

청정 수소 저장을 위한 고효율, 저탄소 배출 암모니아 합성기술 동향

정원준[†], 김진태[†], 조강희*

인하대학교 화학공학과

22212 인천광역시 미추홀구 인하로 100

(2024년 3월 5일 투고; 2024년 4월 3일 수정본 접수; 2024년 4월 3일 채택)

Advancements in High-Efficiency Ammonia Synthesis Technology:
A Key Solution for Green Hydrogen Storage in the Carbon-Neutral EraWeonjun Jeong[†], Jintae Kim[†], and Kanghee Cho*

Department of Chemistry and Chemical Engineering

100 Inha-ro, Michuhol-gu, Incheon 22212, South Korea

(Received for review March 5, 2024; Revision received April 3, 2024; Accepted April 3, 2024)

요약

최근, 무탄소 에너지원(특히, 선박 및 혼소 발전), 고효율 청정 수소 저장 및 매개체로써 암모니아가 다시 각광받고 있다. 암모니아는 화학공학에서 매우 중요한 공정 중 하나인 Haber-Bosch 공정을 통해 합성할 수 있지만, 이 공정은 에너지 소비량이 높고 탄소 배출량 역시 높아, 기존 공정을 통해 암모니아를 합성할 시 탄소 저감 효과가 미미하다. 이러한 기존 공정의 치명적인 단점을 해결하기 위해 최근, 높은 에너지 효율로 탄소 배출이 적게 암모니아를 합성할 수 있는 열화학 적 합성 방법이 많이 개발되고 있다. 소재측면에서는 기존 공정보다 완화된 공정 조건에서도 충분히 높은 암모니아 합성 성능을 보일 수 있는 고성능 촉매 소재를 개발하는 연구가 진행되고 있으며, 공정측면에서는 매체 순환식(chemical-looping) 합성 방법, 플라즈마 합성방법, 기계화학적 합성 방식 등 다양하게 적용되고 있다. 이번 총설에서는 최근 청정 수소 저장을 효과적으로 저장하기 위해 어떤 암모니아 합성 기술들이 개발되고 있는지 자세히 소개하고자 한다.

주제어 : 암모니아, 그린 수소, 촉매, Haber-Bosch, 저압 조건

Abstract : Recently, the establishment of a hydrogen-based economy and the utilization of low-carbon energy sources, particularly for shipping and power generation, have been in high demand in order to achieve carbon neutrality by 2050. In particular, ammonia is gaining renewed attention because it is capable of serving as a key facilitator for high-efficiency green hydrogen storage and transportation and it is also capable of serving as a low-carbon energy source. Although ammonia can be synthesized through the Haber-Bosch process, the high energy consumption and carbon emissions associated with this process result in minimal carbon reduction. To address the critical drawbacks of the traditional Haber-Bosch process, various thermochemical synthesis methods have been developed recently, allowing for the synthesis of ammonia with lower carbon emissions and a higher energy efficiency. Research is also progressing in the development of high-performance catalyst materials that are capable of demonstrating sufficient ammonia synthesis performance under milder process conditions compared to conventional methods. Additionally, a variety of different processes such as chemical-looping ammonia synthesis, plasma synthesis, and mechanochemical synthesis are being applied diversely. This review aims to provide a detailed overview of the emerging ammonia synthesis technologies that have been developed to effectively store green hydrogen for future applications.

Keywords : Ammonia, Green hydrogen, Catalyst, Haber-Bosch, Low-pressure

[†]Both authors contributed equally to this work with first authorship.

*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: chokanghee@inha.ac.kr, Tel: +82-32-860-7497, Fax: +82-32-860-7725

doi: 10.7464/ksct.2024.30.2.71 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution and Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 2050 탄소 중립 목표 달성을 위한 수소 경제 사회 구축

최근 전 세계적 기후 이상 현상은 인류의 지속 가능한 존재에 대한 위협에 대한 위기감을 증폭시켰다. 기후 변화의 주요 원인인 탄소 배출을 완화하여 탄소 중립을 달성하는 것은 새로운 기후 패러다임에서 전 세계적인 필수 과제로 부상하고 있다. 2016년 파리 COP21 회의에서 2050 탄소 중립이 논의된 이후 2021년 12월까지 탄소 중립을 달성하기 위해 노력하는 국가 수는 점차 135개로 증가했다. 예를 들어, 대한민국은 2020년 10월 국회에서 탄소 중립을 처음 선언하고, 2021년 10월에는 2018년 수준 대비 2030년까지 탄소 배출량을 40% 이상 감축하기 위해 국가 온실가스 감축목표(NDC)를 개정했다[1,2]. 2021년 환경부 자료에 따르면 국내에서 약 7억 톤의 온실 가스가 발생하며, 이중 87%는 주로 화석 연료의 연소로 인한 에너지 생산(전력 생산 및 산업 열 발생)으로 발생한다[3]. 이에 대응하여 정부는 사회 전반에 걸쳐 “저탄소 기술” 개발에 큰 투자를 하고 있다. 예를 들어, 수소 및 암모니아 기반의 장기 저장 기술 등 탄소 없는 연료 생산 및 이용 기술을 확보하기 위해 상당한 노력을 기울이고 있다.

2050년까지 탄소 중립을 달성하기 위해 정부는 신재생 에너지 원료로부터 화학적으로 수소를 생산하여 장기 저장 후 다시 전기 에너지로 재 전환하는 “수소 경제 활성화” 전략을 수립했다[4]. 정부가 발표한 수소 경제 활성화 로드맵에 따르면, 2040년까지 연간 526만톤의 수소 공급 목표를 달성하기 위해 2030년 이후 저렴한 비용으로 해외에서 적어도 10 ~ 50%의 목표 그린 수소 공급량을 확보할 계획이다[5]. 그러나, 수소의

저 에너지 밀도와 운송 중 발생하는 수소 손실로 인해 그린 수소를 장거리 운송하는 것은 가격 경쟁력 확보에 어려움이 남아있다[6]. 반면, 암모니아는 높은 수소 저장 밀도(17.6 wt%)와 쉬운 액화 특성으로 가장 적합한 수소 저장 및 운송 매체로 평가되고 있다. 따라서, 전 세계적으로 많은 연구자들이 해외 그린 수소를 암모니아로 변환하여 저장 및 운송하는 기술 개발에 상당한 노력을 기울이고 있다.

또한, 암모니아는 탄소 중립 연료로서 주목받고 있다. 국제해상기구(International Maritime Organization, IMO)는 2050년까지 전 세계 연간 탄소 배출량을 2008년 대비 50% 감축하기로 결정했다[7]. 이 목표를 달성하기 위해선 화석 연료인 Bunker C 유 대신 연소 시 탄소 배출이 없는 탄소 중립 연료를 배기로 사용해야 한다. 이러한 목적을 위해 암모니아가 가장 적합한 탄소 중립 연료로 평가되고 있다. 그러나 암모니아는 기존 화석 연료에 비해 발열량이 낮고 화염이 쉽게 꺼지는 단점이 있어, 안정적인 연소 및 에너지 공급에 제한이 있다. 따라서, 초기에는 암모니아를 다른 화석 연료(천연 가스 등)와 혼합하여 일부 탄소 배출을 줄이는 노력이 진행되고 있으며, 최종적으로는 순수 암모니아 연소 또는 수소와의 혼합이 가능하도록 많은 연구가 진행되고 있다. 대표적인 한국 조선사인 현대미포조선은 WinGD 및 MAN Energy Solutions과 협력하여 암모니아 연료 선박을 개발하고 있으며, 이를 2024년까지 벨기에 선사인 Exmar LPG에 공급할 계획이다[8].

2. 화학공학 정수, Haber-Bosch 공정

하버-보쉬 공정은 화학공학의 걸작으로 평가되며, 오랜 역사

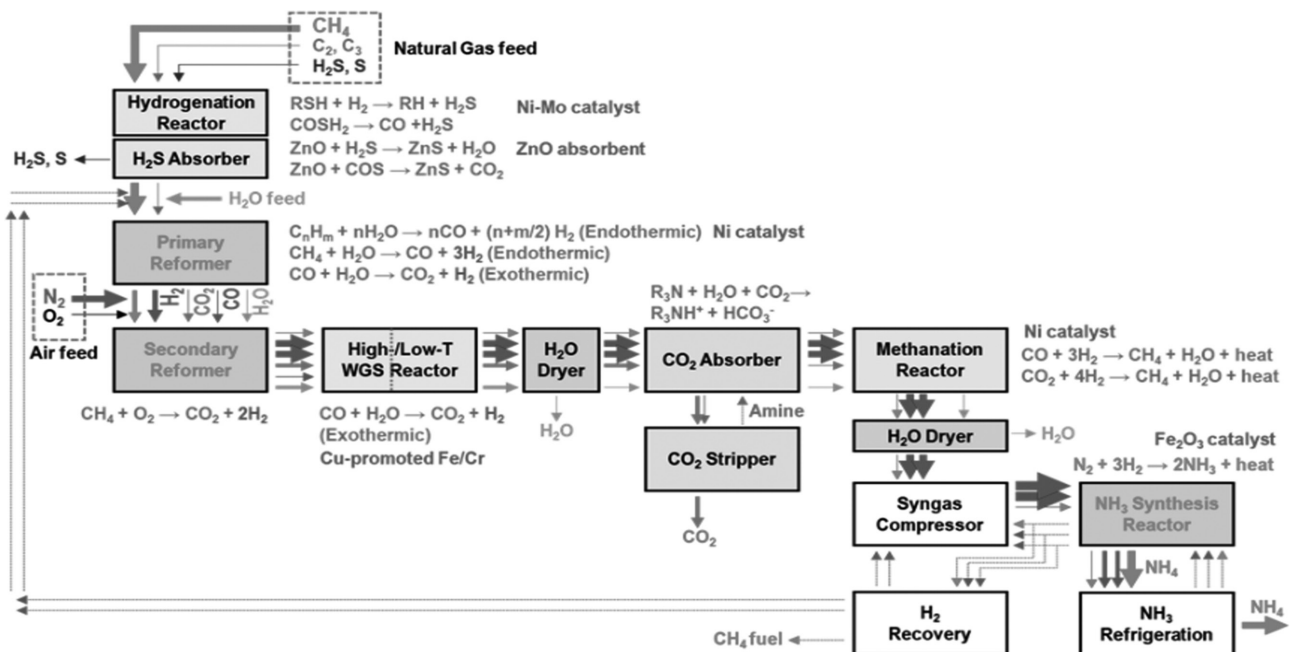


Figure 1. Overall diagram of conventional Haber-Bosch process.

와 함께 화학공정의 상징적인 존재로 자리 잡았다. 이 공정은 이미 100년 이상의 세월 동안 화학공정의 가장 전형적인 성공 사례로서 인류 사회에 큰 영향을 끼쳤다. 1909년 프리츠 하버(Fritz Haber) 교수가 고압 하에서 암모니아를 합성하는데 성공한 이후, 1910년에는 BASF 사의 칼 보쉬(Carl Bosch) 박사와 함께 연속식 반응기를 사용하여 이러한 과정을 상업적으로 발전시키는 데 성공했고, Haber-Bosch 공정이 탄생하였다. 이러한 공정은 1913년 BASF가 첫 번째 암모니아 생산 공장을 건설하면서 본격적으로 산업적으로 이용되었다. 이러한 공로로 하버와 보쉬는 1918년, 1931년도에 각각 노벨 화학상을 받을 만큼의 공헌을 하였다. 암모니아는 비료 제조에 필수적이며, 인류 사회에서 가장 중요한 화학물질 중 하나로 여겨져 왔으며, 이에 따라 Haber-Bosch 공정은 산업 및 학계에서 계속해서 큰 관심을 받아왔다. 그 결과, 이 공정은 지난 100년 동안 다수의 연구자들의 노력에 의해 크게 발전해왔다(Figure 1).

Haber-Bosch 공정은 전체적으로는 완벽한 공정으로 평가되지만, 이산화탄소 배출(현재 기준, 전 세계 온실가스 배출량의 1.4%)과 에너지 소비량(현재기준, 전 세계 에너지 2% 소비)이 여전히 큰 문제로 남아있다. 이러한 문제로 인해, 오래전부터 에너지 효율을 높이기 위한 다양한 노력이 있었지만 여전히 다른 화학공정에 비해 높은 에너지 소비량을 보이고 있다. 최근에는 석탄을 천연가스로 대체하고 열 회수 시스템을 개선하여 에너지 효율을 높이는 등의 노력이 진행되었다. 예를 들어, 고온의 폐열은 고압 및 고온 스팀으로 전환되어 전체적인 암모니아 합성 시스템에 활용되며 추가적인 열원이 필요하지 않도록 되었다. 이러한 노력으로 인해 Haber-Bosch 공정의 에너지 소비량이 1900년대 초반의 65 GJ/ton-NH₃에서 2000년대 이후 28.8 GJ/ton-NH₃ (0.5 MJ/mol-NH₃)로 감소하였다.

또한, Haber-Bosch 공정의 발전에 많은 기여를 한 사람으로 BASF의 Alwin Mittasch 박사가 있다. 그는 2,500개 이상의 촉매 소재를 합성하고 6,500회 이상의 테스트를 거쳐 매우 가격이 저렴하며 합성 방법도 용이하고 비활성화가 거의 되지 않아 장기적으로 사용할 수 있어 상업 공정에 매우 적합한 마그네타이트(magnetite) 상 산화철(iron oxide) 계열 촉매를 개발하여 공정에 큰 영향을 끼쳤다. 이러한 촉매는 Haber-Bosch 공정에서 아직까지 대체되지 않고 있는 절대적인 촉매로, 공정의 상업적 활용과 촉매 표면에서의 반응 원리에 대한 연구를 촉진시켰다. Gerhard Ertl 교수는 촉매화학적 암모니아 합성 반응 mechanism을 연구하여 2007년에 노벨 화학상을 수상하였다.

최근의 탄소 중립 이슈와 관련하여, Haber-Bosch 암모니아 합성 공정은 다시 주목받고 있다. 이 공정은 이제 청정 수소의 저장을 위한 핵심 수단으로서 탄소 중립을 위한 중요성을 갖게 되었다. 암모니아는 높은 수소 저장 밀도를 가지고 있으며, 쉽게 액화(-33 °C, 상압 또는 상온, 8.5 기압)되어 장거리 운송과 장기간 저장에 적합하다. 그러나, 기존의 Haber-Bosch 공정은 이산화탄소 배출과 높은 에너지 소비로 인해 이러한 용도

로 사용하기에 제한이 있다. 따라서, 탄소 중립을 위한 노력으로 인해 이러한 공정을 개선하여 저탄소 배출과 고효율의 청정 수소 생산을 실현할 필요가 있다. 특히, 에너지 소비량을 크게 증가시킨 이유인 높은 공정 압력, 온도를 크게 낮추는 것이 반드시 필요하다.

3. 촉매화학적 암모니아 합성 공정 개발 방향

3.1 암모니아 합성 원리

현재 전 세계 암모니아 사용량은 연간 약 2억톤으로, 약 100조원 규모의 시장을 형성하고 있으며, 그 중 85% 이상이 비료의 원료로 사용되고 있다. 역사적으로 거의 모든 암모니아는 Haber-Bosch 상용 공정(methane reforming 또는 coal gasification 반응을 통해 생산된 수소와 공기 중 질소를 반응시켜 암모니아 생성)을 통해 생산되어왔다. 이 공정은 100년 이상의 최적화를 거쳐 거의 완성된 단계에 이르렀다. 현재 전 세계적으로는 KBR, Cascale, Thyssen Krupp, Haldor Topsøe와 같은 네 개의 대형 기업이 상용 공정 라이선스를 보유하고 있어 암모니아 생산 산업을 독점하고 있다.

기존 Haber-Bosch 암모니아 생산 공정에서는 1909년 BASF의 Alwin Mittasch 연구원이 개발한 산화철 기반의 촉매를 일부 개량한 촉매 소재가 100년 이상 사용되어왔다. 이 촉매 소재는 Magnetite 산화철, 알루미늄, 알칼리/알칼리 토금속 조촉매의 합금으로 구성되어 있으며, 스위스의 Clariant, 덴마크의 Topsøe, 독일의 BASF, 영국의 Johnson Matthey 등이 이에 대한 라이선스 및 판권을 보유하고 있다. 그러나 이러한 회사들이 보유한 암모니아 합성 촉매는 대부분 Alwin Mittasch가 개발한 산화철 기반 촉매에 기초하며, 조촉매나 지지체 구성 등 일부 차이점이 있다.

기존 Haber-Bosch 암모니아 생산 공정은 메탄 개질 반응을 통해 수소를 공급하고(다량의 stoichiometric CO₂ 배출), 암모니아 생산 반응은 발열 반응이지만, 속도 결정 단계인 N₂ 해리 반응의 활성화 에너지가 매우 높기 때문에 전체 반응 속도가 느리고 키네틱스 의존도가 높다. 따라서 공정은 매우 높은 압력(200 기압 이상)과 350 ~ 500 °C 사이의 고온에서 운전된다. 이러한 가혹한 운전 조건으로 인해 Haber-Bosch 공정은 전 세계 에너지의 2%를 사용하는 가장 에너지 소비가 많은 공정이며, 연간 약 6.7억톤의 배출량을 기록하여 전 세계 온실 가스 배출량의 1.4%를 차지하고 있다(Figure 2) [9].

이 공정은 100년 이상의 최적화 과정을 거쳐 총 에너지 소비량을 크게 낮추었으나 여전히 29 GJ/ton-NH₃ 수준으로 높은 수준을 유지하고 있으며[10], 이 중 약 40%는 200 기압 이상의 고압 조건을 유지하는 데 소비된다. 기존 공정에서는 회색 수소를 공급하기 위해 메탄 개질 반응이 연계되며, 메탄 개질 단계에서 발생하는 많은 양의 폐열이 다른 부분에 재사용됨으로써 전체 에너지 소비량이 크게 절감되는 효과가 있었다(Figure

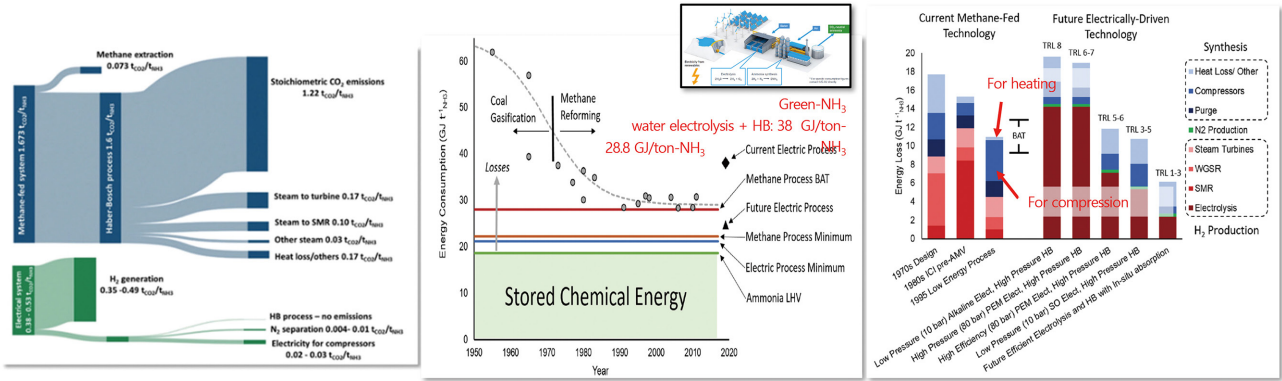


Figure 2. Techno-economic and environmental analyses of Haber-Bosch process [9].

