

微波助离子液体中纳米 TiO₂/PMMA 复合材料的制备及光催化性能

杨艳琼, 王 昭, 毕先钧¹⁾

(云南师范大学 化学化工学院, 云南 昆明 650092)

摘 要: 微波加热法合成离子液体 [Bmim]BF₄, 并以该离子液体为反应介质, 在微波辐射条件下制备纳米 TiO₂/PMMA 复合材料. 用 XRD, IR 和 TG 对该复合材料进行测试和表征; 并在高压汞灯下用甲基橙溶液对其进行光催化降解性能测试. 结果表明, 制备 TiO₂/PMMA 复合材料的最佳条件是: 离子液体 1.7 mL, 钛酸丁酯与 MMA 的体积比为 3.4: 1.0, 微波辐射功率 600 W、反应温度 70 °C、反应时间 35 min. 并且用 [Bmim]BF₄ 作为反应介质, 能够显著提高 TiO₂/PMMA 复合材料的光催化活性, 所制备的 TiO₂/PMMA 复合材料不需要经过高温煅烧, 就表现出极高的光催化活性; TiO₂ 负载 PMMA 后, 复合材料的光催化活性得到了进一步的改善. 该复合材料对甲基橙的降解率在 1.5 h 就可达到 98.4%, 其活性明显优于未负载的纳米 TiO₂ 催化剂.

关键词: 离子液体; 微波; 二氧化钛; 聚甲基丙烯酸甲酯; 光催化

中国分类号: O643.32 **文献标识码:** A

离子液体是一种完全由离子组成, 熔点在 100 °C 以下的液体, 它基本上由含氮有机杂环阳离子和无机阴离子构成, 液体状态温度范围广、蒸汽压低、不易挥发、易于回收再利用, 逐渐引起学术界和工业界的广泛兴趣^[1~3]. 微波是一种超高频电磁波, 作为一种传输介质和加热能源它具有特殊优势, 被广泛应用于化学的各个领域, 微波加热与常规加热方式相比, 微波辐射加热不仅速度快、条件温和、效率高, 而且所制备的微粒比表面积大、粒径小、尺寸分布较均匀, 还能提高反应速率和反应选择性, 因此能缩短反应时间并提高反应产率^[4~9].

由于 TiO₂ 光催化剂具有高稳定性、耐腐蚀、对人体无害等优点而越来越受到学术界和工业界的广泛关注, 可望成为一种具有广泛用途的材料. 但是 TiO₂ 的光生电子-空穴容易复合, 而且粉体易团聚, 这些缺点均限制了 TiO₂ 的使用. 大量研究表明, 通过金属掺杂、半导体复合以及贵金属沉积等方法对 TiO₂ 进行改性, 或者使用共轭体系的聚合物如聚噻吩、聚吡咯以及聚苯胺等以浸渍法、溶胶-凝胶法制备聚合物/TiO₂ 复合材料, 可以提高 TiO₂ 的光催化

效率^[10~14]. 但是无机物改性 TiO₂ 不能改变它与有机介质的相容性, 而聚合物/TiO₂ 复合材料制备工艺复杂, 这都限制了改性 TiO₂ 的使用. 本文选用具有吸电性基团-COOR 的甲基丙烯酸甲酯(MMA)^[12] 为聚合物单体, 以 [Bmim]BF₄ 离子液体为反应介质, 在微波辐射条件下制备 PMMA 负载的 TiO₂ 光催化复合材料, 希望 PMMA 的-COOCH₃ 基团能够传递和输送 TiO₂ 产生的电子, 从而提高电子和空穴的分离率, 以达到提高 TiO₂ 光催化降解有机污染物的性能, 并改善 TiO₂ 与有机材料的相容性, 为制备新型的无机/有机光催化材料提供新思路.

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

甲基丙烯酸甲酯(MMA); 钛酸丁酯; 无水乙醇; N-甲基咪唑(德国); 溴代正丁烷(北京化学试剂公司); 四氟硼酸钠; 过硫酸钾(KPS); 十二烷基硫酸钠(SDS); 甲基橙. 所用试剂均为分析纯.

