

그래핀-산화구리(I) 나노구조체의 합성 및 구조분석과 촉매 응용 연구

장낙한[†] · 박준범^{‡*}

[†]공주대학교 화학교육과

[‡]전북대학교 화학교육과

(접수 2015. 12. 5; 게재확정 2015. 12. 16)

Preparation, Characterization, and Catalytic Applications of Graphene Supported Cu₂O Nanostructure

Nak Han Jang[†] and Joon B. Park^{‡*}

[†]Department of Chemistry Education, Kongju National University, Kongju, Chungnam 32588, Korea

[‡]Department of Chemistry Education, Chonbuk National University, Jeonju, Jeonbuk 54896, Korea.

*E-mail: joonbumpark@jbnu.ac.kr

(Received December 5, 2015; Accepted December 16, 2015)

주제어: 그래핀, 산화구리, 투과전자현미경, X-선 회절법, 촉매

Key words: Graphene, Copper oxide, Transmission electron microscopy, X-ray diffraction, Catalyst

C-O 그리고 C-N 결합 생성 반응은 생화학 활성 물질과 천연물 및 고분자 합성에서 매우 중요한 합성 단계 중 하나로 알려져 있다.^{1,2}

예를 들어 팔라듐 착물이 촉매로 이용되는 아릴 에테르 또는 산소 이종원자교차 교차 결합 반응은 대표적인 C-O 합성 반응이라 할 수 있다. 그러나 팔라듐 착물의 촉매 효율이 비교적 높음에도 불구하고, 고가의 팔라듐 촉매가 사용되고, 촉매 효율이 습도에 따라 예민하게 변화하며, 산업적으로 대량 생산을 하는 경우 환경적으로 유해한 금속이 포함된 부산물을 만들어낸다는 단점으로 인해 그 사용이 제한적이었다. 한편 에테르 합성을 위한 또 다른 대표적 반응은 구리 촉매 도움 울만(Ullmann) 반응으로 가격 측면에서 저렴하다는 장점이 있다.³⁻⁵

하지만 구리 촉매가 사용되는 경우 200 °C 이상의 높은 반응 온도가 요구되고, 화학양론적으로 다량의 구리 촉매가 사용되어야 한다는 단점으로 인해 대량 생산에 적용하기 어려운 실정이다.

이 같은 균일 촉매의 한계를 극복하고자 최근 들어서는 나노물질유기 합성에 적용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.⁶⁻⁸

나노물질을 촉매로 사용하는 경우 높은 표면적을 효율적으로 반응에 이용할 수 있고, 생성물을 쉽게 분리할 수 있으며, 촉매의 회수 및 재사용이 쉽다는 장점이 있다. 또한 관련 연구 결과에 따르면 산화구리(Cu₂O 또는 CuO)

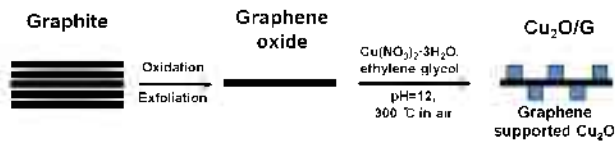
나노입자는 C-N, C-O 및 C-S 교차 결합 반응에 높은 활성을 보이며, 낮은 온도에서도 쉽게 반응이 진행될 수 있음을 보였다.⁹⁻¹¹

그러나 반응 후 나노입자의 영김 현상에 의한 나노입자의 크기 증가와 이에 따른 활성자리 감소 및 활성 저하와 같은 문제점이 지적되었다.

이와 같은 단점을 극복하고자 최근 들어 높은 열적 물리적 안정성, 전도성, 넓은 표면적, 쉬운 표면 변형과 같이 많은 장점을 가진 그래핀(Graphene, G)을 촉매 지지체로 활용하려는 연구가 폭넓게 진행되고 있다.¹²⁻¹⁶

특히 그래핀의 넓은 표면적은 금속 또는 산화물 나노입자의 지지체로서 높은 응용 가능성을 나타내며, 만약 그래핀에 산화구리 나노입자를 고정한다면 앞서 설명한 나노입자의 여러 장점을 충분히 활용할 수 있을 뿐만 아니라 나노입자의 영김을 억제함으로써 매우 효율적인 촉매 복합체를 제조할 수 있을 것이다.