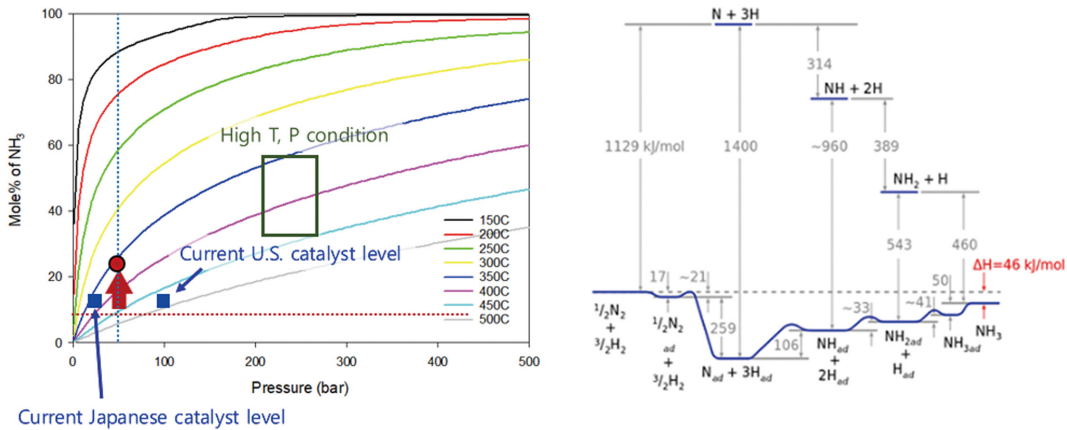


Figure 3. Thermodynamic and kinetic aspects of ammonia synthesis reaction.

2). 그러나, 우리나라의 “수소 경제 활성화 로드맵”에 따르면 그린 암모니아 형태로 그린 수소를 저장하기 위해서는 기존 Haber-Bosch 공정 중 회색 수소를 생산하여 공급하는 메탄 개질기를 그린 수소를 생산하는 수전해 장치로 대체해야 한다. 이 경우 기존 방식과는 달리 수소 생산 시 발생하는 폐열 재사용이 매우 적기 때문에 전체 에너지 소비량이 38 GJ/ton-NH₃ 이상으로 증가할 것으로 예상된다(Figure 2).

“수소 경제 활성화 로드맵”을 실현하기 위해서는 암모니아를 적극적으로 활용하기 위한 산업 전반적인 노력이 필요하다. 이를 위해서는 암모니아 생산 설비의 규모와 생산량을 늘리는 동시에 기존 암모니아 생산 시설의 높은 에너지 소비량과 이산화탄소 배출량을 줄여야 한다. 이를 위해서는 이산화탄소 배출량을 줄이기 위해 그린 수소를 생산하고 공급하는 수전해 장치를 사용해야 한다. 또한, 수전해 사용으로 인해 증가한 에너지 소비량을 줄이기 위해서는 암모니아 합성 온도와 특히 합성 압력을 크게 줄이는 방법이 필요하다. 완료된 조건에서도 높은 반응 성능을 보이는 것이 에너지 절감에 중요하게 기여할 것으로 예상된다.

암모니아를 합성하는 반응은, 1기압 25 °C에서 $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ ($\Delta H^\circ = -92$ kJ)로 표현될 수 있으며, 열역학 계산 결과에 따르면 Haber-Bosch 공정의 일반적인 반응 조건인 200 기압,

400 °C에서 최대 암모니아 전환율은 40% 정도 되지만, 실제 연속 기상 반응 운전 조건에서의 전환율은 절반 수준(~ 20%)을 보이고 있다(Figure 3). 전환율 상 큰 간극이 발생하는 것은 앞서 언급한 것과 같이 암모니아 합성 공정 중 질소 해리 단계의 활성화 에너지가 매우 커 반응속도가 매우 느리기 때문이다(Figure 3).

에너지 소비량 절감을 위해 합성 압력, 온도를 50 기압, 350 °C로 줄이면, 열역학적 최대 암모니아 전환율 역시 약 25%로 줄어든다(Le Chatelier 법칙에 의해 압력이 줄어들면, 제품 가스 중 암모니아를 회수하는 단계(심냉법)의 에너지 소비량이 증가한다. 이를 보완하기 위해서, 제품 가스 중 암모니아 농도, 즉, 전환율을 극대화시켜야 한다. 암모니아 합성 반응의 속도를 극대화시켜 해당 연속 운전 조건에서의 열역학적 최대 전환율(약 25%)과 실제 전환율 사이 간극을 최소화할 수 있으며, 이에, 저압에서도 촉매 성능이 매우 우수한 신규 촉매 소재를 개발하는 것이 반드시 필요하다. 더불어, 압력을 낮춤으로써 얻는 에너지 소비 절감 효과와 그에 반해 암모니아 회수 시 오히려 증가하는 에너지 비용을 직접 비교하여 신규 고성능 촉매 소재를 사용할 시 최적 공정 압력을 도출하는 연구도 필요하다.

3.2 암모니아 합성 촉매 개발 방향

앞서 언급한 것과 같이 전통적인 고압 (>200 기압) 암모니아 합성 공정인 Haber-Bosch 공정에서는 알칼리나 알칼리 토금속과 알루미늄과 용융된 magnetite 산화철 촉매가 백 년 이상 사용되어 왔다[11]. 그러나 암모니아 합성 압력을 50 기압 미만으로 크게 감소시키면 질소 반응물과 촉매 간의 충돌이 감소하고, 해리된 질소 원자와 촉매 간의 결합력이 감소하여 촉매 성능이 크게 저하된다. 질소 해리 능력과 질소 흡착 친화력을 향상시킬 수 있는 조촉매를 도입하여 암모니아 합성 성능을 향상시키려는 노력이 있었지만, 실질적인 성능 향상을 이루지 못했다. 최근의 암모니아 합성 촉매 개발에 대한 연구에서 대부분의 연구자들이 질소 해리 능력이 탁월한 전이 금속 루테튬을 촉매로 사용하고 있음을 보여주었다(Figure 4) [12-17]. 화산 곡선의 정점에 있는 다른 원소인 오스뮴도 잠재력이 있다. 그러나 Alwin Mittasch가 산화철 촉매를 개발하기 전에 오스뮴을 암모니아 합성에 사용한 시도가 있었지만, 그 낮은 천연 풍부성, 불안정성 및 독성으로 인해 루테튬에 비해 덜 유용하다.

저압 암모니아 합성 촉매는 일반적으로 루테튬 귀금속 촉매, 지지체, 염기성 조촉매로 구성되어 있다(Figure 4). 루테튬은 질소 해리 능력이 우수하지만 단가가 너무 높다(22,000원/g-Ru). 이로 인해 사용량을 줄이고(5 ~ 10 wt%) 분산도를 높이기 위해 높은 표면적 다공성 지지체(활성탄, 제올라이트, 알루미나, 실리카, 금속 산화물 등)에 함침시켜 경제적으로 사용한다. 지지체 선택은 루테튬 분산을 높이기 위해 루테튬과 상호 작용이 강하며, 큰 표면적을 갖고 있고, 질소 분자에 전자를 제공하는 전자 주개 성질이 우수한 물질이 선호된다. 따라서 마그네슘 산화물(MgO) 같은 금속 산화물이 주로 지지체로 사용되었으며[16], 최근에는 전자 기증 능력을 극대화할 수 있는 일렉트ريد, 하이드라이드, 나이트라이드 및 페로브스카이트

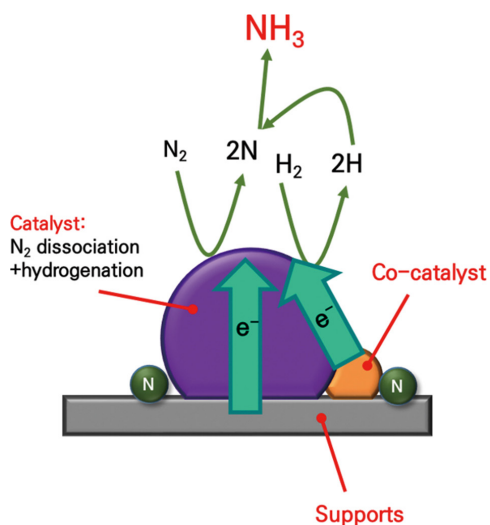


Figure 4. Conceptual diagram of general ammonia-synthesis catalyst.

트와 같은 물질도 지지체로 널리 사용되고 있다(Figure 4) [18-21]. 그러나 이러한 신규 지지체 물질들은 아직도 대기 안정성, 합성 용이성 및 높은 생산 비용과 같은 문제에 직면하고 있어, 지지체 물질 개발에는 여전히 많은 과제가 남아 있다.

하지만 이런 신규 지지체들은 대기 중에서의 안정성, 합성 용이성이 떨어지고 제조 단가도 높기 때문에 지지체 개발은 여전히 많은 숙제가 남아있다. 루테튬 기반 촉매 외에도 저압에서 높은 암모니아 합성률을 보이는 촉매를 개발하기 위해 오랫동안 많은 연구가 진행되었고 그 결과 많은 종류의 촉매들이 개발되었다. 저압 암모니아 합성을 위한 촉매 설계의 주요 요지는 질소분자에 얼마나 전자를 잘 공급하여 결합력을 쉽게 줄일 수 있는지에 초점이 맞추어져 있다. 이번 절에서는 암모니아를 촉매를 사용하여 열화학적으로 합성하는 기술에 초점을 맞추고, 이에 핵심이 되는 암모니아 합성 촉매의 변천사를 자세히 소개하고자 한다. 100년 전 산화철 촉매부터 현대 혁신적인 신규 촉매까지 어떠한 촉매들이 개발되어 왔는지 큰 족적을 남긴 촉매 중심으로 나열하고자 한다.

3.2.1 암모니아 합성 반응 절대 촉매: Magnetite iron oxide

암모니아 합성공정이 개발된 후 100년 동안 절대 촉매로 활용되었던 것이 바로 산화철 물질이다[23-25]. 오랜 사용 기간 동안 전세계 수많은 연구자들에 의해 가장 많이 연구되고 비약적인 발전을 보이기도 하였다. 이번 절에서는 산화철 촉매의 개발 역사와 작동 원리에 대해 자세히 알아보려 한다. 대표적으로 산화철은 세 형태인 적철광(hematite), 자철광(magnetite), 또는 뷔스타이트(wustite) 형태의 결정 구조를 갖고 있으며, 특히 자철광 구조를 갖는 산화철 촉매가 산업용 암모니아 합성에 가장 널리 사용된다[22].

수많은 종류의 산화철 중에서 자철광이 암모니아 합성공정의 적합 물질로 선택받을 수 있었던 것은 자철광의 독특한 구조 때문이다. 자철광은 역 스피넬 결정구조(inverse spinel crystal structure)를 가지는 강 자성체이다[26,27]. Figure 5와 같이 자철광의 구조를 보면, 산소 음이온들은 FCC 구조를 형

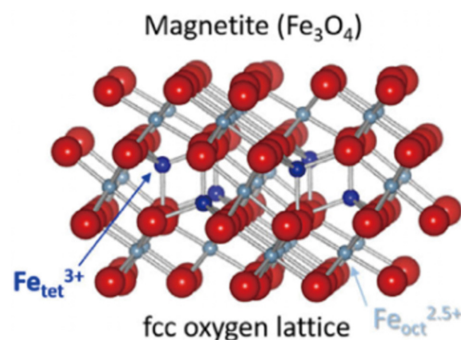


Figure 5. Perspective side views of magnetite (Fe₃O₄) crystal structure [22]. Copyright 2021 Wiley.

성하고 그 사이 공극들에 Fe^{2+} , Fe^{3+} 이온들이 들어가 있다[26]. 결정 내 Fe^{2+}/Fe^{3+} 이온들의 비율에 따라 촉매 활성도가 크게 다르며, Almquist and Crittenden은 이 비율이 0.5일 때 가장 높은 촉매 성능을 보임을 확인했다[28].

이렇듯 구조적인 부분이 높은 촉매 활성의 핵심 인자가 될 수 있다고 여겨졌고, 효과적인 활성을 찾고자 철 촉매의 구조적인 부분에 대해서 좀 더 자세히 연구하기 시작했다. 1982년 Spencer 등은 단결정 철 촉매의 표면 구조가 암모니아 합성에 어떤 영향을 미치는지 조사했다[29]. 배위수가 4 또는 7인 Fe(111)면 배위수가 6인 Fe(110)면, 배위수가 4인 Fe(100)면을 가질 때 암모니아 합성 속도가 어떻게 다른지를 비교한 결과, Fe(111)면이 다른 두 면에 비해 표면이 가장 많이 외부에 노출되었을 때 높은 촉매 활성을 보임을 증명했다[30].

1987년에는 Strongin 등에 의해 암모니아 합성 촉매 연구의 중요한 이정표로 여겨지는 C7 이론이 제안되었다[30]. UHV 챔버에 철 단결정 시료 철 단결정 표면 Fe(111)면, Fe(100)면, Fe(110)면, Fe(210)면, Fe(211)면을 넣고 Low-energy electron diffraction (LEED) 와 Auger electron spectroscopy (AES)를 사용하여 표면 구조와 조성을 분석했다(Figure 6) [30]. 20 기압 673 K의 조건 하에서 암모니아 합성 속도를 측정했으며, 그 결과 C7 부위(sites)는 철 원자가 7개의 가장 가까운 이웃원자에 둘러싸인 구조를 갖는데, 이러한 구조가 화학 반응에서 활성 중심(active center) 역할을 해준다는 사실을 알아냈다. 따라서, C7 부위의 비율이 높은 순, Fe(111)면 > Fe(211)면 > Fe(100)면 > Fe(210)면 > Fe(110)면 순서로 암모니아 합성 속도가 빨라지는 것을 알 수 있다[30].

산화철은 산업용 암모니아 합성에 널리 사용되기는 하지만, 실제 암모니아 합성 조건에서 스스로 충분히 높은 활성을 가지지 못하는 한계점이 있다. 따라서, 구조적으로, 전자적으로 산화철의 촉매 작용을 촉진시켜줄 수 있도록 알카리 또는 알카리 토금속 조촉매, 지지체(예: Al_2O_3)를 첨가하여 합금 형태를 만들거나(fused iron oxide), 철 수소화물(iron hydride)를 활용하는 연구가 진행되었다. 1970년 Aika and Ozaki는 처음으로 Al_2O_3 (2.2 wt%)를 조촉매로 사용하며 암모니아 합성 촉매를 개발하였다[32]. 사실 Al_2O_3 조촉매를 사용했을 때와 안 했을 때 활성도의 차이는 두 경우가 유의미하지 않았지만, 적어도 Al_2O_3 가 산화철 촉매의 소결 현상을 억제해줄 수 있었다[32]. 물리적 분산에 의한 촉매 표면적 유지와 Al_2O_3 의 높은

열적 안정성 등에 의한 영향으로 소결현상이 억제되고, 단순히 철 촉매만 사용하는 것 보다 지지체가 동반되었을 때 얻는 이점이 있다는 것을 알 수 있다.

3.2.2 저압 암모니아 합성 반응 위한 Ruthenium 촉매

루테늄(Ruthenium)은 암모니아 합성에 있어 기존 산화철 촉매보다 완화된 조건에서도 높은 활성을 보이는 촉매로 주목받았다. 하지만 주기율표 상에서 Group VIII 금속 중(Fe, Ru, Os 등)에서 루테늄은 암모니아 합성 반응에서 가장 높은 활성을 보임에도 불구하고, 루테늄은 높은 단가와 지역간 불균형 문제들 때문에 상용화에 어려움이 존재한다. 따라서 루테늄 사용량을 최소화하면서도 암모니아 합성 촉매 성능을 극대화하여 저압, 저온 조건에서도 월등한 촉매를 개발하는 연구가 진행되었다. Ru 기반 촉매는 H_2O 나 CO_2 와 같은 산소화물(oxygenate)의 존재에 대해 다른 촉매보다 높은 강성을 보이는 반면, 수소 피독에 대해서는 크게 비활성화되는 특징을 보였다. 따라서 Ru계 촉매가 수소 피독에 강성을 갖도록 적절한 지지체와 조촉매를 이용하는 것이 연구의 핵심이다.

루테늄의 B_5 사이트는 암모니아 합성의 주요 활성점으로 알려져 있다[22]. 외부로 노출되는 B_5 사이트의 수가 Ru 기반 촉매의 활성을 결정짓게 되는데, Wulff construction에 따르면 B_5 사이트의 수는 2 nm 정도의 사이즈를 갖는 Ru 나노입자에서 최대가 된다[33]. 노출되는 B_5 사이트의 수는 Ru 입자의 크기 뿐만 아니라 결정구조와 겹보기 형태, 촉매 제조 조건과 지지체/조촉매의 종류에 영향을 받는다[34]. 따라서 Ru계 촉매를 개발함에 있어, 적절한 처리조건과 지지체/조촉매를 이용함으로써 더 많은 B_5 사이트를 노출시켜 촉매의 활성을 극대화해야 한다. 이러한 루테늄의 특성을 기반으로, 암모니아 합성 활성을 높이기 위해 다양한 지지체와 조촉매를 이용한 촉매가 연구되어왔다. Wang 등은 ZrO_2 -KOH를 지지체로 이용한 Ru 기반 촉매에 대한 연구를 진행하였다. KOH와 $ZrO(OH)_2$ 하이드로겔을 반응시켜 얻어낸 ZrO_2 -KOH에, K_2RuO_4 수용액을 이용, 초기 습식 합침을 통해 Ru를 침착시켰다[35]. Ru/ ZrO_2 -KOH를 암모니아 합성에 이용하였을 때, 400 °C와 3 MPa의 조건에서 $11.1 \text{ mmolNH}_3 \text{ gcat}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 의 높은 활성을 보였다. ZrO_2 -KOH는 다른 산화물 형태의 지지체와 비교하였을 때 높은 표면적을 가졌으며, Ru 입자는 지지체의 표면 위에 1.5 ~ 3.2 nm 정도로 넓게 분산되어 B_5 사이트를 최대로 노출시킬 수 있었다. 더불어

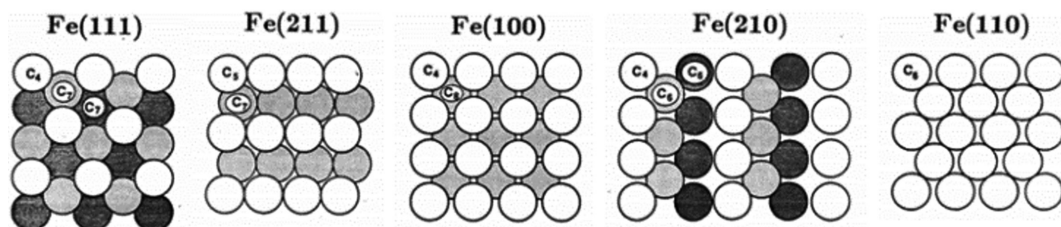


Figure 6. Schematic representations of the five iron single crystal surfaces [30].

어 KOH는 Ru와 전자적 상호작용을 하고 지지체가 강한 염기성을 가질 수 있도록 하여 N₂의 활성화를 촉진함으로써 암모니아 합성 활성을 높일 수 있었던 것이다[35].