XH-100A 型电脑微波催化/合成萃取仪(北京祥鹤科技发展有限公司生产); 真空干燥箱(上海-恒科技有限公司); 恒温磁力搅拌器; GGZ2300Z 型

收稿日期: 2008-01-31; 修回日期: 2008-04-11.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20663007).

作者简介: 杨艳琼, 女, 生于 1983 年, 硕士生.

1) 通讯联系人, Tel: 0871-5516062; Fax: 0871-5516061; E-mail: bixj159@yahoo.com.cn.

高压汞灯(上海亚明电器股份公司); 722N 型可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司); X 射线粉末衍射仪(德国 D8ADVANCE 型); 傅立叶红外光谱仪; 综合热分析仪(ZRY-1P 型)。

1.2 离子液体的制备

采用物质的量之比为 1: 1 的 1-甲基咪唑与溴代正丁烷, 在微波加热条件下制备溴化 1-丁基-3-甲基咪唑盐 [Bmim]⁺Br⁻(XH-100A 型微波催化合成/萃取仪, 微波功率 500 W, 反应时间 2 h); 然后用四氟硼酸钠与 [Bmim]⁺Br⁻ 反应制备 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体 ([Bmim]⁺BF₄⁻)。

1.3 TiO₂/PMMA 复合材料的制备

以钛酸丁酯为前驱物, [Bmim]⁺BF₄⁻ 离子液体为反应介质, 并添加一定量的无水乙醇. 量取一定量的钛酸丁酯缓慢滴入到离子液体中, 磁力搅拌均匀后加入 0.01 g 十二烷基硫酸钠, 继续搅拌 10 min 后加入 MMA 单体再搅拌 3 min, 然后放入微波催化/合成萃取仪中, 设定微波辐射功率、时间和反应温度, 通 N₂ 5 min 后开始反应, 继续通 N₂. 待反应体系的温度升到所需温度时, 开始逐滴滴加 KPS 溶液, 反应进行一定时间后, 关闭微波源, 让体系自然冷却至室温, 停止通 N₂, 离心抽滤, 将滤饼于 100 °C 真空干燥 2.5 h, 研细备用。

1.4 TiO₂/PMMA 复合材料的光催化性能测试

取初始浓度为 10 mg/L 的甲基橙溶液, 按 1 g/L 的量加入 TiO₂/PMMA 复合材料, 在自制光催化装置(光催化反应器用 250ml 烧杯, 液面距离光源 15 cm)中用高压汞灯(波长 365 nm)照射一定时间后, 离心分离, 取上层清液用 722N 型可见分光光度计测其吸光度, 降解率由公式 $\eta = (A_0 - A) / A_0 \times 100\%$ 计算, 其中 A₀ 和 A 分别为甲基橙降解前后的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 离子液体用量对光催化性能的影响

量取 3.4 mL 钛酸丁酯, 2 mL MMA, 分别加入 0、0.5、1.0、1.5、1.7、2.0、2.5、3.4、5.1 mL [Bmim]⁺BF₄⁻, 以考察离子液体用量对所制备出 TiO₂/PMMA 复合材料的光催化性能的影响, 所得结果如图 1 所示. 从图可知, 加入 0.5 mL [Bmim]⁺BF₄⁻ 可以使光催化降解率在 1.5 h 内从 28.6% 突跃到 70.0% 以上. 其可能的原因是: 离子液体作为一种溶解性较好的反应介质具有催化活性, 它的少量

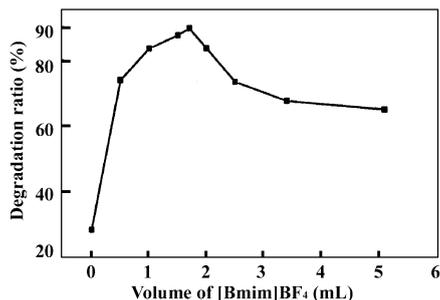


图 1 [Bmim]⁺BF₄⁻ 用量对甲基橙降解率的影响

Fig. 1 The influence of [Bmim]⁺BF₄⁻ volume on degradation ratio of methyl orange

microwave power 600 W, reactive temperature 70 °C, reactive time 30 min, degradation time 1.5 h

加入就可以极大地提高光催化活性. 在 0.5 ~ 1.7 mL 范围内, 随着离子液体体积增大, 复合材料的光催化活性逐渐升高, 而当离子液体太多(高于 1.7 mL)时, 会使得反应介质粘性太大, 最终难抽滤干净而附着在催化剂表面, 也不利于催化性能的提高. 已有研究表明, 离子液体是一种良好的反应介质, 并且在聚合反应中还具有催化活性^[12]. 实验结果表明, 离子液体用量对 TiO₂/PMMA 复合材料的催化性能影响较大, 当离子液体加入量为 1.7 mL 时甲基橙的降解率在 1.5 h 达到最大值 89.6%. 由此得到, 离子液体的最佳加入量为 1.7 mL.