따라서 본 연구에서는 그래핀을 산화구리(Cu₂O) 나노입자를 분산시키기 위한 지지체로 활용하여 산화구리/그래핀(Cu₂O/G) 나노구조체를 합성하고, 이를 C-N과 C-O 교차 결합 반응의 촉매로 활용하였다. 세부적으로 (1) Cu₂O/G 나노구조체의 합성 루트를 개발하고, (2) X-선 회절법, X-선 광전자 분광법 및 투과 전자 현미경을 이용하여 합성된 나노구조체의 형태와 화학적 특성을 나노수준에서 이해하며, (3) C-N과 C-O 교차 결합 반응에서 나노 구조체의



Scheme 1. Schematic illustration of the formation of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ nanostructure.

촉매 적용 연구를 수행함으로써 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ 의 촉매 응용 가능성을 연구하였다.

$\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ 합성을 위해 Scheme 1에 나타난 바와 같이 흑연을 산화 및 박리하여 산화그래핀으로 변형시킨 뒤, 강염기 조건에서 산화그래핀과 구리전구체 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)를 에틸렌글리콜과 혼합하여 180°C 에서 환류시킴으로써 구리가 담지된 산화그래핀을 합성하였다. 이후 팜터링과 원심분리를 통해 얻은 침전물을 300°C 전기로에서 가열하여 환원 시킴으로써 산화구리(I) 나노입자가 그래핀에 분산된 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ 나노구조체를 합성하였다.

민저 합성된 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ 나노구조체의 구조를 X-선 회절법을 이용하여 분석하였다. Fig. 1(a)는 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ 의 X-선 회절 봉우리를 나타내며, $2\theta - 29.6^\circ, 36.5^\circ, 42.4^\circ$ 및 61.5° 에서 나타나는 봉우리는 Cu_2O 의 (110), (111), (200), 및 (220) 결정 단면에 해당한다 [Pn-3m, JCPDS 05-0667].^{8,17}

이는 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ 샘플의 Cu_2O 가 결정성 구조로 합성되었음을 나타내는 것이다. 한편 $2\theta - 26.7^\circ$ 에서 나타나는 봉우리는 그래핀의 d-면 간격 3.4\AA 에 해당한다. 본 연구에서는 그래핀을 지지체로 활용하기 위해 흑연으로부터 산화그래핀을 민저 제작하였는데, 이 산화그래핀은 알코올, 알데히드, 케톤과 같은 다양한 화학 작용기를 포함하고 있으며 X-선 회절법에서는 약 $20 - 10.9^\circ$ 및 42.6° 에서 나타나게 된다. 하지만 구리전구체를 담지한 뒤 300°C 에서 가열하는 과정에서 산화그래핀은 그래핀으로 환원되는데,

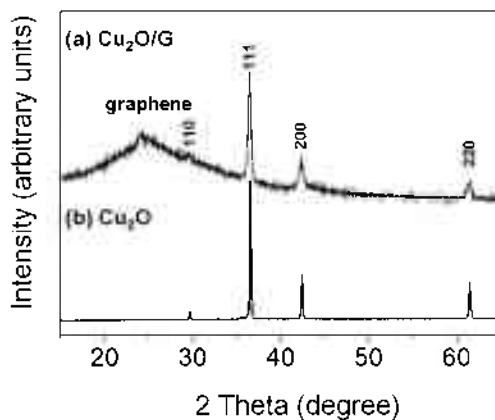


Figure 1. X-ray diffraction patterns of (a) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ and (b) commercial Cu_2O particles.

이때 그래핀 봉우리는 흑연 봉우리와 유사한 26.7° 에서 나타난다. 그리고 그래핀에 해당하는 봉우리는 선폭이 매우 넓게 나타나는데 이는 그래핀의 크기가 작으며, 300°C 에서 완전히 환원되지 않았음을 나타낸다.

한편 Fig. 1(b)는 지지체를 포함하지 않은 Cu_2O 입자의 X-선 회절 데이터이다. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ 와 비교하여 선폭이 작고 뾰족한 피크를 볼 수 있는데, 이는 Cu_2O 입자가 상대적으로 크다는 것을 의미한다. 일반적으로 X-선 회절법에서는 입자의 크기가 클수록 특정 결정 단면(또는 20)에서 회절하는 X-선의 양이 많아져서 피크의 선폭이 감소하고 피크의 세기가 강해진다. 그리고 Fig. 1(a)에서와 달리 Cu_2O 나노입자에서는 그래핀에 해당하는 탄소 피크가 관찰되지 않음을 볼 수 있다.