Narasimharao 등은 탄소로 코팅된 Mg-Al 하이드로탈사이트(CCHT)를 지지체, Cs와 B₅를 조촉매로 이용하여 Ru 기반 촉매를 개발함으로써, 조촉매와 지지체의 비율 및 촉매의 합성 방법이 촉매의 활성에 미치는 영향을 평가하였다. 초기 단계에서는 공침법을 통해 Mg-Al 지지체(Mg/Al = 2)를 합성한 후, 873 K에서 사이클로헥센의 열분해를 통해 탄소를 코팅하였다. RuCl₃·3H₂O 수용액에 CCHT 지지체를 함침시키는 방식과 [RuCCHT-Imp], 에틸렌글리콜을 용매로 이용한 폴리올 환원법을 이용하여 [RuCCHT-PR] 두 종류의 RuCCHT 촉매를 제조하였다[36]. 제조된 RuCCHT-IMP와 RuCCHT-PR에 대해, Cs 또는 Ba를 단일 조촉매로 이용하거나, 두 조촉매를 동시에 이용하여 Ru의 입자 크기와 표면적 및 활성을 측정하였다. 실험 결과, Cs와 Ba를 모두 조촉매로 이용하였을 때, 즉 Ru, Cs, Ba, 지지체의 무게비가 10/25.5/25.5/100인 CsBaRuCCHT-PR 촉매가 327 °C와 0.1 MPa의 조건에서 0.9%의 전환율로 가장 높은 활성을 나타내었다. 이는 폴리올 환원법을 통해 Ru 입자가 지지체 표면에 더 미세하게 분산되었기 때문이다. 또한 이 촉매는 그래파이트 격자를 통한 조촉매로부터 Ru로의 전자 이동을 통해 강한 금속-지지체 상호작용(SMSI)을 형성하였다. 이러한 상호작용은 중간-염기성 특성과 결합하여 암모니아 합성 활성을 향상시키는 데 기여하였다. 이러한 결과는 촉매의 구조적, 전자적 특성이 암모니아 합성 반응의 효율을 결정하는 중요한 요소임으로 시사한다. 최근 최민기 교수 연구팀에서는 루테늄을 순수 MgO 지지체 위에 담지시켜도 충분히 높은 암모니아 합성률을 보임을 증명하였다[37]. 더욱이, DFT 분자계산과 체계적인 동력학 실험을 통해 루테늄 촉매에서 일어나는 암모니아 합성 반응 원리를 밝혔다. 즉, 루테늄이 수소분자를 해리한 후 조촉매로 사용한 강염기 바륨이 단일자 수소를 양성자와 전자로 분리하여 양성자는 산-염기 반응으로 중화시키고 전자만 질소 분자에 공급시켜 반응속도를 빠르게 한다는 점을 증명하였다.

Lin 등에 의한 연구에서는 세리아 막대(CeO_{2-r})와 세리아 큐브(CeO_{2-c})를 지지체로 사용하여 지지체의 형태가 암모니아 합성 활성에 미치는 영향을 조사하였다[38]. 세리아 지지체는 각각 3 mmol의 Ce(NO₃)₃·6H₂O와 360 mmol의 NaOH 혼합용액을 사용하여, 각기 다른 온도(100 °C, 180 °C)에서 수열처리 하여 다른 형태를 구현했다. Ru는 함침법을 통해 지지체에 분산시켰다(10 wt%) [38]. 400 °C, 1 MPa의 조건에서, Ru/CeO_{2-r}과 Ru/CeO_{2-c}는 각각 18.0 mmolNH₃ gcat⁻¹ h⁻¹과 7.9 mmolNH₃ gcat⁻¹ h⁻¹의 암모니아 합성 활성을 나타냈다. 즉, CeO_{2-r}을 지지체로 이용한 경우 2배 이상의 높은 활성을 보였다. 특히 60,000 mL g⁻¹ h⁻¹의 높은 WHSV (Weight hourly space velocity) 조건에서도 우수한 활성을 나타내었다는 점은

주목할 만하다. Ce⁴⁺의 Ce³⁺로의 전환이 이루어지고 Ru-O-Ce 결합이 형성되면서 산소결합점의 생성을 촉진한다고 보고되었다. 특히 CeO₂ 나노로드 표면에는 많은 Ru⁴⁺의 존재가 확인되었으며, 이러한 Ru⁴⁺는 CeO₂와 상호작용하여 Ru-O-Ce를 형성한다. 이 과정은 많은 산소결합점을 생성시켰으며, 결과적으로 이러한 CeO_{2-r}의 특징이 암모니아 합성에 대한 높은 활성을 가능하게 한 것이다.

Wang 등은 다른형태의 세리아 지지체를 사용한 코어-셸 구조의 Ru@CeO₂ 촉매를 개발하였다[39]. 우선, 코어-셸 구조를 구현하기 위해 주형으로 사용할 글루코스 모노하이드레이트를 증류수에 용해시킨 후, 180 °C로 7, 9, 11 h 동안 수열처리하여 탄소 콜로이드 구체(colloidal carbon spheres, CSs)를 합성하였다. 이후 CS를 무수 에틸알코올에 분산시킨 슬러리에 Ce(NO₃)₃·6H₂O와 핵사메틸렌테트라민(HMT)을 반응시켜 CSs@Ce를 얻었다. 마지막으로 CSs@Ce 슬러리를 RuCl₃·xH₂O와 HMT와 반응시킨 후 소성하여 Ru@CeO₂를 제조하였다. 열처리 시간에 따른 촉매의 특성과 활성을 조사한 결과, 9 h 열처리를 거친 Ru@CeO₂₋₉ 시료가 가장 큰 Ru 나노입자를 형성하였으며 425 °C, 1.0 MPa에서 8.5 mmolNH₃ gcat⁻¹ h⁻¹로 가장 높은 암모니아 합성 활성을 보였다. 코어-셸 구조는 활성점의 노출을 증가시키고 금속-지지체 상호작용을 강화하는 효과를 가져왔다. 이 때 Ru 나노입자의 크기가 클수록 금속-지지체 상호작용이 강화되고, Ru와 Ce의 환원을 촉진하면서 Ru-hydride 형성이 증가하였다. 이러한 hydride 이온은 활성화된 N의 환원을 촉진하였으며, 환원된 CeO_{2-x}가 Ru로 전자를 전달함으로써 N₂ 활성화를 용이하게 하고, 따라서 암모니아 합성 활성을 상승시키는 결과를 가져왔다[39].

Ru 입자를 지지체 표면에 단순 담지하는 방식 대신, 루테늄을 B₅ 사이트 도핑하여 지지체 격자 내에 직접 첨가하는 방식에 대한 연구도 진행되었다. Wang 등은 페로브스카이트 형태의 LaCoO₃에 루테늄을 첨가한 LaCo_{1-x}Ru_xO₃ (x = 0, 0.01, 0.02) 촉매를 개발하였다[40]. 이 촉매는 La(NO₃)₃·6H₂O, Co(NO₃)₃·6H₂O, RuCl₃·nH₂O를 증류수에 용해시킨 후, 시트르산과 혼합하여 슬-젤 방법을 통해 합성되었다. 비교를 위해 습식 함침 방식으로 합성된 Ru/LaCoO₃ 촉매는 450 °C, 1 MPa에서 4.9 mmolNH₃ gcat⁻¹ h⁻¹의 활성을 보였으나, LaCO_{0.98}Ru_{0.02}O₃는 동일 조건에서 10.5 mmolNH₃ gcat⁻¹ h⁻¹으로 가장 높은 활성을 보였다. Ru/LaCoO₃에서 루테늄은 금속상태의 Ru⁰로 존재하는 반면, LaCo_{1-x}Ru_xO₃에서는 Ru⁴⁺ 형태로 존재하였다. Co의 일부가 Ru로 대체되면서 전하 중성을 유지하기 위해 일부 Co³⁺가 Co²⁺로 환원되었고, 이러한 Ru^{δ+}와 Co²⁺ 사이의 강한 시너지 효과는 N₂의 흡착과 활성화를 용이하게 이루어지도록 하여 암모니아 합성 활성을 높일 수 있었던 것이다. 또한 N₂:H₂ = 1:3, GHSV: 60,000 h⁻¹, 1 MPa의 조건에서 50 h 동안 암모니아 합성을 진행한 결과, LaCO_{0.98}Ru_{0.02}O₃가 Ru/LaCoO₃보다 높은 열적 안정성을 보임을 확인하였다. 이 연구에서 루

테늄을 지지체 격자 내 도핑하는 방식이 암모니아 합성 촉매의 활성 및 안정성에 긍정적인 영향을 미치는 점을 발견했다.

최근, 지지체 내 hydride를 포함한 촉매에 대한 연구가 많이 진행되면서 hydride의 암모니아 합성에 대한 효율성이 각광받았다. 이러한 연구의 일환으로, Kobayashi 등은 Ru/TiH₂ 촉매를 암모니아 합성에 적용한 결과, 400 °C, 5 MPa에서 2.8 mmolNH₃ gcat⁻¹ h⁻¹의 활성을 관찰하였다[41]. 이러한 높은 활성은 강한 금속-질소 결합의 형성을 통해 N₂를 활성화하였으며, 격자 내 hydride가 Mars van Krevelen (MVK) 메커니즘에 따라 활성화된 질소의 환원제로 작용한 결과로 해석된다. 특히 Ti-H 고체 계에 대한 이 연구는 낮은 온도와 압력에서도 높은 활성을 보이는 저비용 촉매 개발에 대한 새로운 방향성을 제시하였다. 한편 Hattori 등은 BaO와 CaH₂ 혼합물을 촉매의 지지체로 이용함으로써, Ba의 첨가가 암모니아 합성에 미치는 영향을 탐구하였다[42]. CaH₂와 CaH₂-BaO 혼합물에 Ru(acac)₃를 열분해하여 10 wt%의 Ru/CaH₂와 Ru/BaO-CaH₂ 촉매를 합성한 뒤, 340 °C, 0.1 MPa에서 암모니아 합성을 진행하였다. 그 결과, Ru/CaH₂와 Ru/BaO-CaH₂는 각각 7.4 mmolNH₃ gcat⁻¹ h⁻¹와 10.5 mmolNH₃ gcat⁻¹ h⁻¹의 활성을 나타내었다. 이는 CaH₂와 BaO가 CaO와 BaH₂로 전환되면서 BaO의 겔보기 형태에 급격한 변화가 생겼으며, BaO-BaH₂ 상의 형성은 hydride과 hydride 결합의 생성을 유도하였다. 그 과정에서 촉매는 강한 전자주개 성질을 가지게 되었고, Ru 표면의 수소 흡착원자를 감소시켜 수소 피독을 억제함으로써 암모니아 합성을 촉진하였던 것이다[42].

나아가 Hattori 등은 CaFH를 지지체로 이용한 Ru/CaFH 촉매를 통해 극저온 조건에서의 암모니아 합성에 성공하였다 [18]. 이들은 Ru(acac)₃를 Ru 전구체로 사용하여, 98 mol%의 CaH₂와 2 mol%의 변성 BaF₂ 혼합물을 화학 기상 증착법으로 처리함으로써 12 wt%의 Ru/CaFH 촉매를 제조하였다. 0.1 MPa과 50, 75, 100, 125 °C의 다양한 온도의 조건에서 Ru/CaFH 촉매의 암모니아 합성 속도를 측정한 결과, 각각의 온도에서 50, 75, 120, 190 μmolNH₃ gcat⁻¹ h⁻¹의 활성을 나타냈다. 50 °C의 극저온에서 암모니아 합성이 가능했던 것은 CaFH의 강한 전자주개 성질 때문인 것으로 분석되었다. CaFH 내 강한 Ca-F 결합 형성으로 인해 Ca-H 결합이 약화되었고, 이로 인해 Ru는 저온 조건에서도 CaFH의 H 사이트로부터 전자를 남겨둔 채 수소 원자를 방출할 수 있었다. 수소결합점은 낮은 일함수($\Phi = 2.2$ eV)를 나타내며 강한 전자주개 성질을 통해 N₂의 활성화를 촉진하는 데 기여하였다(Figure 7) [18]. 이러한 연구 결과는 극저온에서도 암모니아 합성이 가능함을 실증하였으며, 이는 앞으로의 촉매 개발 분야에 새로운 방향성을 제시하였다.

Kitano 등은 알칼리토금속 아마이드 기반 신개념 촉매로 코어-셸 구조의 Ru/Ba-Ca(NH₂)₂ 촉매를 합성하였다[43]. 이 연구에서는 Ca와 Ba과 그리고 액상 NH₃의 반응 용액을 100 °C

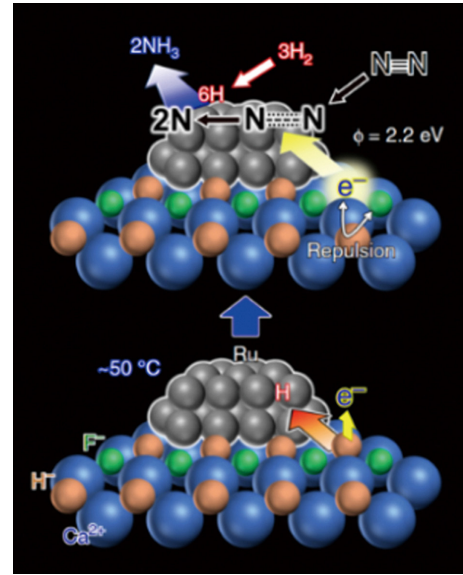


Figure 7. Schematic diagram of the proposed reaction mechanism on Ru/CaFH catalysts [18]. Copyright 2020 Springer Nature.

에서 가열하여 Ba-Ca(NH₂)₂ 파우더를 합성하였으며, 이후 400 °C에서 수소 기체 흐름 하에 Ru 전구체와 함께 가열하여 10 wt%의 Ru/Ba-Ca(NH₂)₂ 촉매를 제조하였다. 이 촉매를 300 °C, 0.9 MPa의 조건에서 암모니아 합성에 이용하였을 때, 23.3 mmolNH₃ gcat⁻¹ h⁻¹의 높은 활성을 보였다. Ba-Ca(NH₂)₂는 합성과정에서 코어-셸 구조와 메조기공 구조를 형성하면서 넓은 표면적을 가졌다. 이러한 구조적 특성을 기반으로, 촉매는 H와 전자 사이의 가역 교환반응을 통해 수소 피독을 억제할 수 있었다. 또한 낮은 일함수를 갖는 Ba(NH₂)_{2,x}의 형성을 통해 Ru 나노입자로의 전자 전달을 용이하게 함으로써 암모니아 합성을 증가시켰다[43].

한편 다양한 금속 계 지지체 외에도 활성탄을 지지체로 활용한 연구들도 많이 진행되었고, 일 예로 Lin 등이 Ba-Ru/AC-G 촉매를 개발하였다. 이 촉매는 400 °C, 100 bar 및 WHSV 70,000 mL g⁻¹ h⁻¹의 조건에서 312,500 μmolNH₃ gcat⁻¹ h⁻¹의 높은 활성을 나타내었다[44].

활성탄 지지체는 1,950 °C에서 질소 열처리, 430 °C에서 수열 산화 열처리를 통해 개질되었다(AC-G). RuCl₃ 용액을 이용하여 습윤 함침법을 통해 RuCl₃/AC-G를 얻었으며, 450 °C에서 수소 gas와 함께 환원시켰다. 이후, Ba(NO₃)₂ 전구체를 이용하여 Ba 조촉매를 추가하고, 450 °C에서의 수소 환원을 통해 최종 촉매 형태, Ba-Ru/AC-G를 얻었다[44]. 1,500 °C에서 수열 산화 열처리를 거친 Ba-Ru/AC-GH와 비교하였을 때, 열처리를 진행하지 않은 Ba-Ru/AC-G가 더 높은 활성을 나타냈다. 이는 Ba-Ru/AC-G가 더 많은 산소작용기를 통해 수소의 흡착 및 탈착이 용이하였으며, 지지체 표면 위 Ru 입자의 분산이 효과적이었기 때문인 것으로 분석되었다[44]. 또한 산소작용기로부터 열처리 과정에서 생성된 CO는 루테늄 탄화물, Ru 입자와

탄소의 계면에서 긴밀한 상호작용을 형성하여 촉매 활성을 더욱 향상시켰다.

3.2.3 Electride-Based Catalysts

Electride는 전자주개(electron-donating)성질이 매우 강한 물질로 암모니아 합성 시 이 특성을 유용하게 활용할 수 있어 암모니아 합성 촉매의 지지체로 활용하는 연구들이 많이 진행되어왔다. Organic electride는 열적, 화학적 안정성이 매우 떨어지기 때문에, 주로 무기 electride 물질이 사용되며, 기본 물질로 가장 많이 활용된 소재는 $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+}(e)_4$ (C12A7:e)이다. 하지만, 이 물질도 낮은 표면적 등의 한계점을 갖고 있어 지지체로 사용하기에는 아직 해결해야 할 부분이 많다[45]. Inoue 등은 넓은 표면적을 갖는 C12A7:e의 합성법에 대해 연구하였으며, 수열공정을 통해 합성한 HT-C12A7:e와 기존의 고상반응을 통해 합성한 SP-C12A7:e를 지지체로 이용하여 Ru 기반 촉매를 합성하고 촉매 특성을 비교 분석하였다[45]. 수열 합성된 Ca-Al 혼합 수산화물을 열처리하여 CaH_2 와 환원 반응을 일으켜 HT-C12A7:e를 합성하였고, $Ru_3(CO)_{12}$ 를 함께 가열하여 2 wt%의 Ru 입자를 이 지지체에 담지하였다[45]. 이후 1,173 K에서 탈수처리된 Ru/HT-C12A7:e 촉매는 613 K, 0.1 MPa에서 $2,290 \mu\text{molNH}_3 \text{ gcat}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 의 활성을 보였다. 반면 Ru/SP-C12A7:e 촉매는 동일한 조건에서 $1,180 \mu\text{molNH}_3 \text{ gcat}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 의 활성을 나타냈다. C12A7:e가 갖는 강한 전자주개 성질과 가역적인 수소 저장 능력 덕분에 이와 같이 높은 활성을 달성할 수 있었다. 특히 HT-C12A7:e는 Ru 분산도를 향상시켜 활성을 증가시킨 것으로 분석되었다. 그러나 TOF는 Ru/HT-C12A7:e에서 0.0239 s^{-1} , Ru/SP-C12A7:e에서 0.0575 s^{-1} 로 나타나, 더 높은 활성을 보인 Ru/HT-C12A7:e에서 더 낮은 TOF를 갖는 것을 확인하였다[45]. 이는 Ru/HT-C12A7:e의 상대적으로 낮은 결정성으로 인해 환원 과정에서 형성된 CaO가 전자 전달을 방해했기 때문이다[45]. 이러한 연구 결과는 높은 표면적을 갖는 C12A7:e의 합성을 통해 지지체로의 활용가능성을 보여주며, TOF에 대한 한계점을 토대로 촉매 연구에 대한 보완 방향을 제시해주었다.

한편, 최근 연구에서 Ru/C12A7:e 촉매가 속도 결정 단계를 N_2 분해 단계에서 $N-H_n$ 결합 형성 단계로 전환시킨다는 사실이 밝혀졌다[46]. 하지만, 320°C 이하의 낮은 온도에서 활성이 감소하는 현상도 확인되었다[47]. 이와 관련하여 Kitano 등은 $[Ca_2N]^+ \cdot e^-(Ca_2N:e)$ 가 C12A7:e의 장점을 유지하면서 낮은 온도에서 높은 활성을 보일 수 있다고 보고하였다. Ru/ $Ca_2N:e$ 촉매에서는 Ru 표면에 흡착된 수소가 스피로버(spillover)하여 음이온 전자(anionic electron)와 반응을 통해 Ca_2NH 를 형성하였고, 이 과정에서 $Ca_2N:e$ 와 Ca_2NH 사이에 평형상태가 형성되었다. 이러한 평형 상태는 비화학양론적 $[Ca_2N]^+ \cdot e_{1-x} \cdot Hx^-$ 의 형태로 강한 전자 주개 성질을 나타내며 낮은 온도에서 질소의 분해를 촉진하였다. 또한 흡착된 수소가 Ca_2N 구조 내부

로 이동하고 저장됨으로써 낮은 온도에서의 수소 피독을 효과적으로 억제하였다[47]. 이러한 특성은 electride가 아닌, 반응 중 생성된 Ca_2NH hydride에서 유도되었지만[22,47], 낮은 온도에서의 활성 저하와 높은 수소 피독 문제를 해결하면서 Ru/C12A7:e의 한계를 극복하였다.

