

# 암모니아 생산을 위한 광전기화학적 질소환원반응 촉매 디자인의 동향

## (Catalyst Design for Ammonia Production via Photoelectrochemical Nitrogen Reduction Reaction)

최진욱<sup>1</sup>, 박태언<sup>1</sup>, 윤영훈<sup>2</sup>, 심욱<sup>1</sup>

(한국에너지공과대학교(KENTECH), 동신대학교 신재생에너지학과)

### 1. 서론

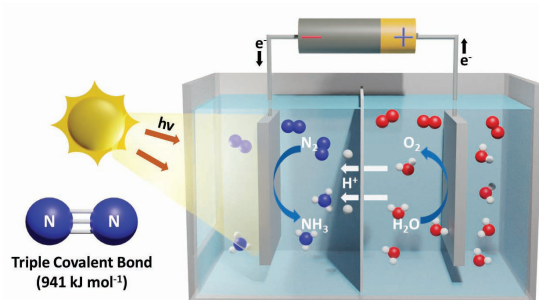
암모니아는 비료, 인조 섬유, 의약 분야 등 다양한 산업 분야에서 유용하게 사용되는 중요한 물질로 인류 생존에 큰 영향을 미치고 있다 [1]. 또한 암모니아는 수소를 3개 포함하고 있어 수소 함량(~17.6 wt%)이 높고, 비교적 낮은 온도에서 액화가 가능하기 때문에 현재 수소 산업에서 운송 및 저장하기 위한 수소 캐리어로서 주목받고 있다. 이러한 암모니아는 현재 산업이 발달함에 따라 더 많은 수요가 발생하고 있어, 생산량 증가가 요구되고 있다.

현재 산업에서는 암모니아는 주로 하버-보쉬법(Haber-Bosch process)으로 생산하고 있다. 이러한 공법은 고온 고압(300–500 °C, 150–300 atm)의 분위기에서 높은 순도의 수소와 질소 가스가 Fe- 혹은 Ru-기반 촉매, K<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같은 촉매를 사용한 빠른 암모니아 합성 속도가 장점이다. 그러나 1 톤의 암모니아 생산 과정 중 1.87 톤의 이산화탄소를 생

산하여 매년 340 백만 톤의 그린하우스 가스들이 발생하고, 전 세계 에너지 소비량의 1–2 %를 차지하여 많은 환경문제를 초래하며 큰 플랜트 설비가 필요하다 [2]. 따라서 이러한 환경적, 경제적 문제를 해결하고 지속가능한 방법을 찾고자 다양한 암모니아 생산 연구가 계속 진행되고 있다.

광전기화학적 질소환원반응(Photoelectrochemical nitrogen reduction reaction, PEC-NRR)은 광에너지와 전기에너지를 통해 전자를 발생시켜 상압·상온에서 이산화탄소를 발생하지 않고 암모니아를 합성하기 때문에 탄소 중립을 위한 일련의 노력에 부합하며, 하버-보쉬법과 달리 작은 규모의 부지에서도 생산이 가능하기 때문에 유망한 지속가능한 친환경 암모니아 합성법으로 주목받으며 이에 대한 많은 연구가 보고되고 있다 [3,4]. 그림 1은 광전기화학적 질소환원반응에 사용되는 셀의 구조를 보여준다. 하지만 질소의 강한 삼중결합(940.95 kJ mol<sup>-1</sup>)과 전해질 내에서의 낮은 질

소 용해도 및 질소환원반응과 경쟁 반응인 빠른 수소발생반응(Hydrogen reduction reaction, HER)으로 인해 암모니아의 대량 합성에 어려움을 겪고 있다. 이러한 문제를 해결하고자 다양한 반도체 물질들이 고효율 광전기촉매로 연구되고 있다.



[그림 1] 광전기화학 질소환원반응 셀과 질소 분자의 모식도

광전기화학적 질소환원반응에서 백금(Pt), 금(Au)과 같은 귀금속 촉매들이 높은 촉매 활성과 선택성으로 광범위하게 연구되어왔다 [5]. 이러한 귀금속 촉매는 질소에서 암모니아로의 높은 수율과 효율을 보여주지만, 높은 비용으로 인해 상용화에 어려움을 겪고 있다. 이러한 문제를 개선하고자 귀금속의 함량을 줄이기 위해 일부를 저가 금속으로 대체하거나, 저가의 전이금속 물질(Ni, Co, Fe, Zn, Mo 등)로 구성된 촉매를 연구하고 있다.

