

文章编号: 1000-8608(2019)06-0604-06

无表面活性剂条件下微波液相 Cu₂O 合成及其光催化性能

李伟超¹, 周烈兴², 解林坤¹, 秦永剑¹, 柴希娟^{*1}

(1. 西南林业大学 材料科学与工程学院, 云南 昆明 650224;

2. 昆明理工大学 分析测试研究中心, 云南 昆明 650093)

摘要: 在不添加任何表面活性剂的条件下,采用微波辅助液相还原法,以五水硫酸铜为铜源,葡萄糖为还原剂,通过调节葡萄糖的用量,制备了3种形貌的亚微米 Cu₂O 材料,实现了球体、八面体和正方体形 Cu₂O 超细晶颗粒的可控合成,利用 XRD、TEM、SEM 和光催化性能对 Cu₂O 的微观结构、表面形貌进行了表征。由 XRD 分析可知,3 种形貌的 Cu₂O 纯度均很高。BET 分析表明,球体 Cu₂O 具有较高的 BET 比表面积,可以提供更多的活性位点,具有更高的降解能力。光催化降解亚甲基蓝(MB)的结果表明,3 种形貌的 Cu₂O 均表现出较高的光催化活性,在 40 min 时降解率均达 94% 以上。其中球体亚微米 Cu₂O 颗粒对 MB 模拟废水的降解更为彻底,降解率达 97% 以上,其一级反应速率常数分别为八面体和正方体 Cu₂O 的 2.10 倍和 1.58 倍。

关键词: 微波辅助; 液相还原法; 氧化亚铜; 形貌控制合成; 光催化降解

中图分类号:X703.1

文献标识码:A

doi:10.7511/dllgxb201906008

0 引言

太阳能是人类可以利用的最丰富、最便捷的能源^[1-2]。太阳能利用技术中的光催化法可在太阳光照射下将废水中的有毒及难以降解的有机污染物分解为简单的小分子化合物(二氧化碳、水)和相应的无机盐^[3],达到净化环境的目的,是一种绿色高效的环境治理方法^[4]。氧化亚铜(Cu₂O)作为一种典型的 P 型半导体^[5],禁带宽度为 2.17 eV,具有可见光响应特性。超细晶 Cu₂O 本身具有量子尺寸效应,随着自身粒径的不断缩小,表现出较为优异的光电化学特性及光催化活性^[6-7]。Cu₂O 对于表面增强 Raman 光谱表现出较高的灵敏度,在元素追踪、化学催化、食品安全等方面具有广泛的应用^[8]。以 Cu₂O 作为光电催化材料,在一氧化碳氧化、二氧化碳还原及水裂解产氢等方面具有广泛的应用前景^[9-10]。

目前制备 Cu₂O 微纳米晶体的方法主要有液相还原法^[11]、溶胶-凝胶法^[12]、热氧化法^[13]、水热/溶剂热法^[14]、电化学沉积法^[15]等。然而,为了获得形貌和粒径均匀且分散性好的 Cu₂O 微纳米

粒子,上述方法均需在相对苛刻的条件下进行,如高温、高压,使用有毒还原剂^[16],反应时间较长,需引入外来添加剂如表面活性剂、分散剂等^[17]。

近年来研究人员将微波辅助技术引入液相还原法中,称之为微波辅助液相还原法。微波的引入可以显著加快晶化反应的进行,使粒子更易于成核,且具有反应条件简单、选择性强、颗粒分散性好、节能省时等优点。将微波液相沉积法引入 Cu₂O 的制备已有部分研究工作,并得到了一些有益结论。如 Luevano-Hipolito 等^[18]以乙酸铜为铜源,葡萄糖为还原剂,分别在超声 150 W 反应 1 h 和微波 150 W 反应 1 h 的条件下,制备了粒径分别为 80~150 nm 和 350~1 000 nm 的 Cu₂O。Zhu 等^[19] 分别选用 PVP、P(VP-NVP-St)、P(NVP-St)以及 PVP-NVP 为表面活性剂,采用微波液相沉积法制备了球形、八面体形、条带形和棉花状 4 种结构的微米级 Cu₂O,且均对罗丹明 B 表现出良好的光降解效果。卫玲等^[20]采用微波辐照法,在表面活性剂六次甲基四胺存在的前提下,以葡萄糖为还原剂还原 Cu²⁺,制备了具有空芯球结构的 Cu₂O 颗粒,对应的禁带宽度约为 2.58 eV,