Inoue 등은 electride에서 유래된 hydride인 $Ca(NH_2)_2$ 에 대한 연구를 진행하였다. 이들은 $Ca(NH_2)_2$ 와 $Ru_3(CO)_{12}$ 를 이용한 화학 기상 증착법으로 Ru/ $Ca(NH_2)_2$ 를 합성하였다[48]. 5 wt% Ru/ $Ca(NH_2)_2$ 촉매는 340°C , 0.1 MPa의 조건에서 $4.7 \text{ mmolNH}_3 \text{ gcat}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 의 암모니아 합성 활성을 나타냈다. 암모니아 합성이 일어나는 동안 Ru와 N 사이의 강한 상호작용을 통해 형성된 약 2.1 nm 크기의 Ru 나노입자는 B_5 사이트를 최대로 노출시킬 수 있었다[48]. 이러한 구조적 특성과 함께, $Ca(NH_2)_2$ 가 갖는 강한 전자주개 성질은 촉매 활성을 증진시키는데 기인하였다[48].

나아가 희토류 금속을 촉매로 이용하는 연구가 다양하게 진행되면서, 희토류 금속 기반 electride가 암모니아 합성 과정에서 높은 안정성을 가진다는 특성이 보고되었다. 최근 Lu 등에 의한 연구에서는 물에 안정한 electride에 대한 연구가 진행되었고, Y_5Si_3 가 루테튬 촉매의 지지체로 사용되었을 때 공기와 물에 대해 안정함을 확인하였다[49]. 이들은 이트륨과 실리콘 잉곳을 이용하여 아크 용융 방식으로 Y_5Si_3 를 합성한 후, agate motor로 분쇄하여 Y_5Si_3 파우더를 얻었다. 이 파우더를 $Ru_3(CO)_{12}$ 와 함께 열처리하여 Ru/ Y_5Si_3 를 제조하였다. 두 형태의 Y_5Si_3 (Dry Y_5Si_3 , wet Y_5Si_3)를 사용하여 촉매의 활성을 측정하였다. 400°C , 0.1 MPa의 조건에서 7.8 wt% Ru/ Y_5Si_3 를 사용했을 때, 36 h 동안 비활성화 없이 $1.9 \text{ mmolNH}_3 \text{ gcat}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 의 활성을 유지하였고, wet Y_5Si_3 를 사용했을 때도 동일한 활성을 유지하였다[49]. Y_5Si_3 는 quasi-one dimension hole에 전자를 구속하여 $[Y_5Si_3]0.79^+ \cdot 0.79e^-$ 의 형태를 가졌으며, 이 음이온 전자는 이트륨의 4d 전자와 강하게 혼성화하여 Y_5Si_3 의 화학적 안정성을 높였다[49]. 또한 Y_5Si_3 의 가역적인 수소 흡착/탈착 능력을 통해 수소 피독에 대한 강한 내성을 보였다[49]. 뿐만 아니라 Y_5Si_3 는 Ru로 전자를 효율적으로 전달하여 촉매의 높은 활성에 기여하였다[49]. 더불어, Ru/ Y_5Si_3 촉매가 물에 대해 높은 안정성을 보임으로써 기존 촉매의 한계를 극복하였다는 점에서 의미 있는 연구 결과이다.

Wu 등은 다른 종류의 희토류 금속 electride, LaScSi를 사용하여 새로운 촉매를 개발하였다[50]. 이들은 La, Sc, Si의 화학양론적 혼합물로부터 아크 용융 방법을 통해 LaScSi를 합성하고, $Ru_3(CO)_{12}$ 를 이용한 화학 기상 증착법을 통해 Ru 입자를 표면에 침착시켰다[50]. 합성된 촉매는 400°C , 0.1 MPa에서 $5.3 \text{ mmolNH}_3 \text{ gcat}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 의 활성을 보였으며, 압력이 증가함에 따라 생산 속도도 함께 증가하여 400°C , 1 MPa에서 $18.5 \text{ mmolNH}_3 \text{ gcat}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 의 높은 활성을 나타냈다. 뿐만 아니라 이 촉매는 $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 낮은 표면적에도 불구하고 0.1 s^{-1} 의 TOF

를 갖는 것으로 확인되었다[50]. 이러한 높은 활성은 LaScSi의 구조적 및 전자적 특성과 연결지을 수 있다[50]. LaScSi 공극에 저장된 높은 농도의 음이온 전자는 많은 양의 수소의 가역적 흡착/탈착을 가능하게 하였다. 이 수소는 스피노버를 통해 Ru 표면과 격자 내 공극 사이를 이동하며 활성화된 질소와 수소의 접촉을 증가시켰다. 또한 계층화된 음이온 전자(tiered electron anion)는 N₂의 분해를 용이하게 하여 암모니아 합성을 촉진하였다[50]. Y₃Si₃와 유사하게, LaScSi는 강한 혼성화와 음이온 전자-희토류 금속 상호작용을 통해 수소 피독에 내성을 가지며, 공기와 물에 대해 높은 안정성을 보였다. 특히 공기와 접촉한 상태에서도 45일 동안 변형없이 구조를 안정적으로 유지하였다[50]. LaScSi에 대한 연구는 계층화된 전자 음이온의 특성을 이용한 암모니아 합성을 통해 새로운 촉매에 대한 연구 방향을 제시하였다[50].

Li 등은 산에 강한 electride인 LaRuSi 소재를 암모니아 촉매 합성에 활용하였다[51]. LaRuSi는 희토류 금속(La), 루테튬, 실리콘 잉곳을 아크 용융 과정을 통해 합성 후 고온 분말로 분쇄하고, 최종적으로 열처리를 통해 정제하였다[51]. 이렇게 합성된 LaRuSi는 400 °C, 0.1 MPa에서 1,810 $\mu\text{molNH}_3 \text{ gcat}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 의 활성을 보였으며, 공기와 물에 노출된 경우에도 그 활성을 거의 유지하였다. 여기서 Ru 활성점의 노출을 높이기 위해 산(HNO₃, EDTA 등)을 이용하여 화학적으로 식각하였는데, 암모니아 합성 활성이 더 높아졌다. EDTA가 처리된 LaRuSi를 암모니아 합성에 이용하였을 때, 0.1 MPa에서 340 °C와 400 °C 각각의 경우에 대해 3,020과 5,340 $\mu\text{molNH}_3 \text{ gcat}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 의 활성을 보였다[51]. 이는 400 °C의 동일한 조건에서 5.3 mmolNH₃ $\text{ gcat}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 의 활성을 보였던 Ru/LaScSi보다 더 높은 결과이다[22,50]. 또한 400 °C, 0.1 MPa에서 TOF는 0.06 s⁻¹로 나타났으며, 이는 순수 Ru 파우더의 600배 정도의 수치이다[51]. 이러한 결과는 LaRuSi의 활성이 기존의 Ru 기반 촉매와 같이 B₂ 사이트가 아닌, 표면에 노출되는 Ru 사이트의 수에 직접적으로 영향을 받았으며, LaRuSi의 구조가 N₂의 흡착을 안정화하여 N₂의 분해에 대한 걸보기 활성화에너지를 감소시켰음을 보였다[51]. 이와 유사하게, La를 Ce, Pr, Nd로 대체한 EDTA가 처리된 CeRuSi, PrRuSi, NdRuSi는 400 °C, 0.1 MPa에서 5,480, 2,370, 3,000 $\mu\text{molNH}_3 \text{ gcat}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 의 활성을 갖는 것으로 나타났다. 한편 Wu 등은 CaRuSi가 LaRuSi와 달리 매우 낮은 암모니아 합성 활성을 가지는 것을 확인하였다[52]. CaRuSi는, 아크 용융을 통해 만들어진 Rusi 파우더와 Ca가 펠릿화되고 아르곤 기체Ar과 함께 밀봉된 후, 최종적으로 열처리를 통해 합성되었다. CaRuSi는 400 °C, 0.1 MPa에서 60 $\mu\text{molNH}_3 \text{ gcat}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 정도의 다른 electride 기반 촉매에 비해 비교적 낮은 활성을 보였다[52]. 이는 CaRuSi가 LaRuSi와 달리 음이온 전자를 적게 가지고 있었으며, 그 결과 격자 내 적은 양의 H로 인해 비교적 낮은 활성을 보인 것이다[52].

비록 LaRuSi와 CeRuSi와 같은 금속간화합물 형태의

electride 기반 촉매는 Ru 촉매보다 암모니아 합성에 대해 높은 활성을 보이지만, 높은 Ru 함유량으로 인해 상용화에 어려움이 있다[22]. 이를 극복하기 위해서 electride를 기반으로 완화된 조건에서 높은 활성을 가지면서, 루테튬과 같은 귀금속의 사용량을 줄일 수 있는 촉매를 개발하기 위한 노력이 계속되고 있다.

3.2.4 Cobalt-Based Catalysts

최근 몇 년 동안, 암모니아 합성 공정에서의 촉매 연구는 두 가지 주요 소재에 중점을 두었다. 코발트 기반 촉매는 루테튬 기반 촉매와 함께(특히, 저압 저온 등 기존 상용 공정보다 완화된 조건에서도) 암모니아 합성 촉매로서 높은 활성을 보이는 것으로 알려져 있다[23]. 암모니아 합성 공정은 주로 대규모 공정인데, 루테튬은 매우 비싼 귀금속이며, 한정된 자원 분포 때문에 대규모 산업적 응용에 있어서 한계점을 가진다. 상대적으로 저렴하며 지구상에 널리 분포된 코발트가 비용 효율성은 물론 가용성, 지속가능성 측면에서 유리하다. 이를 바탕으로 코발트 기반 촉매는 루테튬 기반 촉매의 효과적인 대안으로 급 부상하였다.

코발트 기반 촉매가 루테튬 기반 촉매에 비해 가지는 장점도 있지만, 한계점도 존재한다. 일반적으로 루테튬 기반 촉매가 코발트 기반 촉매에 비해 암모니아 합성에 있어서 더 높은 활성을 보인다. 루테튬의 4d 전자는 코발트의 3d 전자보다 더 높은 에너지 준위를 가지고 있고, 화학 반응에서의 전자 전달이 더 용이하다. 루테튬 촉매는 코발트 촉매에 비해 표면에서 더 높은 전자 밀도를 제공하여 암모니아 합성 반응에서 질소 분자(N₂)의 강한 삼중 결합을 효과적으로 약화시킬 수 있다. 따라서, 루테튬보다 반응 활성 측면에서 선천적인 한계점을 가짐에도 불구하고 가격 경쟁력의 우위를 유지하기 위해 코발트 기반 촉매의 활성을 극대화하는 것에 초점을 맞추고 있다. 코발트가 암모니아 합성 공정에서 높은 활성을 가지도록 하기 위해서 다양한 촉진제를 첨가하거나 지지체를 사용하는 방법들을 주로 사용하고 있다.

코발트 기반 암모니아 합성 촉매의 개발은 2002년 Hagen 등의 연구자로부터 시작되었다[53]. Vulcan XC-72 탄소 지지체를 사용하고, 코발트를 우수한 조촉매인 바륨과 함께 비표면적이 큰 지지체에 함침시킴으로써 촉매의 분산성과 활성을 향상시켰다. 440 °C, 10 bar의 압력조건 하에서 86,400 mmol-NH₃ $\text{ gcat}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 의 우수한 합성률을 보였다. 이 수치는 코발트 기반 촉매가 암모니아 합성에서 상당히 높은 성능을 발휘할 수 있다는 가능성을 보여주는 것이었다. 이때부터 연구자들은 코발트 기반 촉매가 혁신적인 촉진제를 추가하거나 적합한 지지체를 활용한다면 충분히 루테튬 촉매의 대안이 될 수 있을 것이라고 생각했다.

적합한 지지체를 탐색한 예로 Rarog-Pilecka 등이 상업용 활성탄과 Norit의 GF45를 사용한 연구를 들 수 있다[54]. 활성탄

을 개질하기 위해 헬륨에서 1,900 °C로 처리, CO₂에서 850 °C로 추가 처리한 후 코발트를 함침시켜 촉매를 제조했다[54]. 이 연구의 핵심은 촉매 활성화 과정의 최적화와 탄소 지지체의 처리 방법이 암모니아 합성 성능에 끼치는 영향을 밝힌 것에 있다. 이 연구는 고온에서의 열처리와 이후 코발트 함침 방식이 촉매 활성화에 미치는 영향을 조사함으로써, 촉매 고온 처리와 코발트 함침 후의 수소 처리 및 재산화가 탄소 지지체 코발트 촉매의 암모니아 합성 활성을 크게 향상시킨다는 사실을 밝혔다. 또한 촉매의 효율성을 더욱 향상시키기 위한 추가적인 처리 방법이나, 다른 종류의 지지체 사용에 대한 필요성을 시사했다. 이어진 연구에서는 Norit의 GF45를 사용하여 지지체를 준비하고, 두 가지 다른 코발트 전구체 함침방법(코발트 질산염 육수화물과 코발트 아세테이트 사용)을 적용했다[55]. 두 지지체를 사용했을 때 가장 높은 활성을 얻은 경우를 비교해보면, 일반 활성탄을 사용했을 때 9.0 MPa, 470 °C에서 합성률은 2.17 gNH₃ gcat⁻¹ h⁻¹이었고, Norit의 GF45를 사용했을 때 9.0 MPa, 400 °C에서 합성속도는 1.52 gNH₃ gcat⁻¹ h⁻¹이었다[55].

전구체가 다른 탄소 지지체는 다른 구조적, 화학적 특성을 가질 수 있으며, 이는 코발트와의 상호작용에 영향을 줄 수 있다. 또한 촉매 활성화에 영향을 미치는 주요 요인으로 탄소 지지체의 처리 방식이 있는데, 이는 금속 촉매의 분산의 차이에 기인한다. 지지체의 종류와 처리 방법에 따라 달라지는 촉매활성을 통해 촉매 개발과 관련된 광범위한 지식 기반을 확장하는데 기여했다고 평가된다. Rarog-Pilecka 등은 지지체를 사용하지 않은 코발트 촉매도 개발했다[56]. 활성탄을 템플릿으로 사용하고 세륨과 바륨으로 이중 촉진된 코발트 촉매를 제조했다[57]. 6.3 MPa, 400 °C에서 합성속도는 1.98NH₃ gcat⁻¹ h⁻¹로 지지체 없이도 높은 활성을 달성할 수 있다는 실험 결과를 얻어냈고, 무지지 촉매의 가능성을 열었다[57]. Woo 등은 바륨과 세륨이 결정형으로 공존하는 BaCeO₃ perovskite 소재를 지지체로 사용하여 코발트 계열 촉매를 개발하였다[58]. 이 촉매는 루테튬을 사용하지 않았음에도 불구하고 충분히 높은 암모니아 합성률을 보이며 이는 코발트와 perovskite 계면이 질소 분자와 적절한 흡착력을 보여 질소 해리에 유리했기 때문임을 증명하였다.

Karolewska 등은 코발트 촉매에 세륨 조촉매가 끼치는 영향을 연구했다[59]. 탄산칼슘을 침전제로 질산코발트와 질산세륨 전구체에 공침시켜 촉매를 합성했다. 세륨은 조촉매로 첨가했을 때 코발트 촉매의 암모니아 합성률은 8.16 gNH₃ gcat⁻¹ h⁻¹로 크게 증가하였다. 한편, Lin 등은 세륨 산화물을 코발트 촉매의 지지체로 사용하였다(Co/Ce₂) [59]. Ceria의 뛰어난 산화환원(reducible) 특성은 반응 중 산소를 효율적으로 제공하거나 제거할 수 있게 해준다. 또한 높은 표면적과 다양한 표면 기능을 가지고 있어, 표면 수산기(hydroxyl groups)의 조절을 통해 촉매의 성질을 변화시킬 수 있고, 이는 반응의 선택성과 활

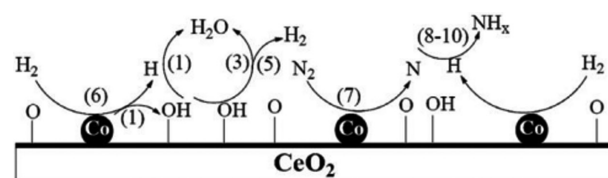


Figure 8. Proposed reaction pathway for ammonia synthesis on Co/CeO₂ [60]. Copyright 2014 RSC.

성을 미세 조정하는 데 유용하다. Ceria(Co/Ce₂)에서 암모니아 합성을 위해 제안된 반응경로를 보면 OH⁻이온이 H와 반응하여 H₂O의 형태로 표면을 빠져나가 질소 흡수를 위한 활성부위를 추가적으로 만들어주어 암모니아 형성을 촉진시켜준다(Figure 8) [60]. 코발트는 Co/Ce₂에 담지되었을 때 매우 높은 활성을 보여주며 루테튬 기반 촉매와도 비교할만한 수준이었다.

3.2.5 Nickel-Based Catalysts

Ni는 암모니아 합성에 대한 활성을 가진 금속으로 확인되었지만, Fe에 비해 활성이 훨씬 낮아 그동안 대체 촉매로 사용되지 않았다. 그러나, 최근 Ni 성분을 다른 활성 성분과 함께 공촉매(co-catalyst)로 사용했을 때 충분한 경쟁력을 보이는 암모니아 합성 성능을 보인다는 결과들이 보고되고 있다[19,21,61-67]. 이러한 촉매들은 Ni 촉매와 상호 작용할 수 있도록 특별히 설계된 지지체 소재를 사용하여 Ni과 함께 시너지 효과를 발휘한다고 보고되고 있다. 특히 Ye 등의 연구에서 LaN에 지지된 Ni 촉매를 사용하여 낮은 온도(340 ~ 400 °C)와 대기압에서 뛰어난 활성을 얻었다[19]. LaN 표면의 질소 공백을 통해 질소 삼중 결합을 약화시킴으로써, Ni 촉매의 활성을 극대화시켰고, 그 결과 340 °C와 400 °C에서 각각 2.665와 5.500 mmolNH₃ gcat⁻¹ h⁻¹의 활성을 보였다(0.1 ~ 0.9 MPa, 36,000 ml gcat⁻¹ h⁻¹). 물론, 루테튬 촉매에 비해서는 낮은 촉매 활성을 보였으나 니켈 금속의 낮은 단가를 고려했을 때 충분히 경쟁력 있는 촉매로 사용될 수 있음을 알 수 있었다. 다만, 지지물질에 대한 시너지 효과를 완전히 이해하여 이 활성을 얻기 위해서는, Ni의 낮은 결합 에너지를 극복하기 위해 특수 설계된 지지체를 사용해야 한다.

니켈 기반 촉매는 특히 기존 열화학적 암모니아 합성 공정인 Haber-Bosch 공정과 달리 매체 순환식 암모니아 합성 공정(Cheical-looping ammonia synthesis)에서 기존 산화철 촉매에 비해 두드러진 강점을 보인다. Gao 등의 발표에 따르면, 매체 순환식 공정은 수소화 지지 촉매의 활성을 급격히 증가시키는 것으로 나타났으며, 공정 동안 BaH₂ 지지체의 질화가 이루어져 순환 공정 동안 BaNH를 형성한다[61]. Ye 등은 실험적 결과를 바탕으로 Ni 촉매가 공촉매의 한 유형이 될 가능성이 높음을 확인할 수 있다고 언급했다[19]. Ni은 삼중결합을 갖는 질소 분자를 활성화시키기에는 부족하지만, BaH₂가 BaNH를 형성하며 단원자 격자 질소를 생성함으로써 Ni 촉매는 수침

작용만 하더라도 충분히 한계점을 극복시킬 수 있다[19]. 실제 Ni-BaH₂ 촉매를 매체 순환식 암모니아 합성 공정에 적용한 결과 일반적인 열화학 공정에 적용했을 때 보다 암모니아 합성률이 65배 증가함을 확인하였다[19,61].