금속 산화물 촉매도 광전기화학적 질소환원반응에서 많은 연구가 진행되고 있으며, 현재 구리 산화물(CuO, Cu<sub>2</sub>O)이나 텅스텐 산화물(WO<sub>3</sub>)과 같은 산화물 반도체 물질들이 산소 자리의 공공(Vacancy)에 질소가 흡착되어 암모니아 합성 반응을 촉진하는 등의 높은 촉매 활

성과 가격 경쟁력을 갖춘 촉매로 보고되었다 [6]. 황화물과 셀레늄화물 촉매로 대표적인 MoS<sub>2</sub>와 MoSe<sub>2</sub> 물질은 2D 형태인 그래핀 모양을 가지고 있어 높은 표면적과 높은 전도도를 보임으로써 유용한 촉매로써 제시되었다 [7]. 그러나 암모니아 합성 반응을 방해하는 수소발생반응도 활발히 일어나며, 구조 안정성이 낮아 질소 선택성을 높이면서 구조 안정성을 개선하는 연구가 진행되고 있다.

조절이 가능한 밴드 구조와 우수한 안정성으로 인해 질화탄소(C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) 및 질화붕소(BN)를 포함한 비금속 촉매도 연구되고 있다 [8]. 특히 질화물 기반의 촉매는 표면의 질소 원자 일부가 환원되면서 공공을 만들어 질소가 흡착되기 쉬운 활성 사이트를 생성한다. 이러한 비금속 물질은 물질 자체로도 촉매 역할을 수행하기도 하지만, 주로 다른 물질과 함께 사용되어 암모니아 수율 및 효율을 높이는 역할을 수행한다 [9]. 2D 촉매인 MXene은 넓은 표면적, 높은 전도도 및 많은 공공들로 광전기화학적 질소환원반응의 구조체로 많이 활용된다.

현재 다양한 촉매들이 연구 개발됨에 따라 그린 암모니아 생산 기술의 상용화가 가까워지고 있다. 본 총설에는 광전기화학적 질소환원반응의 원리 및 반응경로와 촉매 소재 관점에서 귀금속, 산화물, 황화물(셀레늄화물) 및 비금속 물질을 포함한 다양한 광촉매에 대한 연구 동향을 설명하고자 한다.

## 2. 본론

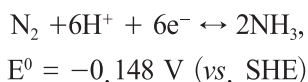
### 1.1 광전기화학적 암모니아 생성 원리

#### 2.1.1 암모니아 생성 기초

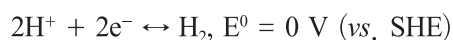
산업에서 암모니아 합성에 많이 사용되는 합성법인 하버-보쉬법에서의 암모니아 생성 반응식은 다음과 같다.



기상의 질소와 산소가 고온·고압의 환경에서 만나 암모니아가 합성되는 과정이다. 이러한 하버-보쉬법은 질소의 강한 삼중결합을 끊고 암모니아를 합성하기 때문에 많은 에너지가 필요하고 공정 중에 다량의 이산화탄소가 발생한다. 이러한 공정을 대체하고자 광전기화학적으로 암모니아를 합성하는 연구가 진행되고 있다. 광전기화학 셀은 광전극(작업전극), 상대전극, 분리막, 전해질, 질소 가스, 투명한 셀, 전원공급장치, 광소스로 이루어져 있다. 광전기화학적 질소환원반응에서는 광을 통해 생성된 전자가 광전극 표면으로 이동하게 되면, 광전극 표면에 흡착된 질소 분자와 전자 및 수소 이온과 만나 분해되면서 광전극 표면에서 암모니아가 생성된다. 질소환원반응은 수소이온과 전자가 같이 수반되는 Proton-coupled electron transfer (PCET) 반응을 통해 일어나며 전자가 6개가 참여한다. 반응식은 다음과 같다.



질소환원반응 외에 수소발생반응도 PCET 반응에 속한다. 이러한 수소발생반응은 질소환원반응과 비슷한 표준환원전위( $E^0$ )를 갖기 때문에 질소환원반응을 저해하는 경쟁반응으로 일어난다. 수소발생반응의 반응식은 다음과 같다.