Fig. 2에서 나타난 바와 같이 전자 투과 현미경을 이용하여 합성된 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ 나노구조체의 형태를 분석하였다. Fig. 2(a)와 (b)는 그래핀에 분산된 Cu_2O 나노입자를 나타

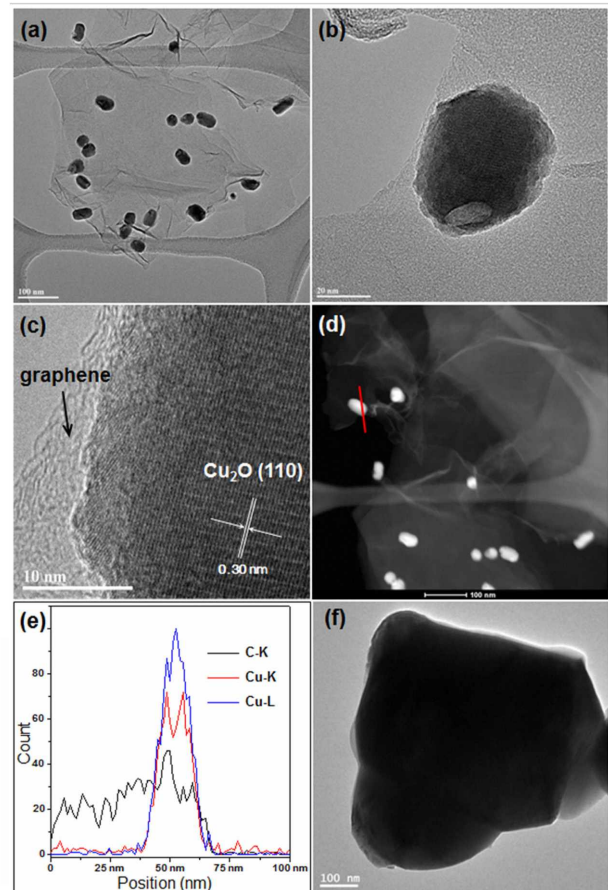


Figure 2. (a) and (b) TEM images of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ nanostructure (c) HR-TEM images of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ nanostructure. The measured lattice fringe is close to 0.30 nm , corresponding to the (110) facet of Cu_2O . (d) and (e) EDX (Energy Dispersive X-ray) line profile of a Cu_2O nanoparticle on graphene (f) TEM image of unsupported Cu_2O particle.

낸다. 사진에서 그래핀은 구겨진 형태의 얇은 막을 형성하고 있으며, 고정된 Cu₂O 나노입자는 외관상 시로 영입이 없이 그래핀 표면에 잘 분산된 형태를 나타낸다. 약 40 개 이상의 나노입자의 크기를 분석한 결과 평균 직경은 약 34 ± 7 nm로 측정되었다. Fig. 2(c)는 Cu₂O/G 나노구조체의 고해상 이미지를 나타내는 것으로 그래핀과 결정성 Cu₂O 나노입자의 형태를 더욱 명확하게 나타낸다. 그래핀은 투과 전자 현미경에서 투명한 얇은 막으로 나타나고, Cu₂O의 격자 띠는 0.30 nm로 측정되었으며 이는 Cu₂O (110) 결정면에 해당한다. Fig. 2(d)와 Fig. 2(f)는 에너지 분산형 X-선 분석 결과를 나타낸다. Cu₂O 나노입자에서 나오는 X-선의 세기(빨간색 선)를 그래프로 도식화 한 경우 탄소(C-K)와 구리(Cu-K 및 Cu-L)의 위치가 일치하는 것은 Cu₂O 나노입자가 그래핀 표면 위에 매우 잘 증착되었음을 보여 준다. 마지막으로 Fig. 2(f)는 지지체가 없는 Cu₂O 입자의 사진을 나타낸다. Cu₂O 입자의 평균 지름은 약 500 nm 이상 되는 것으로 측정되었으며, 이는 작은 크기의 Cu₂O 나노입자를 제조하기 위해서 그래핀과 같은 지지체의 도움이 필수적임을 시사하는 것이다.

