



## Methylene blue degradation on praseodymium-doped titanium dioxide photocatalyst

Doruk Dogu<sup>1\*</sup> , Gurkan Karakas<sup>2</sup> 

<sup>1</sup>Micro & Nanotechnology Program, Middle East Technical University, Ankara 06800, Turkey

<sup>2</sup>Chemical Engineering Department, Middle East Technical University, Ankara 06800, Turkey

### Highlights:

- Effect of Pr doping on photocatalytic activity of titanium dioxide
- Effect of calcination temperature on photocatalytic activity of titanium dioxide
- Photocatalytic degradation of methylene blue

### Keywords:

- Titanium dioxide
- Praseodymium
- Photocatalysis
- Methylene blue
- Dimerization

### Article Info:

Research Article

Received: 04.04.2019

Accepted: 28.05.2019

DOI:

10.17341/gazimmfd.549084

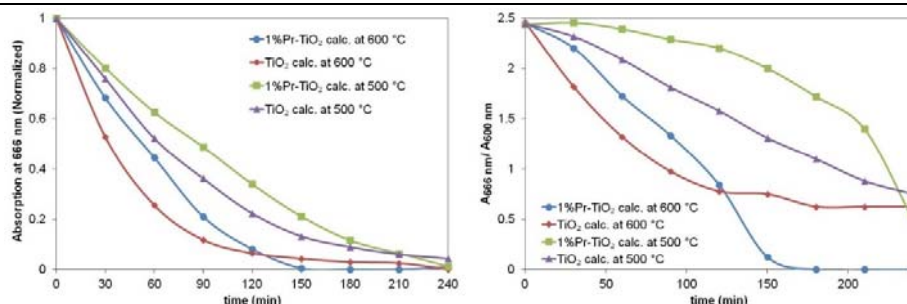
### Acknowledgement:

The authors would like to thank Prof. Dr. Bilgehan Ogel for his valuable support and comments.

### Correspondence:

Author: Doruk Dogu  
e-mail: d.dogu@dal.ca  
phone: +90 312 210 26 01

### Graphical/Tabular Abstract



**Figure A.** Methylene blue degradation on powder catalysts. a) Variation of normalized absorbance at 666nm and b) Ratio of absorbances at 666 nm to 600 nm as a function of time

**Purpose:** The effects of doping titania with praseodymium and calcination temperature on the photocatalytic methylene blue degradation reaction were investigated.

### Theory and Methods:

Pr doping increases the surface area of the catalyst, suppresses anatase to rutile transformation due to hindered crystal growth and increases light absorption capability by modifying the band gap and enabling photon up-conversion mechanism [Dogu and Karakas, 2018]. In this study 1%, Pr doped TiO<sub>2</sub> catalysts were tested for photocatalytic methylene blue degradation reaction and their activities were compared with pure titania photocatalysts both in powder and thin-film forms. Moreover, the effect of calcination temperature of the catalysts on their photocatalytic activity was also examined.

### Results:

Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> and 1% Pr/TiO<sub>2</sub> powder samples calcined at 600°C were found to be higher than the samples calcined at 500°C. The initial rate of concentration decrease of methylene blue in solution is also higher for pure TiO<sub>2</sub> samples than their Pr doped counterparts. However, the conversion rate over pure TiO<sub>2</sub> decreases with time and complete conversion cannot be reached. On the other hand, reaction over Pr doped catalysts lead to complete degradation of methylene blue. Methylene blue (monomer and dimer) UV-Vis absorption spectra exhibit two peaks at 666 and 600 nm which are more dominant for monomer and dimer form of methylene blue respectively. The faster initial decay of absorbance ratio ( $A_{666\text{nm}}/A_{600\text{nm}}$ ) over pure titania catalysts indicate that the degradation of methylene blue monomer is faster than the decomposition of dimer to monomer. On the other hand, as the reaction proceeds, rate of this decay drops for reactions over pure titania catalysts and increases for the reactions over Pr doped catalysts. These results indicate that Pr doped catalyst samples have higher photocatalytic activity on the decomposition of methylene blue dimer to monomer than the pure TiO<sub>2</sub> samples. Methylene blue degradation tests on thin-film samples also showed that catalyst samples calcined at 600°C have higher photocatalytic activity than the ones calcined at 500°C. Methylene blue exists in dimer form on thin-film samples because the surfaces are free of water and for all reactions on thin-film samples, it was observed that monomer to dimer ratio on the surface does not change due to instant degradation of monomers produced.

### Conclusion:

TiO<sub>2</sub> and Pr/TiO<sub>2</sub> samples calcined at 600°C have higher photocatalytic methylene blue degradation activity than the samples calcined at 500°C both in powder and thin film form. Higher calcination temperatures lead to higher crystallinity which may improve the charge separation/recombination characteristics of the catalyst samples and photocatalytic activity. Pr doping also leads to higher methylene blue degradation activities for powder catalysts. Pr doped catalysts show higher activity towards degradation of methylene blue dimer to monomer in liquid phase reaction.



## Praseodymium katkılı titanyum dioksit fotokatalizörünün metilen mavisinin bozunma reaksiyonundaki etkinliği

Doruk Dogu<sup>1\*</sup>, Gurkan Karakas<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mikro ve Nanoteknoloji Programı, 06800, Ankara, Türkiye

<sup>2</sup>Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06680, Ankara, Türkiye

### Ö N E Ç I K A N L A R

- Pr katkılanmasının titanyum dioksitin fotokatalitik aktivitesine etkisi
- Kalsinasyon sıcaklığının titanyum dioksitin fotokatalitik aktivitesine etkisi
- Metilen mavisinin fotokatalitik bozunması

#### Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 04.04.2019

Kabul: 28.05.2019

DOI:

10.17341/gazimmfd.549084

#### Anahtar Kelimeler:

Titanyum dioksit,  
praseodymium,  
fotokataliz,  
metilen mavisi,  
dimerizasyon

#### ÖZET

Bu çalışmada, sol-gel yöntemiyle hazırlanmış olan titanyum dioksit esaslı katalizörlere praseodymium (Pr) katkılanmasının ve kalsinasyon sıcaklığının metilen mavisinin fotokatalitik bozunma reaksiyonundaki etkileri araştırılmıştır. Titanyum dioksitin %1 oranında Pr katkılanması anataz kristallerinin rutil yapısına dönüşmesini engelleyerek daha kararlı bir anataz yapısının oluşmasını sağlamakta, yüzey alanını ve fotokatalizörün ışık absorpsiyon kapasitesini artırmaktadır [1]. Metilen mavisinin fotokatalitik bozunma reaksiyonunda Pr katkılanmasının yanı sıra katalizörün kalsinasyon sıcaklığının etkisi hem toz hem ince film katalizörler üzerinde etüt edilmiştir. Deneysel sonuçlar, 600°C'da kalsine edilen katalizörlerin 500°C'da kalsine edilen numunelere göre daha yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduklarını göstermiştir. Ayrıca, Pr katkılanması toz halindeki TiO<sub>2</sub> katalizörlerin fotokatalitik performansını iyileştirmiş olup metilen mavisinin tam dönüşmesini sağlamıştır. Metilen mavisi moleküllerinin dimerizasyonu da bozunma reaksiyon hızını etkilemekte olup Pr katkılanmış numunelerde dimerlerin monomere dönüşümünün daha hızlı gerçekleştiği görülmüştür.

## Methylene Blue Degradation on Praseodymium-Doped Titanium Dioxide Photocatalyst

### H I G H L I G H T S

- Effect of Pr doping on photocatalytic activity of titanium dioxide
- Effect of calcination temperature on photocatalytic activity of titanium dioxide
- Photocatalytic degradation of methylene blue

#### Article Info

Research Article

Received: 04.04.2019

Accepted: 28.05.2019

DOI:

10.17341/gazimmfd.549084

#### Keywords:

Titanium dioxide,  
praseodymium,  
photocatalysis,  
methylene blue,  
dimerization

#### ABSTRACT

In this study, the effects of the praseodymium doping and calcination temperature for titania based catalysts synthesized using a sol-gel method on the photocatalytic methylene blue degradation reaction were investigated. Doping TiO<sub>2</sub> with 1% Pr stabilizes the anatase crystal structure by inhibiting anatase to rutile transformation, increases surface area, and light absorption capability [1]. Besides the Pr doping, effect of calcination temperature on the methylene blue degradation was investigated both with powder and thin-film catalysts. Experimental results showed that catalysts calcined at 600°C had higher photocatalytic activity than the ones calcined at 500°C. Moreover, Pr doping was also observed to enhance the photocatalytic performance of powder samples, and complete conversion of methylene blue was achieved over the praseodymium doped titania powder catalysts. Dimerization of methylene blue molecules also effects the degradation rates and it was observed that dimer to monomer transition is faster on Pr doped catalysts.