3.3 암모니아 합성 조건 완화를 위한 지속적 노력

3.3.1 매체 순환식(chemical-looping) 암모니아 합성 공정

앞서 설명한 것과 같이 암모니아 합성 반응의 병목점은 질소를 해리 하는 단계이다. 단원자 질소로 해리 되어야 단원자 수소와 반응하여 암모니아를 생성할 수 있지만(단원자 질소를 환원시키는 것은 상대적으로 용이한 과정), 반면, 해리된 질소 원자는 다시 쉽게 질소 분자를 형성한다. 이러한 문제를 해결하기 위해 지금까지 암모니아 합성은 고압에서 진행된 것이다. 앞에서 설명한 것과 같이 에너지 절감을 위해 더 낮은 압력에서 높은 촉매 활성을 보이는 소재들을 개발하기 위해 많은 노력을 했고, 주로 루테튬을 사용한 촉매들이 개발되었고, 전자 주개(electron-donating) 성질이 강한 산화마그네슘, 일렉트라이드(electride) 등을 촉매 지지체로 쓰이기도 했다[22]. 하지만, 루테튬을 포함, 언급한 대부분의 촉매 소재들은 촉매 단가 문제, 합성의 난해성, 장기 안정성 등의 치명적인 문제들 때문에 상용화가 어렵고, 이를 대체하기 위한 방안으로 값 싼 금속 촉매(단성분 또는 주로 합금형태) 소재를 탐색하는 연구도 많이 진행 중이다.

하지만, 루테튬을 대체할 다른 금속 성분을 찾는 것이 매우 어렵기 때문에 촉매 성분 선정에 있어 많은 한계점이 있어 질소 해리 문제를 해결할 수 있는 다른 접근 방법이 필요하다. 이에 제안된 방법이 매체 순환식(Chemical-looping) 암모니아 합성법이다[68-74]. 즉, 기존의 암모니아 합성 방식과 달리 질소 해리 반응기 파트와 수첨 반응이 파트를 나눈 후, 질소 해리 반응기에서는 질소 분자를 잘 해리하고 단원자 상태로 잘 붙들 어둘 수 있는 질소 매개체(nitrogen carrier) 촉매 소재를 질화

시키고(nitradation), 이를 수첨 반응기로 옮겨 수소 원료를 이용해 환원시켜 암모니아를 생성할 수 있다(Figure 9). 이 때 수첨 반응은 온화한 조건에서도 전이금속, 귀금속 촉매에 의해 쉽게 진행될 수 있기 때문에, 질소 매개체에 수첨 촉매를 단순 담지시켜도 암모니아 합성이 쉽게 일어날 수 있다.

매체 순환식 합성법을 사용하면, 질화 단계에서 질소 매개체의 강력한 질소 해리 능력, 높은 질소 분압으로 인해 합성 압력을 크게 낮출 수 있는 것이 가장 큰 장점이다. 더불어, Figure 9에서 보는 것과 같이 질소와 수소를 분리하여 사용할 수 있기 때문에, 그린 수소를 저장하는데 기존 암모니아 합성법보다 훨씬 적합한 방법이다(Air separation unit을 통해 고순도 질소를 질소 해리 반응기에 공급/수전해를 통해 생산된 수소를 수첨 반응기에 공급). 따라서, 저압에서 높은 에너지 효율로 청정 수소를 암모니아를 합성하는데 매우 적합한 방법으로 탄소 중립 달성, 수소 경제 사회 활성화를 위해선 반드시 개발해야 하는 방법이다.

3.3.2 금속질화물 계 촉매

암모니아의 촉매 합성은 촉매 표면에서 질소와 수소의 표면 반응에 의존한다. 이 표면 반응은 반응물이 촉매 표면으로 화학 흡착되는 것을 통해 이루어지며, 이는 표면과 반응물과의 화학 결합 형성 때문에 물리 흡착 과정과는 다르다. 흡착 단계에서 반응물이 어떻게 이동하는지가 촉매 이론의 본질이며, 암모니아 합성 및 촉매에 관련된 리뷰는 다수 발표되어 있다 [26,65-67]. Figure 10을 통해서 암모니아 합성공정에 대한 전체적인 개략도를 확인해볼 수 있다. 특히, Saadatjou 등이 발표한 리뷰 논문에서는 철, 코발트, 니켈 질화물 계 촉매에 대해 자세히 다루고 있으며, 암모니아 합성을 위한 전기화학물, 수화물, 질화물, 산화질화물 수화물이 촉진하는 Ru, Fe, Co, Ni 촉매에 대한 최근 기술 및 발전 현황을 다루고 있다[34]. Fe, Ru, Co 등의 금속 기반 촉매 외에도, 다른 성분의 금속 질화물들이 암모니아의 촉매 합성에서 높은 활성을 보여주는 것으로

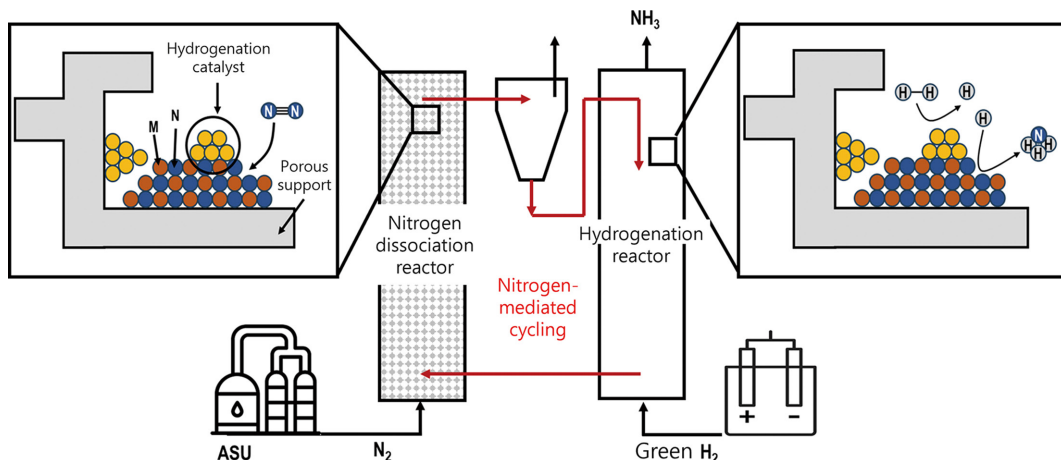


Figure 9. Schematic diagram of the chemical-looping ammonia synthesis process.

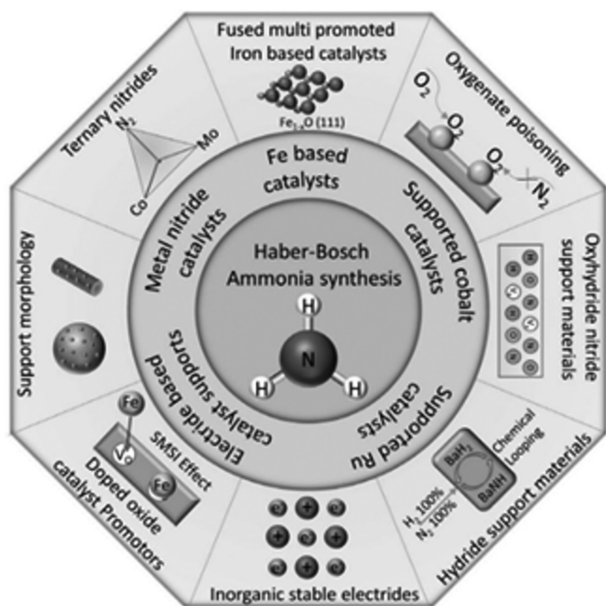


Figure 10. Graphical overview of strategies to improve Haber-Bosch ammonia synthesis [22]. Copyright 2021 Wiley.

알려졌다. 우라늄, 세륨, 바나듐, 몰리브덴, 레늄 등을 기반으로 한 이진 질화물 촉매들이 제시되었다[75].

최근 Sabatier 이론을 바탕으로 질소 성분에 대한 결합력이 크게 다른 두 금속 성분과 질소로 이루어진 삼원 질화물 (ternary nitride)을 고성능 암모니아 합성 촉매로 사용하는 연구가 많이 진행되고 있다. 이 신규 촉매와 관련된 대부분의 논문들은 다양한 암모니아 합성 촉매의 DFT 계산된 전환 빈도수 (TOF: turnover frequency)에 대해 얻어진 Plot을 바탕으로 암모니아 합성 성능에 대한 영향을 설명하고 있다. 이 전환 빈도수 값들은 합성 속도에 대한 미세 동역학 모델과 N₂ 분리 에너지와 활성화 에너지 사이에 존재하는 선형 관계의 조합을 통해 계산되었다. 해당 모델은 칼륨과 세슘의 프로모터를 고려하며, 계산 결과는 Figure 11에 나타나 있다. 만약 두 개의 금속을

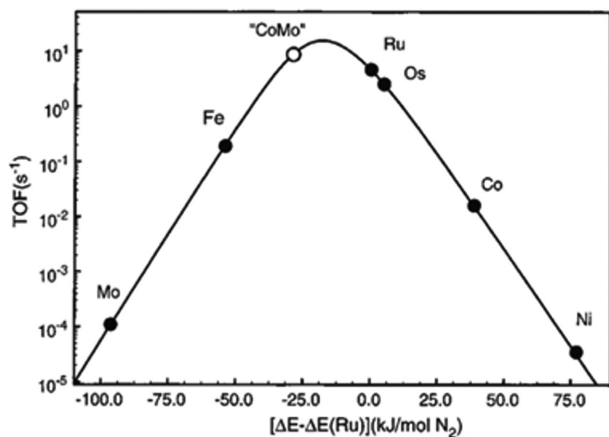


Figure 11. Calculated turnover frequencies for ammonia synthesis as a function of nitrogen adsorption energy (400 °C, 50 bar) [65]. Copyright 2013 World scientific publishing co.

결합하여 삼원 질화물을 만드는 경우, 하나는 질소 흡착 에너지가 너무 높고 다른 하나는 질소 흡착 에너지가 너무 낮다면, 단일 금속 질화물보다 높은 TOF 값을 보이며, 이는 Sabatier 이론에 부합되는 결과이다[65,76]. 일 예로, 플롯에 나타난 Co-Mo 촉매 시스템에서, Mo는 질소를 너무 강하게 결합하지만, 반면에 Co는 질소를 너무 약하게 결합한다[65].

Jacobsen 등은 프로모터와 함께 삼원 질화물 촉매 Fe₃Mo₃N, Co₃Mo₃N, Ni₂Mo₃N을 테스트했으며, 시스템에 필요한 금속 질산염 용액을 암모늄 헵타몰리브데이트 용액과 섞어 이 질화물을 얻었다[77]. 이를 건조하고 400 °C에서 2 h 동안 소성하였으며, 이 과정에서 MMoO₄·xH₂O(여기서 M은 Fe, Co, Ni)가 생성되었고, 이는 암모니아를 이용해 600 °C에서 열처리하였다. 이때, 산화물에 대한 침투나 촉매에 직접적으로 침투를 통해 촉매 프로모터로 세슘 질산염을 사용하였다. 그 결과, 세슘 조촉매가 Fe₃Mo₃N에 합침된 촉매가 가장 높은 암모니아 합성률을 보임을 확인할 수 있었다. 2014년에는 Bion 등에 의해 Ni₂Mo₃N 촉매의 활성에 제조 방법이 끼치는 영향을 자세히 규명하였다[64].

촉매 제조에 두 가지 다른 합성경로를 적용하였는데, 첫 번째는 Ni 불순물 함유량이 높은 재료를 생성하는 NiMoO₄의 질화 방법이며, 두 번째는 Ni 불순물 함유량이 낮은 재료를 생성하는 방법으로, Pechini(MOF를 이용한 세라믹 재료 합성 방법) 방법을 통해 형성된 혼합 단계 전구체의 질화 방법이다. 해당 실험의 결과는, NiMoO₄의 질화를 통해 준비된 촉매에 대해 0.015 mmolNH₃ gcat⁻¹ h⁻¹ 미만의 암모니아 합성 속도가 얻어졌으며, Pechini 방법을 사용하여 준비된 촉매의 경우 동일한 조건(대기압 및 400 °C)에서 합성 속도가 0.395 mmolNH₃ gcat⁻¹ h⁻¹로 증가하였다[64]. 이를 통해 촉매 제조 과정에서의 Ni 불순물이 함유량이 낮을수록 암모니아 합성 속도가 높다는 결과를 확인할 수 있다.

2001년에, Kojima와 Aika는 Co₃Mo₃N 촉매의 제조 방법과 암모니아 합성에 대한 활성에 미치는 효과를 조사하였다[78]. 그들의 제조 과정에서는 코발트 몰리브데이트 수화물을 전구체로 사용하였으며, 이 전구체는 가열된 암모늄 몰리브데이트 용액에 Co(NO₃)₂·6H₂O를 첨가함으로써 제조하였다. 이 전구체 용액에 프로모터로 사용될 질산칼륨과 질산세슘이 추가된 후 건조하고, 수득된 고체 시료는 암모니아로 질화시켰다. 합성된 촉매는 673 K, 0.1 MPa에서 0.652 mmolNH₃ gcat⁻¹ h⁻¹의 촉매 활성을 보였다. K/Co 몰 비율이 0.05인 촉매가 칼륨을 조촉매로 첨가하였을 때 활성도가 0.869 mmolNH₃ gcat⁻¹ h⁻¹로 증가하는 것으로 나타났으며, 특히, Cs/Co 몰 비율이 0.02일 때 가장 높은 촉매 활성(0.986 mmolNH₃ gcat⁻¹ h⁻¹)을 보였다. 이후, Kojima 등은 Co₃Mo₃N 촉매를 더욱 연구하였으며, 주요 흡착 종인 질소 분자가 타 일반 촉매에서 NH₂로, 알칼리 프로모터가 첨가된 촉매에서 NH로 변하는 것을 알아냈다[79]. 더불어, 체계적인 실험을 통해 Co₃Mo₃N 촉매가 973 K에서 3 h

또는 873 K에서 12 h의 열처리를 통해 가장 잘 합성된다는 점을 알아냈다.

Mckay 등은 $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ 촉매와 더불어 $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$, $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$, $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$, $\beta\text{-Mo}_2\text{N}_{0.78}$, 그리고 $\delta\text{-MoN}$ 을 합성하여 암모니아 합성에 가장 적합한 금속 질화물 성분을 찾는 연구를 수행하였다[80]. $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ 시료는 MoO_3 전구체를 암모니아 가스를 사용하여 질화, $\beta\text{-Mo}_2\text{N}_{0.78}$ 촉매는 $\text{H}_2 + \text{N}_2$ 혼합가스를 이용하여 마이크로 반응기 내에서 고온 열처리, MoN 촉매는 MoS_2 분말을 암모니아 가스를 사용하여 질화, $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$, $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$, $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 촉매는 Co, Fe, 또는 Ni의 금속 질산염을 암모늄 폴리브레이트 용액과 혼합 후 건조하고 암모니아 가스를 사용하여 질화하여 합성할 수 있었다. 이 촉매들을 암모니아 합성 반응에 사용한 결과 $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ 촉매는 과거 Kojima와 Aika가 보고했던 수치보다 현저히 낮은 촉매 성능을 보이는 것을 알 수 있었다[78].

한편, Cao 등은 전이금속과 알칼리 금속 아미드 계 촉매에 대해 연구하였다[81]. $\text{Rb}_2[\text{Mn}(\text{NH}_2)_4]$ 와 $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{NH}_2)_4]$ 의 화학식을 갖는 두 종류의 촉매는 상온 및 0.7 MPa 암모니아 조건 하에서 볼 밀링을 통해 합성할 수 있었다. 두 촉매 모두 기존에 가장 높은 성능을 보인 삼원 질화물(ternary nitride) 촉매

인 $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ 보다 훨씬 우수한 성능을 보였다. $(\text{K}_2[\text{Mn}(\text{NH}_2)_4]: 11 \text{ mmolNH}_3 \text{ gcat}^{-1} \text{ h}^{-1}, \text{Rb}_2[\text{Mn}(\text{NH}_2)_4]: 6 \text{ mmolNH}_3 \text{ gcat}^{-1} \text{ h}^{-1}, \text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}: 5.3 \text{ mmolNH}_3 \text{ gcat}^{-1} \text{ h}^{-1}, 400 \text{ }^\circ\text{C}, 1 \text{ MPa})$ [77,81]. 특히, 신규 금속 아미드 계 촉매들은 다른 금속 질화물 촉매들보다 더 낮은 압력에서도 더 높은 활성을 보였다는 점이 괄목할 만하다.

Ye 등은 니켈 질화물 촉매, 특히, Ni-CeN에 대해 심도 있는 연구를 진행하여 질화물의 암모니아 합성 반응 원리를 자세히 규명할 수 있었다[82]. 이들이 개발한 신규 촉매 Ni-CeN는 400 °C, 0.9 MPa, WHSV = 36,000 ml gcat⁻¹ h⁻¹ 조건 하에서 6.5 mmolNH₃ gcat⁻¹ h⁻¹의 암모니아 합성률을 보였다. 금속 질화물인 CeN에서 생성된 질소 빈자리는 N₂ 분자의 활성화 및 해리를 촉진하고, 니켈은 H₂ 분자의 활성화 및 해리를 촉진함을 확인하였다. 합성 연구와 더불어 진행된 이론적 분자 계산을 통해 Ni의 강한 수소 흡착 에너지는 공촉매의 질소 공백에 비해 -1.30 eV와 -0.62 eV로, Ni 촉매에서 분리 수소 흡착 단계가 우선적으로 발생한다고 밝혔다. 암모니아는 CeN 촉매의 흡착된 수소와 격자 질소의 반응에서 생성되며, 이로 인해 생성된 공백 위치는 질소 가스 처리를 통해 채워지고 다시 연속적인 암모니아 합성이 가능하다. 이에 대한 제안된 메커니즘은 순수

Table 1. Catalytic ammonia synthesis activities of molybdenum nitride and ternary nitrides [80]

Catalyst ¹	T (°C)	P (MPa)	WHSV (mL/g·h)	Rate (mmol/g·h)	Ref.
$\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$	400	0.1	9,000	0.034	[80]
$\beta\text{-Mo}_2\text{N}_{0.78}$	400	0.1	9,000	0.035	[80]
$\delta\text{-MoN}$	400	0.1	9,000	0.004	[80]
$\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$	400	0.1	9,000	0.167	[80]
$\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$	400	0.1	9,000	0.652	[78]
$\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$	400	0.1	9,000	0.095	[80]
$\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$	400	0.1	9,000	0.029	[80]
$\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$	400	0.1	9,000	0.395	[64]
$\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ (Cs)	400	0.1	9,000	0.869	[78]
$\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ (K)	400	0.1	9,000	0.986	[78]
NiCoMo_3N	400	0.1	12,000	0.166	[84]
Ni-LaN	400	0.1	36,000	5.543	[19]
$\text{Ni}_{1.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_3\text{N}$	400	0.1	5,200	0.354	[85]
CeN NPs	400	0.9	36,000	1.450	[82]
$\text{K}_2[\text{Mn}(\text{NH}_2)_4]$	400	1	6,000	11.141	[81]
$\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$	400	10	-	30 ²	[77]
$\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$	400	10	-	120 ²	[77]
$\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$	400	10	-	90 ²	[77]
$\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$	400	10	-	80 ²	[77]
$\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ (Cs)	400	10	-	1,040 ²	[77]
$\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ (Cs)	400	10	-	440 ²	[77]
$\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ (Cs)	400	10	-	530 ²	[77]

¹The elements inside the parentheses are cocatalysts, ²units: mL/g·h

CeN 촉매를 사용하여 $^{15}\text{N}_2$ 와 H_2 로 암모니아 합성을 수행하는 질소 동위원소 실험을 통해 밝혀졌으며, 이는 CeN의 격자 질소(^{14}N)가 암모니아 합성에 활용된다는 것을 보였다. 더불어, 이론적 DFT 계산 결과, 질소 공백 생성 에너지가 Ni-CeN에 대해 가장 낮았고, Ni-LaN, Ni-YN, 그리고 마지막으로 가장 높은 질소 공백 생성 에너지를 가진 Ni-ScN에 대해 더욱 증가하는 것을 발견하였다.

