid phase reactions using only nominal amounts of solvent (wet ball milling or liquid-assisted grinding). This approach enables chemical transformations to be induced by mechanical means such as compression, shearing, or friction<sup>25</sup>. In terms of physicochemical properties, mechanochemical synthesis can afford materials with higher surface area and surface energy by altering their structure, chemical composition and/or chemical reactivity throughout the milling process<sup>26</sup>. These parameters are of particular importance in the design and preparation of advanced materials for a range of catalytic applications. There are many reports on the use of mechanochemical protocols to obtain various catalysts (supported metal nanoparticles, nanocomposites, and nanomaterials) with improved catalytic activity and selectivity<sup>24,26,27</sup>, demonstrating the potential of this method to provide more sustainable routes for the preparation of catalysts<sup>28</sup>.

Here we report the application of alumina/vanadia/lanthana hybrids, obtained via mechanochemical synthesis, as catalysts in the selective catalytic reduction of nitrogen oxides with ammonia. The main objectives of the study included: (i) optimization of the mechanochemical soft-templating synthesis of  $Al_2O_3/V_2O_5/La_2O_3$ ; (ii) detailed physicochemical and structural analysis of the resulting catalysts; and (iii) practical application of these catalysts in the selective catalytic reduction of  $NO_x$ . This study is based on the hypothesis that the incorporation of vanadia and lanthana may have a significant impact on the physicochemical and structural properties of the alumina-based materials, as well as on their catalytic performance. It is expected that the combination of alumina as a support, vanadia as an active mass, and lanthana as an activator and element affecting the affinity of the catalyst to the gas phase components should result in the formation of functional materials dedicated for environmental catalysis processes.

## Experimental

**$Al_2O_3/V_2O_5/La_2O_3$  synthesis.** Mesoporous oxide materials, based on alumina modified with vanadium species, were obtained by a one-step mechanochemically assisted soft-templating synthesis, similar to that described elsewhere<sup>29</sup>, as shown in Fig. 1.

Approximately 3 g of  $(EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20}$  triblock copolymer (Pluronic® P-123 from BASF, Co), 1.2 g of alumina precursor (boehmite), an appropriate amount of vanadia precursor ( $NH_4VO_3$ ,  $\geq 99.0\%$ , from Fisher Scientific Co.), 5 mL of deionized (DI) water, and 100  $\mu$ L of  $HNO_3$  (Acros Organics) were introduced to a grinding jar equipped with 8 yttria-stabilized zirconia grinding balls, each of diameter 1 cm. For blank samples, vanadia precursor was not added. In the case of lanthana-modified samples, a specified amount of lanthanum chloride heptahydrate ( $\geq 99.99\%$ , from Acros Organics) was introduced. The resulting mixture was milled for a set time (3 or 5 h), with a rotation speed of 500 rpm, in a Planetary PM200 mill (Retsch) to pulverize the boehmite particles along with the added metal salts. After milling, the samples were dried at 60 °C for 12 h and then at 100 °C for a further 12 h to evaporate the solvent. The resulting paste-like materials were then calcined in air at 600 °C for 4 h in a tubular quartz furnace to remove the polymeric template and to achieve the desired crystallinity.

No	Sample name	Vanadium content (wt %)	Lanthanum content (wt %)	Ball milling time (hours)
1	A-3	–	–	3
2	A-3V0.5	0.5	–	
3	A-3V1	1.0	–	
4	A-3V2	2.0	–	
5	A-5	–	–	5
6	A-5V0.5	0.5	–	
7	A-5 V1	1.0	–	
8	A-5 V2	2.0	–	
9	A-3V2La0.5	2.0	0.5	3
10	A-3V2La1	2.0	1.0	

**Table 1.** List of prepared samples.

Next, the samples were cooled naturally to room temperature, and without further purification were subjected to physicochemical analysis. The list of prepared samples is presented in Table 1.

**Measurements and characterization.** X-ray fluorescence (XRF) analysis (Epsilon 4, Malvern Instruments Ltd., UK) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX; PTG Prism Si (Li), Princeton Gamma Tech., USA) were used to determine the elemental composition of the obtained materials. Porous structure parameters—BET surface area ( $S_{BET}$ ), pore width ( $w$ ) at the maximum of the pore size distribution, and total pore volume ( $V_T$ )—were determined from low-temperature ( $-196$  °C) nitrogen adsorption/desorption isotherms (ASAP 2020, Micromeritics Instrument Co., USA), by the method reported elsewhere<sup>30</sup>. The pore size distribution (PSD) was calculated using the Kruk–Jaroniec–Sayari method calibrated for cylindrical pores and considering the maximum of the curve as the pore width ( $w$ )<sup>30,31</sup>. To determine the particle size distribution and particle aggregation, the non-invasive back scattering (NIBS) method was applied, using a Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd. UK). Scanning electron microscopy (SEM) images were taken using a MIRA3 scanning electron microscope (Tescan, Czech Republic). Powder X-ray diffraction (XRD) measurements were performed on an Empyrean diffractometer (PANalytical, UK) to determine the crystalline structure of the catalyst. Electrokinetic (zeta) potential was determined by the electrophoretic light scattering (ELS) method (Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments Ltd., USA, equipped with an MPT-2 auto titration device).

**Catalytic tests.** The performance of selected samples was examined in the selective catalytic reduction of nitrogen oxides ( $\text{NO}_x$ ) induced with ammonia. The catalytic process was carried out in a fixed-bed flow microreactor under atmospheric pressure at temperatures from 150 to 450 °C, with 200 mg of catalyst. In a standard run, the reaction mixture (800 ppm of NO, 800 ppm of  $\text{NH}_3$ , in He with 3% (v/v) addition of  $\text{O}_2$ ) was introduced into the microreactor through mass flow controllers, maintaining a total flow rate of  $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . The catalytic unit downstream of the reactor was used to decompose any  $\text{NO}_2$  that might be formed to NO. The concentrations of NO and  $\text{N}_2\text{O}$  (a by-product of the reaction) in the product stream were measured every 65 s using an NDIR (nondispersive infrared) sensor from Hartmann and Braun. NO conversion was calculated according to the following formula:

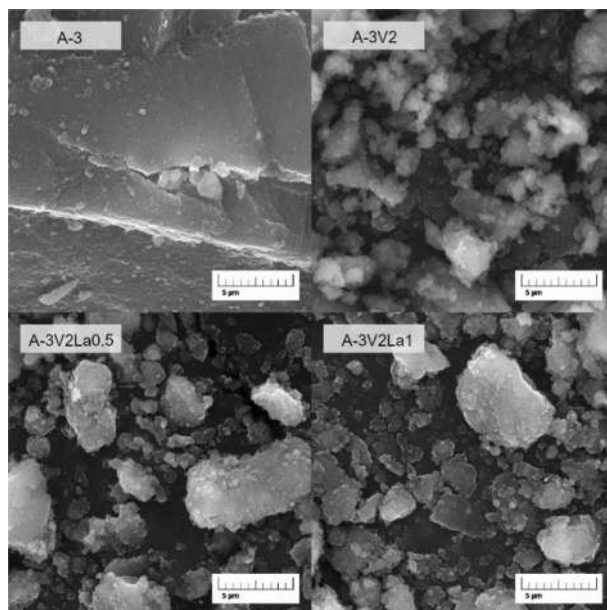
$$NO_{conversion} = (NO_{in} - NO_{out}) / NO_{in}, \quad (1)$$

where  $NO_{in}$  is the inlet concentration of NO and  $NO_{out}$  is the outlet concentration of NO.