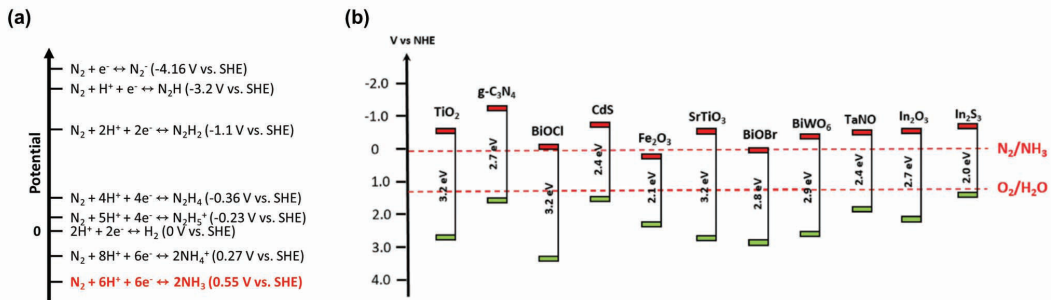


각 반응의 속도는 속도결정단계인 Rate-Determining Step (RDS)에 의해 결정되는데 질소발생반응의 첫 번째 단계인 질소 가스가 촉매 표면에 흡착되는 단계의 속도가 상대적으로 수소가 흡착되는 단계의 속도보다 매우 느리기 때문에 수소발생반응이 더 빠르게 일어난다. 또한, 반응에 참여하는 전자 수도 수소발생반응은 2개로 질소환원반응보다 4개나 더 적어 반응이 종료되는 과정이 더 짧다. 따라서 암모니아 합성에서 촉매를 적합하게 디자인하여 질소환원반응의 선택성을 향상하는 것이 중요하다. 그림 2(a)는 질소환원반응의 목표인 암모니아 발생반응과 그것을 저해하는 경쟁반응들의 전위를 나타낸다. 이러한 경쟁반응들에 따른 전위를 확인하여 질소환원반응의 선택성을 높일 수가 있다.

#### 2.1.2 밴드갭에 따른 활성화 에너지

광전기화학적 질소환원반응은 광을 흡수할 수 있는 밴드갭을 갖는 반도체 물질들이 주로 사용된다. 파장에 따른 에너지는 다음과 같다.

$$E_{\text{photon}} = h\nu = hc/\lambda = E_g$$



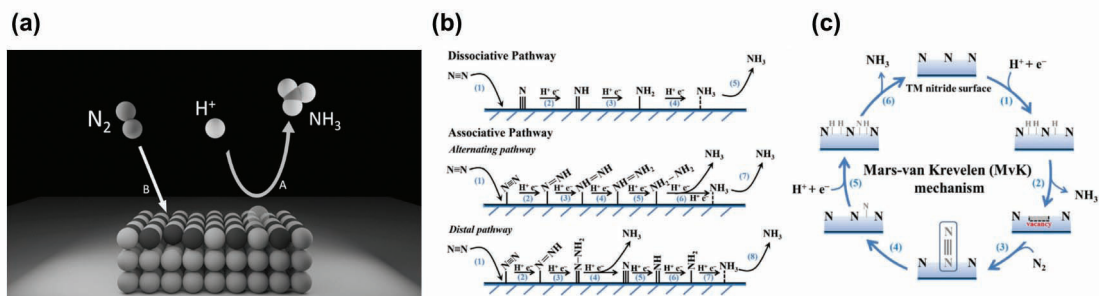
[그림 2] (a) 질소환원반응 및 여타 경쟁반응과 수소발생반응의 전위 및 (b) 광전기화학적 질소환원반응에 활용되는 반도체 물질들의 전도대, 가전자대와 밴드갭 에너지 (그림 (b) is reprinted with permission from Copyright 2019 Wiley-VCH GmbH [10])

여기서  $h$ 는 플랑크 상수,  $\nu$ 는 빛의 진동수,  $c$ 는 빛의 속도,  $\lambda$ 는 파장을 나타낸다. 빛에너지가 받기 되면 가전도대의 전자가 전도대로 들뜬 상태가 된다. 전자가 빠져나간 자리에 정공이 생성되며 전자-정공 쌍을 이루게 된다. 이러한 전하가 전기화학적 산화환원 반응에 참여하여 암모니아 생성 반응을 일으킨다. 그림 2(b)는 광전기화학적 질소환원반응에서 주로 사용되고 있는 반도체 물질 각각의 전도대, 가전자대 위치와 밴드갭 에너지이다 [10]. 이러한 전도대, 가전자대의 위치와 밴드갭 에너지는 광전기화학적 질소환원반응을 일으키는 역할을 한다.