위의 Table 1에서 볼 수 있듯이 질화물 기반 촉매들은 기존의 Fe, Co 기반 촉매들보다 매체 순환식 암모니아 합성 반응에서 월등한 성능을 보인다는 점을 알 수 있다[78,83]. 그러나, 이러한 질화물 촉매의 비용은 일반적으로 산화철 촉매에 비해 훨씬 높으며, 이는 대규모 상업화 시 주요 장벽으로 남게 된다. 또한, 고압, 고온 조건 하에서 대부분의 질화물은 O_2 , H_2O , CO 불순물 등의 산화제들에 의해 질화물 또는 산화물로 산화되는 경향이 크다. 한편, 금속질화물의 표면 활성점을 극대화하기 위해 비표면적이 큰 다공성 구조를 갖도록 합성하는 방법을 개발하는 것도 현재 큰 과업이다. 하지만, 비표면적이 큰 산화 알루미늄, 산화 규소와 다르게 전이금속 산화물, 더욱이 금속 질화물은 다공 구조를 갖게 합성하는 것은 매우 난이도가 높으며 지금까지도 일반화된 합성법이 개발되지 않았다. 금속 산화물 또는 질화물은 벌크 상 결정을 형성하는 경향이 크며 특히, 질화물의 경우 합성 시 온도가 높기 때문에 골격이 소결되거나 두꺼워져 비표면적을 증가시키기 매우 어려워 이를 해결하기 위해 체계적이고 도전적인 소재 개발 연구가 반드시 동반되어야 한다.

3.4 첨단 암모니아 합성 기술

3.4.1 플라즈마 암모니아 합성 방법

최근 몇 십 년간, Haber-Bosch 공정에 대한 대안으로 플라즈마 촉매가 주목을 받고 있다. 고반응성을 가진 플라즈마의 전자, 이온, 원자, 그리고 라디칼이 화학 반응속도를 크게 향상시켜, 상온 및 대기압에서도 암모니아 생산을 가능하게 한다. 하지만 플라즈마 촉매의 효율성은 여전히 Haber-Bosch 공정에 비해 떨어지며, 복잡한 플라즈마-촉매 상호작용의 메커니즘에 대한 이해 부족이 그 원인 중 하나로 지적되고 있다. 그럼에도 플라즈마 촉매작용에 대한 연구가 지속되는 이유는 플라즈마 촉매작용이 에너지 효율성 증대, 자본 비용 감축, 촉매 수명 연장 등의 여러 이점을 지니며 높은 잠재력을 가지고 있기 때문이다. 또한, 대기압 플라즈마 방전을 이용한 상업적 오존 제조 등의 사례를 기반으로 상업적 규모로의 확대 가능성이 높게 책정되고 있다[86-88].

플라즈마 촉매의 주된 이점 중 한가지는 비평형적 특성이다 [89]. 플라즈마 상태에서는 전자, 이온, 원자 등의 다양한 종류가 존재하고 각각의 온도가 다르다는 점에서 비평형적인 상태를 나타내며, 이런 비평형적 특성은 반응 물질의 생성과 반응 경로에 크게 영향을 준다. 강력한 전기장 하에 가스 분자는

부분적으로 이온화되며(산업 응용에서는 대개 이온화 정도가 $10^{-8} \sim 10^{-2}$ 범위에 이룸) 방전이 시작된다. 이때, 전형적인 대기압 저온 방전에서 평균 전자 에너지는 대략 $1 \sim 2$ eV로, 이는 약 12,000 ~ 23,000 K의 온도에 해당한다. 이는 플라즈마 부피 내 무거운 중(분자, 원자, 이온)의 에너지보다 훨씬 높지만, 무거운 중의 이탈 및 이온화 에너지에 비해서는 여전히 작은 값이므로, 무거운 중들을 묶어두며 전자와 이온의 높은 밀도를 만들어낸다. 이렇게 얻어진 플라즈마 방전 내의 전자 및 이온들은 이온화 또는 이탈 과정을 촉진할 뿐만 아니라, 분자의 들뜸 상태와 반응 중간체의 생성을 제공하여 추가 화학 반응 경로를 열어준다. 예를 들어, 질소 분자의 진동상태가 첫 번째로 들뜸 상태 수준인 $\text{N}_2(\nu = 1)$ 에 도달하기 위해서는 0.3 eV의 에너지 입력이면 충분하며, 앞서 언급한 $1 \sim 2$ eV 수치에 비해 낮은 것을 확인할 수 있다[90]. 그러나, 진동을 통해 들뜸 상태에 도달한 분자들은 이온, 해리된 원자나 전자적으로 들뜸 상태에 도달한 분자들보다 훨씬 높은 밀도로 생산되므로, 해당 부분을 유의하여 조절하는 것이 가스 상태나 표면에서 반응성 플라즈마 촉매 환경을 지속하는 데 중요한 역할을 한다.

플라즈마 촉매는 비평형적 특성과 더불어, 촉매 재료와 플라즈마 간의 상호작용을 통해 장점을 나타낸다. 절연체 재료가 촉매로 사용될 때, 그 절연체의 존재 여부에 따른 전기장 분포의 변화로 인해 플라즈마 특성에 영향을 준다. 이는 특정 기하학적 형상과 물질 특성에 따라, 전자, 이온 및 라디칼을 증가시킬 수 있으며, 불규칙한 스트리머(streamer)부터 안정적인 방전으로 플라즈마 방전 체제를 이동시킬 수도 있다[87,88]. 플라즈마 생성을 위해 사용된 전기장 또는 플라즈마에 의해 생성된 UV 광자의 영향으로 향상된 표면 반응성은 화학적으로 활성화된 종들의 가속화된 생산을 통해 플라즈마 방전의 구성에도 영향을 줄 수 있다. 강한 전기장에 노출되는 것은 표면 반응성에 영향을 주는 중요한 요소로 여겨진다. 복잡한 플라즈마-촉매 환경 내에서 전기장의 기여를 분리하는 것은 단순한 작업이 아니지만, 흡착체와 표면 원자 간의 전자 교환으로 촉매 반응을 이해하는 관점에서 보면, 전기장은 전자 교환 과정을 교란하거나 촉진하는 중요한 요인일 수 있다고 추론된다 [91,92]. 더불어, 서로 다른 촉매 표면은 화학 반응성 측면에서 다르게 반응하지만, 플라즈마와 촉매 표면간 상호작용이 특정 촉매 공정의 성능에 큰 차이를 만들 수 있다는 것이 입증되었다[93].

암모니아 합성에 사용되는 플라즈마는 크게 열 플라즈마, 저압 플라즈마, 비평형 대기압 플라즈마 3가지로 구분된다[94]. 열 플라즈마는 일반적으로 대기압에서 열 평형을 이루고 있으며, 1 eV 이상의 높은 가스 및 전자의 온도를 가지고 있다. 그러나, 공정 온도의 제한점과 플라즈마보다 낮은 온도에서 플라즈마-촉매 상호작용이 일어나도록 특별한 장치가 필요하기 때문에, 열 플라즈마를 사용한 암모니아 합성은 성공 사례가 적다[94,95]. 성공 사례의 일례로, Nakajima와 Sekiguchi의 대기

압 마이크로웨이브 플라즈마를 사용한 합성 실험이 있다. 실험은 일반적으로 1,000 K 이상의 높은 가스 온도 및 1 kW 전력 입력에서 방전 중심부에서 열 평형에 가까운 상태로 진행되었으며, 암모니아 생산률은 약 $0.0440 \text{ mmol min}^{-1}$ 로 매우 낮았다 [97]. 그러나 해당 실험은 암모니아 생산이 질소 원자, 분자 이온 및 기타 준안정 분자보다는 NH 라디칼의 농도와 직접적으로 상관 관계가 있다는 증거를 제공했다. 또한 외부 전자장장이 없는 지역에서 H_2 분자에 의한 소멸이 암모니아 생산을 증가시키는 것이 관찰되었고, 반면 헬륨 소멸은 동일한 효과를 제공하지 않았다. 또한 활성 플라즈마 체적에 아르곤을 추가함으로써 N_2 전환율이 증가했으며, 이는 아르곤 이온으로부터의 전하 이동에 의해 시작된 NH 라디칼 생성의 강화를 통한 것으로 보인다. 열플라즈마를 이용한 암모니아 합성에 관한 다른 연구 중 특히 Van Helden 등의 연구가 괄목할만하다. 해당 연구에서는 연속 아크 플라즈마 시스템이 사용되었다. Figure 12와 같이, 고온에서 고출력(2 ~ 8 kW)을 사용하여 반응 물질을 높은 유량으로 생성하도록 설계된 고밀도 플라즈마 근원지와, 저압에서 분자가 재결합하는 하류 플라즈마를 화학 반응의 종 소스로 사용하는 원거리 처리실로 구성되어 있다. 플라즈마 근원지의 가스 입구를 통해 N_2 와 H_2 를 동시에 공급했을 때 (Figure 12의 (a)), 원거리 처리실의 가스 N_2 와 H_2 를 동시에 또는 N_2 와 H_2 각각 공급했을 때(Figure 12의 (b))와 비교하여 암모니아 생산이 최대화되었다(한 반응기 설계에서 10 vol.% 이상)[100].

저압 플라즈마를 이용한 암모니아 생산공정은, 절대 밀도 (absolute density)가 낮고 그에 따라 NH_3 분자의 생산 속도가 낮다는 본질적인 단점에도 불구하고, 플라즈마 촉매의 메커니즘에 대한 기본적인 이해를 얻기 위해 널리 연구되어 왔다. 저압 플라즈마는 몇 Pa부터 몇 백 Pa 범위의 압력에서 일반적으로 운영되며, 이러한 압력 조건에서는 고에너지의 전자들과 이온들이 중요한 역할을 한다. 여기서 들뜬 상태의 종 및 원자의 농도는 기본 상태 분자에 비해 높지만, 절대 밀도는 대기압 플라즈마보다 여전히 낮은 상태로 운영된다. 그중 Uyama와 Matsumoto의 연구 역시 주목할 만하다. 동일한 반응기 튜브와

촉매 배열을 사용하여 암모니아 합성을 위해 마이크로파(2.45 GHz)와 RF(13.56 MHz) 플라즈마 소스 모두 사용되었다. 해당 연구에서 마이크로파 플라즈마가 더 많은 N 및 H 원자와 NH_x 라디칼을 생성했다[101]. 즉, 보다 낮은 이온 생성률을 보였고, RF를 사용했을 때보다 암모니아 수율이 두 배 더 높다는 것을 밝혀냈다. 결론적으로 암모니아 생산에 있어 원자상 N 및 H 그리고 NH_x 라디칼이 이온종보다 더 중요하다는 것을 보여준다[101]. 하지만, Figure 13에서 볼 수 있듯이 그들의 두 번째 논문에서는 NH와 H 농도가 증가하더라도, 파워가 증가함에 따라 NH_3 생산이 감소하는 현상이 이전 결론과 모순되는 결과가 얻어졌다[102]. 고밀도의 원자 수소가, 분해 반응의 촉진을 통해 암모니아 생산 속도를 저하시켰다는 가능성을 제시했으며, 저자들이 직접 언급하지 않았지만, NH_3 의 전자 충격에 의한 분해를 증가와 증가된 전자 수밀도 간의 관련성이 있을 수 있다[89].

비평형 대기압 플라즈마의 낮은 공정 온도와 높은 생산률은 플라즈마 촉매와 관련된 많은 중요한 연구들로 이어졌으며, 암모니아 합성 응용 역시 예외가 아니다[103,104]. 대기압 방전은 다양한 전극 및 반응기 구성을 가질 수 있으나, 고압에서의 분해를 가능하게 하기 위해 높은 전기장이 항상 필요하기 때문에 방전 간격과 부피는 일반적으로 저압 플라즈마보다 작다. 이때 전자와 이온은 저압 플라즈마에서보다 에너지가 낮기 때문에, 고밀도 중성 라디칼과 흥분된 분자들을 포함하는 화학 반응이 지배 반응이 된다. 이 방식에서는 펄스 스트리머, 마이크로그래프 방전, 및 패킹 베드 DBD(유전체 장벽 방전) 등과 같은 다양한 형태의 플라즈마 소스와 넓은 범위의 촉매 재료가 보고되었다[105-108]. 대기압에서의 방전은, 매우 낮은 전자 에너지로 인한 이온 및 원자 종(species)의 낮은 밀도 등과 같이 저압 플라즈마의 전형적인 특성들과 상당한 차이를 보인다. 그러나, 표면 반응의 중요한 역할 및 반응물의 높은 절대 수치 밀도 때문에 열 플라즈마와 저압 플라즈마보다 더 높은 암모니아 생산율 및 수치 밀도가 얻어진다[108-110]. 따라서 저온 대기압 방전은 플라즈마 촉매를 통한 암모니아 생산에 가장 매력적인 플라즈마 체제 및 구성으로 간주되며, 생산 속도는

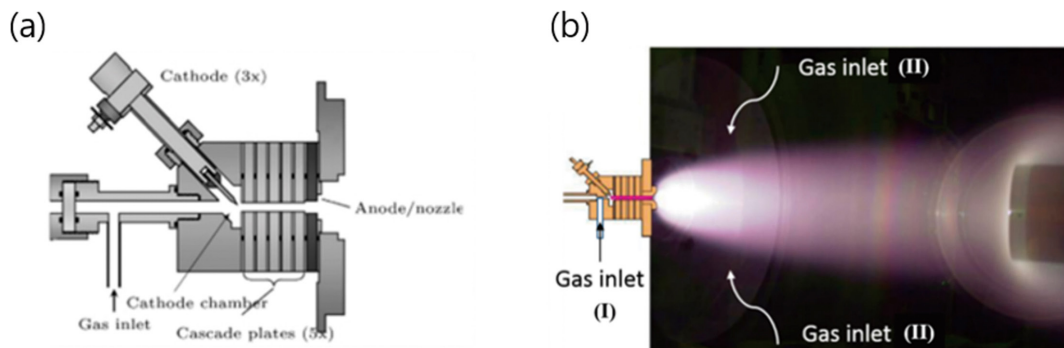


Figure 12. (a) Schematic of the expanding cascade arc plasma source [98] (reprinted with permission from IOP Publishing). (b) Photograph of the discharge in the active plasma region and the remote processing chamber [99] (reprinted with permission from IEEE).

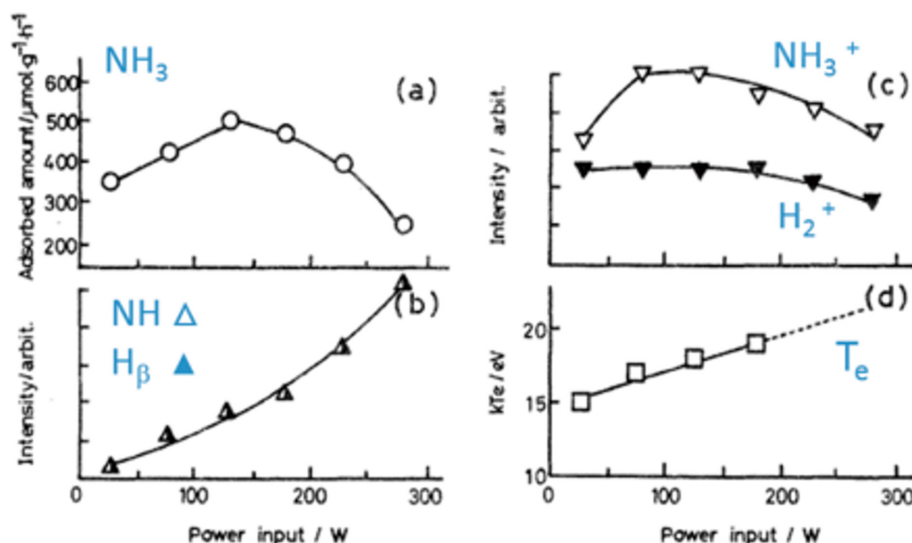


Figure 13. Influence of input power on (a) produced ammonia concentration on zeolite, (b) intensities of the band head of NH (A3 Π – X3 Σ-) (△) and the hydrogen atomic line (H_β) (▲), (c) intensities of the peaks due to NH₃⁺ (▽) and H₂⁺ (▼), and (d) the electron energy kTe (reprinted with permission from Springer) [102].

최대 0.700 mmol·min⁻¹에 이르고, 생성된 암모니아의 농도는 12 wt.%에 달하며, 최근 에너지 효율은 25 ~ 30 g-NH₃ kWh⁻¹ 까지 높은 수치를 보여준다[108,111]. 그러나 이러한 결과들은 모두 다른 시스템에서 나온 것이며, 각 접근법에는 장단점이 있다. 또한, 이러한 매개변수들이 상업 규모의 Haber-Bosch 공정과 경쟁할 수 있는 수준이 되려면 아직 개선해야 할 부분이 많다. 이를 위해서는 표면 반응 모니터링과 같이, 플라즈마 촉매의 기저 메커니즘에 대한 심층적인 실험적 및 이론적 검토가 요구되며, 반응성 종(species)의 높은 밀도에도 불구하고 효율적인 암모니아 생산을 방해하는 문제들을 해결하는 데 필요한 사항이다.

이처럼 암모니아 생산에 있어 플라즈마 촉매를 통한 암모니아 생산은 여러 장점을 지니고 있으며, 앞으로 소규모 생산 현장 및 저전압 대량 방전 현장에 많이 사용될 것으로 예상된다. 하지만 현재 기술수준은 TRL 3의 실험실 규모 수준이며, 에너지 사용량도 26 MJ/mol-NH₃로, 기존의 Haber-Bosch 공정(0.5 MJ/mol-NH₃)과 견줄만한 성능이 나오지 않고 있다[122]. 따라서 가스 상태 플라즈마의 화학적 과정과 표면 상호작용을 더욱 깊이 이해함으로써 효율성을 개선할 수 있는 다양한 방법을 모색해야 한다. 현재는 전자 온도의 최적화 설정, 가스 온도 제어, 표면 반응 극대화, 플라즈마 공정에 사용되는 촉매 최적화, 반응기 설계 등을 주요 개선 과제로 언급한다[90,96,112-114]. 특히, 플라즈마 촉매의 최적화가 활발히 이루어지고 있다. 지금까지 암모니아의 농도 측면에서 가장 효과적이라고 언급되는 촉매로는 MgO에 지지된 Cs-Ru가 있으며, 가스 순환을 통해 생성된 암모니아의 농도가 12%에 이르는 것으로 보고된다[85]. 하지만, Ru의 높은 가격은 여전히 경제적인 부담을 주고 있으며, 이를 개선하기 위해 나노 다이몬드형 코팅, 카

르보닐(C=O) 그룹의 기능성 촉매 등의 여러 노력이 이루어지고 있다[115,116]. 특히, 암모니아 합성 응용 분야에서 주목할 만한 신규 촉매 중, Ru이 탑재된 전극 [Ca₂₄Al₂₈O₆₄]⁴⁺(e⁻)₄ (Ru/C12A7:e)가 플라즈마 촉매 연구를 위한 좋은 후보로 여겨진다. 해당 전극(C12A7:e)은 Ru 촉매를 위한 효율적인 전자 공여체로 화학적으로 안정적이며, 수소의 흡착과 탈착을 가역적으로 가능하게 한다. 결과적으로, 반응 활성화 에너지가 거의 절반이 줄어들며, 열적 암모니아 생산에서 다른 유형의 Ru 탑재 촉매 대비 촉매 활성이 10배 향상되었다[91]. 그러나 위에서 언급한 바와 같이, 열적 촉매 최적화가 반드시 플라즈마 촉매의 최적 조건과 일치하지는 않는다는 점을 유의해야 한다.