具有良好的可见光响应。肖国林等^[21]以硫酸铜为原料,水合肼为还原剂,在表面活性剂 PVP-NVP 作用下,采用微波辅助液相还原法制备了粒径为 1~3 μm 的 Cu₂O 微球。然而不难发现,上述利用微波液相沉积法制备 Cu₂O 的研究亦存在或使用有毒试剂或添加表面活性剂或反应时间长的缺陷。因此,以微波液相沉积法为手段,探索不添加表面活性剂、不使用有毒还原剂、反应时间短的研究仍具有十分重要的意义。目前,在不添加任何表面活性剂条件下,利用微波场辅助液相还原法实现 Cu₂O 的形貌控制合成少有报道。

本文不使用任何表面活性剂,以葡萄糖为还原剂,五水硫酸铜为铜源,采用微波辅助液相还原法,通过调节体系中的还原剂葡萄糖的用量,可控合成形貌均匀的球体、八面体和正方体亚微米超细晶 Cu₂O;利用 XRD、TEM、SEM 等手段对 Cu₂O 的微观结构、表面形貌进行表征,同时考察其光降解亚甲基蓝(MB)的性能。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

所用试剂五水硫酸铜、无水葡萄糖、氢氧化钠、过氧化氢、亚甲基蓝(MB)均为分析纯,其他试剂包括无水乙醇、去离子水。

1.2 Cu₂O 的制备

配制硫酸铜溶液浓度为 0.1 mol/L,氢氧化钠溶液浓度为 4.0 mol/L,葡萄糖溶液浓度为 1.0 mol/L;取配制好的硫酸铜溶液 200 mL 置于 500 mL 的锥形瓶中,移置磁力搅拌器上,室温下将配制好的 15 mL 氢氧化钠溶液缓慢滴入硫酸铜溶液中(整个过程持续 20 s),搅拌下反应 30 min,再缓慢滴加配制好的计算量葡萄糖溶液,移置微波炉,180 W 反应 10 min。结束后,用 G4 容量为 35 mL 的砂芯漏斗进行抽滤,用去离子水和无水乙醇洗涤 4 次,然后将盛有滤好 Cu₂O 的砂芯漏斗放置真空干燥箱 50 °C 下干燥 5 h 即可。

1.3 性能表征

XRD 分析:采用 CuK_α(λ=0.154 2 nm)辐射的 X 射线衍射仪(APEXII, Bruker, 德国)对样品的物相进行表征。测试条件:靶电压 V=40 kV, 靶电流 I=40 mA, 步宽为 0.02°, 扫描范围 2θ=10°~80°。

SEM 分析:采用场发射扫描电子显微镜(SU-70, Hitachi, 日本)结合 X 射线能量色散谱

仪(GENENIS4000, EDAX, USA)对样品微观形貌和微区元素进行分析测定。

TEM 分析:采用透射电子显微镜(TECNAL-10, Hitachi, 日本)对样品微观形貌进行测定, 加速电压为 160 kV; 选区电子衍射(SAED)来分析样品晶体结构。

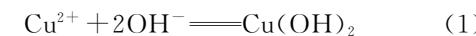
BET 分析:比表面积和孔结构采用气体吸附仪(ASIC-2, Quantachrome, 美国)测定。测试条件:样品在 200 °C 预处理 5 h, 吸附质为 N₂, 吸附-脱附曲线测定温度为 77 K。

光催化性能评价:Cu₂O 的光催化效率主要以降解 MB 来计算,采用紫外-可见分光光度计(WFZ UV-2102PC 型,中国)来测定。测试条件:将紫外-可见分光光度计调到 MB 最大吸光度的波长 664 nm。在模拟日光(250 W 日光灯)条件下,在体系中添加少量的 H₂O₂,每隔 10 min 测其放有半导体催化剂的溶液的吸光度。通过公式 $\eta = [(P_0 - P)/P_0] \times 100\%$ 计算得出降解效率,其中 P₀ 为 MB 的初始吸光度, P 为光照后 MB 的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 还原剂葡萄糖用量对 Cu₂O 形貌的影响