### 2.1.3 암모니아 생성반응 경로 (Pathway) 및 장점

질소환원반응 중 암모니아가 생성되는 경로는 3가지가 있다. (1) Dissociative Pathway는 활성 사이트에 흡착 전  $N_2$  분자의 삼중결합이 먼저 끊어진 후 질소 원자 두 개가 따로 활성 사이트에 붙어 진행된다. 표면에 흡착된 질소 원자들은 각각 수소이온과 반응하여 암모니아가 생성되며 촉매 표면에서 탈착

된다. Dissociative Pathway는 질소의 강한 삼중결합이 먼저 깨져야하기 때문에 상대적으로 어렵다. 이와 달리, Associative 메커니즘은  $N_2$  분자 한쪽의 질소 원자가 활성 사이트에 먼저 붙어 진행되는 반응이다. 이 반응경로는 반응 중에 질소의 삼중결합이 단계별로 깨지며, 단계별로 요구되는 에너지가 적기 때문에 상대적으로 쉽게 일어난다. 이러한 Associative 메커니즘은 (2) Associative Distal Pathway와 (3) Associative Alternating Pathway로 나누어진다. Distal 경로는 질소 분자의 한 원자가 활성 사이트에 흡착되고 난 후, 흡착되지 않은 남은 질소 원자에서 먼저 수소이온을 받아 환원되어 암모니아가 생성된다. 이후 흡착된 원자가 수소이온을 받아 환원되어 암모니아가 생성되는 경로이다. Alternating 경로는 흡착된 질소 원소와 흡착되지 않은 질소 원소가 서로 번갈아 수소이온을 받으며 환원되어 암모니아가 생성되는 경로이다. (4) Mars-van Krevelen (MvK) 메커니즘은 주로 전이금속 질산화물 계열에서 진행되며 전기화학적으로 암모니아가 생성될 때 질산화물의 표면에서 질소 원자가 암모니아로 전환되면서 공공이 생기게 된다.

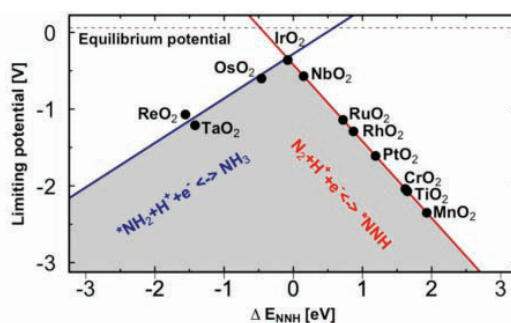


[그림 3] (a) 촉매 표면에서의 질소환원반응 모식도, 전기화학적 질소환원반응의 반응경로; (b) Dissociative pathway와 associative pathway, (c) Mars-van Krevelen mechanism (그림 (a) is reprinted with permission from Copyright 2019 SpringerOpen [4], 그림 (b,c) is reprinted with permission from Copyright 2019 Wiley-VCH GmbH [11])

이러한 공공 자리를 질소 분자가 다시 채우면서 계속적으로 암모니아가 생성되는 반응경로이며, 메커니즘을 명확히 규명하기 위한 연구가 계속해서 진행되고 있다 [11].

## 2.2 광전기화학적 질소환원반응 촉매

그림 4은 질소환원반응과 수소발생반응의 한계 전위를 금속 산화물별로 표시하여 나타낸 화산 도표(Volcano plot)이다 [12]. 물질별로 질소가 환원되는 과정의 구간별 흡착 에너지를 계산하여 이를 바탕으로 산 모양의 화산 도표를 그릴 수 있으며, 이를 통해 원하는 반응에 적합한 물질군을 확인할 수 있다. 산의 꼭짓점으로 보이는 두 선의 교차점을 기준으로 왼쪽에 위치한 물질들은 흡착된 물질을 강하게 붙잡고 있는 것이며, 오른쪽에 위치한 물질들은 흡착된 물질을 약하게 붙잡고 있는 것이다. 이를 통해 물질에 따른 질소환원반응에 대한 성능을 쉽게 알아볼 수 있으며 질소환원반응에서 선택성(Selectivity)을 높이기 위해 고려해야 하는 수소발생반응에 대한 성능도 함께 고려할 수 있다.