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: dorukd@gmail.com, gkarakas@metu.edu.tr / Tel: +90 312 210 26 01

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Gaz ve sıvı akımlarında bulunan muhtelif kirleticilerin oksidasyon yöntemiyle giderilmesinde fotokatalitik süreçler ekonomik ve sürdürülebilir özellikleriyle öne çıkmaktadır. Fotokatalitik süreçlerin ayrıca, gaz akımlarında bulunan azot oksitlerin giderilmesinde, karbon dioksitin indirgenmesiyle metan sentezinde ve güneş ışığı ile suyun parçalanmasıyla  $H_2$  ve  $O_2$  elde edilmesinde kullanılabilme potansiyelleri bu alanda yoğun araştırmalar yapılmasına neden olmuştur. Yüksek aktivite göstermesi ve kararlı olmasının yansısı, toksik olmaması nedenleriyle  $TiO_2$  üzerinde en çok araştırmalar yapılan fotokatalizörlerin başında gelmektedir [2-4]. Titanyum dioksitin kendi bant aralığından daha yüksek enerjiye sahip fotonlar tarafından ışınlanması neticesinde değerlilik bandında bulunan elektronlarının iletim bandına geçmesiyle oluşan elektron-boşluk çiftleri ( $e^-$ - $h^+$ ) birçok oksidasyon-indirgenme reaksiyonunun oluşmasında katalitik etki gösterir [5, 6]. Yarı-iletken metal oksitlerin bant aralığı, bu malzemelerin fotokatalitik aktivitelerini önemli oranda etkilemekte olup absorplanabilir enerji seviyesinin görünür bölgeye kaydırılabilmesi fotokatalitik aktiviteyi önemli oranda artıracak bir faktör olarak değerlendirilmektedir.

Su, oksijen ve diğer reaktif moleküllerin katalizör yüzeyine adsorplanmaları bu katalitik malzemelerin dokusal özellikleriyle yakından ilişkilidir ve bu özellikler malzemenin katalitik performansını önemli ölçüde etkileyebilmektedir. Katalizörlerin yüzey alanı ve gözenek dağılımları yüksek aktivite elde edebilmek için önemli parametrelerdir. Her ne kadar, yüksek yüzey alanı katalizör yüzeyindeki aktif merkezlerin de yüksek olmasını sağlaması nedeniyle istenen bir özellik olarak öne çıksa da, çok küçük gözenek çaplarına sahip olan (mikro-gözenekli) yüksek yüzey alanlı katalizörlerde reaktan moleküllerin gözeneklere girerek aktif merkezlere ulaşmalarında difüzyon direncinin yüksek olması nedeniyle aktiviteyi olumsuz olarak etkileyen bir faktördür. Yüzey alanı ve gözenekliliğin yansısı, katalizörün kristalinitesi de yüksek fotokatalitik aktivite elde edebilmek açısından önemlidir. Amorf yapıdaki malzemelerin genellikle yüksek yüzey alanına sahip olmalarına rağmen, kristalinitesi yüksek malzemelerin yüksek rekombinasyon hızı daha düşük ve sonuç olarak fotokatalitik aktiviteleri daha yüksektir.

$TiO_2$ , rutil, anataz ve brokit olmak üzere üç farklı kristal yapıda bulunabilir. Fotokatalitik çalışmalarda genellikle rutil ve anataz fazlar araştırılmıştır [7]. Rutil termodinamik açıdan en kararlı kristal yapıya sahip olan  $TiO_2$  fazıdır [8]. Brokit ise çok nadir ve kararsızdır. Rutil fazının bant aralığının (3,0 eV) anataz fazının bant aralığından (3,2 eV) daha düşük olmasına rağmen, anataz kristal yapısında elektron-boşluk ( $e^-$ - $h^+$ ) rekombinasyon hızının daha düşük olması nedeniyle bu faz daha yüksek fotokatalitik aktivite göstermektedir [9-13]. Diğer taraftan, anataz ve rutil fazlarının ikisinin birden bulunduğu katalizörlerin, saf anataz ve rutil kristal yapılarına göre daha yüksek aktivite

gösterdiği bazı çalışmalarda rapor edilmiştir [14-16]. Anataz yapısının daha yüksek foton absorplama kapasitesine sahip olması ve dolayısıyla daha yüksek aktivite göstermesinin, bant aralığının direkt veya indirekt yapıda olması ile de ilintili olabileceği konusunda tartışmalar mevcuttur. Anataz yarı kararlı bir kristal yapıya sahip olup ancak küçük kristal boyutlarında görülmektedir. Kristal boyutu irileştikçe anataz fazından rutil fazına dönüşüm gözlenmektedir [1, 8]. Bu katalizörlerin sentez şartları, kullanılan prekürsörün yapısı, oksijen boşluk sayısı, safsızlıklar, kristal boyutu ve elektronik geçişin tipi anataz ve rutil fazlarının bant aralığını önemli ölçüde etkileyen parametrelerdir [12, 17-21]. Kalsinasyon sırasındaki ısı işlem, katalizörün kristalinitesini artırırken sinterleşmeye ve dolayısıyla yüzey alanının azalmasına da neden olabilir. Ayrıca, yüksek sıcaklıklarda anataz fazından rutil fazına dönüşüm de mümkündür ve bu nedenle yüksek fotokatalitik aktivite elde edebilmek için kalsinasyon basamağı dikkatli bir şekilde optimize edilmelidir [13-16, 22-26]. Boya sensitizasyonu [27-29], soy metal yüklenmesi [30-37] ve geçiş metalleri ve anyon katılanması [38-55] yöntemleri titanyum dioksit esaslı katalizörlerin fotokatalitik aktivitesini iyileştirmek amacıyla kullanılan belli başlı yöntemlerdir.

Titanyum dioksitin farklı anyon ve katyonlarla katılanması fotokatalitik aktivitesini arttırmak için kullanılan en yaygın yöntemler arasındadır. Katılanma yöntemiyle yarı iletkenin bant aralığında alıcı ve verici enerji katmanları oluşturulabilir, bu da katalizörün ışın absorpsiyon kapasitesini iyileştirir. Katkı maddeleri aynı zamanda elektron ve boşluk tuzağı olarak davranarak ve elektron-boşluk rekombinasyon hızını yavaşlatabilir. Bazı durumlarda, katkılaştırma ara enerji katmanlarının oluşumuna, bu da foton yükseltme çevrimine neden olabilir. Foton yükseltme çevriminde oluşan lüminesans merkez fotonları eksitasyon fotonlarından daha yüksek enerjiye sahiptirler [56]. Dolayısıyla, görünür ışın gibi düşük enerjili ışınlar katalizör üzerinde daha yüksek enerjiye sahip fotonlara dönüştürülebilir ve yayılan yüksek enerjili fotonlar değerlilik bandındaki elektronların iletim bandına geçmelerini sağlayabilir. Halen bu alanda yapılmış olan çalışmalar sınırlı olmakla birlikte, foton yükseltme çevrim uygulamaları her geçen gün daha fazla ilgi toplamaktadır [1, 44, 57-77]. Praseodymium, titanyum dioksitin foton yükseltme çevrim ile ışın absorpsiyon kapasitesini arttırmada ve fotokatalitik süreçlerde görünür ışın kullanılmasını iyileştirmede kullanılması önerilen önemli bir katkı maddesidir [1, 44, 57-69]. Bir önceki çalışmamızda, Pr katkı maddesinin ve ısı işlemin titanyum dioksit fotokatalizörünün yapısal özelliklerine olan etkileri etüd edilmişti [1]. HeCd lazer (325 nm) kullanılarak katalizörün uyarıldığı fotolüminesans analiz deneylerinde Pr katılanmış katalizör için özgün olan 608 nm ve 621 nm'de iki emisyon piki görülmüştür. Bu bantların görülmesi foton yükseltme çevriminde kullanılacak ara enerji katmanlarının varlığını göstermektedir. Pr katılanması anataz kristallerinin büyümesine de mani olmakta ve anataz fazdan rutil fazına dönüşümü baskı altına almaktadır. Bu da,

numunenin yüksek sıcaklıkta anataz fazının rutil fazına dönüşmeden numunenin kristalinitesinin iyileşmesine imkân verecek şekilde daha uzun süre ısı işlem görebilmesine imkân sağlamaktadır [1]. Pr katkılı katalizörlerin yüzey alanlarının da saf titanyum dioksit katalizöründen daha yüksek olduğu bulunmuş, böylece sinterleşme nedeniyle yüzey alanı kaybının çok daha yüksek sıcaklıklara kaydığı anlaşılmıştır. Pr katkılı katalizörlerin 500 °C'da ve 600°C'da kalsine edilmesi sonucunda sırasıyla 54 m<sup>2</sup>/g ve 31 m<sup>2</sup>/g yüzey alanlarına ulaşılırken, katkısız katalizörlerde aynı kalsinasyon sıcaklıklarında sırasıyla 24 m<sup>2</sup>/g ve 3 m<sup>2</sup>/g yüzey alanı görülmüştür [1]. Metilen mavisi, çeşitli sektörlerde yaygın olarak kullanılan ve atık sularda çokça rastlanan bir kirleticidir [78]. Bu çalışmada %1 Pr katkılanmış TiO<sub>2</sub> katalizörleri metilen mavisinin fotokatalitik bozunma reaksiyonunda denenmiş ve sonuçlar saf TiO<sub>2</sub> katalizörüyle elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Pr katkısının etkisinin yansira, fotokatalizörlerin kalsinasyon sıcaklığının fotokatalitik performans etkisi de 500°C ve 600°C'da kalsine edilen numunelerle yürütülen deneylerle araştırılmıştır.