为研究亚微米 Cu₂O 晶体在溶液中的生长过程,在维持其他条件不变的情况下,考察还原剂用量对 Cu₂O 晶体形成和生长的影响。图 1 为硫酸铜浓度为 0.1 mol/L, 用量 200 mL, 氢氧化钠浓度为 4.0 mol/L, 用量 15 mL, 葡萄糖浓度为 1.0 mol/L 时制备得到的亚微米 Cu₂O 晶体的 SEM 照片, 其中图 1(a)、(b)、(c)、(d) 葡萄糖的用量分别为 12、20、25 和 40 mL。从图 1 可以看出, 当还原剂葡萄糖含量过低时, 其还原 Cu²⁺ 能力也相对较低,Cu₂O 晶核的生长模式为二维核生长模式, 从而出现了亚微米 Cu₂O 八面体晶粒; 随着还原剂葡萄糖量的增加, 其还原 Cu²⁺ 的过程随之加快,Cu₂O 晶核的生长模式转变为聚集核生长模式, 最终得到亚微米 Cu₂O 球体晶粒。其反应如下:



由式(2)可知, 反应中还原剂葡萄糖均过量, 葡萄糖的加入量决定着 Cu⁺ 的饱和度。当葡萄糖的加入量低时, Cu⁺ 的饱和度低,Cu₂O 晶核形成之后, 其生长模式为层错生长和二维核生长, 且生长较为缓慢, 此时得到的 Cu₂O 为具有特定微区

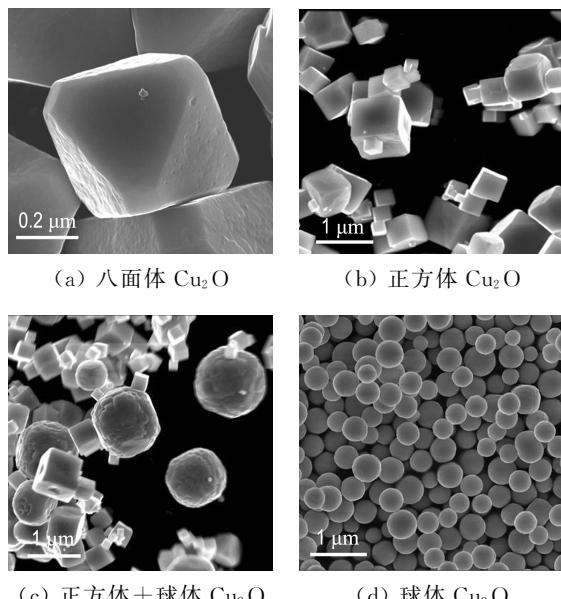


图 1 还原剂葡萄糖用量对 Cu_2O 形貌的影响

Fig. 1 Effects of glucose amount on the morphology of Cu_2O

形貌的单晶^[22].当体系的 Cu^+ 过饱和度小于二维核成核的临界过饱和度时,其晶核生长模式主要为(100)晶面的位错生长,(111)晶面则不生长.最终,(100)晶面消失,(111)晶面裸露,得到八面体 Cu_2O .当体系的 Cu^+ 过饱和度处于三维核成核的临界过饱和度和二维核成核的临界过饱和度之间时,其晶核生长模式以二维核模式为主导.此时,指数较高的(111)晶面由于在生长过程中受到较大的作用力而快速生长,最终留下面网密度较大的(100)晶面,得到正方体 Cu_2O .在极高的饱和度下,晶体成核是一个极快的过程,聚集核生长模式成为 Cu_2O 晶核的主要生长模式,产物为亚微米球体 Cu_2O .图 2 为立方晶系晶体形状示意图.