2.2 MMA 用量对光催化性能的影响

取 [Bmim]⁺BF₄⁻ 离子液体 1.7 mL, 钛酸丁酯 3.4 mL, 分别加入 0.5、1.0、2.0、3.0、4.0 mL MMA, 以考察 MMA 用量对所制备出 TiO₂/PMMA 复合材料的光催化性能的影响, 所得结果如图 2 所示. 由图可以看出, 在钛酸丁酯的量固定时, 随着 MMA

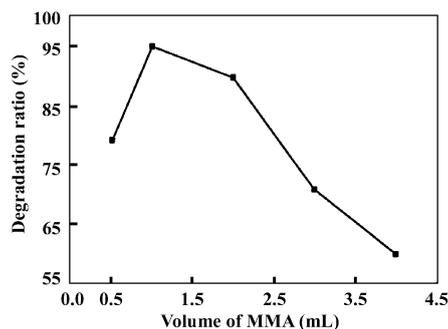


图 2 MMA 用量对甲基橙降解率的影响

Fig. 2 The influence of MMA volume on degradation ratio of methyl orange

microwave power 600 W, reactive temperature 70 °C, reactive time 30 min, degradation time 1.5 h

用量的增加, 所得到的 TiO₂/PMMA 复合材料的催

化性能先增大然后逐渐降低. 其可能的原因是当 MMA 太少时, 其传递 TiO_2 表面光生电子的能力弱, 从而对光催化活性影响不大; 当 MMA 太多时, 导致光催化活性降低. 当 MMA 加入量为 1.0 mL 时降解率达最大值 94.9%, 由此可得到钛酸丁酯与 MMA 的最佳体积比应为 3.4: 1. 实验中发现 MMA 的用量还影响所得到的催化剂的物理性质, 在加入量为 0.5 mL 时, 其状态与纯 TiO_2 相差不大, 烘干呈白色且较疏松, 容易研细; 随着 MMA 用量增加, 催化剂的状态明显改变, 在 1.0 mL 和 2.0 mL 时烘干呈浅黄色晶体, 较难研细, 当加入量到 3.0 mL 和 4.0 mL 时, 烘干后呈深黄色, 并且很硬, 很难研细.

2.3 微波功率对光催化性能的影响

取 3.4 mL 钛酸丁酯, 1.0 mL MMA, 1.7 mL $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$, 分别在微波功率为 500、600、700、800 W 的条件下, 制备 TiO_2/PMMA 复合材料, 并测试其光催化性能, 其结果如图 3 所示. 由图可以看

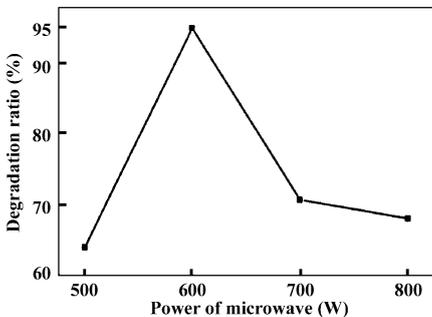


图3 微波功率对甲基橙降解率的影响

Fig. 3 The influence of microwave power on degradation ratio of methyl orange

microwave reactive temperature 70 °C, reactive time 30 min, degradation time 1.5 h

出, 微波功率对催化活性的影响较大, 当微波功率为 600 W 时, 所制备出的复合材料的光催化性能较高, 其对甲基橙的降解率达到最大值 (94.9%). MMA 聚合转化率随微波功率增大而增大^[5], 当微波功率从 500 W 升到 600 W 时, 此时 PMMA 的产率较高, 在复合材料中的含量也相对较多, 传递电子的作用也相对较大, 从而所制备的复合材料催化活性较高; 而随后微波功率增大, 复合材料的催化活性反而降低, 其可能原因是功率大时升温就快, 而反应体系液体量又不大, 致使体系中的局部温度波动大 (我们在实验中也观察到了这个现象). 由此可确定微波辐射最佳功率为 600 W.