[그림 4] 질소환원반응을 위한 금속 산화물 촉매의 이론 에너지 및 전압값에 대한 화산 도표 (Reprinted with permission from Copyright 2017 American Chemical Society [19])

### 2.2.1 귀금속 계열 촉매

광전기화학적 질소환원반응의 귀금속 기반 촉매는 Pt, Au, Ag 등이 있다. 이러한 귀금속 촉매는 전도성이 우수할 뿐 아니라 반응 시 쉽게 산화되지 않아 안정성이 높기 때문에 촉매로써 적합한 특성을 가지고 있다. 또한, Au, Ag와 같은 귀금속 나노입자를 반도체 물질과 결합하여 촉매로 활용하면 가시광 영역을 포함한 파장과 공명하는 localized surface plasmon resonance (LSPR)이 발생하여 금속 내



의 전자가 쉽게 여기되어 촉매의 활동도를 높이는 시너지 효과가 발생한다. 이를 기반으로 한 WOF-Au 촉매의 경우 암모니아 수율은  $-0.65\text{ V}$  (vs. Ag/AgCl)에서  $9.82\text{ }\mu\text{g h}^{-1}\text{ cm}^{-2}$ 를 보여준다 [13].  $\text{TiO}_2/\text{Au}/\alpha\text{-TiO}_2$  촉매도 LSPR에 의한 시너지 효과를 통해 성능을 개선하여  $13.4\text{ nmol h}^{-1}\text{ cm}^{-2}$ 의 암모니아 수율을 보여준다 [14]. 현재 귀금속 중 Au가 주로 사용되고 있으나, Pt에 대한 연구도 보고되고 있다. 반도체 물질인  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 의 표면에 Pt 입자로 개질한 촉매의 경우 밴드갭( $1.0\text{--}1.6\text{ eV}$ )을 조절하여 빛의 흡수 범위를 최적화함으로써  $-0.3\text{ V}$  (vs. Ag/AgCl)에서  $0.5\text{ }\mu\text{mol h}^{-1}\text{ cm}^{-2}$ 의 암모니아 수율을 나타낸다 [5]. 그러나 귀금속은 높은 가격과 희소성으로 이를 대체하기 위한 저가 촉매들에 대한 연구가 지속적으로 보고되고 있다.

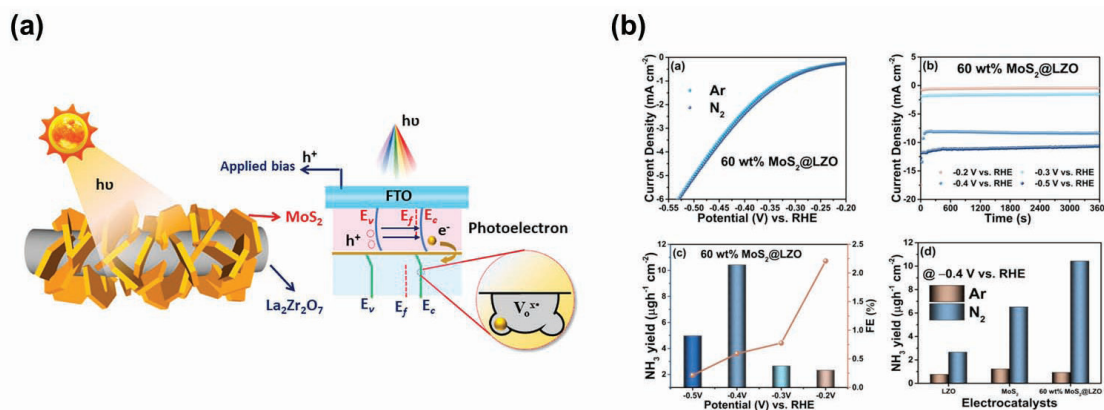
### 2.2.2 산화물 계열 촉매

산화물 기반 촉매는 대표적으로  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{BiOI}$  등이 있다. 산화물 기반 촉매는 귀금속 촉매에 비해 가격이 저렴하고 적절한 밴드 구조로 광촉매에 적합한 성능을 보인다. 이러한 산화물 기반의 반도체 물질 촉매는 일반적으로 p-type 반도체 물질이 사용되는데, 이는 p-type 반도체의 Conduction Band Minimum (CBM)이 질소가 환원되는 전위보다 더 낮은 전위에 있어 질소의 환원을 돕기 때문이다. 이러한 특성을 적용하기 위해 n-type으로 주로 사용되는  $\text{BiVO}_4$ 를 p-type으로 개질하여 질소환원반응의 촉매로 활용한 연구도 진행되고 있다. 이러한 p-type  $\text{BiVO}_4$  (p- $\text{BiVO}_4$ )

의 패러데이 효율과 암모니아 수율은 매우 낮은 전압 구간인  $-0.1\text{ V}$  (vs. RHE)에서  $16.2\%$ 와  $10^{-8}\text{ mol h}^{-1}\text{ cm}^{-2}$ 를 보여준다 [15]. 그러나 산화물 촉매의 경우 금속 촉매에 비해 전도성이 낮다는 문제가 있다. 이러한 특성을 개선하고자 표면적이 넓고 전도성이 우수한 물질과 결합하여 촉매로 활용되는 연구가 보고되고 있으며, 전도체 물질과 산화물 촉매 간의 이종결합은 전도성을 높일 뿐만 아니라 결합에 따른 시너지 효과를 발현한다.

