

광에너지를 활용한 그린 암모니아 생산 핵심기술 및 연구동향



김다솜
한양대학교
화학공학과
석사과정



장윤정
한양대학교
화학공학과
조교수

서론

전 세계적으로 가장 많이 생산되는 화학물질 중 하나인 암모니아(NH_3)는 농업용 비료, 플라스틱, 의약품 제조 등에 쓰이며, 최근에는 글로벌 탄소중립 정책이 강화되면서 수소 수송 및 공급을 위한 액상 에너지 캐리어로 각광받고 있다.^[1] 이에 더해, 암모니아는 직접 암모니아 연료전지(Direct NH_3 Fuel Cells)와 같은 에너지 전환 장치에 활용 가능한 무탄소 에너지원이라는 점에서 더욱 주목할 만하다.^[2] 현재 대부분의 암모니아는 하버-보슈법에 따라 제조되는데, 이는 수소(H_2) 공급과 고온/고압의 공정 조건을 요구하므로 화석연료 및 에너지 소비량이 높고, 대량의 이산화탄소를 배출하므로 그레이 암모니아 생산법으로 분류된다.^[3] 이에 반해, 광화학적 암모니아 생산 방식은 표준 온도/압력 하에서 질소(N_2)와 물을 이용하므로 에너지 소비 및 이산화탄소 배출을 현저히 줄일 수 있어 친환경적인 그린 암모니아 생산의 대안 기술로 떠오르고 있다.^[4]

물의 산화반응과 함께 일어나는 광화학적 암모니아 생산반응은 열역학적 uphill 과정으로 외부 에너지의 공급이 필수적인데, 광촉매 물질을 이용하면 재생 에너지원 가운데 하나인 태양광 에너지를 활용하여 암모니아 생산을 촉진할 수 있다.^[5] 1977년, Schrauzer와 Guth가 TiO_2 를 이용하여 광화학적 질소(N_2) 환원 및 암모니아 생산이 가능함을 보고한 이래로,^[6] TiO_2 , WO_3 , SrTiO_3 를 비롯한 금속 산화물 및 비스무스 옥시할라이드(BiOX), 고분자 탄소 질화물과 같은 다양한 광촉매 소재와 그 개질 기술 확보에 많은 연구개발이 진행되고 있다. 따라서, 본 글에서는 광화학적 암모니아 생산의 기본 원리를 살펴본 후 광촉매 개발의 최근 동향과 성능에 대해 알아보고, 향후 전망 및 개선해야 할 요소들에 대해 기술하고자 한다.^[7-11]

광화학적 암모니아 생산의 원리

질소를 환원하여 암모니아를 생산하는 반응은 물 산화를 통한 산소(O₂) 생산과 짝을 이루는 열역학적 uphill 반응이기 때문에 전자당 1.137 eV 이상의 에너지를 필요로 한다.^[11,12] 주로 반도체로 대표되는 광촉매가 밴드갭 이상의 빛을 흡수하여 광여기 전자-정공이 발생하면 암모니아 1분자 생성을 위해 전자 3개, 그리고 산소 1분자 생성을 위해 정공 4개가 소모된다(그림 1(a), 식 (1), 식 (2)).

빛 흡수 : 광촉매 + $h\nu$ ($> E_g$) $\rightarrow e^-_{CB} + h^+_{VB}$

식 (1): (질소 환원) $N_2 + 6H^+ + 6e^-_{CB} \rightarrow 2NH_3$

식 (2): (물 산화) $2H_2O + 4h^+_{VB} \rightarrow O_2 + 4H^+$

가장 기본적인 광화학적 암모니아 생산 방식은 분말형 광촉매 시스템으로 순수한 물에 광촉매를 현탁 입자로 분산시킨 후 태양광 모사 조건에서 질소 기체를 주입하여 반