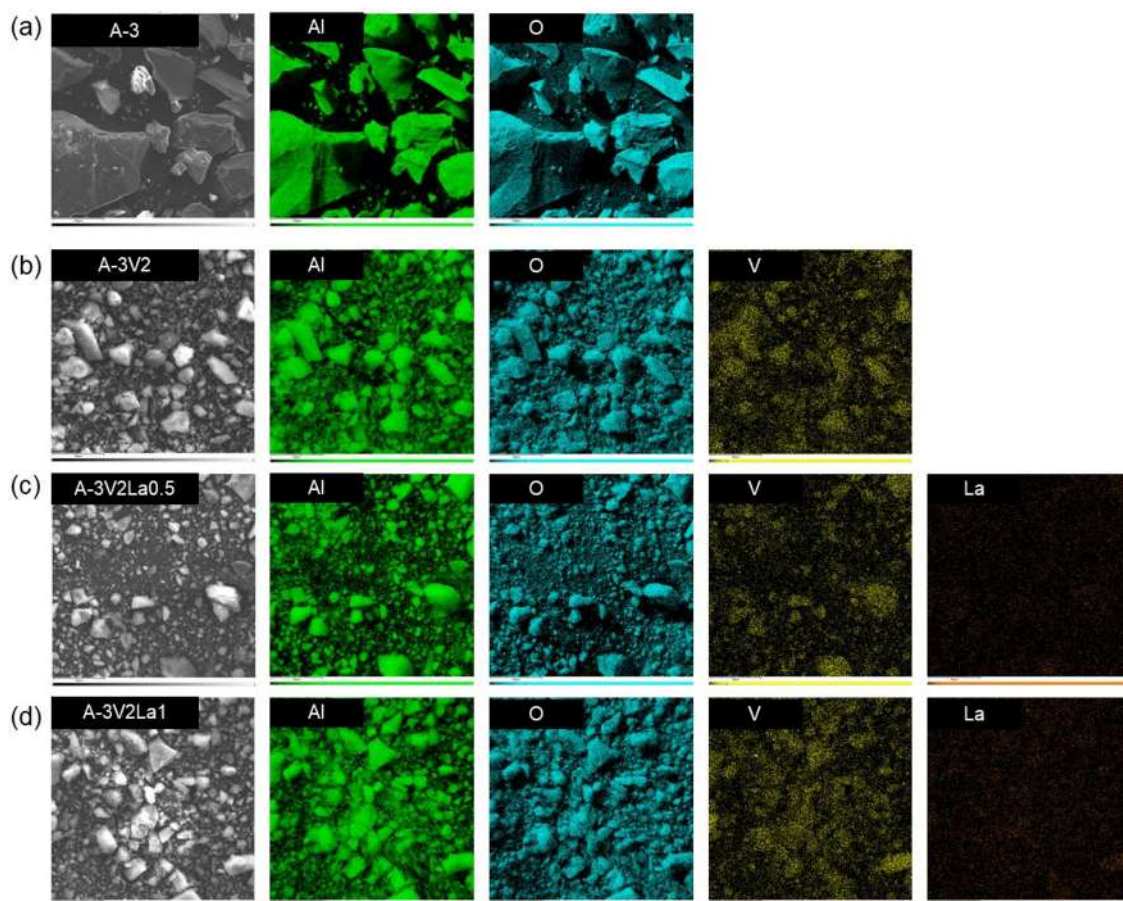
## Results and discussion

**Synthesis optimization.** The focus of this study was the optimization of the synthesis of vanadia- and lanthana-modified alumina and investigation of its catalytic performance in the process of selective catalytic reduction of nitrogen oxides. The first step was to determine the optimal amount of vanadia and grinding time. Increasing the grinding time from 3 to 5 h did not significantly improve the structural properties of the obtained materials, and in some cases the opposite effect was observed (see Table 2). Therefore, on economic grounds, the optimal process time was taken as 3 h. The optimum vanadium content (2 wt%) was determined by gradually increasing the quantity and checking whether the properties of the material were significantly changed. Ultimately, the A-3V2 sample with grinding time 3 h and the highest vanadium content was identified as optimal and was used for further investigations. The conditions for obtaining this sample were further modified by introducing La precursor in quantities equivalent to 0.5 and 1 wt% of La.

**Morphology of selected samples.** Scanning electron microscopy (SEM) was used to determine the morphology, shape, and size of individual grains of the obtained materials. The SEM images are presented in Fig. 2. In the case of sample A-3, some large agglomerates are visible. The SEM image also reveals the relatively smooth surface of the particles. The addition of vanadia precursor in sample A-3V2 caused a significant reduction in the size of agglomerates. An increase in the roughness of the material surface can also be observed. In both cases in which  $\text{Al}_2\text{O}_3$  was modified with vanadia and lanthana (A-3V2La0.5 and A-3V2La1), the particles consist of



**Figure 2.** SEM images with 5 µm scale bar for the samples selected for catalytic testing: A-3, A-3V2, A-3V2La0.5 and A-3V2La1.



**Figure 3.** EDX surface mapping of (a) A-3, (b) A-3V2, (c) A-3V2La0.5 and (d) A-3V2La1 samples, including SEM image and images showing distribution of Al, O, V and La.

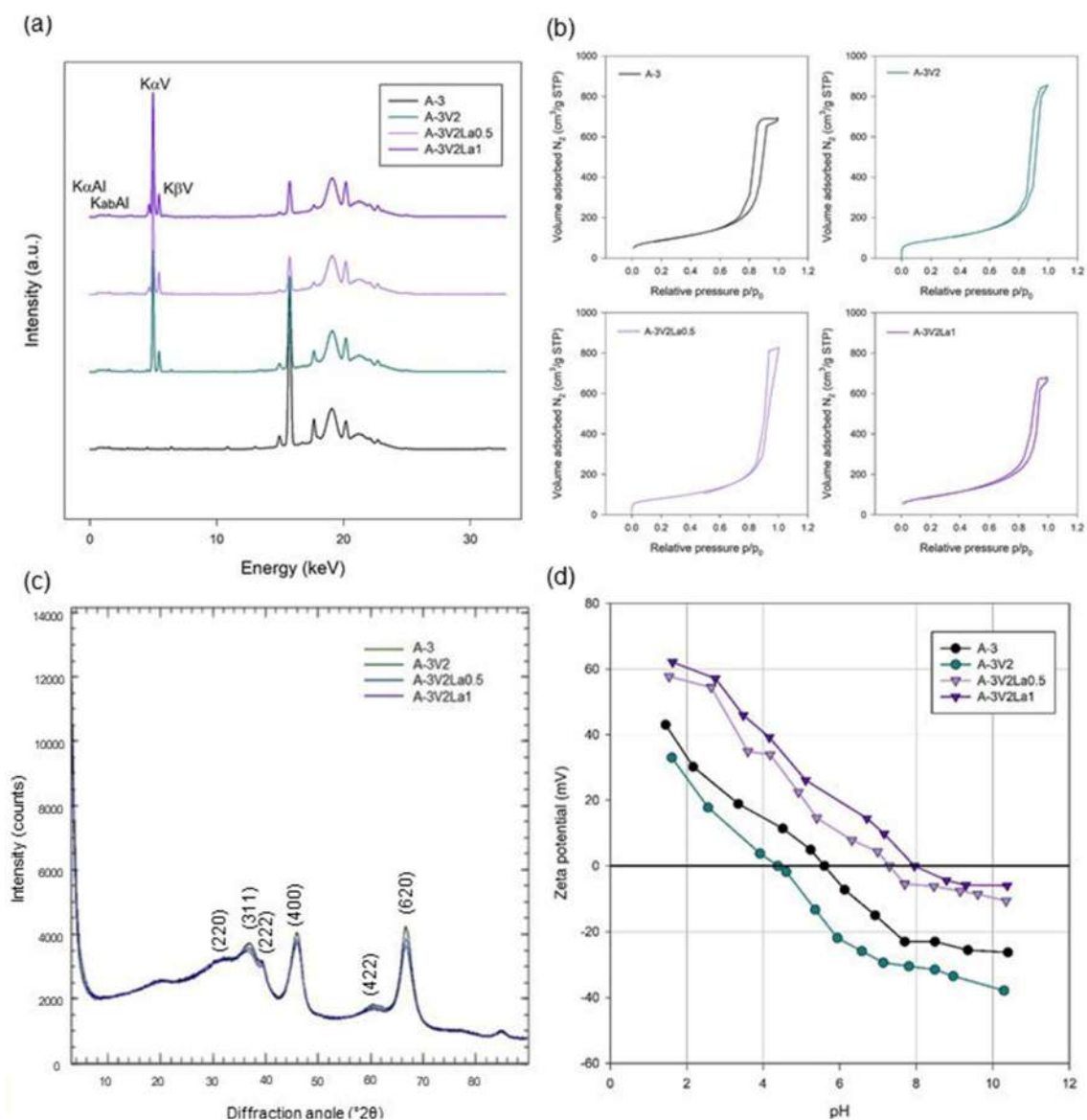


grains having different sizes and irregular shapes, which tend to agglomerate. It can be concluded that the introduction of additional elements to  $\text{Al}_2\text{O}_3$  increases the heterogeneity of its structure.

**Chemical composition of prepared materials.** Determination of the chemical composition of the samples enabled indirect confirmation of the effectiveness of the mechanochemical synthesis of materials based on aluminum, vanadium, and lanthanum oxides. Detailed oxide compositions of all synthesized samples are given in Table 2, and EDX surface mappings of samples A-3, A-3V2, A-3V2La0.5 and A-3V2La1 are shown in Fig. 3. The surface mapping images reveal the uniform distribution of all elements on the samples' surfaces. Furthermore, distinct signals from both doping elements are clearly visible, which provides indirect confirmation of the effectiveness of the synthesis process.

An increase in the percentage of vanadium leads to more intense vanadium signals, confirming the higher  $\text{V}_2\text{O}_5$  content in the samples, as presented in Table 2. What is more, an increase in the content of vanadium, consistent with the assumptions of the synthesis process (see Table 1), confirms the effectiveness of the proposed modification method.

The XRF spectra obtained for samples A-3, A-3V2, A-3V2La0.5 and A-3V2La1 are shown in Fig. 4a. For all samples, signals originating from aluminum were detected at around 1.486 keV ( $\text{K}\alpha\text{Al}$ ). In samples synthesized with ammonium metavanadate, peaks characteristic of vanadium were observed at around 4.949 keV ( $\text{K}\alpha\text{V}$ ) and 5.426 keV ( $\text{K}\beta\text{V}$ ); these reflect the vanadium content, which ranges from 1.1 to 4.3 wt%. In the case of samples



**Figure 4.** XRF spectra (a), adsorption–desorption isotherms (b), XRD patterns (c), and graphs of zeta potential vs. pH (d) obtained for samples A-3, A-3V2, A-3V2La0.5 and A-3V2La1.