### 2.2.3 황화물 및 셀렌화물 계열 촉매

황화물 및 셀렌화물 기반 촉매는 대표적으로  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$  등이 있다. 황화물계 물질 중 대표적인  $\text{MoS}_2$ 는 n-type의 반도체 물질이면서 그래핀과 같은 층상 구조로 되어있어 광전기화학적 촉매로서 이점이 많다. 높은 전도도, 넓은 표면적, Mo-S 구조는 자연에서 암모니아를 생성하는 질소고정효소(Nitrogenase)와 비슷하다. 또한 낮은 밴드갭 에너지( $1.2\text{--}1.8\text{ eV}$ )를 가지고 있어 빛의 파장영역대를 넓게 흡수할 수 있어 광촉매에서 높은 효율을 보여준다. 그러나  $\text{MoS}_2$ 는 경쟁반응인 수소발생반응도 수반하고, 빛으로 인해 여기된 전자가 빠른 정공-전자 간 재결합(Recombination)으로 인해 사라지며, 구조적 안정성이 낮다는 문제가 있다. 이러한 문제를 개선하기 위해 질소나 인을 도핑 또는 결합을 의도적으로 형성하거나 다른 물질과 결합하는 등 다양한 방법을 통한 연구가 진행되고 있다.  $\text{MoS}_2$ 와  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 를 결합한  $\text{MoS}_2@\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 의 경우 패러데이 효율과 암모니아 수율이 약  $2.25\%$ 와  $10.4\text{ mg h}^{-1}$



[그림 5]  $\text{MoS}_2@\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  촉매의 (a) 광전기화학적 질소환원반응 모식도 및 (b) 광전기화학적 평가 결과 (Reprinted with permission from Copyright 2022 American Chemical Society [7])

$\text{cm}^{-2}$ 로 보고되었다 [7]. 이와 비슷하게 층상 구조를 갖는 셀렌화물 계열인  $\text{MoSe}_2$ 도 유사한 장점을 가지고 있다.  $\text{MoSe}_2$ 와  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 를 결합한  $\text{MoSe}_2@g\text{-C}_3\text{N}_4$  촉매의 경우 28.91 %의 높은 패러데이 효율과  $7.72 \text{ mg h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ 의 암모니아 수율을 보여주었다 [16].

#### 2.2.4 비금속 기반 촉매

비금속 기반 촉매로는  $\text{C}_3\text{N}_4$ , BN, Black phosphorus (BP) 등이 있다. Graphitic carbon nitride ( $g\text{-C}_3\text{N}_5$ )는 n-type의 반도체로 잘 알려져 있으며, 높은 안정성과  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (2.7 eV)에 비해 좁은 밴드갭 에너지(2.2 eV)를 갖고 있다. 이러한  $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 의 질소 자리에 공공(Nitrogen Vacancy)을 더하여 밴드갭을 줄이게 되면 흡수할 수 있는 파장의 범위가 늘어나 광촉매 효율이 높아지게 된다. 이러한 NV- $g\text{-C}_3\text{N}_5$ 를 활용하여 p-type 반도체 물질인 BiOBr과 함께 p-n 이종접합을 하여 NV- $g\text{-C}_3\text{N}_5/\text{BiOBr}$  촉매를 활용한 연구가 진행되어 11 %의 패러데이

효율과  $29.4 \text{ mg h}^{-1} \text{ mg}_{\text{cat}}^{-1}$ 의 암모니아 수율을 보여준다 [8]. BP는 2D 구조를 가지고 넓은 표면적, 넓은 범위의 파장 흡수율, 많은 반응 사이트와 조절이 가능한 전기적 구조를 가지고 있는 장점이 있다. 또한 경쟁반응인 수소 발생반응과 관련된 표면에서의 수소 흡착을 억제하여, 광전기화학적 질소환원반응의 촉매로써 사용하기에 적합하다. BP의 패러데이 효율과 암모니아 수율은  $-0.4 \text{ V}$  (vs. RHE)에서 각각 23.3 %와  $102.4 \text{ mg h}^{-1} \text{ mg}_{\text{cat}}^{-1}$ 을 보여준다 [17].