응한다(그림 1(b)). 광촉매가 1.137 eV 이상의 에너지를 가진 광자를 흡수하여 광여기 전자-정공이 발생하면 이들이 활성 사이트로 이동해 각각 환원반응과 산화반응에 이용되는데, 광촉매 시스템에서는 이러한 산화·환원반응이 단일 촉매 물질 상에서 일어나기 때문에 두 반응의 활성 전극이 구분되는 전기화학적/광전기화학적 방식과 차별성을 띤다. 즉, 광촉매는 질소 환원 및 물 산화반응을 동시에 수행할 수 있는 적절한 밴드 구조와 태양광을 효과적으로 사용할 수 있는 밴드갭을 가져야 하므로 이를 만족하는 광촉매 소재 선정 및 개질이 매우 중요하게 여겨진다. 나아가 발생한 광여기 전자-정공의 상당량이 내부 또는 표면에서 빠른 속도로 재결합하여 반응에 쓰이지 못하는 경우는 암모니아 생성 저하로 나타날 수 있다.^[14] 따라서, 암모니아 생성 성능 증진을 위해서는 광여기 전자-정공의 생산, 분리 및 이동 효율을 향상시켜 반응에 참여하는 전하 캐리어의 수를 늘리는 것이 필요하다고 인식된다.^[15] 마

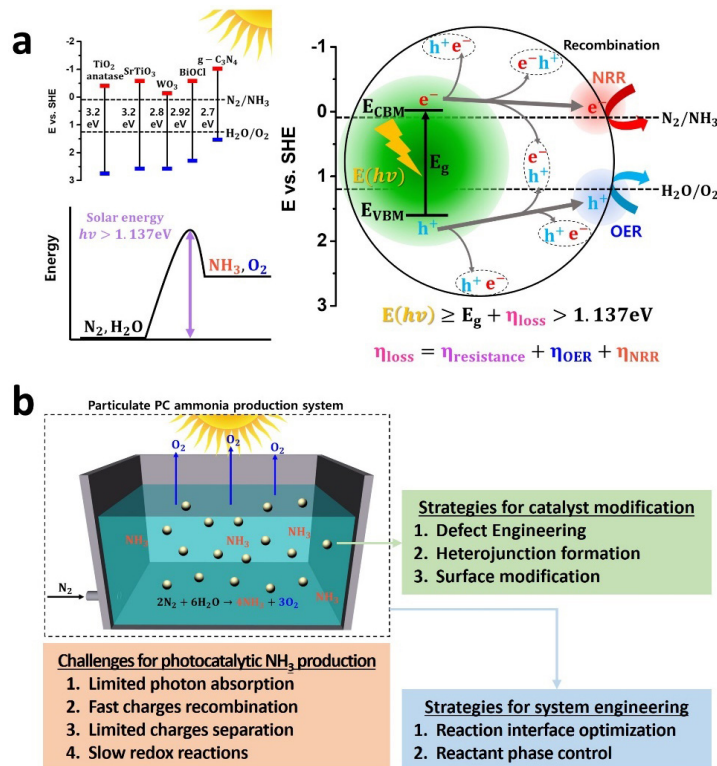


그림 1. a. 다양한 반도체의 밴드갭 에너지, 암모니아 생성에 따른 에너지 변화, 광화학적 암모니아 생성 원리의 모식도, b. 광화학적 암모니아 생성 향상을 위한 전략 및 도전과제. Reproduced with permission [38]. Copyright 2021, Springer Nature

지막으로 광화학적 암모니아 생산은 질소(기체), 물(액체), 촉매(고체), 즉 세 가지 상(phase)의 물질이 참여하는 복잡한 반응으로, 효과적인 촉매가 도입되더라도 촉매 활성 사이트 근처에 반응물 공급이 부족하거나 불균형적으로 이루어지면 암모니아 생산이 제한되기에 국소 반응환경을 효과적으로 제어하는 것이 물질 및 전자 이동의 측면에서 높은 중요도를 가진다.^[16] 이처럼 암모니아 생산 및 효율 증대를 위한 광촉매 소재 개발 및 개질, 국소 반응환경 제어에 대한 국내외의 최근 연구 동향에 대해 논해보고자 한다.

광촉매 소재 연구

광촉매 후보군

광화학적 암모니아 생산에 있어 광촉매 물질은 태양광 에너지를 효과적으로 흡수하여 반응에 활용하기 위해 적합한 밴드갭을 가져야 한다. 또한 빛 에너지를 흡수하여 발생한 광여기 전자가 질소 환원에 사용되고, 광여기 정공이 물 산화에 사용되어야 하므로 이를 동시에 수행할 수 있는 적절한 CBM 및 VBM 구조를 가져야 한다. 이러한 조건을 만족하는 물질은 대부분 반도체로 Ti 기반 산화물, BiOX, Graphitic-C₃N₄ 등이 해당한다.