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR (EXPERIMENTAL WORK)

### 2.1. Toz Numunelerin Hazırlanması (Preparation of Powder Samples)

TiO<sub>2</sub> numuneler sol-jel tekniği ile hazırlanmışlardır. 130 ml Etanol (J.T. Baker, CAS No: 64-17-5), 0.24 ml HCl (Acros Organics, CAS No: 7647-01-0) ve 0.5 ml deiyonize su içerikli bir çözelti, 20 ml etanol ve 8.4 ml titanyum tetraizopropoksit (TTIP) (Aldrich, CAS No: 546-68-9) içeren ikinci bir çözeltiye 0°C'da sürekli karıştırılarak eklendikten sonra 30 dakika bu sıcaklıkta karıştırmaya devam edilmiştir. Elde edilen çözelti 24 saat süre ile oda sıcaklığında yaşlandırılmış ve ardından 90°C'da kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, kurutulmuş numuneler 4 saat boyunca 500 ya da 600°C'da hava akımı altında kalsine edilerek toz numuneler elde edilmiştir. Praseodymium katkılı numunelerin sentezinde, son ürün içinde titanyuma göre %1 Pr olacak şekilde hesaplanan miktarda praseodymium(III) isopropoksit (Aldrich, CAS No: 19236-14-7) yukarıda açıklanan iki çözeltinin karıştırılmasının hemen akabinde bu çözeltiye eklenmiş, kurutma-kalsinasyon basamakları aynı şekilde yürütülmüştür.

### 2.2. İnce-Film Numunelerin Hazırlanması (Preparation of Thin-Film Samples)

İnce-film tabakalı numuneler, cam substratın koloidal çözelti içine batırılarak kaplama işleminin gerçekleştirilmesiyle hazırlanmışlardır. Cam yüzeyinin hidrofilik özelliğini ve ıslanabilirliğini iyileştirmek amacıyla, kaplama işlemi öncesinde cam substrat 1 molar NaOH çözeltisi (Merck, CAS No: 215-185-5, Purity: 97%) ile 15 saat süre ile aşındırılmıştır. Cam substrat aşındırma işlemi sonrasında deiyonize su ile yıkanmış ve 120°C'da bir saat süre ile kurutulmuştur. Yaşlandırılmış kolloid çözeltisi toz numune için açıklanan yöntemle hazırlanmıştır.

Daldırmalı kaplama işlemi, hazırlanan substratın bu çözeltiye 2 cm/dakika hızında daldırılması, 1 dakika süre ile çözelti içinde tutulması ve daha sonra 1,2 cm/dakika hızında çözeltiden çıkarılması ile gerçekleştirilmiştir. Kaplanmış cam plakalar 30 dakika süre ile 110°C kurutulmuştur. Bu kaplama işlemi 5 kez tekrarlandıktan sonra, numune istenilen sıcaklıkta hava akış ortamında 15 dakika süre ile kalsine edilmiştir.

### 2.3. Toz Katalizörler ile Metilen Mavisi Bozunma Testleri (Methylene-Blue Degradation Tests for Powder Samples)

Hazırlanan TiO<sub>2</sub> ve 1%Pr-TiO<sub>2</sub> numunelerinin fotokatalitik aktiviteleri model reaksiyon olarak seçilen metilen mavisi bozunma reaksiyonunda test edilmiştir. Pr katkılanmasının ve kalsinasyon sıcaklığının fotokatalitik aktiviteye etkileri bu reaksiyon üzerinde araştırılmıştır. Reaksiyon testleri oda sıcaklığında ve kesikli bir reaksiyon kabı içinde yürütülmüştür. Metilen mavisi çözeltisi (2 ppm) içeren beher (250 ml) quartz plaka ile kapatılmış ve bu çözelti manyetik karıştırıcı ile sürekli karıştırılmıştır ve deneyler Atlas Suntest CPS+ güneş simülatörü ile 280-780 nm dalga boyunda 300 W/m<sup>2</sup> gücünde yapay güneş ışını ile ışınlandırılarak yapılmıştır. Fotokatalitik reaksiyon, çözelti içine 0.1 g. katalizör eklenerek başlatılmıştır. Çözelti, deney süresince sürekli olarak karıştırılmış ve her yarım saatte bir alınan numunelerin UV-Visible absorbans spektrumu (200-800 nm arasında) Shimadzu 2550 UV-Visible spectrophotometre ile ölçülmüştür.

### 2.4. İnce-Film Numuneler ile Metilen Mavisi Bozunma Testleri (Methylene-Blue Degradation Tests for Thin Film Samples)

Cam substrat üzerine TiO<sub>2</sub> ve 1%Pr-TiO<sub>2</sub> kaplanmış ince-film numunelerinin fotokatalitik aktiviteleri model reaksiyon olarak seçilen metilen mavisinin bozunma reaksiyonunda incelenmiştir. Deneysel çalışmaların öncesinde, ince-film numunelerin UV-Visible spektrumları Shimadzu 2550 UV-Visible spectrofotometre ile ölçülmüştür. İnce-film numuneleri 100 ppm metilen mavisi çözeltisi içine daldırılmış ve 24 saat karanlık ortamda bekletildikten sonra UV-Visible spektrumları tekrar ölçülmüştür. Elde edilen spektrumların farkı alınarak yüzeye adsorplanan metilen mavisinin absopsiyon spektrumuna etkisi bulunmuştur. Metilen mavisinin bozunma reaksiyonu, numunelerin 300 W/m<sup>2</sup> gücünde 280-780 nm aralığında yapay güneş ışını ile ışınlanması ile başlatılmıştır. Bu amaçla Atlas SUNTEST CPS+ güneş simülatörü kullanılmıştır. İnce film numunelerdeki metilen mavisi bozunması UV-Visible spektrumu ile yapılan ölçümlerle incelenmiştir.

## 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

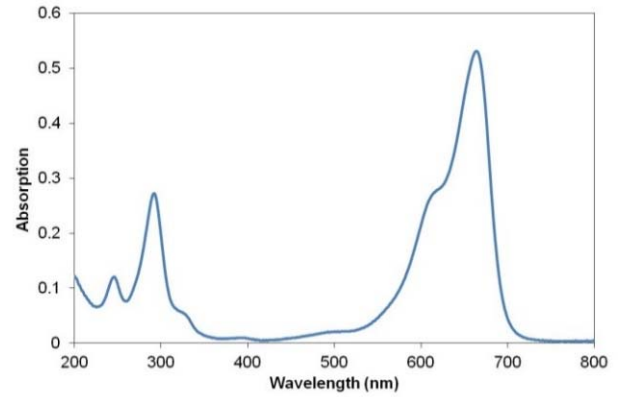
### 3.1. Toz Numunelerle Metilen Mavisinin Bozunma Reaksiyonu Deneyleri (Methylene-Blue Degradation Tests for Powder Samples)

Hazırlanan toz numunelerin fotokatalitik aktiviteleri metilen mavisinin bozunma reaksiyonu model reaksiyon alınarak

incelenmiştir. Metilen mavisinin UV-Visible spectrumu üzerindeki ana pikleri 600 ve 666 nm dalga boyunda olup, 293 nm dalga boyunda da pik vermektedir (Şekil 1). Ancak, 293 nm bölgesinde ölçüm sırasında sıvı numunelerin içerisine konulduğu quartz küvette absorpsiyon piki de görüldüğünden ve bu absorpsiyonun ölçümden ölçüme değışiklik gösterebilmesinden dolayı, bu pikin, sonuçların analizinde kullanılmasının deneysel hata getirebileceği değerlendirilerek sonuçların yorumunda kullanılmamıştır. Metilen mavisi genellikle kümeleşerek dimerler ve daha yüksek mertebede kümeler oluşturur. Metilen mavisinin hem monomerleri hem de dimerleri 600 ve 666 nm dalga boyunda maksimum veren iki dağılımlı spektrum gösterirler. Monomerin katkısı 666 nm dalga boyundaki pikte daha baskın olup dimerler 600 nm'de daha yüksek şiddete pik verirler. Metilen mavisinin yüksek mertebe kümeleri ise 550 nm'de yayvan bir pik vermektedir [79]. Metilen mavisi konsantrasyonunun artmasıyla dimerleşme artar ve metilen mavisinin dimerleşmesi, TiO<sub>2</sub> üzerindeki bozunma reaksiyonunun hızını düşürür [80]. Dimerler monomere göre daha büyük moleküller olduklarından küçük gözeneklerin içine penetre edemeyebilirler ve katalizörün aktif yüzeyi üzerinde adsorplanmaları daha zordur.