3.4.2 기계화학적 암모니아 합성 기술

암모니아를 합성하는 반응은 앞서 언급했던 것처럼 N₂ + 3H₂ → 2NH₃ (ΔH° = -92 kJ/mol)로 표현되는 발열 반응이다. Le Châtelier의 원리에 따라 온도를 낮추면 이론상 암모니아로의 전환이 촉진될 수 있다. 저온에서의 유리한 열역학적 평형과 저압에서의 반응 용이성으로 인해 온화한 조건에서의 암모니아 합성방법은 첨단 암모니아 합성기술로 주목받고 있다[117-119]. 또한 Haber-Bosch 공정의 고온 고압(400 ~ 500 °C 및 100 bar 이상) 조건은 역학적인 이유로 주변조건(ambient condition)에서 수행되기 어렵다는 한계점을 가지기도 한다. 최근 UNIST 백종범 교수 연구팀은 45 °C 1 bar의 온화한 조건에서 철 분말을 촉매로 한 볼 밀링(ball milling) 방식을 통해 암모니아를 합성(최대 암모니아농도 82.5 vol%)하는 연구 결과를 발표했다. 이 연구의 암모니아 합성은 Figure 14에서 볼 수 있듯 질소의 해리와 수소화로 간단히 두가지 메커니즘으로 나눌 수 있다. 먼저 안정한 N₂가 철 입자의 결합 [Fe(N*)]

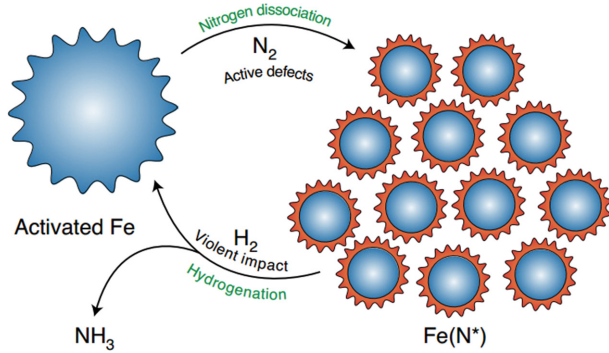


Figure 14. Schematic illustration of the ammonia synthesis process [120]. Copyright 2018 Springer Nature.

에 흡착되어 질소 원자로 해리된다. 여기서 $Fe(N^*)$ 는 질소화된 철 입자를 의미하는데, 볼 밀링 과정에서 반복적인 충돌로 인해 생성된 저배위 결함(low coordinated defect, 활성 결함)은 질소 해리에 매우 적합하다[120]. 이후 해리된 N^* 원자는 $NH_x^*(x = 1 \sim 3)$ [중간체 $NH_x^*(x = 0 \sim 2)$]으로 수소화된다. 추가로 전달된 에너지에 의해 NH_x^* 종은 철 표면에서 분리되고 최종적으로 암모니아가 합성된다. 특히, 볼 밀링 사이클에서 철 촉매는 촉매 크기가 물리적인 힘에 의해 크기가 작아지며 더 많은 결함을 생성하고, 작은 $Fe(N^*)$ 는 더 많은 N^* 을 흡수할 수 있다[120]. 이렇듯 암모니아 합성 반응에 철 촉매 충돌을 통해 발생한 기계적 힘이 이용되기 때문에 이 방식을 기계화학적(mechanochemical) 암모니아 합성이라고 부르기도 한다.

볼 밀링의 주된 장점은 대형화가 쉽고 편리하다는 것이다. 또한, 공정 조건이 온화하여 장치 구성이 간단하고 용이하다. 대규모 반응기가 필요한 전통적인 암모니아 합성과 달리, 유연한 규모의 현장 제조가 가능하다. 이렇듯 볼 밀링을 기반으로 한 이 기술을 분산형 인프라로 적용하여 수소 및 암모니아 보관 및 운송 비용을 절감할 뿐만 아니라 반응 질소의 누출 위험성 또한 감소시키는 이점을 가진다. 하지만, 아직 한계점도 존재한다. 볼 밀링을 통한 암모니아 합성과정의 에너지 소비는 4.5×10^{12} J로 실험실 규모의 Haber-Bosch 공정에는 충분히 경쟁력이 있지만, 산업 규모의 최첨단 Haber-Bosch 공정에 비해서는 아직 에너지 효율이 매우 낮다 Hosono et al. [121]. 암모니아 합성을 위한 기계화학적 방법은 아직 실험실 규모 수준에 있으므로 촉매성능을 더욱 향상시키고 반응기를 최적화하여 충분히 개선될 수 있을 것이다[122,123]. 이렇듯 첨단 암모니아 합성 기술은 청정 수소 저장을 위한 고효율, 저탄소 배출을 위한 해결책이 될 수 있을 것으로 보인다.

4. 결 론

본 논문에서는 철 산화물 촉매부터 최근에 개발된 루테튬 촉매 및 새로운 소재에 이르기까지, 저압 및 저온에서 암모니아

의 고효율 합성을 위해 개발된 다양한 촉매들을 소개했다. 또한, 화학순환 공정, 플라즈마 방법, 기계화학 합성과 같은 전통적인 열화학 합성 방법의 대안적 접근 방식도 살펴보았다. 이러한 다양한 방법론 중 공통적인 목표는 매우 견고한 질소 분자를 잘 끊을 수 있도록 유도한다는 점이다. 그러나 연구자들의 지속적인 노력에도 불구하고, 저압 및 저온 암모니아 합성 공정 및 관련된 촉매나 공정의 상용화에는 여전히 상당한 기술적 및 경제적 장벽이 남아 있다. 그린 수소 저장을 위한 저압 및 저온 암모니아 합성 기술의 발전을 가속화하고 탄소 중립 달성에 기여하기 위해서는, 분자계산, 소재, 반응, 공정 연구자들의 협력과 주의가 더욱 필요하다고 생각한다.

감 사

This work was also supported by INHA UNIVERSITY Research Grant.

References

- Bouckaert, S., Pales, A., McGlade, C., Wanner, B., Varro, L., D'Ambrosio, D., and Spencer, T., "Net Zero by 2050 : A Roadmap for the Global Energy Sector," *NASEM* (2021).
- https://www.mofa.go.kr/www/brd/m_4080/view.do?seq=371966 (accessed Dec. 2021).
- <http://www.me.go.kr/home/web/board/read.do?boardMasterId=1&boardId=1533570&menuId=10525> (accessed Jun. 2022).
- Hydrogen Economy Activation Roadmap, Ministry of Trade, Industry and Energy Document (Released on January 17, 2019).
- Promotion of Overseas Clean Hydrogen Introduction Before 2030, Ministry of Trade, Industry and Energy Press Release (Released on June 23, 2020).
- Abe, J. O., Popoola, A. P. I., Ajenifuja, E., and Popoola, O. M., "Hydrogen Energy Economy and Storage: Review and Recommendation," *Int. J. Hydrogen Energy*, **44**, 11901-11919 (2019).
- Hopstad, A. L. H., Argyriadis, K., Manjock, A., Goldsmith, J., and Ronold, K. O., "DNV GL Standard for Floating Wind Turbines," *J. Offshore Mech. Arct. Eng.*, **51975**, V001T01A020 (2018).
- <https://www.chosun.com/economy/industrycompany/2023/10/16/CPTKPWPI7FH43IC5HULQVY6NBM/> (accessed Oct 2023).
- Schuler, T., Kimura, T., Schmidt, T. J., and Buchi, F. N., "Towards a Generic Understanding of Oxygen Evolution Reaction Kinetics in Polymer Electrolyte Water Electrolysis," *Energy Environ. Sci.*, **13**, 331-344 (2020).
- Wolf, P., Klingler, M., Schmidt, M., and Kurze, M., "Ammonia-Fed Fuel Cells for a Locally CO_2 -Free Energy Supply in the Telecommunications Industry-A Comparative Techno-Economic

- Analysis,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **13**, 2153-2166 (2020).
11. Liu, H., “Ammonia Synthesis Catalysts: Innovation and Practice,” World Scientific (2013).
 12. Choi, J. H., Lee, S. C., Lee, J., Kim, G. M., and Lim, D. H., “Optimization for Ammonia Decomposition over Ruthenium Alumina Catalyst Coated on Metallic Monolith using Response Surface Methodology,” *Clean Technol.*, **28**, 218-226 (2022).
 13. Kitano, M., Inoue, Y., Sasase, M., Kishida, K., Kobayashi, Y., Nishiyama, K., Tada, T., Kawamura, S., Yokoyama, T., Hara, M., and Hosono, H., “Self-Organized Ruthenium-Barium Core-Shell Nanoparticles on a Mesoporous Calcium Amide Matrix for Efficient Low-Temperature Ammonia Synthesis,” *J. Energy Chem.*, **57**, 2648-2652 (2018).
 14. Sato, K., Miyahara, S.-I., Ogura, Y., Tsujimaru, K., Wada, Y., Toriyoma, T., Yamamoto, T., Matsumura, S., and Nagaoka, K., “Surface Dynamics for Creating Highly Active Ru Sites for Ammonia Synthesis: Accumulation of a Low-Crystalline Oxygen-Deficient Nanofraction,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **8**, 2726-2734 (2020).
 15. Luz, I., Parvathikar, S., Carpenter, M., Bellamy, T., Amato, K., Carpenter, J., and Lail, M., “MOF-Derived Nanostructured Catalysts for Low-Temperature Ammonia Synthesis,” *Catal. Sci. Technol.*, **10**, 105 (2020).
 16. Carreira, E. M., “Journal of the American Chemical Society: A Look Back at 2022 and Forward to 2023,” *J. Am. Chem. Soc.*, **145**, 1364-11374 (2023).
 17. Jacobsen, C. J., Dahl, S., Clausen, B. S., Bahn, S., Loadottir, A., and Nørskov, J. K., “Catalyst Design by Interpolation in the Periodic Table: Bimetallic Ammonia Synthesis Catalysts,” *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 8404-8405 (2001).
 18. Hattori, M., Iijima, S., Nakao, T., Hosono, H., and Hara, M., “Solid Solution for Catalytic Ammonia Synthesis from Nitrogen and Hydrogen Gases at 50 °C,” *Nat. Commun.*, **11**, 2001 (2020).
 19. Ye, T.-N., Park, S.-W., Lu, Y., Li, J., Sasase, M., Kitano, M., Tada, T., and Hosono, H., “Vacancy-Enabled N₂ Activation for Ammonia Synthesis on an Ni-Loaded Catalyst,” *Nature*, **583**, 391-395 (2020).
 20. Hara, M., Kitano, M., and Hosono, H., “Ru-Loaded C12A7: e⁻ Electride as a Catalyst for Ammonia Synthesis,” *ACS Catal.*, **7**, 2313-2324 (2017).
 21. Wang, P., Chang, F., Gao, W., Cuo, J., Wu, G., He, T., and Chen, P., “Breaking Scaling Relations to Achieve Low-Temperature Ammonia Synthesis through LiH-Mediated Nitrogen Transfer and Hydrogenation,” *Nat. Chem.*, **9**, 64-70 (2017).
 22. Humphreys, J., Lan, R., and Tao, S., “Development and Recent Progress on Ammonia Synthesis Catalysts for Haber-Bosch Process,” *Adv. Energy Sustainability Res.*, **2**, 2000043 (2021).
 23. Liu, H., Ammonia Synthesis Catalysts Innovation and Practice, 1st ed, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. And Chemical Industry Press, Singapore and Beijing, 21-30 (2013).
 24. Boudart, M. and Khammoum, S. B., “Ammonia Synthesis on Supported Iron Catalyst,” *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.*, **164**, 15 (1972).
 25. Anokhin, V. N., Menshov, V. N., and Zuev, A. A., “Kinetics of Ammonia-Synthesis,” *J. Appl. Chem.*, **3**, 48 (1975).
 26. Weiss, W. and Ranke, W., “Surface Chemistry and Catalysis on Well-Defined Epitaxial Iron-Oxide Layers,” *Prog. Surf. Sci.*, **1**, 70 (2002).
 27. Schwertmann, U. and Cornell, R. M., Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization, 2nd ed, Vch Publishers, NY, USA, 136-137 (1991).
 28. Almquist, J. A. and Crittenden, E. D., “A Study of Pure-Iron and Promoted-Iron Catalysts for Ammonia Synthesis,” *Ind. Eng. Chem.*, **18**, 1307-1309 (1926).
 29. Spencer, N. D., Schoonmaker, R. C., and Somorjai, G. A., “Iron Single Crystals as Ammonia Synthesis Catalysts: Effect of Surface Structure on Catalyst Activity,” *J. Catal.*, **74**, 129-135 (1982).
 30. Spencer, N. D., Schoonmaker, R. C., and Somorjai, G. A., “Iron Single Crystals as Ammonia Synthesis Catalyst: Effect of Surface Structure on Catalyst Activity,” *J. Catal.*, **74**, 129-135 (1982).
 31. Aika, K.-I. and Ozaki, A., “Kinetics and Isotope Effect of Ammonia Synthesis over a Singly-Promoted Iron Catalyst,” *J. Catal.*, **19**, 350-352 (1970).
 32. Baranski, A., Bielanski, A., and Pattek, A., “Kinetics of Reduction of Iron Catalysts for Ammonia Synthesis,” *J. Catal.*, **26**, 286-294 (1972).
 33. Honkala, K., Hellman, A., Remediakis, I. N., Logadottir, A., Carlsson, A., Dahl, S., Christensen, C. H., and Nørskov, J. K., “Ammonia Synthesis from First-Principles Calculations,” *Science*, **307**, 555-558 (2005).
 34. Saadatjou, N., Jafari, A., and Sahebdelfar, S., “Ruthenium Nanocatalysts for Ammonia Synthesis: A Review,” *Chem. Eng. Commun.*, **202**, 420-448 (2015).
 35. Wang, Z. Q., Ma, Y. C., and Lin, J. X., “Ruthenium Catalyst Supported on High-Surface-Area Basic ZrO₂ for Ammonia Synthesis,” *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **378**, 307-313 (2013).
 36. Narasimharao, K., Seetharamulu, P., Rao, K. R., and Basahel, S. N., “Carbon Covered Mg-Al Hydrotalcite Supported Nanosized Ru Catalysts for Ammonia Synthesis,” *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **411**, 157-166 (2016).
 37. Baik, Y., Kwen, M., Lee, K., Chi, S., Lee, S., Cho, K., Kim, H., and Choi, M., “Splitting of Hydrogen Atoms into Proton-Electron Pairs at BaO-Ru Interfaces for Promoting Ammonia Synthesis under Mild Conditions,” *J. Am. Chem. Soc.*, **145**, 11364-11374 (2023).
 38. Lin, B., Liu, Y., Heng, L., Wang, X., Ni, J., Lin, J., and Jiang, L.,

- “Morphology Effect of Ceria on the Catalytic Performances of Ru/CeO₂ Catalysts for Ammonia Synthesis,” *Ind. & Eng. Chem. Res.*, **57**, 9127-9135 (2018).
39. Wang, X., Peng, X., Zhang, Y., Ni, J., Au, C. T., and Jiang, L., “Efficient Ammonia Synthesis over a Core-Shell Ru/CeO₂ Catalyst with a Tunable CeO₂ Size: DFT Calculations and XAS Spectroscopy Studies,” *Inorg. Chem. Front.*, **6**, 396-406 (2019).
 40. Wang, X., Peng, X., Ran, H., Lin, B., Ni, J., Lin, J., and Jiang, L., “Influence of Ru Substitution on the Properties of LaCoO₃ Catalysts for Ammonia Synthesis: XAFS and XPS Studies,” *Ind. & Eng. Chem. Res.*, **57**, 17375-17383 (2018).
 41. Kobayashi, Y., Tang, Y., Kageyama, T., Yamashita, H., Masuda, N., Hosokawa, S., and Kageyama, H., “Titanium-Based Hydrides as Heterogeneous Catalysts for Ammonia Synthesis,” *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 18240-18246 (2017).
 42. Hattori, M., Mori, T., Arai, T., Inoue, Y., Sasase, M., Tada, T., Kitano, M., Yokoyama, T., Hara, M., and Hosono, H., “Enhanced Catalytic Ammonia Synthesis with Transformed BaO,” *ACS Catal.*, **8**, 10977-10984 (2018).
 43. Kitano, M., Inoue, Y., Sasase, M., Kishida, K., Kobayashi, Y., Nishiyama, K., Tada, T., Kawamura, S., Yokoyama, T., Hara, M., and Hosono, H., “Self-Organized Ruthenium-Barium Core-Shell Nanoparticles on a Mesoporous Calcium Amide Matrix for Efficient Low-Temperature Ammonia Synthesis,” *Angew. Chem., Int. Ed.*, **57**, 2648-2652 (2018).
 44. Lin, B., Guo, Y., Cao, C., Ni, J., Lin, J., and Jiang, L., “Carbon Support Surface Effects in the Catalytic Performance of Ba-Promoted Ru Catalyst for Ammonia Synthesis,” *Catal. Today*, **316**, 230-236 (2018).
 45. Inoue, Y., Kitano, M., Kim, S. W., Yokoyama, T., Hara, M., and Hosono, H., “Highly Dispersed Ru on Electride [Ca₂₄Al₂₈O₆₄]⁴⁺(e⁻)₄ as a Catalyst for Ammonia Synthesis,” *ACS Catal.*, **4**, 674-680 (2014).
 46. Kitano, M., Kanbara, S., Inoue, Y., Kuganathan, N., Sushko, P. V., Yokoyama, T., Hara, M., and Hosono, H., “Electride Support Boosts Nitrogen Dissociation over Ruthenium Catalyst and Shifts the Bottleneck in Ammonia Synthesis,” *Nat. Commun.*, **6**, 6731 (2015).
 47. Kitano, M., Inoue, Y., Ishikawa, H., Yamagata, K., Nakao, T., Tada, T., Matsuishi, S., Yokoyama, T., Hara, M., and Hosono, H., “Essential Role of Hydride Ion in Ruthenium-Based Ammonia Synthesis Catalysts,” *Chem. Sci.*, **7**, 4036-4043 (2016).
 48. Inoue, Y., Kitano, M., Kishida, K., Abe, H., Niwa, Y., Sasase, M., Fujita, Y., Ishikawa, H., Yokoyama, T., Hara, M., and Hosono, H., “Efficient and Stable Ammonia Synthesis by Self-Organized Flat Ru Nanoparticles on Calcium Amide,” *ACS Catal.*, **6**, 7577-7584 (2016).
 49. Lu, Y., Li, J., Tada, T., Toda, Y., Ueda, S., Yokoyama, T., Kitano, M., and Hosono, H., “Water Durable Electride Y₅Si₃: Electronic Structure and Catalytic Activity for Ammonia Synthesis,” *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 3970-3973 (2016).
 50. Wu, J., Gong, Y., Inoshita, T., Fredrickson, D. C., Wang, J., Lu, Y., Kitano, M., and Hosono, H., “Tiered Electron Anions in Multiple Voids of LaScSi and their Applications to Ammonia Synthesis,” *Adv. Mater.*, **29**, 1700924 (2017).
 51. Li, J., Wu, J., Wang, H., Lu, Y., Ye, T., Sasase, M., Wu, X., Kitano, M., Inoshita, T., and Hosono, H., “Acid-Durable Electride with Layered Ruthenium for Ammonia Synthesis: Boosting the Activity via Selective Etching,” *Chem. Sci.*, **10**, 5712-5718 (2019).
 52. Wu, J., Li, J., Gong, Y., Kitano, M., Inoshita, T., and Hosono, H., “Intermetallic Electride Catalyst as a Platform for Ammonia Synthesis,” *Angew. Chem., Int. Ed.*, **58**, 825-829 (2019).
 53. Hagen, S., Barfod, R., Fehrmann, R., Jacobsen, C. J., Teunissen, H. T., Ståhl, K., and Chorkendorff, I., “New Efficient Catalyst for Ammonia Synthesis: Barium-Promoted Cobalt on Carbon,” *Chem. Commun.*, **11**, 1206-1207 (2002).
 54. Raróg-Pilecka, W., Miskiewicz, E., Matyszek, M., Kaszkur, Z., Kepinski, L., and Kowalczyk, Z., “Carbon-Supported Cobalt Catalyst for Ammonia Synthesis: Effect of Preparation Procedure,” *J. Catal.*, **237**, 207-210 (2006).
 55. Raróg-Pilecka, W., Miskiewicz, E., Kepinski, L., Kaszkur, Z., Kielar, K., and Kowalczyk, Z., “Ammonia Synthesis over Barium-Promoted Cobalt Catalysts Supported on Graphitised Carbon,” *J. Catal.*, **249**, 24-33 (2007).
 56. Raróg-Pilecka, W., Miskiewicz, E., and Kowalczyk, Z., “Activated Carbon as a Template for Creating Catalyst Precursors. Unsupported Cobalt Catalyst for Ammonia Synthesis,” *Catal. Commun.*, **9**, 870-873 (2008).
 57. Raróg-Pilecka, W., Karolewska, M., Truszkiewicz, E., Iwanek, E., and Mierzwa, B., “Cobalt Catalyst Doped with Cerium and Barium Obtained by Co-Precipitation Method for Ammonia Synthesis Process,” *Catal. Lett.*, **141**, 678-684 (2011).
 58. Woo, R., Lee, K., Ahn, B.-S., Kim, S. H., Ju, H., Kim, J. H., Shim, J., Beum, H.-T., Cho, K., Bae, Y.-S., and Yoon, H. C., “BaCeO₃ Perovskite-Incorporated Co Catalyst for Efficient NH₃ Synthesis under Mild Conditions,” *Chem. Eng. J.*, **475**, 146354 (2023).
 59. Karolewska, M., Truszkiewicz, E., Wsciset, M., Mierzwa, B., Kepinski, L., and Raróg-Pilecka, W., “Ammonia Synthesis over a Ba and Ce-Promoted Carbon-Supported Cobalt Catalyst. Effect of the Cerium Addition and Preparation Procedure,” *J. Catal.*, **303**, 130-134 (2013).
 60. Lin, B., Qi, Y., Wei, K., and Lin, J., “Effect of Pretreatment on Ceria-Supported Cobalt Catalyst for Ammonia Synthesis,” *RSC Adv.*, **4**, 38093-38102 (2014).
 61. Gao, W., Guo, J., Wang, P., Wang, Q., Chang, F., Pei, Q., Zhang, W., Liu, L., and Chen, P., “Production of Ammonia via a