2.4 反应温度对光催化性能的影响

取 3.4 mL 钛酸丁酯, 1.0 mL MMA, 1.7 mL $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$, 在微波功率为 600 W 的条件下, 分别设定微波反应温度为 60、65、70、75、80 °C, 以考察微波反应温度对所制备出 TiO_2/PMMA 复合材料的光催化性能的影响, 所得结果如图 4 所示. 由图

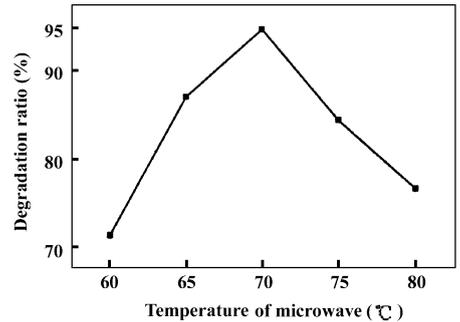


图4 温度对甲基橙降解率的影响

Fig. 4 The influence of reactive temperature on degradation ratio of methyl orange

microwave power 600 W, reactive time 30 min, degradation time 1.5 h

可知, 随着反应温度的升高, 复合材料对甲基橙降解率先增大后减小, 当反应温度为 70 °C 时, 其对甲基橙的降解率达到最大值 (94.9%), 即在 70 °C 下制备的复合材料的光催化性能最好. 可能的原因是当反应温度较低时, 生成具有较高催化活性的锐钛矿相 TiO_2 量较少. 已有研究结果显示, 用常规加热制备 TiO_2 光催化剂时, 反应温度必须达到 400 °C 以上, 才会有锐钛矿相 TiO_2 的生成, 而只有锐钛矿相 TiO_2 才具有较高的光催化活性^[15]. 而用微波辐射法制备 TiO_2/PMMA 复合材料, 当反应温度为 60 °C 时, 催化剂已经显示了较高的催化活性, 由此可推测催化剂中已有较高含量的锐钛矿相 TiO_2 存在, XRD 测试结果已证实了 TiO_2/PMMA 复合材料中确实有锐钛矿相 TiO_2 存在. 而当反应温度高于 70 °C 时, 复合材料的催化活性反而下降, 其原因有待进一步研究和分析.

2.5 微波反应时间对光催化性能的影响

取 3.4 mL 钛酸丁酯, 1.0 mL MMA, 1.7 mL $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$, 在微波功率为 600 W 及微波反应温度为 70 °C 的条件下, 分别设定微波反应时间为 25、30、35、40、45 min, 以考察微波反应时间对所制备出 TiO_2/PMMA 复合材料的光催化性能的影响, 所得结果如图 5 所示. 由图可知, 若微波反应时间太短时, 所制备的复合材料的光催化活性较低. 可能

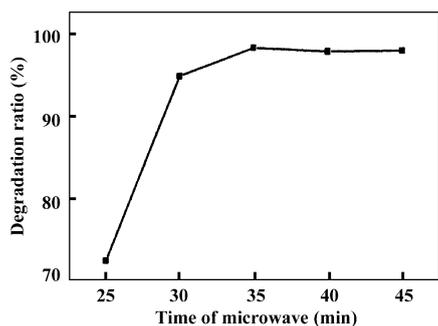


图5 微波反应时间对甲基橙降解率的影响

Fig. 5 The influence of MW reactive time on degradation ratio of methyl orange

microwave reactive temperature 70 °C ,
microwave power 600 W , degradation time 1.5 h

原因是时间太短(低于 35 min)时,所制备的复合材料中 TiO₂晶化程度不够,导致有较高催化活性的锐钛矿相 TiO₂生成量较少,因而复合材料的催化活性较低;而当时间超过 35 min 后,复合材料的结构基本稳定,其催化性能就趋于稳定,增加微波辐照的时间对催化活性影响不大.由此确定微波辐照的时间为 35 min,此时对甲基橙的降解率达到最大值(98.4%).