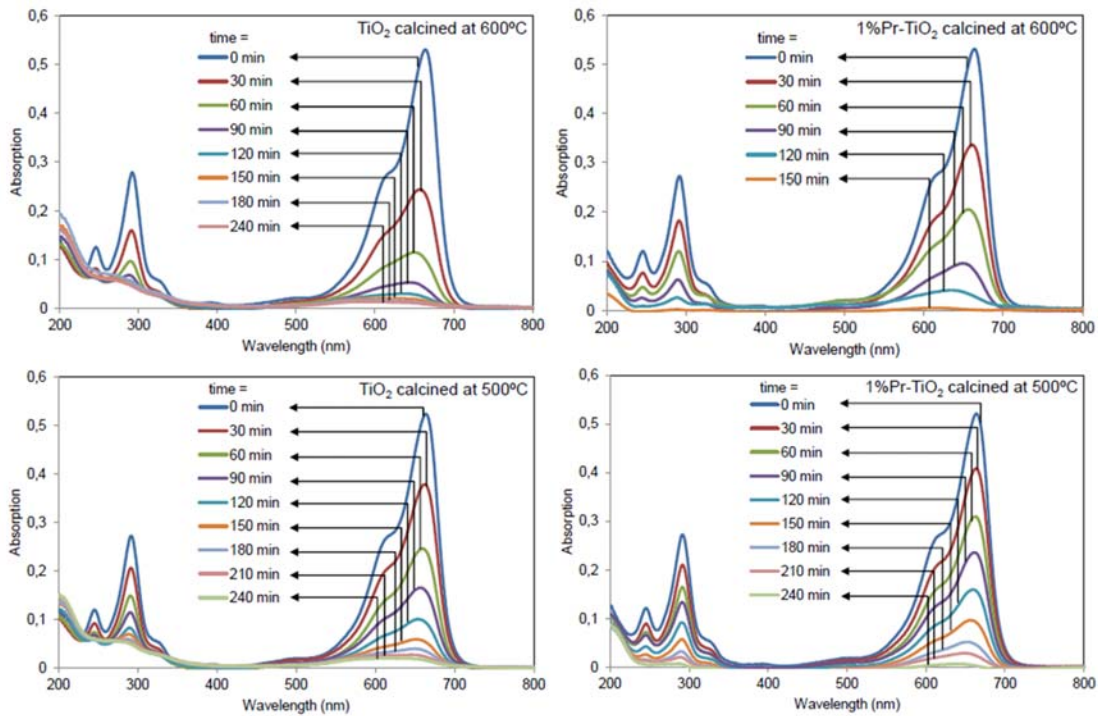
Metilen mavisi bozunma reaksiyonu 240 dakika süresince yürütölmüş ve farklı zamanlarda alınan UV-Visible absorplanma spektrumları Şekil 2'de verilmiştir. Bu çalışmada hazırlanan toz halindeki tüm katalizörlerle yürütölen deneylerde, reaksiyon ilerledikçe absorpsiyon spektralarının şiddetinde gözlenen düşüş, metilen mavisi konsantrasyonunun azaldığını göstermektedir (Şekil 2).

Metilen mavisinin monomerinin ana piki 666 nm'de olduğundan, çözeltideki metilen mavisi konsantrasyonunu takip etmek amacıyla 666 nm dalga boyundaki absorpsiyon piki kullanılmıştır (Şekil 3). Absorpsiyon değerleri sıfır anındaki absorpsiyona bölünerek normalize edilmiştir. Ancak, bu absorpsiyon değerlerinin doğrudan konsantrasyona eşit olmadığını belirtmek gerekir. Çünkü hem monomer, hem de dimerlerin bu dalga boyundaki pik şiddetine farklı oranlarda katkısı bulunmaktadır.



Şekil 1. Metilen mavisi çözeltisinin (2 ppm) UV-Visible absorplanma spektrumu  
(UV-Visible absorbance spectra of 2 ppm methylene blue solution)

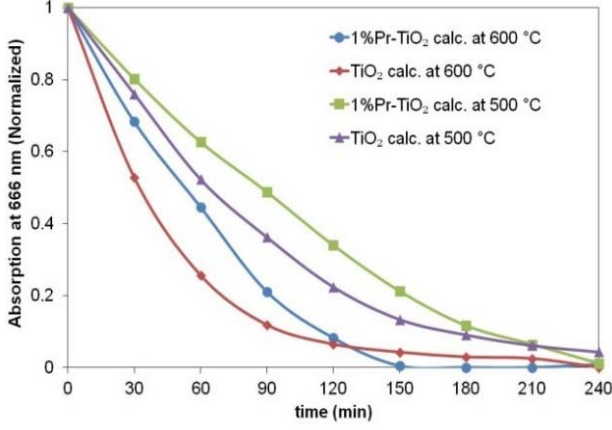
Şekil 3'ten görüldüğü gibi 600°C'da kalsine edilen katalizörlerle yapılan deneylerde 666 nm dalga boyundaki absorpsiyon değeri, 500°C'da kalsine edilen katalizöre göre,



Şekil 2. Metilen mavisi bozunma reaksiyonu sırasında farklı zamanlarda ölçölen UV-Visible Spektrumları (toz halindeki katalizörler için)

(UV-Visible Spectra at different times during the methylene blue degradation test over powder catalysts)

çok daha hızlı düşüş göstermektedir. Bu da 600°C’da kalsine edilen numunenin daha yüksek hızda metilen mavisi bozunmasına neden olduğunu ve daha yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğunu göstermektedir.



**Şekil 3.** Toz katalizörler üzerinde metilen mavisinin bozunumu (666 nm dalga boyundaki normalize edilmiş absorpsiyonun zamana göre değişimi)  
(Methylene blue degradation on powder catalysts (Variation of normalized absorbance at 666nm as a function of time))

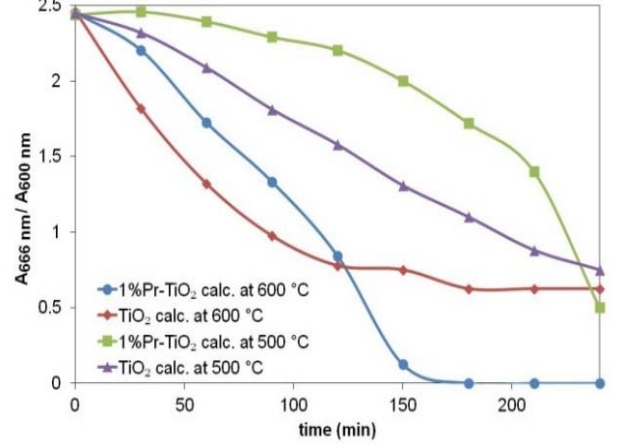
Bu sonuçlar daha önceki fenol demineralizasyon çalışmamızın sonuçlarıyla uyumludur [1]. Ayrıca, her iki sıcaklıkta kalsine edilen numuneler için de, metilen mavisi konsantrasyonundaki ilk düşüş hızı, sadece TiO<sub>2</sub> içeren katalizörlerde Pr katkılı olanlara göre daha yüksektir. Ancak, sadece TiO<sub>2</sub> içeren katalizörlerde dönüşüm hızı zamanla düşmekte ve 100% metilen mavisi bozunumuna ulaşamamaktadır. Diğer taraftan Pr katkılı olan katalizörlerde ilk hız değerleri daha düşük olmasına rağmen, 600°C’da kalsine edilen katalizörlerde 150 dakika sonunda, 500°C’da kalsine edilen katalizörde ise 240 dakika sonunda %100 dönüşüme ulaşılmaktadır.

Metilen mavisinin dimer ve monomer konsantrasyonlarının birbirlerine göre göreceli değişimi, reaksiyon karışımının UV-Visible spektrisi kullanılarak analiz edilebilir. Monomer ve dimerlerin dönüşüm hızlarını daha iyi inceleyebilmek için 666 ve 600 nm’deki absorpsiyonların oranı ( $A_{666nm}/A_{600nm}$ ) hesaplanmıştır (Şekil 4).

Absorpsiyon oranı ( $A_{666nm}/A_{600nm}$ ) 666 nm’deki absorpsiyon değerinin 600 nm’deki absorpsiyon değerine bölünmesi ile bulunmuştur. Her iki dalga boyunda da hem dimer hem de monomerin absorpsiyona katkısı olmasından dolayı konsantrasyonlar kesin olarak hesaplanamamakla birlikte, hesaplanan bu oran monomer konsantrasyonunun dimer konsantrasyonuna oranı hakkında fikir vermektedir.

Sadece 666 nm dalga boyundaki absorpsiyonlar karşılaştırıldığında saf TiO<sub>2</sub> katalizörü için reaksiyonun başlangıcında metilen mavisi konsantrasyonunun daha hızlı düştüğü görülmekteyse de,  $A_{666nm}/A_{600nm}$  oranı reaksiyonun nasıl ilerlediği konusunda daha fazla bilgi vermektedir. Monomer formundaki metilen mavisinin bozunma

reaksiyonunun hızı dimer formundakine göre daha yüksektir ve bu da tüm katalizörler için  $A_{666nm}/A_{600nm}$  oranında azalmaya neden olmaktadır. Reaksiyon ilerledikçe dimer halindeki moleküller bozunarak monomerler oluşmaktadır.