- Chemical Looping Process Based on Metal Imides as Nitrogen Carriers,” *Nat. Energy*, **3**, 1067-1075 (2018).
62. Humphreys, J., Lan, R., Du, D., Xu, W., and Tao, S., “Promotion Effect of Proton-Conducting Oxide $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3.8}$ on the Catalytic Activity of Ni Towards Ammonia Synthesis from Hydrogen and Nitrogen,” *Int. J. Hydrogen Energy*, **43**, 17726-17736 (2018).
 63. Kojima, R. and Aika, K.-I., “Cobalt Molybdenum Bimetallic Nitride Catalysts for Ammonia Synthesis: Part 2. Kinetic Study,” *Appl. Catal. A*, **218**, 121-128 (2001).
 64. Bion, N., Can, F., Cook, J., Hargreaves, J. S. J., Hector, A. L., Levason, W., McFarlane, A. R., Richard, M., and Sardar, K., “The Role of Preparation Route upon the Ambient Pressure Ammonia Synthesis Activity of $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$,” *Appl. Catal. A*, **504**, 44-50 (2015).
 65. Liu, H., *Ammonia Synthesis Catalysts Innovation and Practice*, 1st ed, World scientific publishing co. and Chemical industry press, Singapore and Beijing, 871 (2013).
 66. Liu, H., “Ammonia Synthesis Catalyst 100 Years: Practice, Enlightenment and Challenge,” *Chin. J. Catal.*, **35**, 1619-1640 (2014).
 67. Jennings, J. R., *Catalytic Ammonia Synthesis: Fundamentals and Practice*, 1st ed, Plenum Press, NY, USA (1991).
 68. Gao, W., Guo, J., Wang, P., Wang, Q., Chang, F., Pei, Q., Zhang, W., Liu, L., and Chen, P., “Production of Ammonia via a Chemical Looping Process Based on Metal Imides as Nitrogen Carriers,” *Nat. Energy*, **3**, 1067-1075 (2018).
 69. Zhou, L., Li, X., Li, Q., Kalu, A., Liu, C., Liu, X., and Li, W., “Advances in Nitrogen Carriers for Chemical Looping Processes for Sustainable and Carbon-Free Ammonia Synthesis,” *ACS Catal.*, **13**, 15087-15106 (2023).
 70. Brown, S. and Hu, J., “Review of Chemical Looping Ammonia Synthesis Materials,” *Chem. Eng. J.*, **280**, 119063 (2023).
 71. Abanades, S., Rebiere, B., Drobek, M., and Julbe, A., “Experimental Screening of Metal Nitrides Hydrolysis for Green Ammonia Synthesis via Solar Thermochemical Looping,” *Chem. Eng. J.*, **283**, 119406 (2024).
 72. Daisley, A. and Hargreaves, J. S. J., “Metal Nitrides, the Mars-van Krevelen Mechanism and Heterogeneously Catalysed Ammonia Synthesis,” *Catal. Today*, **423**, 113874 (2023).
 73. Wang, R., Gao, W., Feng, S., Guan, Y., Wang, Q., Guo, J., and Chen, P., “Zn Promotes Chemical Looping Ammonia Synthesis Mediated by $\text{LiH-Li}_2\text{NH}$ Couple,” *ChemSusChem*, **16**, e202300813 (2023).
 74. Fu, E., Gong, F., Wang, S., and Xiao, R., “Chemical Looping Technology in Mild-Condition Ammonia Production: A Comprehensive Review and Analysis,” *Small*, **20**, 2305095 (2024).
 75. Segal, N. and Sebba, F., “Ammonia Synthesis Catalyzed by Uranium Nitride: The Reaction Mechanism,” *J. Catal.*, **8**, 105-112 (1967).
 76. Jacobsen, C. J. H., Dahl, S., Clausen, B. S., Bahn, S., Logadottir, A., and Nørskov, J. K., “Catalyst Design by Interpolation in the Periodic Table: Bimetallic Ammonia Synthesis Catalysts,” *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 8404-8405 (2001).
 77. Jacobsen, C. J. H., “Novel Class of Ammonia Synthesis Catalysts,” *Chem. Commun.*, **12**, 1057-1058 (2000).
 78. Kojima, R. and Aika, K.-I., “Cobalt Molybdenum Bimetallic Nitride Catalysts for Ammonia Synthesis: Part 1. Preparation and Characterization,” *Appl. Catal. A*, **215**, 149-160 (2001).
 79. Kojima, R. and Aika, K.-I., “Cobalt Molybdenum Bimetallic Nitride Catalysts for Ammonia Synthesis: Part 3. Reactant Gas Treatment,” *Appl. Catal. A*, **219**, 157-170 (2001).
 80. McKay, D., Hargreaves, J. S. J., Rico, J. L., Rivera, J. L., and Sun, X. L., “The Influence of Phase and Morphology of Molybdenum Nitrides on Ammonia Synthesis Activity and Reduction Characteristics,” *J. Solid State Chem.*, **181**, 325-333 (2008).
 81. Cao, H., Guo, J., Chang, F., Pistidda, C., Zhou, W., Zhang, X., Santoru, A., Wu, H., Schell, N., Niewa, R., and Chen, P., “Transition and Alkali Metal Complex Ternary Amides for Ammonia Synthesis and Decomposition,” *Chem. Eur. J.*, **23**, 9766-9771 (2017).
 82. Ye, T. N., Park, S. W., Lu, Y., Li, J., Sasase, M., Kitano, M., and Hosono, H., “Contribution of Nitrogen Vacancies to Ammonia Synthesis over Metal Nitride Catalysts,” *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 14374-14383 (2020).
 83. Smith, P. J., Taylor, D. W., Dowden, D. A., Kemball, C., and Taylor, D., “Ammonia Synthesis and Related Reactions over Iron-Cobalt and Iron-Nickel Alloy Catalysts: Part II. Catalysts Reduced above 853 K,” *Appl. Catal.*, **3**, 303-314 (1982).
 84. Al Sobhi, S., Bion, N., Hargreaves, J. S., Hector, A. L., Laassiri, S., Levason, W., Lodge, A. W., McFarlane, A. R., and Ritter, C., “The Reactivity of Lattice Nitrogen within the $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ and NiCoMo_3N Phases,” *Mater. Res. Bull.*, **118**, 110519 (2019).
 85. Al Sobhi, S., Hargreaves, J. S., Hector, A. L., and Laassiri, S., “Citrate-Gel Preparation and Ammonia Synthesis Activity of Compounds in the Quaternary $(\text{Ni},\text{M})_2\text{Mo}_3\text{N}$ ($\text{M} = \text{Cu}$ or Fe) Systems,” *Dalton Trans.*, **48**, 16786-16792 (2019).
 86. Hong, J., Praver, S., and Murphy, A. B., “Plasma Catalysis as an Alternative Route for Ammonia Production: Status, Mechanisms, and Prospects for Progress,” *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **6**, 15-31 (2018).
 87. Kogelschatz, U., Eliasson, B., and Egli, W., “Dielectric-Barrier Discharges. Principle and Applications,” *J. Phys. IV France*, **7(C4)**, 47-66 (1997).
 88. Eliasson, B. and Kogelschatz, U., “Modeling and Applications of Silent Discharge Plasmas,” *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **19**, 309-323 (1991).

89. Gordiets, B., Ferreira, C. M., Pinheiro, M. J., and Ricard, A., "Self-Consistent Kinetic Model of Low-Pressure-Flowing Discharges: II. Surface Processes and Densities of N, H, NH₃ Species," *Plasma Sources Sci. Technol.*, **7**, 363-378 (1998).
90. Hong, J., Pancheshnyi, S., Tam, E., Lowke, J., Praver, S., and Murphy, A. B., "Kinetic Modelling of NH₃ Production in N₂-H₂ Non-Equilibrium Atmospheric-Pressure Plasma Catalysis," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **50**, 154005 (2017).
91. Kitano, M., Inoue, Y., Yamazaki, Y., Hayashi, F., Kanbara, S., Matsuishi, S., Yokoyama, T., Kim, S. W., Hara, M., and Hosono, H., "Ammonia Synthesis using a Stable Electride as an Electron Donor and Reversible Hydrogen Store," *Nat. Chem.*, **4**, 934-940 (2012).
92. Rao, C. N. R. and Rao, G. R., "Nature of Nitrogen Adsorbed on Transition-Metal Surfaces as Revealed by Electron-Spectroscopy and Cognate Techniques," *Surf. Sci. Rep.*, **13**, 223-263 (1991).
93. Wang, L., Zhao, Y., Liu, C., Gong, W., and Guo, H., "Plasma Driven Ammonia Decomposition on a Fe-catalyst: Eliminating Surface Nitrogen Poisoning," *Chem. Commun.*, **49**, 3787-3789 (2013).
94. Neyts, E. C., Ostrikov, K., Sunkara, M. K., and Bogaerts, A., "Plasma Catalysis: Synergistic Effects at the Nanoscale," *Chem. Rev.*, **115**, 13408-13446 (2015).
95. Ertl, G., "Reactions at Surfaces: From Atoms to Complexity (Nobel Lecture)," *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**, 3524-3535 (2008).
96. Carrasco, E., Jimenez-Redondo, M., Tanarro, I., and Herrero, V. J., "Neutral and Ion Chemistry in Low Pressure dc Plasmas of H₂/N₂ Mixtures: Routes for the Efficient Production of NH₃ and NH₄⁺," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 19561-19572 (2011).
97. Nakajima, J. and Sekiguchi, H., "Synthesis of Ammonia using Microwave Discharge at Atmospheric Pressure," *Thin Solid Films*, **516**, 4446-4451 (2008).
98. Peerenboom, K. S. C., van Dijk, J., Goedheer, W. J., and Kroesen, G. M. W., "Effects of Magnetization on an Expanding High-Enthalpy Plasma Jet in Argon," *Plasma Sources Sci. Technol.*, **22**, 025010 (2013).
99. van Helden, J. H., Zijlmans, R., Engeln, R., and Schram, D. C., "Molecule Formation in N and O Containing Plasmas," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **33**, 390-391 (2005).
100. van Helden, J. H., Wagemans, W., Yagci, G., Zijlmans, R. A. B., Schram, D. C., Engeln, R., Lombardi, G., Stancu, G. D., and Röpcke, J., "Detailed Study of the Plasma-Activated Catalytic Generation of Ammonia in N₂-H₂ Plasmas," *J. Appl. Phys.*, **101**, 043305 (2007).
101. Uyama, H. and Matsumoto, O., "Synthesis of Ammonia in High-Frequency Discharges," *Plasma Chem. Plasma Process.*, **9**, 13-24 (1989).
102. Uyama, H. and Matsumoto, O., "Synthesis of Ammonia in High-Frequency Discharges. II. Synthesis of Ammonia in a Microwave Discharge under Various Conditions," *Plasma Chem. Plasma Process.*, **9**, 421-432 (1989).
103. Whitehead, J. C., "Plasma-Catalysis: The Known Knowns, the Known Unknowns and the Unknown Unknowns," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **49**, 243001 (2016).
104. Harling, A. M., Demidyuk, V., Fischer, S. J., and Whitehead, J. C., "Plasma-Catalysis Destruction of Aromatics for Environmental Clean-Up: Effect of Temperature and Configuration," *Appl. Catal. B*, **82**, 180-189 (2008).
105. Bai, M. D., Bai, X. Y., Zhang, Z. T., and Bai, M. D., "Synthesis of Ammonia in a Strong Electric Field Discharge at Ambient Pressure," *Plasma Chem. Plasma Process.*, **20**, 511-520 (2000).
106. Bai, M. D., Zhang, Z. T., Bai, X. Y., Bai, M. D., and Ning, W., "Plasma Synthesis of Ammonia with a Microgap Dielectric Barrier Discharge at Ambient Pressure," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **31**, 1285-1291 (2003).
107. https://nh3fuelassociation.org/wp-content/uploads/2012/05/huberty_2008.pdf (accessed November 2017).
108. Horvath, G., Mason, N. J., Polachova, L., Zahoran, M., Moravsky, L., and Matejcik, S., "Packed Bed DBD Discharge Experiments in Admixtures of N₂ and CH₄," *Plasma Chem. Plasma Process.*, **30**, 565-577 (2010).
109. Bai, M. D., Zhang, Z. T., Bai, M. D., Bai, X. Y., and Gao, H. H., "Synthesis of Ammonia using CH₄/N₂ Plasmas Based on Micro-Gap Discharge under Environmentally Friendly Condition," *Plasma Chem. Plasma Process.*, **28**, 405-414 (2008).
110. Akay, G. and Zhang, K., "Process Intensification in Ammonia Synthesis using Novel Coassembled Supported Microporous Catalysts Promoted by Nonthermal Plasma," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **56**, 457-468 (2017).
111. Kim, H. H., Teramoto, Y., Ogata, A., Takagi, H., and Nanba, T., "Plasma Catalysis for Environmental Treatment and Energy Applications," *Plasma Chem. Plasma Process.*, **36**, 45-72 (2016).
112. <https://www.zdplaskin.laplace.univtlse.fr/> (accessed November 2017).
113. Kogelschatz, U., "Dielectric-Barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications," *Plasma Chem. Plasma Process.*, **23**, 1-46 (2003).
114. Yamabe, C., Ihara, S., and Ishimine, M., "Fundamental-Studies of Ozone Generation and its Characteristics using New-Type of Ozonizer," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 4361-4364 (1994).
115. Zhang, J. A., Su, D. S., Blume, R., Schlogl, R., Wang, R., Yang, X. G., and Gajovic, A., "Surface Chemistry and Catalytic Reactivity of a Nanodiamond in the Steam-Free Dehydrogenation of Ethylbenzene," *Angew. Chem., Int. Ed.*, **49**, 8640-8644 (2010).
116. Hong, J. M., Aramesh, M., Shimoni, O., Seo, D. H., Yick,

- S., Greig, A., Charles, C., Prawer, S., and Murphy, A. B., "Plasma Catalytic Synthesis of Ammonia using Functionalized-Carbon Coatings in an Atmospheric-Pressure Non-Equilibrium Discharge," *Plasma Chem. Plasma Process.*, **36**, 917-940 (2016).
117. Rodriguez, M. M., Bill, E., Brennessel, W., and Holland, P., "N₂ Reduction and Hydrogenation to Ammonia by a Molecular Iron-Potassium Complex," *Science*, **334**(6057), 780-783 (2011).
118. Gong, Y., Wu, J., Kinato, M., Wang, J., Ye, T.-N., Li, J., Kobayashi, Y., Kishida, K., Abe, H., Niwa, Y., Yang, H., Tada, T., and Hosono, H., "Ternary Intermetallic LaCoSi as a Catalyst for N₂ Activation," *Nat. Catal.*, **1**, 178-185 (2018).
119. Foster, S. L., Bakovic, S. P., Duda, R., Maheshwari, S., Milton, R., Minter, S., Janik, M., Renner, J., and Greenlee, L., "Catalysts for Nitrogen Reduction to Ammonia," *Nat. Catal.*, **1**, 490-500 (2018).
120. Han, G.-F., Li, F., Chen, Z.-W., Coppex, C., Kim, S.-J., Noh, H.-J., Fu, Z., Lu, Y., Singh, C. V., Siahrostami, S., Jiamg, Q., and Baek, J.-B., "Mechanochemistry for Ammonia Synthesis under Mild Condition," *Nat. Nanotechnol.*, **16**, 325-330 (2021).
121. Ye, T.-N., Park, S.-W., Lu, Y., Sasase, M., Kinato, M., Tada, T., and Hosono, H., "Vacancy-Enabled N₂ Activation for Ammonia Synthesis on an Ni-Loaded Catalyst," *Nature*, **583**, 391-395 (2020).
122. Li, J., Xiong, Q., Mu, X., and Li, L., "Recent Advances in Ammonia Synthesis: From Haber-Bosch Process to External Field Driven Strategies," *ChemSusChem.*, e202301775 (2024).
123. Wang, M., Khan, M. A., Mohsin, I., Wicks, J., Ip, A. H., Sumon, K. Z., Dinh, C.-T., Sargent, E. H., Gates, I. D., and Kibria, M. G., "Can Sustainable Ammonia Synthesis Pathways Compete with Fossil-Fuel Based Haber-Bosch Processes?," *Energy Environ. Sci.*, **14**, 2535-2548 (2021).