2.6 纯 TiO₂与 TiO₂/PMMA 复合材料性能比较

图6是在离子液体为 1.7 mL,钛酸丁酯为 3.4 mL,微波辐射功率600 W、反应温度70 °C、反应时

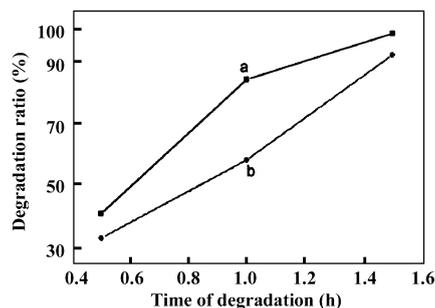
图6 纯 TiO₂与 TiO₂/PMMA 催化性能比较

Fig. 6 The compration of catalytic activity pure

TiO₂ with TiO₂/PMMA

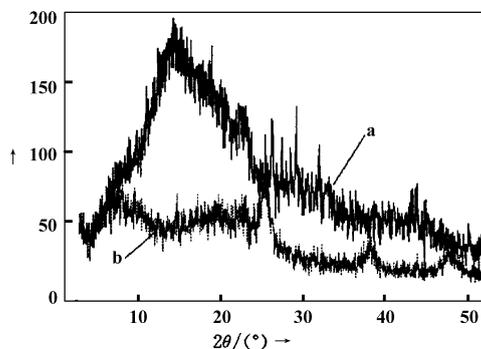
(a: TiO₂/PMMA; b: pure TiO₂)

间 35 min 时所制备的纯 TiO₂与 TiO₂/PMMA 的催化性能比较(其中光照实验中二者质量相同),可以看出,负载 PMMA 后, TiO₂的光催化性能明显得到提高.在紫外光照射 1 h 时,纯 TiO₂对甲基橙的降解率只有 57.9%,而 TiO₂/PMMA 已达到 83.6%;降解 1.5 h 时分别达到 91.5%和 98.4%.由此说明,PMMA 的 -COOCH₃ 基团确实能够传递和输送 TiO₂产

生的光生电子,从而提高电子和空穴的分离率,最终提高光催化活性.

2.7 TiO₂/PMMA 复合材料的 XRD 表征

图7是微波加热制备的纯 PMMA 和在最佳条

图7 纯 PMMA 和 TiO₂/PMMA 复合材料的 XRDFig. 7 XRD patterns of PMMA and TiO₂/PMMA

a: PMMA; b: TiO₂/PMMA

件下制备的 TiO₂/PMMA 复合材料的 XRD 谱图.由图可以清楚地看到,纯 PMMA(图 7a)有漫散射峰出现,在 2θ = 14° 时衍射峰显得比较明显,漫散峰是典型非晶相有机物的特征峰,这种衍射线性变化说明聚合物中并不存在明确的结晶相和非结晶相,而是在结晶态和非结晶态之间存在一种整体的有序度变化.图中 TiO₂/PMMA 复合材料(图 7b)衍射线在衍射角 2θ 为 25.3°、37.4° 及 47.8° 处出现锐钛矿相 TiO₂的特征衍射峰(但较纯锐钛矿相 TiO₂的特征衍射峰弱),这表明微波加热制备的样品不需高温煅烧晶化已经较好,并且以锐钛矿相存在为主.由 Scherrer 公式计算得样品在 25.3° 的粒径约为 5.1 nm. BET 数据显示,其比表面积达到 142.45 m²/g, TiO₂粒径的降低可极大的增大其比表面积,从而提高其光催化活性,这已在前面的光催化降解结果中得到了证实.并且该复合材料明显有 1 个以 2θ ≈ 20° 为中心对应非晶态 PMMA 的漫散衍射峰出现,由此说明 TiO₂的负载影响了 PMMA 的晶态^[11].