Cu₂O/G 나노구조체의 세부적인 화학적 조성을 이해하기 위해 X-선 광전자 분광법을 이용하여 구리와 탄소 영역에서의 광전자 운동에너지를 측정된 뒤, 이를 결합에너지로 변환한 뒤 봉우리의 세기로 나타내었다(Fig. 3). Fig. 3(a)는 Cu₂O/G의 Cu 2p 전자의 결합에너지 영역의 광전자 스펙트럼이다. 우리는 여러 개의 봉우리들을 가우시안-로렌치안 봉우리 피팅에 의해 두 가지 종류의 구리 성분으로 구분할 수 있었다. 첫째로 나타나는 봉우리는 932.6 eV(Cu 2p_{3/2})와 952.5 eV(Cu 2p_{1/2})에서 19.9 eV 에너지 차이로 나타나는 Cu₂O 봉우리이다. 이러한 봉우리의 쪼개짐은 스핀-오비탈 결합에 따라 생겨나는 결과이다.¹⁸

둘째로 나타나는 봉우리는 934.5 eV(Cu 2p_{3/2})와 954.45 eV(Cu 2p_{1/2})에서 19.9 eV 에너지 차이로 나타나는 Cu(OH)₂이다. 이는 합성된 Cu₂O/G에 하이드록실화(OH)된 구리가 존재함을 의미한다.^{18,19}

또한 Cu(OH)₂에 해당하는 구리는 Cu²⁺ 산화상태로서 d⁹ 전자 배치를 갖는데, 이는 추가적으로 shake-up satellite 봉우리들을 만들어 낸다(Cu 2p_{3/2}(약 942.5 eV)와 Cu 2p_{1/2}(약 962.4 eV)). 이 같은 shake-up 피크의 생성은 d⁹ 전자 배치를 갖는 구리로부터 이탈하는 광전자가 원자가 전자와 서로 반응하여 높은 에너지 준위로 이동할 때 일반적으로 관측된다. 그 이유는 원자가 전자와 반응한 광전자의 운동 에너지는 본래의 에너지보다 약간 감소하게 되고, 결과적으로 높은 결합에너지 영역에 위성(가짜) 피크를 만들기 때문이다. 그리고 이 피크들은 원래의 Cu 2p_{3/2}(934.5 eV)와 2p_{1/2}(954.4 eV) 피크보다 약 9 eV-10 eV 높은 결합에너지

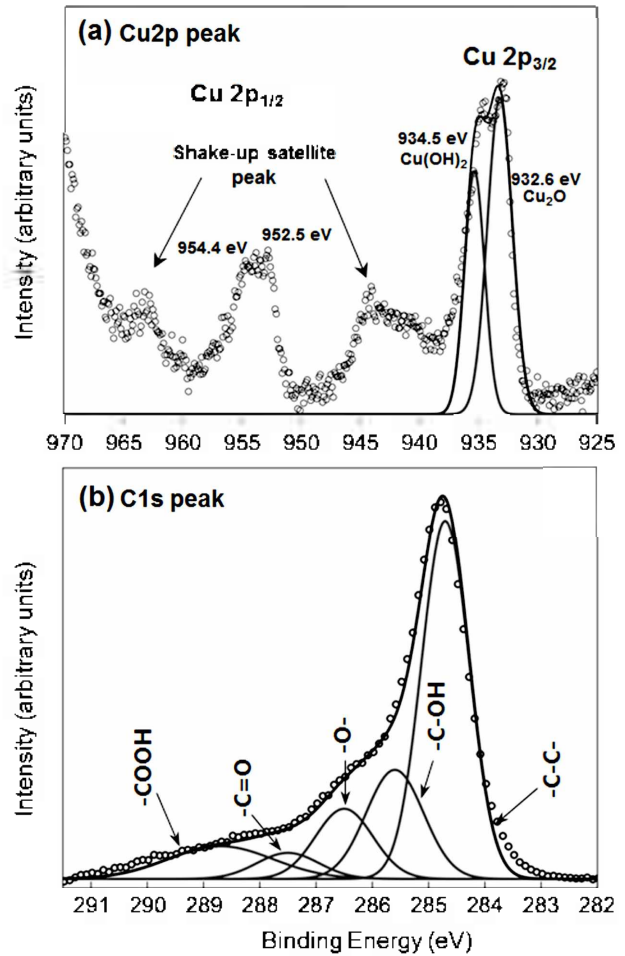


Figure 3. (a) XPS spectra of (a) C 1s core level and (b) Cu 2p core level of Cu₂O/G. The curve fitting was performed using a Gaussian-Lorentzian peak shape after performing a Shirley background correction.