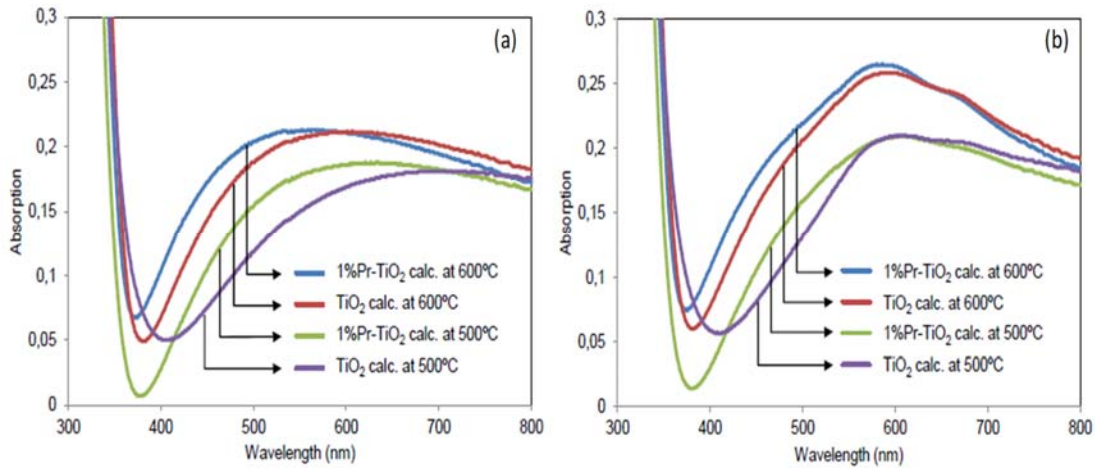


**Şekil 4.** Reaksiyon süresince 666 nm/ 600 nm ‘deki absorpsiyon oranının zamana göre değişimi  
(Ratio of absorbances at 666 nm to 600 nm over the course of the reaction)

Şekil 4’te görüldüğü gibi  $A_{666nm}/A_{600nm}$  oranı, saf TiO<sub>2</sub> katalizörüyle yürütülen reaksiyonda Pr katkılanmış katalizöre göre reaksiyonun başlarında daha hızlı bir düşüş göstermektedir. Ancak, reaksiyon ilerledikçe bu düşüş hızı saf TiO<sub>2</sub> katalizörü kullanıldığında azalmakta, Pr katkılı katalizör kullanıldığında ise artmaktadır. Bu sonucun nedeni dimerden monomere dönüşümün Pr katkılı katalizör kullanıldığında daha hızlı oluşuyla açıklanabilir. Dimerden monomere dönüşümün hızlanmasıyla monomer konsantrasyonunda artış beklenir ve dolayısıyla bu da  $A_{666nm}/A_{600nm}$  oranını artıracak ya da daha yavaş düşmesine neden olacaktır. Bu sonuç saf TiO<sub>2</sub> (Pr katkılanmamış) ile başlangıçtaki konsantrasyon düşüşünün Pr katkılanmış katalizörle olandan neden daha yüksek olduğunu da açıklamaktadır. Metilen mavisinin bozunması hem saf TiO<sub>2</sub> hem de Pr katkılı TiO<sub>2</sub> katalizörlerle gerçekleşmektedir. Ancak, Pr katkılanmış katalizörlerde dimerlerin monomere dönüşüm hızı daha yüksek olduğundan 666 nm’deki absorpsiyon pikinin ilk düşüş hızı daha yavaş olarak gözlenmektedir. Bozunma reaksiyonunun ileri aşamalarında ise daha yüksek dönüşüm oranlarına ulaşılabilir (Şekil 3). Bu sonuç Pr katkılı katalizörün, metilen mavisinin bozunması reaksiyonu için daha az aktif olduğundan değil, dimerden monomere dönüşüm reaksiyonu için daha fazla aktif olduğundanır.

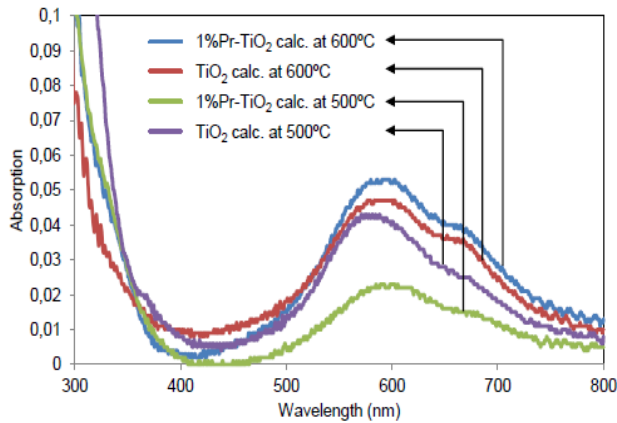
### 3.2. İnce Film Numunelerle Metilen Mavisinin Bozunma Reaksiyonu (Methylene-Blue Degradation Tests for Thin Film Samples)

Metilen mavisinin bozunma reaksiyonundaki katalizör aktiviteleri ince film halinde hazırlanmış olan fotokatalizörler ile de incelenmiştir. Bu amaçla, daldırmalı kaplama yöntemiyle cam substrat üzerine kaplanmış olan katalizörler test edilmiş ve katalizör yüzeyine adsorplanan



**Şekil 5.** İnce film katalizörlerin UV-Vis spektrumları: 100 ppm metilen mavisi çözeltisine 24 saat batırıldıktan a) önce, b) sonra (UV-Visible spectra of thin film catalysts a) before and b) after being kept in 100 ppm methylene blue solution for 24 hours)

metilen mavisinin bozunma reaksiyonu test edilmiştir. Şekil 5a'da, metilen mavisi adsorplanmadan önce ince film katalizörlerinin UV-Visible spektrumları verilmiştir. Bu ince film numuneler 24 saat süresince 100 ppm derişiminde metilen mavisi çözeltisine batırıldıktan sonra elde edilen UV-Visible spektrumları ise Şekil 5b'de verilmiştir. Şekil 5a ve 5b'deki spektrumların farkı alınarak adsorplanan metilen mavisinin formu ve miktarı hakkında bilgi edinilmek hedeflenmiştir (Şekil 6). Şekil 6'da verilen sonuçlar metilen mavisinin farklı numuneler üzerinde farklı miktarlarda adsorplandığını göstermektedir. En yüksek oranda adsorpsiyon 600°C'da kalsine edilmiş olan 1%Pr-TiO<sub>2</sub> katalizörü üzerindedir. Kalsinasyon sıcaklığı 500°C olan 1%Pr-TiO<sub>2</sub> katalizörü üzerinde ise metilen mavisi adsorpsiyonu diğerlerine göre oldukça azdır. Metilen mavisinin farklı miktarlarda adsorplanmasının nedeni katalizör yüzey özelliklerinden olabileceği, gibi, kaplama sırasında oluşan yüzey düzensizliklerinden de kaynaklanabilir.

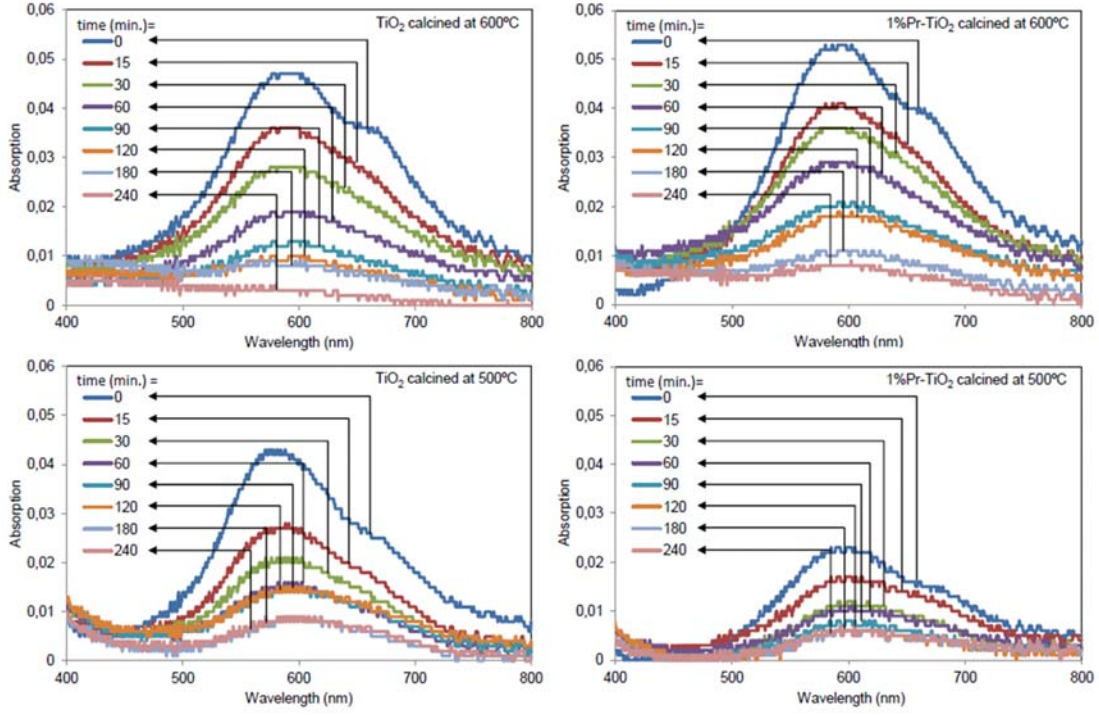


**Şekil 6.** Metilen mavisi çözeltisine (100 ppm, 24 saat) batırıldıktan sonra ve önce elde edilen UV-Visible spektrumların fark grafikleri (Difference UV-Visible spectra of thin film samples kept in 100 ppm methylene blue solution for 24 hours)