2.8 TiO₂/PMMA 复合材料的 IR 表征

图8是 TiO₂/PMMA 复合材料的 IR 谱图.由图可以看出,样品具有 PMMA 的特征吸收(1 728.79 cm⁻¹处有强吸收对应 PMMA 中 C = O 双键伸缩振动的吸收峰,1 150 cm⁻¹处 C - O),对比纯 PMMA 谱图^[13]和 TiO₂/PMMA 复合材料的谱图可以发现,复合材料在 ~3 500 cm⁻¹ 处有宽的 -OH 吸收峰,这可能是由于钛酸丁酯水解不完全残留的 Ti-OH 吸收形成的.另外,在谱图中出现了 Ti-O-C 峰(1 150

cm⁻¹处),由此可以看出复合材料中的两相不是简

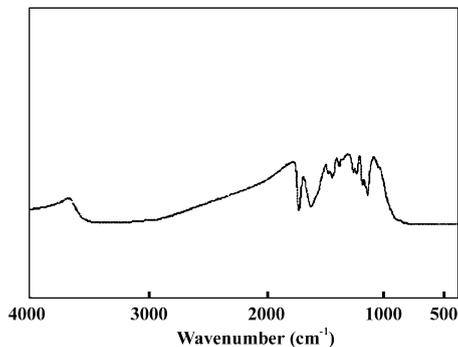


图8 TiO₂/PMMA 复合材料的 IR 图

Fig. 8 IR spectrum of TiO₂/PMMA

单的物理混合,而是在无机和有机相之间存在化学键作用,使两相形成了均一体系,进一步说明 TiO₂ 已经负载到 PMMA 上^[11].

2.9 TiO₂/PMMA 复合材料的热稳定性

图9是TiO₂/PMMA复合材料在紫外光照射前

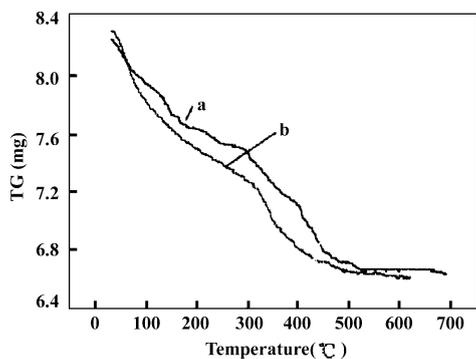


图9. TiO₂/PMMA 复合材料光照前后的热重曲线

Fig. 9 TG curves of TiO₂/PMMA by UV light irradiating

a: before UV light irradiating, b: after UV light irradiating

后的热失重曲线.从图可以看出,复合材料在紫外光照前后的失重曲线都存在两个明显的失重台阶,第一个失重台阶是由于体系中未反应的 Ti-OH 或 Ti-OC₄H₉ 在加热时继续缩合所生成的水和醇挥发形成(分解温度从约 50~300 °C).第二个失重台阶则是复合材料中有机相共聚物的分解失重所引起的(分解温度从约 300~500 °C),因为它的分解温度与纯 PMMA 相近(约为 314 °C).由图可见, TiO₂ 的加入改变了材料的热行为,说明了复合材料中无机相与有机相网络的形成增强了有机链段之间的交联作用,抑制了聚合物的分子链运动.并且,经紫外光照射处理 1.5 h 后热重曲线趋势基本不变,说明其中的 PMMA 没有被分解,所制备的催化剂稳定性较好^[11].

3 结 论

3.1 在 [Bmim]BF₄ 离子液体介质中,采用微波辐射加热用溶胶-凝胶法成功地制备出 TiO₂/PMMA 复合光催化剂.其制备的最佳条件是:离子液体 1.7 mL,钛酸丁酯与 MMA 的体积比为 3.4:1.0,微波辐射功率 600 W、反应温度 70 °C、反应时间 35 min.

3.2 用 [Bmim]BF₄ 离子液体作为反应的介质,能够显著提高 TiO₂/PMMA 复合材料的光催化活性,所制备的 TiO₂/PMMA 复合材料不需要经过高温煅烧,就表现出极高的光催化活性,并且负载 PMMA 后,复合材料的光催化活性得到了进一步的改善

3.3 用微波辐射加热制备 TiO₂/PMMA 复合材料,能够极大地降低反应温度,显著缩短反应的时间,从而减少能耗.