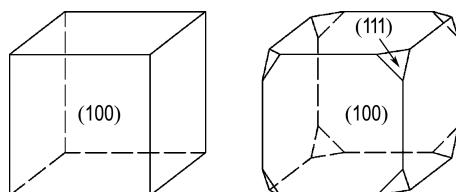


图 2 立方晶系晶体形状示意图

Fig. 2 Schematic of crystal shape of cubic crystal system

2.2 XRD 及 TEM 分析

如图 3 所示,在对亚微米 Cu_2O 进行 XRD 图谱分析中可以看出,3 种不同形貌的亚微米 Cu_2O 分别都有 5 个明显的特征衍射峰.与标准 X 衍射卡片对照可知,样品所有峰位与赤铜矿型 Cu_2O 符合

良好,晶格常数为 0.426 9 nm,没有出现氧化铜或其他物质的杂峰,证明样品的结晶度均佳,纯度很高.在极高的 Cu^+ 过饱和度下得到的 Cu_2O 颗粒多为球形多晶,为了考察组成该球形多晶的单晶的形貌,本文对球体 Cu_2O 进行了 40 min 的超声处理,目的是打开球形多晶的结构然后对其进行 TEM 分析,见图 4.由图可以看出,球体 Cu_2O 多晶是由粒子粒径 5~20 nm 的不规则单晶组成的,图中的内插图为其实 SAED 图,从图中可以看到清晰的同心圆衍射环,亦说明了其多晶特性.

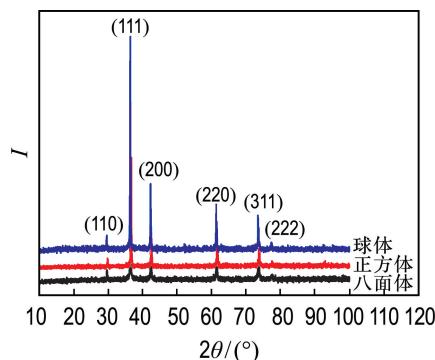


图 3 不同形貌亚微米 Cu_2O 的 XRD 图

Fig. 3 XRD images of submicron Cu_2O with different morphologies

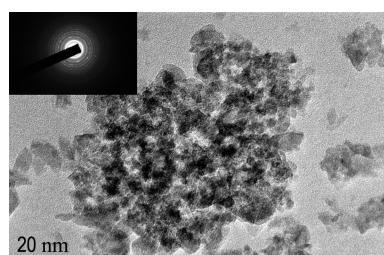


图 4 球体 Cu_2O 在 40 min 超声作用后的 TEM 和 SAED 图

Fig. 4 TEM and SAED image of spherical Cu_2O after 40 min sonicating

2.3 BET 分析

图 5 为八面体及球体 Cu_2O 样品的吸附-脱附曲线及粒径分布图,其 BET 比表面积、孔容及平均孔径见表 1.由图 5 可知,八面体和球体 Cu_2O 的样品孔径均呈单峰分布,二者孔径的主峰位置分别在 6.268 8 和 7.226 5 nm 处,孔的形成是由于颗粒之间相互堆积所致.八面体 Cu_2O 具有更小的孔径可能是由于其粒径较大且八面体平面间接触面积更大,故易形成较小的体间隙.由表 1 可知,球体 Cu_2O 的比表面积显著大于八

面体 Cu₂O 的比表面积。这是由于球体 Cu₂O 具有较小粒径和更小的颗粒间接触面积,大比表面积可以提供更多的活性位点,进而促使光生电子和空穴分离,因而具有更高的催化性能。

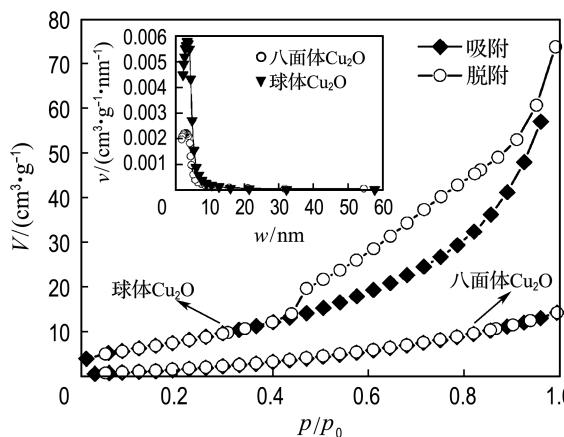


图 5 不同形貌 Cu₂O 的 N₂ 吸附-脱附曲线和 BJH 孔隙大小分布图

Fig. 5 Nitrogen adsorption and desorption isotherms and BJH pore size distribution of Cu₂O with different morphologies