Diğer bir gözlem bu numunelerde 600 nm'deki ışın absorpsiyonunun 666 nm'deki pike göre oldukça daha yüksek olduğudur. Bu sonuç, ince film halinde hazırlanan katalizör numunelerinin yüzeylerinde dimer konsantrasyonunun monomer konsantrasyonuna göre daha yüksek olduğunu göstermektedir. Numuneler metilen mavisi çözeltisine batırılıp çıkarıldıktan sonra test öncesinde kurutulmaktadır. Metilen mavisi konsantrasyonunun artışıyla dimerizasyon hızlanmakta olup yüzeyde daha yüksek dimer derişimi gözlenmesi beklenen bir sonuçtur.

Katalizör yüzeyinde metilen mavisi hem monomer hem de dimer formunda bulunabilmektedir. Ancak, 600 nm'deki pikin 666 nm'deki pike göre daha yüksek şiddette olması kurutulmuş ince film katalizör yüzeyinde metilen mavisinin büyük ölçüde dimer halinde olduğunu göstermektedir. Kurutulmuş numunede yüzeyde su kalmamış olması nedeniyle yüzeyin büyük ölçüde dimerler tarafından kaplandığı anlaşılmaktadır. Monomer bozunma reaksiyonu dimer bozunmasına göre çok daha hızlı olup, dimer bozunması reaksiyon hızını sınırlandıran basamaktır.

Şekil 7'de fotokatalitik reaksiyon süresince alınan numunelerin UV-Visible spektrumları verilmiştir. Bu sonuçlar da 600°C'da kalsine edilmiş olan katalizörlerin 500°C'da kalsine edilen katalizörlere göre çok daha yüksek performans gösterdiğini göstermekte olup, 600°C'da kalsine edilmiş her iki katalizör ile de 240 dakika sonunda tam dönüşüme ulaşıldığı bulunmuştur. Tüm reaksiyon şartlarında 666 nm ve 600 nm absorban piklerinin oranı ince film katalizörlerde önemli bir değişim göstermemiştir. Bu durum, dimerlerin bozunması sonucunda oluşan monomerlerin çok hızlı bir şekilde parçalanarak yüzeyden ayrıldığı bir göstergesi olarak değerlendirilmiştir. İnce film katalizörlerde Pr katılanmış ve katılanmamış numunelerin aktiviteleri arasında çok fazla bir farklılık gözlenmemiştir. Yüzeye adsorplanmış metilen mavisi derişimlerinin reaksiyon başındaki değerlerinin farklı olması ve bu katalizörlerin hazırlanmasında kullanılan cam substratların da ışın



**Şekil 7.** İnce film katalizörler üzerinde farklı reaksiyon sürelerinde elde edilmiş UV-Visible fark spektrumları.  
(Difference UV-Visible spectra at different times during the methylene blue degradation)

absorblamaya katkıları nedenleriyle, bu veriler ince film katalizörlerde Pr katkısının etkisi konusunda daha kesin yorumlar yapılmasına imkân vermemektedir.

#### 4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada, titanyum dioksit fotokatalizörüne Pr katkılanmasının ve kalsinasyon sıcaklığının fotokatalitik aktiviteye etkileri metilen mavisinin fotokatalitik bozunma model reaksiyonunda incelenmiştir. Toz ve ince-film şeklinde hazırlanan fotokatalizörlerle yürütülen çalışmalar, 600°C'da kalsine edilen numunelerin 500°C'da kalsine edilene göre daha iyi katalitik performans verdiğini göstermiştir. Kalsinasyonun daha yüksek sıcaklıkta yapılması katalizörün kristallinitesini artırmakta, bu da yük rekombinasyon hızını düşürerek fotokatalitik aktivitenin artmasına neden olmaktadır. Özellikle toz numunelerle yürütülen deneylerde Pr katkılanmasının titanyum dioksit katalizörünün fotokatalitik performansını iyileştirdiğini göstermiştir. Toz halindeki katalizörlerle yürütülen metilen mavisinin bozunma testleri, %1 Pr ile katkılanmış katalizör kullanıldığında metilen mavisinin tam dönüşümünün gerçekleştiğini göstermiştir. Diğer taraftan saf titanyum dioksit ile aynı reaksiyon süresi içinde metilen mavisinin tam dönüşümü elde edilememiştir. Sonuçlar, metilen mavisinin dimerizasyonunun bozunma reaksiyonunu önemli ölçüde etkilediğini göstermiştir. Pr katkılı katalizörler dimerlerin monomer çevrilmesinde daha yüksek aktivite göstermekte olup bozunma reaksiyonunun ilk anlarında metilen mavisinin monomerlerinin derişimlerinin azalma hızı daha düşüktür. Diğer taraftan, bozunma reaksiyonunun ileri aşamalarında metilen mavisinin bozunma hızı artmakta ve bunun

sonucunda tam dönüşüme ulaşılmaktadır. Özet olarak, bu çalışma, TiO<sub>2</sub> katalizörüne Pr katkılanmasının metilen mavisinin bozunması reaksiyonunda daha yüksek fotokatalitik performansa neden olduğunu göstermiştir. Pr katkılanmasının yüzey alanı ve katalizörün ışın absorpsiyon kapasitesini artırdığı, anataz rutil transformasyonunu baskı altına aldığı için fotokatalitik aktiviteyi arttırmaktadır. Diğer taraftan kalsinasyon sıcaklığının artışıyla katalizörün kristallinitesi artmakta ve bunun bir sonucu olarak yük rekombinasyon hızı düşmekte ve fotokatalitik aktivite olumlu yönde etkilenmektedir.

#### TEŞEKKÜRLER (ACKNOWLEDGEMENT)

Yazarlar Prof. Dr. Bilgehan Ögel'e değerli katkıları ve desteği için teşekkür ederler.

#### KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Dogu, D. and G. Karakas, Photocatalytic Properties and Characterization of Praseodymium-doped Titanium Dioxide. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 21 (1), 215-226, 2018.
2. Colmenares, J.C., M.A. Aramendía, A. Marinas, J.M. Marinas, and F.J. Urbano, Synthesis, characterization and photocatalytic activity of different metal-doped titania systems. *Applied Catalysis A: General*, 306, 120-127, 2006.
3. Kopaç T., Kulaç E., Investigation of the interactions and adsorption of ovalbumin with titanium dioxide and zirconia surfaces *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32 (2), 489-497, 2017.