No	Sample	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_t$ (cm <sup>3</sup> /g)	$w$ (nm)	Oxide content (%)			Element content (%)			
					Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al	O	V	La
1	A-3	319	1.06	19	100	–	–	51.1	48.9	–	–
2	A-3V0.5	309	1.24	24	97.8	2.2	–	49.7	49.2	1.1	–
3	A-3V1	330	1.39	30	95.6	4.4	–	48.9	48.6	2.5	–
4	A-3V2	317	1.32	31	91.4	8.6	–	49.5	46.3	4.3	–
5	A-5	289	1.26	18	100	–	–	No data			
6	A-5V0.5	337	1.28	18	97.9	2.1	–				
7	A-5 V1	279	1.12	25	96.1	3.9	–				
8	A-5 V2	330	1.31	33	91.5	8.5	–				
9	A-3V2La0.5	286	0.91	29	90.3	8.6	1.1	52.0	43.7	3.7	0.5
10	A-3V2La1	317	1.05	33	89.3	8.7	2.0	50.2	44.7	3.9	1.1

**Table 2.** Structural parameters and chemical composition of the analyzed samples.

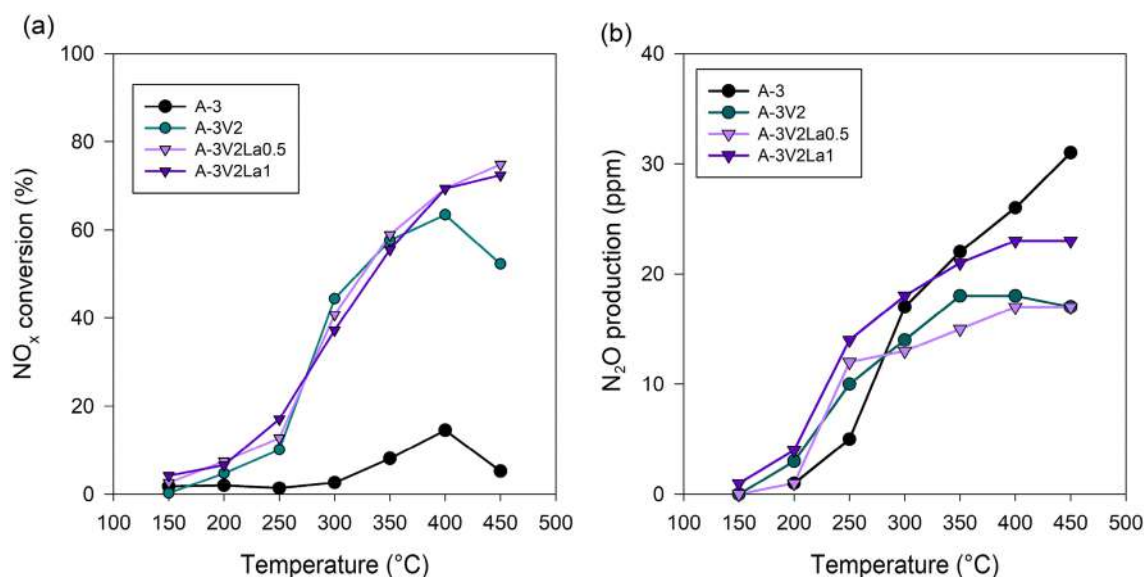
prepared with the addition of LaCl<sub>3</sub>, the presence of La, in the form of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, was also confirmed, with contents of 0.5 and 1.1 wt% for A-3V2La0.5 and A-3V2La1, respectively. These results provide indirect confirmation of both, the effective synthesis of aluminum oxide with incorporated vanadia and lanthana, and the assumed composition of the materials.

**Porous structure parameters.** Low-temperature nitrogen adsorption analysis was used to determine the porous properties of the synthesized materials: surface area ( $S_{BET}$ ), total pore volume ( $V_t$ ), and mesopore size ( $w$ ) at the maximum of the pore size distributions. Data for all samples are given in Table 2. All samples have a relatively large specific surface area, close to 300 m<sup>2</sup>/g; the lowest value (279 m<sup>2</sup>/g) was obtained for sample A-5 V1, and the highest (337 m<sup>2</sup>/g) for sample A-5V0.5. The total pore volume was not significantly affected by the changes in material's composition. The data also show that increasing the process time from 3 to 5 h did not lead to a significant increase in the surface area of the resulting materials. For this reason, sample A-3V2 was selected as a base material for modification with lanthana. That modification did not significantly affect the surface area of the material. The nitrogen adsorption–desorption curves for samples A-3, A-3V2, A-3V2La0.5 and A-3V2La1 are presented in Fig. 4b. In all curves, the presence of a hysteresis loop is visible. These curves can be characterized as type IV isotherms according to the IUPAC classification, characteristic for mesoporous materials<sup>32</sup>. Isotherms of this type, in combination with an increase in adsorption at high pressures approaching the saturation vapor pressure, are mainly observed for hierarchical porous materials with a wide range of pore size distribution, including meso- and macropores<sup>33</sup>. Moreover, it is known that type IV isotherms represent mono- and multilayer adsorption at low and moderate relative pressures followed by capillary condensation at higher relative pressures<sup>34</sup>. This leads to the conclusion that mechanochemical synthesis is an effective method for obtaining mesoporous alumina/vanadia/lanthana materials.

**Crystalline structure of the obtained materials.** The XRD patterns of the obtained powders are presented in Fig. 4c. The patterns for all samples contain diffraction peaks corresponding to signals originating from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with cubic crystal symmetry exhibiting a face-centered lattice. Signals originating from  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (peaks at 400, 422 and 620),  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (peaks at 220, 311, 222 and 140) and  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (peak at 140) are visible in the patterns. All diffraction peaks in the patterns suggest that they are consistent with the standard Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pattern (JCPDS database, Card Number 79-1558)<sup>35–37</sup>. The addition of V or La had no significant impact on the course of the curve, and thus on the crystalline structure of the sample. No diffraction peaks from any other chemical species are detectable in the diffraction patterns.

**Surface charge properties.** The materials surface electrokinetic potential may be important for assessing the effectiveness of adsorption processes, being a determining factor for catalytic degradation efficiency. The value of the surface charge of the material controls its bonding with the adsorbate via the mechanism of electrostatic attraction. Figure 4d shows the electrokinetic potential as a function of the pH of the solution for the four selected materials.

For all tested materials, the curves follow the same trend—the materials have positive zeta potential at slightly acidic pH, reaching the isoelectric point (IEP) around a neutral pH of 6–8, and developing a negative charge in a more basic environment. The zeta potential values decrease with increasing pH due to the smaller number of H<sup>+</sup> ions. In more alkaline environment, due to the presence of hydroxyl ions (OH<sup>−</sup>), the negative charge builds up at the sample surface<sup>38</sup>. Consequently, an increase in pH may lead to a reduction in the zeta potential value. For the pristine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> material (A-3) the maximum zeta potential is 43 mV and the minimum is −21 mV. The addition of vanadia precursor during the synthesis caused a reduction in the material's potential range, to 33–(−39) eV. Similar changes in the potential have been observed in the case of other inorganic oxides doped with vanadium<sup>39</sup>. While the addition of vanadia precursor reduces this range, the incorporation of lanthana results in a significant increase in the pH range in which the zeta potential remains positive. The presence of a positive charge on the material's surface is probably related to the protonization of OH groups.



**Figure 5.** Results of catalytic tests using the selected materials, including NO<sub>x</sub> conversion (a) and by-product (N<sub>2</sub>O) production (b).