表 1 不同形貌亚微米 Cu₂O 的介孔特征

Tab. 1 Mesoporous characteristics of Cu₂O micro-cubes with different morphologies

样品	BET 比表面积 $S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔容 V/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/nm
八面体 Cu ₂ O	8.83	0.020	6.28
球体 Cu ₂ O	31.28	0.093	7.22

2.4 光催化性能评价

以 MB 为模型污染物,考察不同形貌的亚微米 Cu₂O 颗粒在可见光下的光催化活性。图 6(a) 为八面体、正方体和球体亚微米 Cu₂O 颗粒以及 H₂O₂ 在可见光下对 MB 的光催化降解曲线。结果表明,八面体、正方体和球体亚微米 Cu₂O 均具有较高的光催化活性,在 40 min 时其光降解 MB 的效率均可达到 94% 以上。球体亚微米 Cu₂O 颗粒对 MB 模拟的废水光催化降解的更为彻底,降解率达到 97% 以上。这可能是由于在粒径差异和堆积接触面积不同的情况下,球体 Cu₂O 较高的比表面积能引入更多的表面反应活性位点所致。

图 6(b) 是不同形貌 Cu₂O 降解 MB 的一级反应速率常数 k 曲线,拟合公式为 $\ln(C/C_0) = -kt$,其中斜率 k 是动力学常数(一级反应速率常数),C₀ 和 C 分别是 MB 的初始浓度和反应浓度。动力

学常数如表 2 所示,由表 2 可知球体亚微米 Cu₂O 的一级反应速率常数最大,分别为 H₂O₂、八面体 Cu₂O 和正方体 Cu₂O 的 8.58 倍、2.10 倍和 1.58 倍。

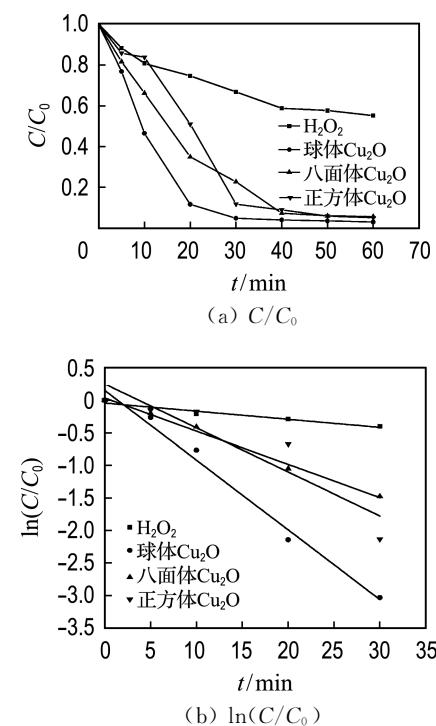


图 6 不同形貌 Cu₂O 对 MB 的光催化降解曲线和 $\ln(C/C_0)$ 随时间变化关系

Fig. 6 Photocatalytic degradation curve of MB and plots of $\ln(C/C_0)$ versus time of Cu₂O with different morphologies

表 2 不同形貌催化剂 Cu₂O 光催化降解 MB 的动力学常数

Tab. 2 The kinetic constant of photocatalytic degradation of MB by Cu₂O with different morphologies

样品	k/h ⁻¹
H ₂ O ₂	0.012 5
八面体 Cu ₂ O	0.051 1
正方体 Cu ₂ O	0.067 8
球体 Cu ₂ O	0.107 3

3 结 论

(1) 通过调节还原剂葡萄糖的用量可以控制体系中 Cu⁺ 的过饱和度,进而实现控制 Cu₂O 的形貌的目的。随着葡萄糖用量的不断升高,分别制备了八面体、正方体和球体 Cu₂O。

(2) 由 XRD 分析可知,3 种形貌的 Cu₂O 的 5

个特征衍射峰,与标准图谱库中的赤铜矿型 Cu₂O 符合良好,且在图中未出现氧化铜或其他物质的杂峰,证明样品的结晶度均佳,纯度很高。

(3) BET 数据分析表明,球体 Cu₂O 的比表面积显著大于八面体 Cu₂O 的。大比表面积可以提供更多的活性位点,进而促使光生电子和空穴分离,因而具有更高的催化性能。