영역에 피크를 형성하게 된다. 따라서 위성 피크의 존재는 d⁹ 전자 배치를 갖는 하이드록실화된 구리의 존재를 명확하게 보여준다고 할 수 있다.

우리는 Cu₂O/G 나노구조체에서 Cu₂O 나노입자 이외에 추가적으로 관측된 Cu(OH)₂의 형성을 이해하기 위해 Fig. 3(c)에서와 같이 그래핀에 해당하는 C1s 전자의 결합에너지를 분석하였다. 봉우리 피팅을 통해 탄소는 다섯 개의 다른 화학 결합을 하고 있음을 볼 수 있었다.²⁰

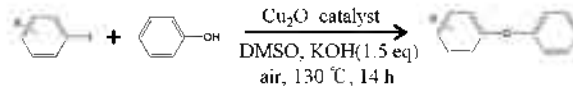
가장 큰 세기를 가진 피크는 C-C로서 284.7 eV(60%)에서 나타나며, 그 이외의 피크는 C-OH(18%), -O-(11%), -C(O)-O-(7%), C=O(4%), 들로 구성되어 있음을 확인하였다. 이는 그래핀의 탄소-탄소(C-C) 골격 다음으로 높은 양의 하이드록시기(-OH)가 포함된 탄소가 그래핀 표면에 존재하고 있음을 의미한다. 결과적으로 그래핀에 Cu₂O 나노입자가 증착될 때 하이드록시화된 그래핀 표면에 고정됨에 따라




산화구리는 하이드록시기와 접촉하게 되어 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 상태의 부산물이 Cu_2O 나노입자 표면에 생성되는 것으로 판단된다.

이러한 결과는 본 연구에서 사용된 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ 합성 조건 (구리전구체를 함유한 산화그래핀을 300°C 에서 가열)이 완전히 환원된 그래핀을 만들지 못하고 부분적으로 산화된 그래핀이 형성함을 의미한다. 그러나 완전히 환원된 그래핀을 만들기 위해서는 1200°C 이상에서의 가열이 요구되는데 이러한 경우 Cu_2O 나노입자는 영김 현상으로 인한 크기 증가를 수반하게 되고, Cu_2O 역시 환원되어 본 연구 목표인 Cu_2O 촉매 제조와는 다른 결과를 나타내게 된다. 한편 X-선 분광법의 검출 한계(검출 깊이)가 $1\text{ nm} \sim 5\text{ nm}$ 임을 감안할 때, 매우 적은 양의 하이드록시기 표면에 존재하는 것으로 판단되며, 이 같은 그래핀의 국소적 하이드록시화는 그래핀 기반 나노구조체에서는 일반적인 경우로서 이를 유기반응에 촉매로 적용하는 경우 반응 효율에 큰 영향을 미치지 않을 것으로 나타났다. 또한 Fig. 1(a)에서 나타난 바와 같이 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ 나노구조체의 X-선 회절법 결과에는 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 에 해당하는 봉우리를 관측할 수 없었는데, 이는 매우 적은 양의 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 가 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ 에 존재하고 있음을 반증하는 것이기도 하다. 따라서 본 연구에서는 제조된 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ 나노구조체를 별도의 추가적 환원 과정 없이 유기합성 촉매로 사용하였다.

우리는 먼저 페놀과 요오드 벤젠 (유도체)이 다이페닐 에테르를 형성하는 C-O 교차 결합 반응에서 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ 나노구조체를 촉매로 활용하여 반응의 촉매 변환 효율을 측정하였다. Table 1에서와 같이 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ 는 요오드벤젠 및 요오드벤젠 유도체에서 98% 이상의 높은 효율을 나타낸 반면, 그래핀 지지체가 없는 Cu_2O 입자의 경우 동일한 반응에서 51% ~ 82%의 비교적 낮은 촉매 변환 효율을 보였다. 이 같은 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ 의 높은 촉매 효율은 산화구리 나노입자와 그래핀의 시너지 효과에 기인하는 것으로 판단된다.