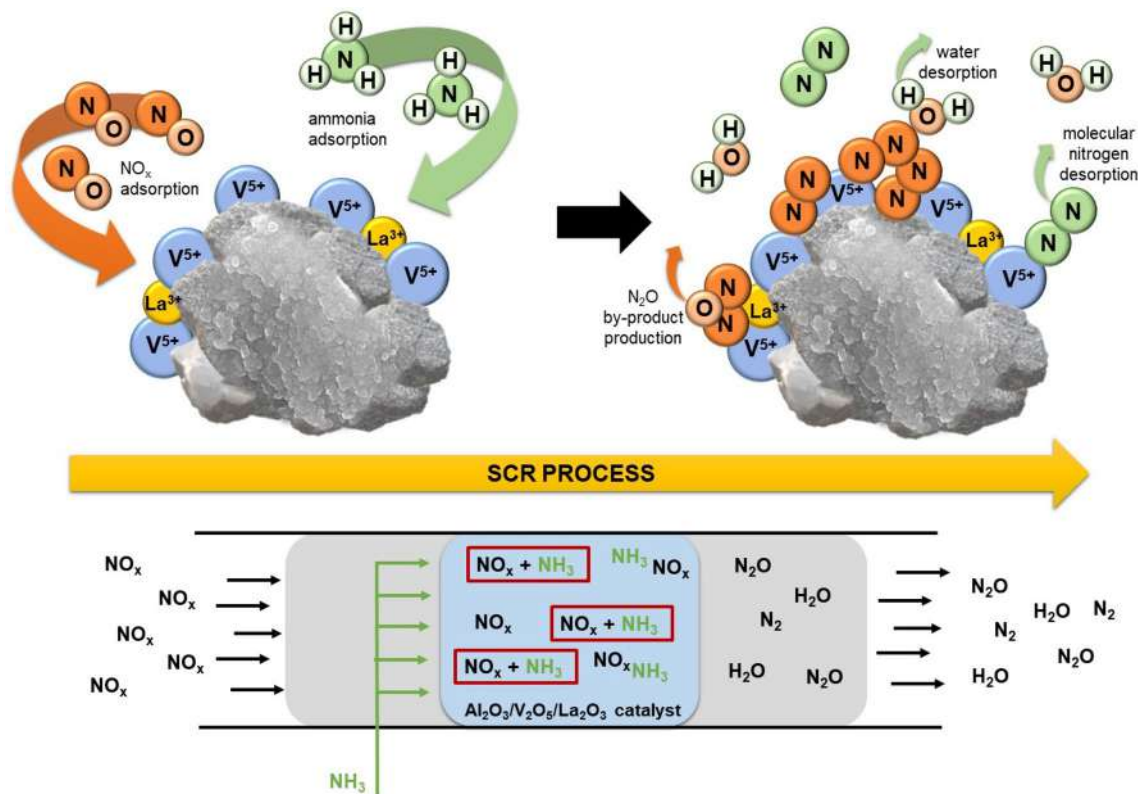
The isoelectric point (IEP), evaluated from the graph of zeta potential vs. pH, plays an important role in the process of heterogeneous catalysis, because it affects the adsorption capacity of reactants on the catalyst surface<sup>40</sup>. The IEPs of A-3, A-3V2, A-3V2La0.5 and A-3V2La1 were found to lie at pH values of 5.6, 4.4, 7.3 and 7.9, respectively. This means that the materials obtained are positively charged in solutions with pH values lower than these points, and negatively charged in solutions with pH above these points.

**Catalytic activity.** The catalytic abilities of selected aluminum oxide-based materials were tested in the process of ammonia-induced selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> within the temperature range 150–450 °C. The test results are presented in Fig. 5.

Generally, as the reaction temperature increases, an upward trend in the reduction of nitrogen oxides is observed, as expected. The lowest catalytic activity is observed for pure Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A-3), which achieves a maximum reduction of 14% at 400 °C. For this material, the beginning of NO<sub>x</sub> production is observed above 400 °C. A very large improvement in catalytic activity is observed for the vanadium-containing sample A-3V2 in comparison with the pristine material. The highest NO<sub>x</sub> reduction rate of 63% was obtained with this material at 400 °C, and was significantly higher than the result for the pure Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> material. This is probably related to the fact that the enrichment of alumina with vanadia significantly improves its catalytic properties. As mentioned in the introduction, ammonia is strongly adsorbed adjacent to V = O sites as NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, and the reaction rate is directly proportional to the number of surface V = O bonds<sup>15</sup>, which facilitate the SCR reaction. Moreover, the presence of nitrogen in the form of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> may significantly strengthen the catalytic activity of the materials. Unfortunately, for sample A-3V2, the conversion of NO<sub>x</sub> at temperatures above 400 °C was found to be problematic. However, for the samples modified with lanthana this problem disappeared. The incorporation of lanthana into the structure of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> materials did not significantly improve their catalytic performance in the temperature range 150–400 °C, but enabled elimination of the production of nitrogen oxides at temperatures above this range. This behavior may also be due to the wider range of positive surface charge of lanthana-modified samples. By-product production was constantly monitored during the experiments, and the results are presented in Fig. 5b. For all samples, the amount of by-product increased gradually with increasing reaction temperature. However, in the case of vanadia- and lanthana-modified samples the amount of N<sub>2</sub>O did not exceed 23 ppm in the whole temperature range. For the pure Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sample higher N<sub>2</sub>O production was observed, reaching almost 31 ppm at 450 °C, which is nevertheless fairly low. Based on the results, a mechanism for the catalytic action of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materials was proposed (see Fig. 6).

Nitrogen oxides are adsorbed on the surface of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and, due to the presence of active vanadium sites, ammonia reacts with them. Moreover, the incorporation of lanthana causes an increase in the number of active sites on the catalyst's surface, which facilitates the adsorption of nitrogen oxides and thus makes their selective catalytic reduction more effective. Ammonia holds a dominant position in competitive adsorption between NH<sub>3</sub> and NO on similar vanadium-containing metal oxide catalysts, and so analogous behavior probably occurs in the case of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Therefore, the bonds between nitrogen and oxygen are broken, enabling the formation of molecular nitrogen, water, and N<sub>2</sub>O. Nitrogen oxides can be adsorbed on the surface of the catalyst and then transformed into monodentate species of nitrite and nitrates, which is favored by the presence of O<sub>2</sub> and significantly inhibits NH<sub>3</sub> adsorption, hindering the SCR reaction<sup>41</sup>.

**Comparison with previous studies.** Alumina-based materials modified with various metal species have previously been used as catalysts in SCR processes. However, they have mostly been investigated in hydrocar-



**Figure 6.** Proposed mechanism of selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  induced with ammonia on  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{La}_2\text{O}_3$  catalyst.

bon-assisted SCR, whereas  $\text{NH}_3$ -SCR is currently the leading technology for the elimination of nitrogen oxides from diesel engines. Oton et al.<sup>11</sup> modified alumina with Pt, Co, Fe and Ni by a wet impregnation procedure, and tested them in the selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  by CO. Platinum- and cobalt-containing alumina achieved an  $\text{NO}_x$  conversion rate of almost 100% at 400 °C, while Fe- $\text{Al}_2\text{O}_3$  achieved around 60% and Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3$  0%. By comparison, the vanadia-modified alumina sample obtained in this work reduced 63% of nitrogen oxides at that temperature. Kumar et al.<sup>42</sup> prepared a series of  $\text{La}_2\text{O}_3$ -modified  $\text{Al}_2\text{O}_3$  supports for Ag, using a wet impregnation method, and obtained materials with relatively high surface areas (161–281  $\text{m}^2/\text{g}$ ). These materials produced high  $\text{N}_2\text{O}$  conversion rates, reaching 100% on 5%Ag/1% $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  at 600 °C. However, at lower temperatures these materials gave much worse results—less than 40% reduction for all samples—while in our study the highest  $\text{NO}_x$  reduction rate of 75% was obtained for the A-3V2La0.5 material at 450 °C. Nascimento et al.<sup>43</sup> investigated  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{La}_2\text{O}_3$ -based catalysts modified with bimetallic species of Ni-Mo, Co-Mo and Pt-Mo by a wet impregnation method, and investigated their performance in a CO-assisted SCR process. At 400 °C, Ni-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{La}_2\text{O}_3$ , Co-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{La}_2\text{O}_3$ , and Pt-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{La}_2\text{O}_3$  achieved  $\text{NO}_x$  conversion rates of 0%, < 40% and < 60%, respectively. By contrast, synthesized under presented study A-3V2La0.5 material enabled to achieve a 70% conversion rate at 400 °C, higher than that achieved by the Pt-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{La}_2\text{O}_3$  sample, justifying the claim that vanadium compounds are promising modifiers of catalysts for SCR processes.

## Conclusions

In this work, an effective mechanochemical synthesis of alumina-based oxide materials, and their successful enrichment with vanadium and lanthanum species were accomplished via *in situ* modification. The presence of V (1.1–4.3 wt%) and La (0.5–1.1 wt%) in the modified samples was confirmed by EDX analysis. XRF analysis further confirmed the presence of these elements in the oxide forms  $\text{V}_2\text{O}_5$  (2.2–8.8 wt%) and  $\text{La}_2\text{O}_3$  (1.1–2.0 wt%). All nitrogen adsorption-desorption isotherms were classified as type IV, characteristic for mesoporous materials, due to the presence of a hysteresis loop. The proposed synthesis route led to materials with a large specific surface area of 279–337  $\text{m}^2/\text{g}$ . While SEM images of pristine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  show agglomerates of significant size, all other samples reveal irregular structures with various grain sizes and degrees of agglomeration, which suggests that the introduction of additional metal-containing species to  $\text{Al}_2\text{O}_3$  increases the structural heterogeneity of the material. Surface charge properties were determined by measurements of electrokinetic potential. All of the samples exhibited similar curves, with positive zeta potential values at acidic pH, reaching the isoelectric point around a neutral pH of 6–8, and developing a negative charge in more basic environments. The incorporation of vanadia caused a decrease in the zeta potential, while the addition of lanthana caused its significant increase. It is concluded that the proposed mechanochemical synthesis is an effective method for obtaining mesoporous alumina/vanadia/lanthana hybrids.