(4) 光催化性能结果显示,球体、正方体和八面体 Cu₂O 均具有较高的光催化活性,在 40 min 时其降解率均达 94% 以上,其中球体降解率达到 97% 以上,其一级反应速率常数分别为 H₂O₂、八面体 Cu₂O 和正方体 Cu₂O 的 8.58 倍、2.10 倍和 1.58 倍。

参考文献:

- [1] MARTIN L, ZARZALEJO L F, POLO J, et al. Prediction of global solar irradiance based on time series analysis: Application to solar thermal power plants energy production planning [J]. *Solar Energy*, 2010, **84**(10): 1772-1781.
- [2] YAO Chenzhong, WEI Bohui, MENG Lixin, et al. Controllable electrochemical synthesis and photovoltaic performance of ZnO/CdS core-shell nanorod arrays on fluorine-doped tin oxide [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, **207**(1): 222-228.
- [3] ROBERTSON P K, ROBERTSON J M, BAHNEMANN D W. Removal of microorganisms and their chemical metabolites from water using semiconductor photocatalysis [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **211**(SI): 161-171.
- [4] NAKATA K, FUJISHIMA A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C — Photochemistry Reviews*, 2012, **13**(3): 169-189.
- [5] JIANG Denghui, ZHANG Yuegang, LI Xinheng. Synergistic effects of CuO and Au nanodomains on Cu₂O cubes for improving photocatalytic activity and stability [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2019, **40**(1): 105-113.
- [6] MARIN A T, MUÑOZ-ROJAS D, IZA D C, et al. Novel atmospheric growth technique to improve both light absorption and charge collection in ZnO/Cu₂O thin film solar cells [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, **23**(27): 3413-3419.
- [7] CHEN Wei, LI Lingling, PENG Qing, et al. Polyol synthesis and chemical conversion of Cu₂O nanospheres [J]. *Nano Research*, 2012, **5**(5): 320-326.
- [8] LIN Jie, SHANG Yang, LI Xiaoxia, et al. Ultrasensitive SERS detection by defect engineering on single Cu₂O superstructure particle [J]. *Advanced Materials*, 2017, **29**(5): 160479.
- [9] GOYAL A, REDDY A L, AJAYAN P M. Flexible carbon nanotube-Cu₂O hybrid electrodes for Li-ion batteries [J]. *Small*, 2011, **7**(12): 1709-1713.
- [10] SCHREIER M, LUO Jingshan, GAO Peng, et al. Covalent immobilization of a molecular catalyst on Cu₂O photocathodes for CO₂ reduction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, **138**(6): 1938-1946.
- [11] 相文峰,孙睿,姚江峰,等. Cu₂O 颗粒的制备及其吸附性能 [J]. 微纳电子技术, 2018, **55**(6): 397-400, 432.
- [12] XIANG Wenfeng, SUN Rui, YAO Jiangfeng, et al. Preparation and absorption properties of Cu₂O particles [J]. *Micronanoelectronic Technology*, 2018, **55**(6): 397-400, 432. (in Chinese)
- [13] 王雅楠,李俊航,杜啟君,等. 纳米 TiO₂/Cu₂O 光催化降解活性艳红 X-3B 的研究 [J]. 工业水处理, 2018, **38**(8): 11-14.
- [14] WANG Ya'nan, LI Junhang, DU Qijun, et al. Research on nano-TiO₂/Cu₂O photocatalysis for the degradation of Reactive Brilliant Red X-3B [J]. *Industrial Water Treatment*, 2018, **38**(8): 11-14. (in Chinese)
- [15] CHEN L C. Review of preparation and optoelectronic characteristics of Cu₂O-based solar cells with nanostructure [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2013, **16**(5, SI): 1172-1185.
- [16] 许家胜,陈启富,张杰,等. 水热/溶剂热法形貌控制合成铜基微纳米晶体颗粒材料的研究进展 [J]. 材料科学与工程学报, 2017, **35**(1): 153-159.
- [17] XU Jiasheng, CHEN Qifu, ZHANG Jie, et al. Progress of morphology controlled synthesis of copper based micro / nano crystals via hydrothermal / solvothermal method [J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2017, **35**(1): 153-159. (in Chinese)
- [18] LIAU L K, LIN Y C, PENG Y J. Fabrication pathways of p-n Cu₂O homojunction films by electrochemical deposition processing [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, **117**(50): 26426-26431.
- [19] 车春波,刘悦. 纳米氧化亚铜光催化降解 N-甲酰吗啉的性能 [J]. 哈尔滨商业大学学报(自然科学版), 2018, **35**(1): 153-159. (in Chinese)