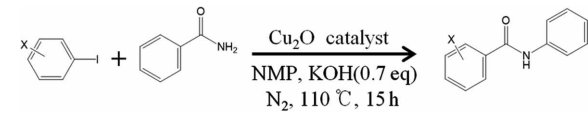
Table 1. Yields of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ and Cu_2O in the formation of diphenyl ether (derivatives) using the C-O cross coupling reaction of phenol and iodobenzene (derivatives)



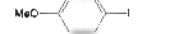


Entry	RX	Yield (%)	
		$\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$	Cu_2O
1		98	73
2		99	51
3		99	82

GC conversion yield (%).

Table 2. Yields of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ and Cu_2O in the formation of *N*-phenylbenzamide (derivatives) using the C-N cross coupling reaction of benzamide and iodobenzene (derivatives)



Entry	RX	Yield (%)	
		$\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$	Cu_2O
1		99	64
2		99	43
3		99	78

GC conversion yield (%).

Fig. 1(a)의 X-선 회절 데이터에서 볼 수 있듯이 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ 나노구조체는 많은 방향성 결합(aromatic conjugation)을 포함한 그래핀을 포함하고 있는데, 이는 방향성 반응물인 페놀과 요오드 벤젠(유도체)와 쉽게 $\pi-\pi$ 결합을 유도할 수 있다. 그 결과 $\pi-\pi$ 결합된 방향성 반응물이 산화구리 주변에 높은 농도로 존재할 수 있도록 배향할 수 있게 되고, 동시에 그래핀은 매우 작은 크기의 Cu_2O 나노입자를 안정화 시키고, 이들의 영김을 막음으로써 촉매 효율을 증가시키어 높은 반응 속도를 나타내는 것으로 보여진다. 이는 Cu_2O 입자의 크기가 작을수록 촉매 활성자리로 알려진 꺾임(kink)과 모서리(edge)의 수가 증가하기 때문인 것으로 해석된다. 한편 지지체가 없는 Cu_2O 입자의 경우는 입자의 크기로 인해(약 10배 이상의 직경을 소유) 반응에 참여하는 활성자리가 부족하여 촉매 효율이 낮은 것으로 보인다.

Table 2는 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ 와 Cu_2O 촉매 효율을 벤자마이드과 요오드 벤젠(유도체)를 반응시켜 페닐 벤자마이드를 형성하는 C-N 교차 결합 반응에서 측정된 결과를 나타낸다. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ 는 99% 이상의 변환 효율을 나타낸 반면, Cu_2O 입자의 경우 동일한 반응에서 43%~78%의 낮은 촉매 변환 효율을 나타내었다.

Table 3은 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ 와 Cu_2O 를 촉매로 사용하여 아닐린과 요오드 벤젠(유도체)이 페닐아닐린을 형성하는 C-N 교차 결합 반응에서 촉매 효율을 나타낸 것이다. 앞서 나타난 반응과 유사하게 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ 가 Cu_2O 보다 모두 높은 효율을 나타냈으며, 이러한 결과는 산화구리 나노입자와 그래핀의 시너지 효과에 따른 것으로 판단된다.

최종적으로 Fig. 4에서와 같이 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{G}$ 촉매의 재사용을 연구하기 위해 실험 후 촉매를 회수하여 메탄올로 세척한 뒤 건조하여 동일한 조건에서 반응을 반복하였다. 이때 사용된 반응은 Table 1에 나타난 페놀과 요오드 벤젠이

Table 3. Yields of Cu₂O/G and Cu₂O in the formation of *N*-phenylaniline (derivatives) using the C-N cross coupling reaction of aniline and iodobenzene (derivatives)

Entry	RX	Yield (%)	
		Cu ₂ O/G	Cu ₂ O
1		98	55
2		96	38
3		85	27

GC conversion yield (%).