Selected samples were subjected to SCR catalytic testing. As expected, pristine alumina exhibited the lowest catalytic activity, achieving a maximum reduction of 14% at 400 °C. The incorporation of vanadia resulted in a very large improvement in catalytic performance, with the efficiency of 63% at 400 °C. The addition of lanthana eliminated the re-production of nitrogen oxides at temperatures above 400 °C. Among the tested samples, A-3V2La0.5 and A-3V2La1 achieved the best SCR catalytic performance, reaching conversion rates of 75% and 71%, respectively, at 450 °C, which may be considered as a promising result. This study has shown that alumina with incorporated vanadia and lanthana exhibits high catalytic performance in the ammonia-assisted SCR reaction, and may also be a beneficial material for other applications.

## Data availability

All data generated or analyzed during this study are included in this published article.

Received: 17 October 2022; Accepted: 6 December 2022

Published online: 09 December 2022

## References

- Shang, Z. *et al.* The study of C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-SCR on Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with the presence of CO. *Catal. Today* **281**, 605–609 (2016).
- Zhang, X. *et al.* Promotion of surface acidity and surface species of doped Fe and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> over CeO<sub>2</sub> catalytic for NH<sub>3</sub>-SCR reaction. In *Molecular Catalysis* Vol. 463 (ed. Zhang, X.) 1–7 (Elsevier, 2019).
- Zhang, C., Sun, C., Wu, M. & Lu, K. Optimisation design of SCR mixer for improving deposit performance at low temperatures. *Fuel* **237**, 465–474 (2019).
- Liu, S., Wang, H., Wei, Y., Zhang, R. & Royer, S. Morphology-oriented importance of structural and textural properties ZrO<sub>2</sub>-supported vanadium oxide for the NH<sub>3</sub>-SCR process. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 22240–22254 (2019).
- Nova, L., Ciardelli, C., Tronconi, E., Chatterjee, D. & Bandl-Konrad, B. NH<sub>3</sub>-NO/NO<sub>2</sub> chemistry over V-based catalysts and its role in the mechanism of the fast SCR reaction. *Catal. Today* **114**, 3–12 (2006).
- Forzatti, P., Lietti, L. & Tronconi, E. Nitrogen oxides removal—Industrial. *Encycl. Catal.* <https://doi.org/10.1002/0471227617> (2010).
- Liu, K., Liu, F., Xie, L., Shan, W. & He, H. DRIFTS study of a Ce-W mixed oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>. *Catal. Sci. Technol.* **5**, 2290–2299 (2015).
- Mrad, R., Aissat, A., Cousin, R., Courcot, D. & Siffert, S. Catalysts for NO<sub>x</sub> selective catalytic reduction by hydrocarbons (HC-SCR). *Appl. Catal. A* **504**, 542–548 (2015).
- Li, X. *et al.* Interaction of phosphorus with a FeTiO<sub>3</sub> catalyst for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>: Influence on surface acidity and SCR mechanism. *Chem. Eng. J.* **347**, 173–183 (2018).
- Wang, A. D. *et al.* NH<sub>3</sub>-SCR performance of WO<sub>3</sub> blanketed CeO<sub>2</sub> with different morphology: Balance of surface reducibility and acidity. *Catal. Today* **332**, 42–48 (2018).
- Oton, L. F. *et al.* Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by CO (CO-SCR) over metal-supported nanoparticles dispersed on porous alumina. *Adv. Powder Technol.* **31**, 464–476 (2019).
- Bauerle, G. L., Wu, S. C. & Nobe, K. Parametric and durability studies of NO<sub>x</sub> reduction with NH<sub>3</sub> on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **17**, 117–122 (1978).
- Bauerle, G. L., Wu, S. C. & Nobe, K. Catalytic reduction of nitric oxide with ammonia on vanadium oxide and iron-chromium oxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* **14**, 1–5 (1975).
- Nam, I.-S., Eldridge, J. W. & Kittrell, J. R. Deactivation of a vanadia-alumina catalyst for NO reduction by NH<sub>3</sub>. *Ind. Eng. Chem. Res.* **25**, 192–197 (1986).
- Miyamoto, A., Yamazaki, Y., Inomata, M. & Murakami, Y. Determination of the number of V=O species on the surface of vanadium oxide catalysts. 1. Unsupported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> treated with an ammoniacal solution. *J. Phys. Chem.* **85**, 2366–2372 (1981).
- Sridhar, A. M. *et al.* Mechanistic implications of lanthanum-modification on gold-catalyzed formic acid decomposition under SCR-relevant conditions. *Appl. Catal. B Environ.* **244**, 709–718 (2018).
- Sridhar, M., van Bokhoven, A. J. & Kröcher, O. Effect of ammonia on the decomposition of ammonium formate over Au/TiO<sub>2</sub> under oxidizing conditions relevant to SCR: Enhancement of formic acid decomposition rate and CO<sub>2</sub> production. *Appl. Catal. A Gen.* **486**, 219–229 (2014).
- Sridhar, M., Ferri, D., Elsener, M., van Bokhoven, J. A. & Kröcher, O. Promotion of ammonium formate and formic acid decomposition over Au/TiO<sub>2</sub> by support basicity under SCR-relevant conditions. *ACS Catal.* **5**, 4772–4782 (2015).
- Wang, C. *et al.* A simple method to improve the adsorption properties of drinking water treatment residue by lanthanum modification. *Chemosphere* **221**, 750–757 (2019).
- Goscianska, J. & Ciesielczyk, F. Lanthanum enriched aminosilane-grafted mesoporous carbon material for efficient adsorption of tartrazine azo dye. *Microporous Mesoporous Mater.* **280**, 7–19 (2019).
- Wan, Y. *et al.* Ni-Mn bi-metal oxide catalysts for the low temperature SCR removal of NO with NH<sub>3</sub>. *Appl. Catal. B* **148–149**, 114–122 (2014).
- Li, W., Liu, H. & Chen, Y. Promotion of transition metal oxides on the NH<sub>3</sub>-SCR performance of ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> catalyst. *Front. Environ. Sci. Eng.* **11**(2), 1–9 (2017).
- Nie, J. *et al.* Tailored temperature window of MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> SCR catalyst by addition of acidic metal oxides. *Chin. J. Catal.* **35**, 1281–1288 (2014).
- Szczęśniak, B., Borysiuk, S., Choma, J. & Jaroniec, M. Mechanochemical synthesis of highly porous materials. *Mater. Horizons* **7**, 1457–1473 (2020).
- Jarvis, K. A., Wang, C., Manthiram, A. & Ferreira, P. J. The role of composition in the atomic structure, oxygen loss, and capacity of layered Li-Mn-Ni oxide cathodes. *J. Mater. Chem. A* **2**, 1353–1362 (2014).
- Xu, C., De, S., Balu, A. M., Ojeda, M. & Luque, R. Mechanochemical synthesis of advanced nanomaterials for catalytic applications. *Chem. Commun.* **51**, 6698–6713 (2015).
- Zhao, L.-Y., Dong, X.-L. & Lu, A.-H. Mechanochemical synthesis of porous carbons and their applications in catalysis. *ChemPlusChem* **85**, 866–875 (2020).
- Ralphs, K., Hardacre, C. & James, S. L. Application of heterogeneous catalysts prepared by mechanochemical synthesis. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 7701–7718 (2013).
- Szczęśniak, B., Choma, J. & Jaroniec, M. Facile mechanochemical synthesis of highly mesoporous γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> using boehmite. *Microporous Mesoporous Mater.* **312**, 110792 (2021).
- Kruk, M. & Jaroniec, M. Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials. *Chem. Mater.* **13**, 3169–3183 (2001).
- Kruk, M., Jaroniec, M. & Sayari, A. Application of large pore MCM-41 molecular sieves to improve pore size analysis using nitrogen adsorption measurements. *Langmuir* **13**, 6267–6273 (1997).