- 版), 2017, 33(1): 37-40.
- CHE Chunbo, LIU Yue. Study on performance of nano-cuprous oxide for degradation of N-formylmorpholine by photocatalytic degradation [J]. *Journal of Harbin University of Commerce (Natural Sciences Edition)*, 2017, 33(1): 37-40. (in Chinese)
- [17] BHATTE K D, SAWANT D N, WATILE R A, et al. A rapid, one step microwave assisted synthesis of nanosize zinc oxide [J]. *Materials Letters*, 2012, 69: 66-68.
- [18] LUEVANO-HIPOLITO E, TORRES-MARTINEZ L M, SANCHEZ-MARTINEZ D, et al. Cu₂O precipitation-assisted with ultrasound and microwave radiation for photocatalytic hydrogen production [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42: 12997-13010.
- [19] ZHU Qingwei, ZHANG Yihe, WANG Jiajun, et al. Microwave synthesis of cuprous oxide micro-/nanocrystals with different morphologies and photocatalytic activities [J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2011, 27(4): 289-295.
- [20] 卫玲, 李凡, 蓝天日, 等. 空芯纳米氧化亚铜颗粒的制备及其光学性质 [J]. 复旦学报(自然科学版), 2008, 47(5): 663-667.
- WEI Ling, LI Fan, LAN Tianri, et al. Preparation of hollow cuprous oxide nano-particles and their optical properties [J]. *Journal of Fudan University (Natural Science)*, 2008, 47(5): 663-667. (in Chinese)
- [21] 肖国林, 张喜, 艾智慧, 等. 微波法制备氧化亚铜微球及其光催化降解甲基橙的研究 [J]. 华中师范大学学报(自然科学版), 2009, 43(2): 255-258.
- XIAO Guolin, ZHANG Xi, AI Zhihui, et al. Synthesis of Cu₂O microspheres by microwave assisted method and its photocatalytic degradation of MO in aqueous solution [J]. *Journal of Huazhong Normal University(Natural Sciences)*, 2009, 43(2): 255-258. (in Chinese)
- [22] XU Jiasheng, XUE Dongfeng. Five branching growth patterns in the cubic crystal system: A direct observation of cuprous oxide microcrystals [J]. *Acta Materialia*, 2007, 55(7): 2393-2397.

Microwave-assisted liquid phase synthesis of Cu₂O without surfactant and its photocatalytic performance

LI Weichao¹, ZHOU Liexing², XIE Linkun¹, QIN Yongjian¹, CHAI Xijuan^{*1}

(1. School of Material Science and Engineering, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China;

2. Research Center for Analysis and Measurement, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Spherical, octahedral and cube superfine-grained Cu₂O particles were successfully synthesized by microwave-assisted liquid phase reduction method with copper sulfate pentahydrate as a copper source and glucose as a reducer without any surfactant addition. The effect of the volume of glucose on morphology of Cu₂O was studied. The microstructure and morphology of Cu₂O were characterized by XRD, TEM, SEM and photocatalytic properties. According to XRD analysis, the purities of three morphologies of Cu₂O are very high. The BET data show spherical Cu₂O has higher BET specific surface area, which can provide more active sites and show higher degradation performance. The degradation data on Methylene Blue (MB) indicate that three morphologies of Cu₂O show high photocatalytic activity, and the degradation rates after 40 min are over 94%. The spherical Cu₂O exhibits higher photocatalytic activities than the other two Cu₂O, and the degradation efficiency is over 97%. The one-order kinetic constant of spherical Cu₂O is 2.10 and 1.58 folds as large as that of octahedral Cu₂O and cube Cu₂O, respectively.

Key words: microwave-assistance; liquid phase reduction method; cuprous oxide; morphology controllable synthesis; photocatalysis degradation