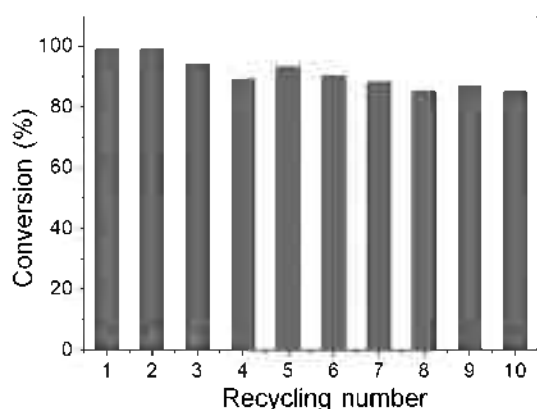


Figure 4. catalytic recyclability of Cu₂O/G in the formation of diphenyl ether using the C-O cross coupling reaction of phenol and iodobenzene.

다이페닐 에테르를 형성하는 C-O 교차 결합 반응이다. 재사용 반응의 측정 결과 반응 효율은 10회를 재사용할 때 까지 약 15% 이내의 활성감소를 보이는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 Cu₂O/G 촉매가 촉매효율을 크게 잃지 않고 C-O 교차 결합 반응에서 오랜 기간 재사용 될 수 있음을 의미한다. 이는 그래핀이 지지체로 이용된 산화구리 촉매가 높은 안정성을 보유하고 있음을 입증하는 것이다.

마지막으로 본 연구에서 우리는 그래핀을 지지체로 활용하여 Cu₂O 나노입자가 분산된 Cu₂O/G 촉매의 효율적인 합성법을 개발하였다. 이 합성법은 산화그래핀에 구리 전구체를 담지한 뒤 전기로에서 소성하는 단순한 방법으로서 향후 유사한 그래핀 나노촉매 개발에 많은 정보를 줄 것으로 기대된다. 또한 합성된 촉매를 X-선 회절법, X-선 광전자 분광법 및 투과 전자 현미경을 통해 분석한 결과 평균 직경이 약 34 nm인 Cu₂O 나노입자가 그래핀에 매우 잘 분산된 형태로 고정되어 있음을 밝힐 수 있었다. 그리고 합성된 촉매는 C-O 및 C-N 교차 결합 반응에서 매우 높은

효율을 나타냈으며, 매우 안정한 구조에 의해 쉽게 재사용이 가능함을 보여주었다. 본 실험 결과를 통해, 높은 안정성의 Cu₂O 나노구조체는 향후 유기합성 분야 뿐만 아니라 광촉매 또는 연료전지와 같은 에너지 분야에서도 고효율의 촉매로서 가능성을 포함하고 있다고 판단된다.

EXPERIMENTAL

산화그래핀은 Hummers and Offeman's 방법을 변형하여 흑연을 산화시킨 뒤 박리하여 합성 하였다. 그래핀에 Cu₂O 나노입자가 분산 및 고정된 Cu₂O/G 나노구조체 합성을 위해 50 mL의 에틸렌글리콜에 Cu(NO₃)₂·3H₂O 0.63 g 과 산화그래핀 1.5 g을 용해시킨 뒤, 용액의 pH = 12 까지 수산화 나트륨 용액을 첨가하였다. 그리고 이 현탁액을 초음파 장비에서 30분간 유지한 뒤, 190 °C에서 3시간동안 교반하면서 환류시켰다. 이후 현탁액을 필터링 한 뒤, 침전물을 시온 건조기에서 건조시킨 후 30분간 300 °C의 가열로에서 가열하여 최종 생성물인 Cu₂O/G 나노구조체를 얻을 수 있었다.

C-O 교차 결합 반응을 위해서는 요오드벤젠(1.0 mmol), 페놀(1.2 mmol), 수산화칼륨(1.5 mmol)과 5 mol% Cu₂O 촉매를 dimethylsulfoxide(DMSO) 용매에 섞은 뒤 130 °C에서 14시간 동안 환류시켰다. C-N 교차 결합 반응을 위해서는 요오드벤젠(1.0 mmol), 벤자마이드(1.2 mmol), 수산화칼륨(0.7 mmol)과 5 mol% Cu₂O 촉매를 *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP) 용매에 섞은 뒤 110 °C에서 15시간동안 환류시켰다. 페닐아닐린 합성을 위해서는 요오드벤젠(1.0 mmol), 아닐린(1.2 mmol), 수산화칼륨(1.0 mmol)과 5 mol% Cu₂O 촉매를 *N*-methyl-2-pyrrolidone(NMP) 용매에 섞은 뒤 120 °C에서 10시간동안 환류시켰다. 촉매 효율 계산을 위해 반응 후 용액을 원심분리한 뒤, 상층액을 가스 크로마토그래피를 이용하여 분석하였다. 투과 전자 현미경은 Tecnai G2 F20 (FEI Co.)를 사용하였으며, X-선 회절법은 PANalytical 제품을 사용하였다. 또한 X-선 광전자 분광법에서는 Mg K α (h ν =1253.6 eV)의 에너지를 사용하였다(KRATOS, AXIS Nova).