### 3. 결론

암모니아는 100년이 넘는 긴 시간 동안 우리 생활과 밀접하게 연관되어 사용되고 있는 중요한 화합물로서 기존의 용도 외에 최근 탄소 중립 및 신재생에너지에 대한 이슈로 수소 캐리어로서 각광받고 있다. 이에 친환경적인 암모니아 합성법들이 지속적으로 개발되고 있으

나, 산업에서는 아직 고온·고압의 하버-보쉬법을 통한 암모니아 생산이 주를 이루고 있다. 이를 대체하기 위한 광전기화학적 질소환원반응을 통한 암모니아 합성의 상용화를 앞당기기 위해서는 저렴하고 높은 암모니아 수율과 효율을 갖는 촉매 개발이 필수적이다. 본 총설에서는 광전기화학적 질소환원반응의 주요 메커니즘 및 반응경로와 최근 연구 보고된 촉매들을 귀금속, 산화물, 황화물(셀렌화물)과 비귀금속으로 분류하여 설명하였다. 현재 귀금속 촉매의 경우 높은 효율과 수율을 달성하고 있으나 높은 가격으로 인해 상용화에 어려움이 있다. 이를 해결하고자 저가의 전이금속을 기반으로 한 산화물, 황화물 촉매 또는 비금속 촉매가 주목받고 있으나, 낮은 암모니아 수율과 선택성으로 더 많은 연구가 필요한 실정이다. 촉매의 성능을 개선하기 위해 현재 다양한 촉매들이 연구되고 있고 도핑, 결함, 이중결합, 구조개선, 표면 개질 등의 다양한 시도들이 이루어지고 있으며 계산과 관련된 이론적인 연구도 많이 진행되고 있다. 신재생에너지를 활용한 광전기화학적 질소환원반응은 아직 낮은 패러데이 효율 및 암모니아 수율을 보이고있어 인류의 미래를 위한 탄소중립과 환경문제를 개선하기 위해서 더욱 활발하고 지속적인 연구가 필요하다.

## 참고문헌

1. Ye, T.-N.; Park, S.-W.; Lu, Y.; Li, J.; Sasase, M.; Kitano, M.; Tada, T.; Hosono, H., Vacancy-enabled N<sub>2</sub> activation for ammonia synthesis on an Ni-loaded catalyst. *Nature* **2020**, 583(7816), 391–395.
2. Galloway, J. N.; Cowling, E. B., Reactive nitrogen and the world: 200 years of change. *AMBIO: A J. of the Human Environment* **2002**, 31(2), 64–71.
3. Janani, G.; Surendran, S.; Choi, H.; Sim, U., Photoelectrochemical Nitrogen Reduction Reaction. In *Photo-and Electro-Catalytic Processes*, **2022**; pp 339–387.
4. John, J.; Lee, D.-K.; Sim, U., Photocatalytic and electrocatalytic approaches towards atmospheric nitrogen reduction to ammonia under ambient conditions. *Nano Convergence* **2019**, 6(1), 15.
5. de Brito, J. F.; Costa, M. B.; Rajeshwar, K.; Mascaro, L. H., Ammonia production from nitrogen under simulated solar irradiation, low overpotential, and mild conditions. *Electrochimica Acta* **2022**, 421, 140475.
6. Jang, Y. J.; Lindberg, A. E.; Lumley, M. A.; Choi, K.-S., Photoelectrochemical Nitrogen Reduction to Ammonia on Cupric and Cuprous Oxide Photocathodes. *ACS Energy Letters* **2020**, 5(6), 1834–1839.
7. Yu, M. S.; Jesudass, S. C.; Surendran, S.; Kim, J. Y.; Sim, U.; Han, M.-K., Synergistic Interaction of MoS<sub>2</sub> Nanoflakes on La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Nanofibers for Improving Photoelectrochemical Nitrogen Reduction.