参考文献:

- [1] Cao Jie-ming (曹洁明), Fang Bao-qing (房宝青), Wang Jun (王 军), et al. *Prog. In Chem. (China)* (化学进展)[J], 2005, **17**(6): 1 028 ~ 1 033
- [2] Chang Huai-qiu (常怀秋), Yang Qing-lin (杨青林). *Chem. Online (China)* (化学通报)[J], 2006, **69**(52): 1 ~ 6
- [3] Zhang Chong (张 冲), Fang Xu-bin (房旭彬), Tian Dan-bi (田丹碧). *Chem. Reag. (China)* (化学试剂)[J], 2007, **29**(2): 72 ~ 74
- [4] Bao Jian-jun (包建军), Zhang Ai-min (张爱民). *J. Func. Poly. (China)* (功能高分子学报)[J], 2003, **16**(1): 59 ~ 61
- [5] Li Jie (李 杰), Zhao Jian-qing (赵建青), Shen Jia-rui (沈家瑞). *Poly. Mater. Sci. & Engineer. (China)* (高分子材料科学与工程)[J], 1999, **15**(2): 149 ~ 150
- [6] Li Hui-juan (李惠娟), Jiang Xiao-yuan (蒋晓原), Zheng Xiao-ming (郑小明). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2007, **21**(6): 599 ~ 604
- [7] Shao Li-li (邵丽丽), Wang Wen-juan (王雯娟), Peng Hui-qi (彭惠琦), et al. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2007, **21**(6): 520 ~ 524
- [8] Deng Chang-xi (邓昌晔), Yang Yong (杨 勇), Yuan You-zhu (袁友珠). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2007, **21**(1): 13 ~ 18
- [9] Xin Jia-ying (辛嘉英), Zhao Yong-jie (赵永杰), Xia

- Chun-gu(夏春谷), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2006, **20**(1): 76~83
- [10] Li Fang-bai(李芳柏), Gu Guo-bang(古国榜), Li Yong-jin(黎永津). *Envir. Sci. (China)* (环境科学)[J], 1999, **20**(4): 75~78
- [11] Tao Hua-feng(陶华锋), Zhang Lin(张林), Wang Jin-feng(王金凤), *et al. High Power Laser and Particle Beams(China)* (强激光与粒子束)[J], 2006, **18**(2): 223~226
- [12] Zhao Da-cheng(赵大成), Xu Hai-tao(徐海涛), Xu Peng(徐鹏), *et al. Prog. In Chem. (China)* (化学进展)[J], 2005, **17**(4): 700~705
- [13] Liu Shu-yang(刘舒扬), Yang Ming-jiao(杨明娇), Dan Yi(淡宜). *Poly. Mater. Sci. & Engineer. (China)* (高分子材料科学与工程)[J], 2006, **22**(3): 93~96
- [14] Chen Zhong-hua(陈中华), Li Jian-zong(李建宗), Xu Zu-shun(徐祖顺). *Poly. Mater. Sci. & Engineer. (China)* (高分子材料科学与工程)[J], 1994, **3**(3): 127~130
- [15] Huang Yan-e(黄艳娥). *J. Hebei Ins. Technol. (Natural Science)* (China) (河北理工学院学报)(自然科学版)[J], 2001, **23**(2): 74~77

Microwave Assisted Preparation of Nano-sized TiO₂/PMMA Composite Material in Ionic Liquid and Its Photo-catalytic Capability

YANG Yan-qiong, WANG Zhao, BI Xian-jun

(*Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Yunnan Normal University, Kunming Yunnan 650092, China*)

Abstract: Ionic liquid [Bmim]BF₄ had been prepared by microwave irradiation. With the [Bmim]BF₄ as reactive medium, TiO₂/PMMA composite materials were prepared by microwave irradiating. XRD, IR and TG were employed to characterize the composite material. With methyl orange as degradation agent and ultraviolet lamp as light source, the photo-catalytic capability of TiO₂/PMMA was tested. The results indicated that the best condition of preparing TiO₂/PMMA is 1.7 mL [Bmim]BF₄, volume ratio of Ti-OC₄H₉ with MMA 3.4: 1.0, microwave power 600 W, reactive temperature 70 °C and reactive time 35 min and the photo-catalytic degradation ratio of TiO₂/PMMA on methyl orange could reach 98.4% in 1.5 h at the conditions. And more the composite material showed higher photo-catalytic activity than that of pure TiO₂.

Key words: Ionic liquid; Microwave; TiO₂; PMMA; Photo-catalysis