REFERENCES

- Jammi, S.; Sakthivel, S.; Rout, L.; Mukherjee, T.; Mandal, S.; Mitra, R.; Saha, P.; Punniyamurthy, T. *Journal of Organic Chemistry* **2009**, *74*, 1971.
- Rout, L.; Jammi, S.; Punniyamurthy, T. *Organic Letters* **2007**, *9*, 3397.
- Diz, P.; Pemas, P.; El Maatougui, A.; Tubio, C. R.; Azuaje, J.; Sotelo, E.; Guitian, F.; Gil, A.; Coelho, A. *Applied Catalysis A: General* **2015**, *502*, 86.
- Nguyen, T. T.; Phan, N. T. S. *Catalysis Letters* **2014**, *144*,

- 1877.
5. Zhang, C.; Li, C.; Bai, J.; Li, H. *Catalysis Letters* **2015**, *145*, 1764
 6. Shi, Y. Q.; Qian, X. D.; Zhou, K. Q.; Tang, Q. B.; Jiang, S. H.; Wang, B. B.; Wang, B.; Yu, B.; Hu, Y.; Yuen, R. K. K. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2013**, *52*, 13654.
 7. Mai, Y. J.; Wang, X. L.; Xiang, J. Y.; Qiao, Y. Q.; Zhang, D.; Gu, C. D.; Tu, J. P. *Electrochimica Acta* **2011**, *56*, 2306.
 8. Chen, Q. W.; Zhang, L. Y.; Chen, G. *Analytical Chemistry* **2012**, *84*, 171
 9. Kim, J. Y.; Park, J. C.; Kim, A.; Kim, A. Y.; Lee, H. J.; Song, H.; Park, K. H. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, *28*, 4219.
 10. Alves, D.; Santos, C. G.; Paixao, M. W.; Soares, L. C.; de Souza, D.; Rodrigues, O. E. D.; Braga, A. L. *Tetrahedron Letters* **2009**, *50*, 6635.
 11. Rout, L.; Sen, T. K.; Punniyamurthy, T. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 5583.
 12. Zong, M.; Huang, Y.; Wu, H. W.; Zhao, Y.; Liu, P. B.; Wang, L. *Materials Letters* **2013**, *109*, 112.
 13. Zhang, F. Y.; Li, Y. J.; Gu, Y. E.; Wang, Z. H.; Wang, C. M. *Microchimica Acta* **2011**, *173*, 103.
 14. Hsu, Y. W.; Hsu, T. K.; Sun, C. L.; Nien, Y. T.; Pu, N. W.; Ger, M. D. *Electrochimica Acta* **2012**, *82*, 152.
 15. Zeng, B.; Chen, X. H.; Luo, Y. X.; Liu, Q. Y.; Zeng, W. J. *Ceramics International* **2014**, *40*, 5055.
 16. Xu, C.; Wang, X.; Yang, L. C.; Wu, Y. P. *Journal of Solid State Chemistry* **2009**, *182*, 2486.
 17. Zong, M.; Huang, Y.; Wu, H.; Zhao, Y.; Liu, P.; Wang, L. *Materials Letters* **2013**, *109*, 112.
 18. Biesinger, M. C.; Lau, L. W. M.; Gerson, A. R.; Smart, R. S. C. *Applied Surface Science* **2010**, *257*, 887
 19. Sung, M. M.; Sung, K.; Kim, C. G.; Lee, S. S.; Kim, Y. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 2273.
 20. Lee, K. H.; Han, S. W.; Kwon, K. Y.; Park, J. B. *Journal of Colloid and Interface Science* **2013**, *403*, 127.
-