- ACS Applied Materials & Interfaces* **2022**,14(28), 31889–31899.
8. Li, M.; Lu, Q.; Liu, M.; Yin, P.; Wu, C.; Li, H.; Zhang, Y.; Yao, S., Photoinduced Charge Separation via the Double–Electron Transfer Mechanism in Nitrogen Vacancies g–C<sub>3</sub>N<sub>5</sub>/BiOBr for the Photoelectrochemical Nitrogen Reduction, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2020**,12(34), 38266–38274.
9. Kim, D.; Alam, K.; Han, M.–K.; Surendran, S.; Lim, J.; Young Kim, J.; Jun Moon, D.; Jeong, G.; Gon Kim, M.; Kwon, G.; Yang, S.; Gon Kang, T.; Kyu Kim, J.; Yeop Jung, S.; Cho, H.; Sim, U., Manipulating wettability of catalytic surface for improving ammonia production from electrochemical nitrogen reduction, *Journal of Colloid and Interface Science* **2023**,633, 53–59.
10. Vu, M.–H.; Sakar, M.; Hassanzadeh–Tabrizi, S. A.; Do, T.–O., Photo(electro) catalytic Nitrogen Fixation: Problems and Possibilities, *Advanced Materials Interfaces* **2019**,6(12), 1900091.
11. Qiao, Z.; Johnson, D.; Djire, A., Challenges and opportunities for nitrogen reduction to ammonia on transitional metal nitrides via Mars–van Krevelen mechanism, *Cell Reports Physical Science* **2021**,2(5), 100438.
12. Höskuldsson, Á. B.; Abghoui, Y.; Gunnarsdóttir, A. B.; Skúlason, E., Computational Screening of Rutile Oxides for Electrochemical Ammonia Formation, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2017**,5(11), 10327–10333.
13. Vu, M.–H.; Nguyen, C.–C.; Do, T.–O., Synergistic Effect of Fe Doping and Plasmonic Au Nanoparticles on W18O49 Nanorods for Enhancing Photoelectrochemical Nitrogen Reduction, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2020**,8(32), 12321–12330.
14. Li, C.; Wang, T.; Zhao, Z.–J.; Yang, W.; Li, J.–F.; Li, A.; Yang, Z.; Ozin, G. A.; Gong, J., Promoted Fixation of Molecular Nitrogen with Surface Oxygen Vacancies on Plasmon–Enhanced TiO<sub>2</sub> Photoelectrodes, *Angewandte Chemie International Edition* **2018**,57(19), 5278–5282.
15. Bai, Y.; Lu, J.; Bai, H.; Fang, Z.; Wang, F.; Liu, Y.; Sun, D.; Luo, B.; Fan, W.; Shi, W., Understanding the key role of vanadium in p–type BiVO<sub>4</sub> for photoelectrochemical N<sub>2</sub> fixation, *Chemical Engineering Journal* **2021**,414, 128773.
16. Mushtaq, M. A.; Arif, M.; Fang, X.; Yasin, G.; Ye, W.; Basharat, M.; Zhou, B.; Yang, S.; Ji, S.; Yan, D., Photoelectrochemical reduction of N<sub>2</sub> to NH<sub>3</sub> under ambient conditions through

hierarchical MoSe<sub>2</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunctions. *Journal of Materials Chemistry A* **2021**,9(5), 2742–2753.

17. Liu, D.; Wang, J.; Bian, S.; Liu, Q.; Gao, Y.; Wang, X.; Chu, P. K.; Yu,

X. -F., Photoelectrochemical Synthesis of Ammonia with Black Phosphorus. *Advanced Functional Materials* **2020**,30(24), 2002731.

### ••최 진 욱••



2019년 조선대학교 신소재공학과 학사  
2021년 한양대학교 신소재공학과 석사  
2022년 포항산업과학연구원(RIST) 초빙연구원  
2023년-현재 한국에너지공과대학교 (KENTECH) 수소에너지트랙 박사과정

### ••박 태 언••



2005년 조선대학교 금속재료공학과 박사  
2007년 조선대학교 금속재료공학과 연구교수  
2009년 조선대학교 금속재료공학과 초빙객원교수  
2023년-현재 한국에너지공과대학교 (KENTECH) 수소에너지트랙 연구교수

### ••윤 영 훈••



2001년 한양대학교 세라믹공학과 박사  
2004년 한양대학교 연구교수  
2006년 동신대학교 수소에너지학과 교수  
2007년-현재 동신대학교대학원 에너지공학과 교수  
2017년-현재 동신대학교 신재생에너지학과 교수  
2023년-현재 동신대학교 에너지리사이클링학과

### ••심 욱••



2016년 서울대학교 재료공학부 박사  
2016년 삼성전기 책임연구원  
2016년 스탠퍼드대학교 박사후과정 연구원  
2017년 전남대학교 신소재공학부 조교수/부교수  
2022년-현재 한국에너지공과대학교 (KENTECH) 수소에너지트랙 부교수