32. Cychosz, K. A. & Thommes, M. Progress in the physisorption characterization of nanoporous gas storage materials. *Engineering* **4**, 559–566 (2018).
33. Kumar, K. V. *et al.* Characterization of adsorption site energies and heterogeneous surfaces of porous materials. *J. Mater. Chem. A* **7**, 10104–10137 (2019).
34. Donohue, M. D. U. & Aranovich, G. L. Classification of Gibbs adsorption isotherms. *Adv. Colloid Interface Sci.* **76–77**, 137–152 (1998).
35. Chaieb, T., Delannoy, L., Louis, C. & Thomas, C. Promoting Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> performance in low-temperature H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR by thermal pretreatment of  $\gamma$ -alumina in water. *Catal. Lett.* **146**, 2622–2629 (2016).
36. Ansari, S. A. & Husain, Q. Immobilization of *Kluyveromyces lactis* beta galactosidase on concanavalin A layered aluminium oxide nanoparticles—Its future aspects in biosensor applications. *J. Mol. Catal. B. Enzym.* **70**, 119–126 (2011).
37. Djebaili, K., Mekhalif, Z., Boumaza, A. & Djelloul, A. XPS, FTIR, EDX, and XRD analysis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scales grown on PM2000 alloy. *J. Spectrosc.* **2015**, 868109 (2015).
38. Huo, W. *et al.* Effect of zeta potential on properties of foamed colloidal suspension. *J. Eur. Ceram. Soc.* **39**, 574–583 (2018).
39. Weidner, E. *et al.* Exploiting the multifunctionality of a designed vanadium-doped ZnO hybrid for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> and electrochemical applications. *J. Environ. Chem. Eng.* **10**(6), 108780 (2022).
40. Nethaji, S., Tamilarasan, G., Neehar, P. & Sivasamy, A. Visible light photocatalytic activities of BiOBr-activated carbon (derived from waste polyurethane) composites by hydrothermal process. *J. Environ. Chem. Eng.* **6**, 3735–3744 (2017).
41. Zhang, Y., Yue, X., Huang, T., Shen, K. & Lu, B. In situ DRIFTS studies of NH<sub>3</sub>-SCR mechanism over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub>. *Materials (Basel)* **11**, 1307 (2018).
42. Kumar, A., Venkateshwarlu, V., Rao, K., Lingaiah, N. & Prasad, P. Alumina supported silver lanthana catalyst for N<sub>2</sub>O decomposition. *Int. J. Chem. Phys. Sci.* **2**, 114–122 (2013).
43. Nascimento, P. *et al.* Combined promoting effect of molybdenum on the bimetallic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for NO<sub>x</sub> reduction by CO. *Fuel* **275**, 117872 (2020).

## Acknowledgements

This work was supported by the National Science Center Poland under research project no. 2018/29/B/ST8/01122. This research has been made possible by the Kosciuszko Foundation, The American Center of Polish Culture.

## Author contributions

E.W.: Investigation, Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Graphics, Writing—original draft; R.D.: Investigation, Investigation of porous structure of the materials using low-temperature nitrogen sorption (BET analysis); B.S.: Investigation of crystalline structure of the materials using powder X-ray diffraction measurements (XRD) and realization of catalytic tests of obtained samples via SCR method; M.J.: Conceptualization, Methodology, Writing—review & editing, Verification of the final version of the manuscript; A.P.: Investigation of surface composition of designed materials using EDX method; T.J.: Conceptualization, Methodology, Writing—original draft; F.C.: Project administration, Writing—review & editing, Verification of the final version of the manuscript.

## Competing interests

The authors declare no competing interests.

## Additional information

**Correspondence** and requests for materials should be addressed to F.C.

**Reprints and permissions information** is available at [www.nature.com/reprints](http://www.nature.com/reprints).

**Publisher's note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



**Open Access** This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons licence, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons licence, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons licence and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this licence, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

© The Author(s) 2022

# Oświadczenia współautorów publikacji



mgr inż. Ewelina Weidner  
Zakład Technologii Chemicznej  
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej  
Wydział Technologii Chemicznej  
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań  
tel. +48 61 665 3747, fax +48 61 665 3649  
e-mail: ewelina.a.weidner@doctorate.put.poznan.pl

Poznań, 2022-12-14

### **OŚWIADCZENIE O UDZIALE W PUBLIKACJACH NAUKOWYCH**

Oświadczam, że jestem pierwszą i wiodącą autorką poniższych publikacji naukowych:

1. **Weidner E.**, Ciesielczyk F., *Removal of hazardous oxyanions from the environment using metal-oxide-based materials*, *Materials* 12 (2019) 927. doi:10.3390/ma12060927.

Mój udział w przygotowaniu tej publikacji naukowej obejmował opracowanie koncepcji artykułu przeglądowego, przeprowadzenie studium literaturowego, analizę i interpretację zebranych danych, oraz napisanie oryginalnej wersji manuskryptu.

2. **Weidner E.**, Wójcik G., Kołodyńska D., Jesionowski T., Ciesielczyk F., *Insight into the removal of vanadium ions from model and real wastewaters using surface grafted zirconia-based adsorbents: batch experiments, equilibrium and mechanism study*, *Journal of Environmental Management* 324 (2022) 116306. doi: 10.1016/j.jenvman.2022.116306.

Mój udział w przygotowaniu tej publikacji naukowej obejmował opracowanie koncepcji badań i ich metodologii, syntezę i modyfikację adsorbentów na bazie ditlenku cyrkonu, przeprowadzenie badań nad ich charakterystyką fizykochemiczną, analizę i interpretację zebranych danych eksperymentalnych, oraz napisanie oryginalnej wersji manuskryptu.

3. **Weidner E.**, Piasecki A., Siwińska-Ciesielczyk K., Jesionowski T., Ciesielczyk F., *Synthesis of vanadium-enriched oxide materials via modified sol-gel route with the use of waste solutions contaminated with vanadium ions*, *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 56 (2020) 60-75. doi: 10.37190/ppmp/126683.

Mój udział w przygotowaniu tej publikacji obejmował opracowanie koncepcji badań i ich metodologii, przeprowadzenie eksperymentów w zakresie syntezy materiałów tlenkowych domieszkowanych wanadem zmodyfikowaną metodę zol-żel, stosując modelowe



jak rzeczywiste roztwory zawierające prekursory wanadu, charakterystykę fizykochemiczną otrzymanych materiałów, analizę i interpretację zebranych danych eksperymentalnych, oraz napisanie oryginalnej wersji manuskryptu.

4. **Weidner E.**, Kurc B., Samojeden B., Pięłowska M., Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T., Ciesielczyk F., *Exploiting the multifunctionality of a designed vanadium-doped ZnO hybrid for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> and electrochemical applications*, Journal of Environmental Chemical Engineering 10 (2022) 108780. doi: 10.1016/j.jece.2022.108780.

Mój udział w przygotowaniu tej publikacji naukowej obejmował opracowanie koncepcji badań i ich metodologii, syntezę i charakterystykę fizykochemiczną otrzymanych matryc nieorganicznych na bazie tlenku cynku domieszkowanych wanadem, udział w testach katalitycznych materiałów w zakresie selektywnej katalitycznej redukcji NO<sub>x</sub>, analizę i interpretację zebranych danych eksperymentalnych, oraz napisanie oryginalnej wersji manuskryptu.

5. **Weidner E.**, Siwińska-Ciesielczyk K., Moszyński D., Jesionowski T., Ciesielczyk F., *A comprehensive method for tetracycline removal using a lanthanum-enriched titania-zirconia oxide system with tailored physicochemical properties*, Environmental Technology & Innovation 24 (2021) 102016. doi: 10.1016/j.eti.2021.102016.

Mój udział w przygotowaniu tej publikacji naukowej obejmował opracowanie koncepcji badań i ich metodologii, syntezę i modyfikację matryc nieorganicznych TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, ich charakterystykę fizykochemiczną, przeprowadzenie testów adsorpcji tetracykliny, analizę i interpretację zebranych danych eksperymentalnych, oraz napisanie oryginalnej wersji manuskryptu.

6. **Weidner E.**, Dubadi R., Samojeden B., Piasecki A., Jesionowski T., Jaroniec M., Ciesielczyk F., *Mechanochemical synthesis of alumina-based catalysts enriched with vanadia and lanthana for selective catalytic reduction of nitrogen oxides*, Scientific Reports 12 (2022) 21294. doi: 10.1038/s41598-022-25869-w.

Mój udział w przygotowaniu tej publikacji naukowej obejmował opracowanie koncepcji badań i ich metodologii, syntezę i modyfikację matryc nieorganicznych na bazie tritlenku glinu, ich charakterystykę fizykochemiczną, udział w testach katalitycznych materiałów w zakresie selektywnej katalitycznej redukcji NO<sub>x</sub>, analizę i interpretację zebranych danych eksperymentalnych, oraz napisanie oryginalnej wersji manuskryptu.



dr hab. inż. Filip Ciesielczyk, prof. PP  
Prodziekan ds. nauki  
Zakład Technologii Chemicznej  
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej  
Wydział Technologii Chemicznej  
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań  
tel. +48 61 665 3747, fax +48 61 665 3649  
e-mail: filip.ciesielczyk@put.poznan.pl

Poznań, 2022-12-14

### OŚWIADCZENIE PROMOTORA O UDZIALE W PUBLIKACJACH NAUKOWYCH

Oświadczam, że w publikacjach 1-7 (wymienionych poniżej) mój udział polegał na konsultacjach naukowych, pomocy w opracowaniu koncepcji badań oraz weryfikacji merytorycznej ostatecznych wersji publikacji. Ponadto stwierdzam, że mgr inż. Ewelina Weidner jest wiodącym autorem w wymienionych pracach i jest twórcą koncepcji i metodologii badań w nich zawartych.