4. Parangi, T. and M.K. Mishra, Titania Nanoparticles as Modified Photocatalysts: A Review on Design and Development. *Comments on Inorganic Chemistry*, 39 (2), 90-126, 2019.
5. Köysüren H.N., Köysüren Ö., Preparation of polyvinyl alcohol composite nanofibers and solid-phase photocatalytic degradation of polyvinyl alcohol. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 33 (4), 1411-1418, 2018.
6. Rana, S., J. Rawat, and R.D.K. Misra, Anti-microbial active composite nanoparticles with magnetic core and photocatalytic shell: TiO<sub>2</sub>-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> biomaterial system. *Acta Biomaterialia*, 1 (6), 691-703, 2005.
7. Kolen'ko, Y.V., B.R. Churagulov, M. Kunst, L. Mazerolles, and C. Colbeau-Justin, Photocatalytic properties of titania powders prepared by hydrothermal method. *Applied Catalysis B: Environmental*, 54 (1), 51-58, 2004.
8. Wang, G., Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> powders in ethanol-water mixed solutions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 274 (1), 185-191, 2007.
9. de Lasa, H., B. Serrano, and M. Salas, *Photocatalytic Reaction Engineering*, Springer, New York, U.S.A., 2005.
10. Yu, J., G. Wang, B. Cheng, and M. Zhou, Effects of hydrothermal temperature and time on the photocatalytic activity and microstructures of bimodal mesoporous TiO<sub>2</sub> powders. *Applied Catalysis B: Environmental*, 69 (3-4), 171-180, 2007.
11. Linsebigler, A.L., G.Q. Lu, and J.T. Yates, Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces - principles, mechanisms, and selected results. *Chemical Reviews*, 95 (3), 735-758, 1995.
12. Hidalgo, M.C., M. Aguilar, M. Maicu, J.A. Navío, and G. Colón, Hydrothermal preparation of highly photoactive TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Catalysis Today*, 129 (1-2), 50-58, 2007.
13. Sahni, S., S.B. Reddy, and B.S. Murty, Influence of process parameters on the synthesis of nano-titania by sol-gel route. *Materials Science and Engineering: A*, 452-453, 758-762, 2007.
14. Jing, L., S. Li, S. Song, L. Xue, and H. Fu, Investigation on the electron transfer between anatase and rutile in nano-sized TiO<sub>2</sub> by means of surface photovoltage technique and its effects on the photocatalytic activity. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92 (9), 1030-1036, 2008.
15. Francisco, M.S.P. and V.R. Mastelaro, Inhibition of the anatase-rutile phase transformation with addition of CeO<sub>2</sub> to CuO-TiO<sub>2</sub> system: Raman spectroscopy, X-ray diffraction, and textural studies. *Chemistry of Materials*, 14 (6), 2514-2518, 2002.
16. Zhao, L., M. Han, and J. Lian, Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> films with mixed anatase and rutile structures prepared by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 516 (10), 3394-3398, 2008.
17. Valencia, S., J.M. Marín, and G. Restrepo, Study of the Bandgap of Synthesized Titanium Dioxide Nanoparticles Using the Sol-Gel Method and a Hydrothermal Treatment. *The Open Materials Science Journal*, 4, 9-14, 2010.
18. Reddy, K.M., S.V. Manorama, and A.R. Reddy, Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 78, 239-245, 2002.
19. Oliva, F.Y., L.B. Avalle, E. Santos, and O.R. Camara, Photoelectrochemical characterization of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films on titanium substrates. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 146 (3), 175-188, 2002.
20. Hanaor, D.A.H. and C.C. Sorrell, Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*, 46 (4), 855-874, 2010.
21. Gupta, S.M. and M. Tripathi, A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Chinese Science Bulletin*, 56 (16), 1639-1657, 2011.
22. Zhu, J., J. Yang, Z.-F. Bian, J. Ren, Y.-M. Liu, Y. Cao, H.-X. Li, H.-Y. He, and K.-N. Fan, Nanocrystalline anatase TiO<sub>2</sub> photocatalysts prepared via a facile low temperature nonhydrolytic sol-gel reaction of TiCl<sub>4</sub> and benzyl alcohol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 76 (1-2), 82-91, 2007.
23. Karakitsou, K.E. and X.E. Verykios, Effects of altrivalent cation dopinf of TiO<sub>2</sub> on its performance as a photocatalyst for water cleavage. *Journal of Physical Chemistry*, 97 (6), 1184-1189, 1993.
24. Su, C., C.M. Tseng, L.F. Chen, B.H. You, B.C. Hsu, and S.S. Chen, Sol-hydrothermal preparation and photocatalysis of titanium dioxide. *Thin Solid Films*, 498 (1-2), 259-265, 2006.
25. Kusiak-Nejman, E., A. Wanag, Ł. Kowalczyk, J. Kapica-Kozar, and W. Morawski Antoni, Modification of Titanium Dioxide with Graphitic Carbon from Anthracene Thermal Decomposition as a Promising Method for Visible- Active Photocatalysts Preparation, in *Journal of Advanced Oxidation Technologies.*, 227, 2016.
26. Alemany Luis, J., A. Bañares Miguel, F. Martin, M. Galan-Fereres, and M. Blasco Jose, Photodegradation of Phenol in Water using Silica-Supported Titania Catalysts, in *Journal of Advanced Oxidation Technologies.*, 155, 1998.
27. Hirano, K., E. Suzuki, A. Ishikawa, T. Moroi, H. Shiroishi, and M. Kaneko, Sensitization of TiO<sub>2</sub> particles by dyes to achieve H<sub>2</sub> evolution by visible light. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 136, 157-161, 2000.
28. O'Regan, B. and M. Gratzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. *Nature*, 353, 737-740, 1991.
29. Grätzel, M., Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4 (2), 145-153, 2003.
30. Papp, J., H.-S. Shen, R. Kershaw, K. Dwight, and A. Wold, Titanium(IV) Oxide Photocatalysts with Palladium. *Chemistry of Materials*, 5, 284-288, 1993.
31. Rupa, A.V., D. Divakar, and T. Sivakumar, Titania and Noble Metals Deposited Titania Catalysts in the Photodegradation of Tartazine. *Catalysis Letters*, 132 (1-2), 259-267, 2009.

32. Liu, S.X., Z.P. Qu, X.W. Han, and C.L. Sun, A mechanism for enhanced photocatalytic activity of silver-loaded titanium dioxide. *Catalysis Today*, 93-95, 877-884, 2004.
33. Jin, S. and F. Shiraishi, Photocatalytic activities enhanced for decompositions of organic compounds over metal-photodepositing titanium dioxide. *Chemical Engineering Journal*, 97 (2-3), 203-211, 2004.
34. Paul, K.K. and P.K. Giri, Role of Surface Plasmons and Hot Electrons on the Multi-Step Photocatalytic Decay by Defect Enriched Ag@TiO<sub>2</sub> Nanorods under Visible Light. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121 (36), 20016-20030, 2017.
35. Li, H., E. Liu, J. Fan, X. Hu, J. Wan, L. Sun, and Y. Hu, Fabrication of plasmonic Au/TiO<sub>2</sub> nanofiber films with enhanced photocatalytic activities. *Applied Optics*, 55 (2), 221-227, 2016.
36. Sun, H., S. Zeng, Q. He, P. She, K. Xu, and Z. Liu, Spiky TiO<sub>2</sub>/Au nanorod plasmonic photocatalysts with enhanced visible-light photocatalytic activity. *Dalton Transactions*, 46 (12), 3887-3894, 2017.
37. Singh, J., B. Satpati, and S. Mohapatra, Structural, Optical and Plasmonic Properties of Ag-TiO<sub>2</sub> Hybrid Plasmonic Nanostructures with Enhanced Photocatalytic Activity. *Plasmonics*, 12 (3), 877-888, 2017.
38. Wang, C., Y. Ao, P. Wang, J. Hou, and J. Qian, Photocatalytic performance of Gd ion modified titania porous hollow spheres under visible light. *Materials Letters*, 64 (8), 1003-1006, 2010.
39. Xin, B., Z. Ren, P. Wang, J. Liu, L. Jing, and H. Fu, Study on the mechanisms of photoinduced carriers separation and recombination for Fe<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *Applied Surface Science*, 253 (9), 4390-4395, 2007.
40. Khan, M.A., D.H. Han, and O.B. Yang, Enhanced photoresponse towards visible light in Ru doped titania nanotube. *Applied Surface Science*, 255 (6), 3687-3690, 2009.
41. El-Bahy, Z.M., A.A. Ismail, and R.M. Mohamed, Enhancement of titania by doping rare earth for photodegradation of organic dye (Direct Blue). *Journal of Hazardous Materials*, 166 (1), 138-143, 2009.
42. Wang, C., Y. Ao, P. Wang, J. Hou, J. Qian, and S. Zhang, Preparation, characterization, photocatalytic properties of titania hollow sphere doped with cerium. *Journal of Hazardous Materials*, 178 (1-3), 517-521, 2010.
43. Choi, W., A. Termin, and M.R. Hoffmann, The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO<sub>2</sub>: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics. *Journal of Physical Chemistry*, 98, 13669-13679, 1994.
44. Xu, A.-W., Y. Gao, and H.-Q. Liu, The Preparation, Characterization, and their Photocatalytic Activities of Rare-Earth-Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Journal of Catalysis*, 207 (2), 151-157, 2002.
45. Wu, C.-G., C.-C. Chao, and F.-T. Kuo, Enhancement of the photo catalytic performance of TiO<sub>2</sub> catalysts via transition metal modification. *Catalysis Today*, 97 (2-3), 103-112, 2004.
46. Araña, J., J.M. Doña-Rodríguez, O. González-Díaz, E. Tello Rendón, J.A. Herrera Melián, G. Colón, J.A. Navío, and J. Pérez Peña, Gas-phase ethanol photocatalytic degradation study with TiO<sub>2</sub> doped with Fe, Pd and Cu. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 215 (1-2), 153-160, 2004.
47. Ortiz-Gomez, A., B. Serrano-Rosales, and H. de Lasa, Enhanced mineralization of phenol and other hydroxylated compounds in a photocatalytic process assisted with ferric ions. *Chemical Engineering Science*, 63 (2), 520-557, 2008.
48. Asahi, R., T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. *Science*, 293, 269-271, 2001.
49. Yu, J.C., J. Yu, W.-K. Ho, Z. Jiang, and L. Zhang, Effects of F- Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Powders. *Chemistry of Materials*, 14, 3808-3816, 2002.
50. Park, J.H., S. Kim, and A.J. Bard, Novel Carbon-Doped TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays with High Aspect Ratios for Efficient Solar Water Splitting. *Nano Letters*, 6, 24-28, 2006.
51. Nogueira, M.V., G.M.M. Lustosa, Y. Kobayakawa, W. Kogler, M. Ruiz, E.S. Monteiro Filho, M.A. Zaghete, and L.A. Perazolli, Nb-Doped TiO<sub>2</sub> Photocatalysts Used to Reduction of CO<sub>2</sub> to Methanol. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2018, 8, 2018.
52. Sekhar, M.C., B. Purusottam Reddy, K. Mallikarjuna, G. Shanmugam, C.-H. Ahn, and S.-H. Park, Synthesis, characterization, and analysis of enhanced photocatalytic activity of Zr-doped TiO<sub>2</sub> nanostructured powders under UV light. *Materials Research Express*, 5 (1), 015024, 2018.
53. Liang, J., C. Hao, K. Yu, and Y. Li, Excellent photocatalytic performance of cobalt-doped titanium dioxide nanotubes under ultraviolet light. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 6, 1847980416680808, 2016.
54. Butler, E.B., C.-C. Chen, Y.-T. Hung, M.S. Al Ahmad, and Y.-P. Fu, Effect of Fe-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts on the degradation of acid orange 7. *Integrated Ferroelectrics*, 168 (1), 1-9, 2016.
55. Singla, P., O.P. Pandey, and K. Singh, Study of photocatalytic degradation of environmentally harmful phthalate esters using Ni-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13 (3), 849-856, 2016.
56. Yang, K.S., H.L. Xue, R.N. Wu, J.Q. Kan, W.Z. Wang, B. Zeng, and X.Y. Zhang, Research on up-conversion mechanism in Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-codoped oxyfluoride glass. *Journal of Rare Earths*, 24, 175-178, 2006.
57. Su, W., J. Chen, L. Wu, X. Wang, X. Wang, and X. Fu, Visible light photocatalysis on praseodymium(III)-nitrate-modified TiO<sub>2</sub> prepared by an ultrasound method. *Applied Catalysis B: Environmental*, 77 (3-4), 264-271, 2008.
58. Amlouk, A., L. El Mir, S. Kraiem, M. Saadoun, S. Alaya, and A.C. Pierre, Luminescence of TiO<sub>2</sub>:Pr nanoparticles incorporated in silica aerogel. *Materials Science and Engineering: B*, 146 (1-3), 74-79, 2008.