1. Weidner E., **Ciesielczyk F.**, *Removal of hazardous oxyanions from the environment using metal-oxide-based materials*, Materials 12 (2019) 927. doi:10.3390/ma12060927.
2. Weidner E., Wójcik G., Kołodyńska D., Jesionowski T., **Ciesielczyk F.**, *Insight into the removal of vanadium ions from model and real wastewaters using surface grafted zirconia-based adsorbents: batch experiments, equilibrium and mechanism study*, Journal of Environmental Management 324 (2022) 116306. doi: 10.1016/j.jenvman.2022.116306.
3. Weidner E., Piasecki A., Siwińska-Ciesielczyk K., Jesionowski T., **Ciesielczyk F.**, *Synthesis of vanadium-enriched oxide materials via modified sol-gel route with the use of waste solutions contaminated with vanadium ions*, Physicochemical Problems of Mineral Processing 56 (2020) 60-75. doi: 10.37190/ppmp/126683.
4. Weidner E., Kurc B., Samojeden B., Pięłowska M., Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T., **Ciesielczyk F.**, *Exploiting the multifunctionality of a designed vanadium-doped ZnO hybrid for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> and*

*electrochemical applications*, Journal of Environmental Chemical Engineering 10(6), (2022) 108780. doi: 10.1016/j.jece.2022.108780.

5. Weidner E., Siwińska-Ciesielczyk K., Moszyński D., Jesionowski T., **Ciesielczyk F.**, *A comprehensive method for tetracycline removal using a lanthanum-enriched titania-zirconia oxide system with tailored physicochemical properties*, Environmental Technology & Innovation 24 (2021) 102016. doi: 10.1016/j.eti.2021.102016
6. Weidner E., Dubadi R., Samojeden B., Piasecki A., Jesionowski T., Jaroniec M., **Ciesielczyk F.**, *Mechanochemical synthesis of alumina-based catalysts enriched with vanadia and lanthana for selective catalytic reduction of nitrogen oxides*, Scientific Reports 12 (2022) 21294. doi: 10.1038/s41598-022-25869-w.

Filip Ciesielczyk



**Rabindra Dubadi**  
Department of Chemistry and Biochemistry  
Kent State University

Kent, 2023-01-02

**STATEMENT**

I declare that I took an active part in the preparation of the scientific publication:

1. Weidner E., **Dubadi R.**, Samojeden B., Piasecki A., Jesionowski T., Jaroniec M., Ciesielczyk F., *Mechanochemical synthesis of alumina-based catalysts enriched with vanadia and lanthana for selective catalytic reduction of nitrogen oxides*, Scientific Reports 12 (2022) 21294. doi: 10.1038/s41598-022-25869-w

My participation in the preparation of these scientific publication included the mechanochemical experiment for the sample preparation, calcination, and determination of the porous structure parameters of the synthesized oxide materials by the low-temperature nitrogen sorption (BET) method. At the same time, I consent to the use of this publication in the doctoral dissertation of Ewelina Weidner, M.Sc. Eng.



Rabindra Dubadi

**Professor Mietek Jaroniec**  
Department of Chemistry and Biochemistry  
Kent State University

Kent, 2023-01-02

**STATEMENT**

I declare that I took an active part in the preparation of the scientific publication:

1. Weidner E., Dubadi R., Samojeden B., Piasecki A., Jesionowski T., **Jaroniec M.**, Ciesielczyk F., *Mechanochemical synthesis of alumina-based catalysts enriched with vanadia and lanthana for selective catalytic reduction of nitrogen oxides*, Scientific Reports 12 (2022) 21294.  
doi: 10.1038/s41598-022-25869-w

My participation consisted in scientific consultations and substantive verification of the final version of the publication. At the same time, I consent to the use of this publication in the doctoral dissertation of Ewelina Weidner, M.Sc. Eng.



Mietek Jaroniec

Professor of Chemistry

Kent 2. I. 2023



prof. dr hab. inż. Teofil Jesionowski  
członek korespondent PAN  
kierownik Zakładu Technologii Chemicznej

Wydział Technologii Chemicznej  
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej  
Zakład Technologii Chemicznej  
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań  
tel. +48 61 665 3720  
e-mail: teofil.jesionowski@put.poznan.pl

Poznań, 2022-01-04


### **OŚWIADCZENIE O UDZIALE W PUBLIKACJACH NAUKOWYCH**

Oświadczam, że w publikacjach 1-6 (wymienionych poniżej) mój udział polegał głównie na konsultacjach naukowych oraz weryfikacji merytorycznej ostatecznych wersji publikacji.

1. Weidner E., Wójcik G., Kołodyńska D., **Jesionowski T.**, Ciesielczyk F., *Insight into the removal of vanadium ions from model and real wastewaters using surface grafted zirconia-based adsorbents: batch experiments, equilibrium and mechanism study*, Journal of Environmental Management 324 (2022) 116306. doi: 10.1016/j.jenvman.2022.116306.
2. Weidner E., Piasecki A., Siwińska-Ciesielczyk K., **Jesionowski T.**, Ciesielczyk F., *Synthesis of vanadium-enriched oxide materials via modified sol-gel route with the use of waste solutions contaminated with vanadium ions*, Physicochemical Problems of Mineral Processing 56 (2020) 60-75. doi: 10.37190/ppmp/126683.
3. Weidner E., Kurc B., Samojeden B., Pigłowska M., Kołodziejczak-Radzimska A., **Jesionowski T.**, Ciesielczyk F., *Exploiting the multifunctionality of a designed vanadium-doped ZnO hybrid for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> and electrochemical applications*, Journal of Environmental Chemical Engineering 10 (2022) 108780. doi: 10.1016/j.jece.2022.108780.
4. Weidner E., Siwińska-Ciesielczyk K., Moszyński D., **Jesionowski T.**, Ciesielczyk F., *A comprehensive method for tetracycline removal using a lanthanum-enriched titania–*

*zirconia oxide system with tailored physicochemical properties*, Environmental Technology & Innovation 24 (2021) 102016. doi: 10.1016/j.eti.2021.102016.

5. Weidner E., Dubadi R., Samojeden B., Piasecki A., **Jesionowski T.**, Jaroniec M., Ciesielczyk F., *Mechanochemical synthesis of alumina-based catalysts enriched with vanadia and lanthana for selective catalytic reduction of nitrogen oxides*, Scientific Reports 12 (2022) 21294. doi: 10.1038/s41598-022-25869-w.





---

## POLITECHNIKA POZNAŃSKA

---

dr inż. Agnieszka Kołodziejczak-Radzimska  
Zakład Technologii Chemicznej  
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej  
Wydział Technologii Chemicznej  
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań  
tel. +48 61 665 36 26, fax +48 61 665 3649  
e-mail: agnieszka.kolodziejczak-radzimska@put.poznan.pl

Poznań, 2022-12-14

### OŚWIADCZENIE O UDZIALE W PUBLIKACJI NAUKOWEJ

Oświadczam, że brałam czynny udział w przygotowaniu publikacji naukowej:

1. Weidner E., Kurc B., Samojedem B., Pięłowska M., **Kołodziejczak-Radzimska A.**, Jesionowski T., Ciesielczyk F., *Exploiting the multifunctionality of a designed vanadium-doped ZnO hybrid for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> and electrochemical applications*, Journal of Environmental Chemical Engineering 10(6), (2022), 108780, doi: 10.1016/j.jece.2022.108780

Mój udział w przygotowaniu niniejszej publikacji naukowej obejmował pomoc w opracowaniu metodyki syntezy tlenku cynku, a także określenie parametrów struktury porowatej zsyntezowanych materiałów tlenkowych metodą niskotemperaturowej sorpcji azotu, opracowanie i interpretację wyników tych pomiarów. Jednocześnie wyrażam zgodę na wykorzystanie niniejszej publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Eweliny Weidner.

**Prof. dr hab. Dorota Kołodyńska**  
Katedra Chemii Nieorganicznej  
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej

Lublin, 2022-12-12

### **OŚWIADCZENIE O UDZIALE W PUBLIKACJI NAUKOWEJ**

Oświadczam, że brałam czynny udział w przygotowaniu publikacji naukowej:

1. Weidner E., Wójcik G., **Kołodyńska D.**, Jesionowski T., Ciesielczyk F., *Insight into the removal of vanadium ions from model and real wastewaters using surface grafted zirconia-based adsorbents: batch experiments, equilibrium and mechanism study*, Journal of Environmental Management 324 (2022), 116306, doi: 10.1016/j.jenvman.2022.116306

Mój udział w przygotowaniu niniejszej publikacji naukowej obejmował realizację testów adsorpcji jonów wanadu na zsyntezowanych adsorbentach, analizę kinetyczną i równowagową procesu adsorpcji, interpretację uzyskanych zależności eksperymentalnych. Jednocześnie wyrażam zgodę na wykorzystanie niniejszej publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Eweliny Weidner.







---

## POLITECHNIKA POZNAŃSKA

---

dr inż. Beata Kurc  
Zakład Chemii Fizycznej  
Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej  
Wydział Technologii Chemicznej  
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań  
e-mail: beata.kurc@put.poznan.pl

Poznań, 2022-12-20

### OŚWIADCZENIE O UDZIALE W PUBLIKACJI NAUKOWEJ

Oświadczam, że brałam czynny udział w przygotowaniu publikacji naukowej:

1. Weidner E., **Kurc B.**, Samojeden B., Pięłowska M., Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T., Ciesielczyk F., *Exploiting the multifunctionality of a designed vanadium-doped ZnO hybrid for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> and electrochemical applications*, Journal of Environmental Chemical Engineering 10(6), (2022), 108780, doi: 10.1016/j.jece.2022.108780

Mój udział w przygotowaniu niniejszej publikacji naukowej obejmował opracowanie metodyki badań nad charakterystyką elektrochemiczną tlenku cynku domieszkowanego wanadem, wykonanie pomiarów metodą woltamperometrii cyklicznej (CV), opracowanie i interpretację uzyskanych zależności oraz porównanie wyników z bieżącą literaturą. Jednocześnie wyrażam zgodę na wykorzystanie niniejszej publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Eweliny Weidner.

Beata Kurc

**dr hab. inż. Dariusz Moszyński**  
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej  
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny  
w Szczecinie

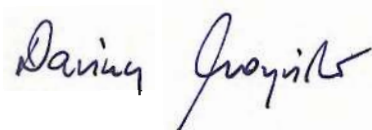
Szczecin, 2022-12-12

### **OŚWIADCZENIE O UDZIALE W PUBLIKACJI NAUKOWEJ**

Oświadczam, że brałem czynny udział w przygotowaniu publikacji naukowej:

1. Weidner E., Siwińska-Ciesielczyk K., **Moszyński D.**, Jesionowski T., Ciesielczyk F., *A comprehensive method for tetracycline removal using a lanthanum-enriched titania-zirconia oxide system with tailored physicochemical properties*, *Environmental Technology & Innovation* 24 (2021), 102016, doi: 10.1016/j.eti.2021.102016

Mój udział w przygotowaniu niniejszej publikacji naukowej obejmował określenie składu chemicznego materiałów metodą spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiej (XPS), opracowanie i interpretacja wyników. Jednocześnie wyrażam zgodę na wykorzystanie niniejszej publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Eweliny Weidner.





---

## POLITECHNIKA POZNAŃSKA

---

dr inż. Adam Piasecki  
Zakład Metaloznawstwa i Inżynierii Powierzchni  
Instytut Inżynierii Materiałowej  
Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej  
ul. Jana Pawła II 24, 61-138 Poznań  
e-mail: adam.piasecki@put.poznan.pl

Poznań, 2022-12-20

### OŚWIADCZENIE O UDZIALE W PUBLIKACJACH NAUKOWYCH

Oświadczam, że brałem czynny udział w przygotowaniu publikacji naukowych:

1. Weidner E., **Piasecki A.**, Siwińska-Ciesielczyk K., Jesionowski T., Ciesielczyk F., *Synthesis of vanadium-enriched oxide materials via modified sol-gel route with the use of waste solutions contaminated with vanadium ions*, Physicochemical Problems of Mineral Processing 56(6), (2020), 60-75, doi: 10.37190/ppmp/126683
2. Weidner E., Dubadi R., Samojeden B., **Piasecki A.**, Jesionowski T., Jaroniec M., Ciesielczyk F., *Mechanochemical synthesis of alumina-based catalysts enriched with vanadia and lanthana for selective catalytic reduction of nitrogen oxides*, Scientific Reports 12 (2022), 21294, doi: 10.1038/s41598-022-25869-w

Mój udział w przygotowaniu niniejszych publikacji naukowych obejmował określenie składu chemicznego powierzchni metodą mikroanalizy rentgenowskiej EDS oraz wykonanie zdjęć za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego materiałów tlenkowych wraz z interpretacją uzyskanych wyników. Jednocześnie wyrażam zgodę na wykorzystanie niniejszej publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Eweliny Weidner.

*Adam Piasecki*

Mgr inż. Marita Pięłowska  
Ul. Keplera 6C/14  
60-158 Poznań

Poznań, 2022-12-14

### OŚWIADCZENIE O UDZIALE W PUBLIKACJI NAUKOWEJ

Oświadczam, że brałam czynny udział w przygotowaniu publikacji naukowej:

1. Weidner E., Kurc B., Samo Jeden B., **Pięłowska M.**, Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T., Ciesielczyk F., *Exploiting the multifunctionality of a designed vanadium-doped ZnO hybrid for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> and electrochemical applications*, Journal of Environmental Chemical Engineering 10(6), (2022), 108780, doi: 10.1016/j.jece.2022.108780

Mój udział w przygotowaniu niniejszej publikacji naukowej obejmował zbadanie właściwości elektrochemicznych zsyntezowanych materiałów na bazie ZnO domieszkowanego wanadem, metodą woltamperometrii cyklicznej (CV), opracowanie wyników tych pomiarów. Jednocześnie wyrażam zgodę na wykorzystanie niniejszej publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Eweliny Weidner.

Marita Pięłowska



**Dr inż. Bogdan Samojeden**  
Katedra Technologii Paliw  
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

Kraków, 2022-12-12

### OŚWIADCZENIE O UDZIALE W PUBLIKACJACH NAUKOWYCH

Oświadczam, że brałem czynny udział w przygotowaniu publikacji naukowych:

1. Weidner E., Kurc B., **Samojeden B.**, Pięłowska M., Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T., Ciesielczyk F., *Exploiting the multifunctionality of a designed vanadium-doped ZnO hybrid for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> and electrochemical applications*, Journal of Environmental Chemical Engineering 10(6), (2022), 108780, doi: 10.1016/j.jece.2022.108780
2. Weidner E., Dubadi R., **Samojeden B.**, Jaroniec M., Jesionowski T., Ciesielczyk F., *Mechanochemical synthesis of alumina-based catalysts enriched with vanadia and lanthana for selective catalytic reduction of nitrogen oxides*, Scientific Reports 12 (2022), 21294, doi: 10.1038/s41598-022-25869-w

Mój udział w przygotowaniu niniejszych publikacji naukowych obejmował zbadanie właściwości katalitycznych materiałów metodą selektywnej redukcji katalitycznej (SCR) i pomoc w opracowaniu i interpretacji wyników. Jednocześnie wyrażam zgodę na wykorzystanie niniejszych publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Eweliny Weidner.





---

## POLITECHNIKA POZNAŃSKA

---

dr hab. inż. Katarzyna Siwińska-Ciesielczyk  
Zakład Technologii Chemicznej  
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej  
Wydział Technologii Chemicznej  
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań  
tel. +48 61 665 36 26, fax +48 61 665 3649  
e-mail: katarzyna.siwinska-ciesielczyk@put.poznan.pl

Poznań, 2022-12-14

### OŚWIADCZENIE O UDZIALE W PUBLIKACJACH NAUKOWYCH

Oświadczam, że brałam czynny udział w przygotowaniu publikacji naukowych:

1. Weidner E., Piasecki A., **Siwińska-Ciesielczyk K.**, Jesionowski T., Ciesielczyk F., *Synthesis of vanadium-enriched oxide materials via modified sol-gel route with the use of waste solutions contaminated with vanadium ions*, Physicochemical Problems of Mineral Processing 56(6), (2020), 60-75, doi: 10.37190/ppmp/126683
2. Weidner E., **Siwińska-Ciesielczyk K.**, Moszyński D., Jesionowski T., Ciesielczyk F., *A comprehensive method for tetracycline removal using a lanthanum-enriched titania-zirconia oxide system with tailored physicochemical properties*, Environmental Technology & Innovation 24 (2021), 102016, doi: 10.1016/j.eti.2021.102016

Mój udział w przygotowaniu niniejszych publikacji naukowych obejmował określenie parametrów struktury porowatej zsyntezowanych materiałów tlenkowych metodą niskotemperaturowej sorpcji azotu, opracowanie i interpretację zebranych danych eksperymentalnych. Jednocześnie wyrażam zgodę na wykorzystanie niniejszych publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Eweliny Weidner.

K. Siwińska-Ciesielczyk



**Dr hab. Grzegorz Wójcik**  
Katedra Chemii Nieorganicznej  
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej

Lublin, 2022-12-12

### **OŚWIADCZENIE O UDZIALE W PUBLIKACJI NAUKOWEJ**

Oświadczam, że brałem czynny udział w przygotowaniu publikacji naukowej:

1. Weidner E., **Wójcik G.**, Kołodyńska D., Jesionowski T., Ciesielczyk F., *Insight into the removal of vanadium ions from model and real wastewaters using surface grafted zirconia-based adsorbents: batch experiments, equilibrium and mechanism study*, Journal of Environmental Management 324 (2022), 116306, doi: 10.1016/j.jenvman.2022.116306

Mój udział w przygotowaniu niniejszej publikacji naukowej obejmował przeprowadzenie badań laboratoryjnych nad procesem adsorpcji jonów wanadu na adsorbentach tlenkowych, uwzględniających analizę wpływu czasu, pH, temperatury oraz obecności jonów konkurencyjnych. Jednocześnie wyrażam zgodę na wykorzystanie niniejszej publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Eweliny Weidner.



Dr hab. Grzegorz Wójcik