59. Yang, J., J. Dai, and J. Li, Synthesis, characterization and degradation of Bisphenol A using Pr, N co-doped TiO<sub>2</sub> with highly visible light activity. *Applied Surface Science*, 257 (21), 8965-8973, 2011.
60. Ranjit, K.T., I. Willner, S.H. Bossmann, and A.M. Braun, Lanthanide oxide-doped titanium dioxide photocatalysts: Novel photocatalysts for the enhanced degradation of p-chlorophenoxyacetic acid. *Environmental Science & Technology*, 35 (7), 1544-1549, 2001.
61. Chiou, C.-H. and R.-S. Juang, Photocatalytic degradation of phenol in aqueous solutions by Pr-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 149 (1), 1-7, 2007.
62. Duan, Z.-G., Zhao, Zong-Yan, and Q.-N. Shi, Modification mechanism of praseodymium doping for the photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub>: a combined experimental and theoretical study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17, 19087-19095, 2015.
63. Jang, H., M.-H. Choi, Y. Yim, Y.-K. Kim, and D.-H. Min, Dual-Wavelength Irradiation and Dox Delivery for Cancer Cell Ablation with Photocatalytic Pr Doped TiO<sub>2</sub>/NGO Hybrid Nanocomposite. *Advanced Healthcare Materials*, 4 (12), 1833-1840, 2015.
64. Jiang, H., Q. Wang, S. Zang, J. Li, and X. Wang, Hydrothermal synthesis of high-efficiency Pr, N, P-tridoped TiO<sub>2</sub> from TiCl<sub>4</sub> hydrolysis and mechanism of its enhanced photoactivity. *Journal of Alloys and Compounds*, 600, 34-42, 2014.
65. Liu, X., J. Xing, J. Qiu, and X. Sun, Preparation and characterization of visible light-driven praseodymium-doped mesoporous titania coated magnetite photocatalyst. *Indian Journal of Chemistry*, 52A, 1257-1262, 2013.
66. Reszczyńska, J., D. Arenas Esteban, M. Gazda, and A. Zaleska, Pr-doped TiO<sub>2</sub>. The effect of metal content on photocatalytic activity. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 50 (2), 515-524, 2014.
67. Sui, G., J. Li, T. Liu, T. Zhao, Z. Hao, D. Zhen, J. Lv, L. Jia, and T. Jing, Preparation and photocatalytic performance of a Pr-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanocomposite for degradation of aqueous dye wastewater. *Materials Express*, 6 (1), 1-9, 2016.
68. Zhou, F., C. Yan, Q. Sun, and S. Komarneni, TiO<sub>2</sub>/Sepiolite nanocomposites doped with rare earth ions: Preparation, characterization and visible light photocatalytic activity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 274, 25-32, 2019.
69. Zhou, F., C. Yan, H. Wang, S. Zhou, and S. Komarneni, Fabrication and characterization of TiO<sub>2</sub>/Sepiolite nanocomposites doped with rare earth ions. *Materials Letters*, 228, 100-103, 2018.
70. Bhethanabotla, V.C., D.R. Russell, and J.N. Kuhn, Assessment of mechanisms for enhanced performance of Yb/Er/titania photocatalysts for organic degradation: Role of rare earth elements in the titania phase. *Applied Catalysis B: Environmental*, 202, 156-164, 2017.
71. Dong, Y., J. Choi, H.-K. Jeong, and D.H. Son, Hot Electrons Generated from Doped Quantum Dots via Upconversion of Excitons to Hot Charge Carriers for Enhanced Photocatalysis. *Journal of the American Chemical Society*, 137 (16), 5549-5554, 2015.
72. Kim, H.-i., S. Weon, H. Kang, A.L. Hagstrom, O.S. Kwon, Y.-S. Lee, W. Choi, and J.-H. Kim, Plasmon-Enhanced Sub-Bandgap Photocatalysis via Triplet-Triplet Annihilation Upconversion for Volatile Organic Compound Degradation. *Environmental Science & Technology*, 50 (20), 11184-11192, 2016.
73. Pickering, J.W., V.R. Bhethanabotla, and J.N. Kuhn, Assessment of mechanisms for enhanced performance of TiO<sub>2</sub>/YAG:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup> composite photocatalysts for organic degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 202, 147-155, 2017.
74. Shi, J., J. Ye, L. Ma, S. Ouyang, D. Jing, and L. Guo, Site-Selected Doping of Upconversion Luminescent Er<sup>3+</sup> into SrTiO<sub>3</sub> for Visible-Light-Driven Photocatalytic H<sub>2</sub> or O<sub>2</sub> Evolution. *Chemistry - A European Journal*, 18 (24), 7543-7551, 2012.
75. Tymiński, A. and T. Grzyb, Are rare earth phosphates suitable as hosts for upconversion luminescence? Studies on nanocrystalline REPO<sub>4</sub> (RE=Y, La, Gd, Lu) doped with Yb<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> or Tm<sup>3+</sup> ions. *Journal of Luminescence*, 181, 411-420, 2017.
76. Du, P., L. Luo, H.-K. Park, and J.S. Yu, Citric-assisted sol-gel based Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-codoped Na<sub>0.5</sub>Gd<sub>0.5</sub>MoO<sub>4</sub>: A novel highly-efficient infrared-to-visible upconversion material for optical temperature sensors and optical heaters. *Chemical Engineering Journal*, 306, 840-848, 2016.
77. Xu, Z., M. Quintanilla, F. Vetrone, A.O. Govorov, M. Chaker, and D. Ma, Harvesting Lost Photons: Plasmon and Upconversion Enhanced Broadband Photocatalytic Activity in Core@Shell Microspheres Based on Lanthanide-Doped NaYF<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>, and Au. *Advanced Functional Materials*, 25 (20), 2950-2960, 2015.
78. Palas, B., G. Ersöz, and S. Atalay, Investigation of the kinetics of the micropollutant removal by using environmentally-friendly wastewater treatment methods: Fenton like oxidation of Methylene Blue in the presence of LaFeO<sub>3</sub> perovskite type of catalysts. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32 (4), 1181-1191, 2017.
79. Jockusch, S., N.J. Turro, and D.A. Tomalia, Aggregation of Methylene Blue Adsorbed on Starburst Dendrimers. *Macromolecules*, 28 (22), 7416-7418, 1995.
80. Murugan, K., T.N. Rao, A.S. Gandhi, and B.S. Murty, Effect of aggregation of methylene blue dye on TiO<sub>2</sub> surface in self-cleaning studies. *Catalysis Communications*, 11 (6), 518-521, 2010.