〈Ti 기반 산화물〉 TiO₂는 여러 측면에서 광촉매 활용 암모니아 생산에 적합한 반도체로 여겨져왔다. TiO₂는 약 3.2 eV의 밴드갭을 가져 자외선 흡수 능력을 갖고 있으며, CBM과 VBM은 각각 광여기된 전자가 질소를 암모니아로 환원하고, 정공이 물을 산소로 산화하기에 충분한 과전압을 제공한다. 추가적으로 TiO₂는 상대적으로 가격이 저렴하고 친환경적이며, 물질 안정성이 높은 장점을 보인다. 그러나 TiO₂를 광촉매 시스템에 적용하는 데 있어 가장 어려운 점은 다른 산화물 기반 광촉매와 마찬가지로 광여기 전자-정공의 재결합 속도가 매우 빠르다는 점이며, 이를 개선하기 위한 여러 시도가 제안되어왔다. 예를 들어, SrTiO₃^[17]는 TiO₂보다 CBM이 다소 음의 방향에 위치해 광여기 전자를 사용하여 질소 환원 시 더 강한 추진력을

보이고, 고유의 전하 이동성이 상대적으로 TiO₂보다 커 광여기된 전하 캐리어의 재결합을 억제하는 이점을 보인다.^[18] 그럼에도 불구하고, TiO₂와 SrTiO₃는 밴드갭이 넓어 상대적으로 빛 흡수능력이 부족하고, 제한적인 촉매 표면 활성 사이트를 가져 산화·환원반응이 비활성을 띄기 때문에 광촉매 활용 암모니아 생산에 어려움을 보인다. 최근 이러한 제한사항을 해결하기 위해 도핑, 전기촉매(조촉매)의 도입, 표면 결합 엔지니어링 등 많은 연구가 진행되고 있다.^[19-21]

〈BiOX〉 BiOX (X=Cl, Br, I)는 비스무스 산화물층(BiOx)과 할라이드(X)층이 반데르발스 힘을 통해 교대로 연결된 층상 구조를 가진다.^[22] VBM은 O 2p와 X δp (δ = 3, 4, 5, 각각 X=Cl, Br, I에 해당), CBM은 주로 Bi 6p에 의해 결정되므로, 원소 구성에 따라 밴드 정렬 및 밴드갭이 변화할 수 있다.^[23] 예를 들어, BiOCl, BiOBr, BiOI는 각각 2.92, 2.65, 1.75 eV의 밴드갭 에너지를 가져^[24] 태양광 활용 암모니아 생산에 적합하고, 단일 촉매 물질로서 암모니아 생성 전체 산화·환원 반응 수행이 가능하다. 반면 BiOX는 촉매 내부 및 표면에서 광여기 전자-정공의 분리 능력이 상대적으로 부족하여 최근 이러한 제한사항을 개선하고 BiOX 광촉매 성능을 향상시키기 위한 전략이 탐색되고 있다.

〈Graphitic-C₃N₄〉 g-C₃N₄는 밴드갭 에너지가 2.7 eV 이고, CBM과 VBM의 위치가 각각 암모니아와 산소 생산에 적합한 고분자 반도체이다.^[25] 그러나 촉매 내부에서 빠른 광여기 전자-정공 재결합 속도로 인해 전하 분리 능력이 상대적으로 떨어지고, 촉매 표면에서 질소 흡착이 효과적이지 않아 질소 환원반응 시작하는 데 어려움이 크다는 보고가 있어 이를 개선한 g-C₃N₄를 개발하기 위해 여러 연구가 진행되고 있다.^[26]

광촉매 개질 전략

상술한 바와 같이, 반도체를 비롯한 광촉매 물질은 빛 에너지를 흡수하여 질소와 물을 이용해 암모니아를 생산할 수 있다. 즉, 이론적으로 반도체의 밴드갭과 태양 에너지

흡수양을 고려하여 광화학적 암모니아 생성 성능을 계산할 수 있다. 그러나 실제 광촉매 활용 암모니아 생성 성능은 이론적인 값보다 훨씬 낮게 나타나는 실정이다. 주요 제한 요인은 (1) 반도체 고유 특성, 즉 넓은 밴드갭으로 인한 빛 흡수능력의 한계, (2) 빠른 속도의 광여기 전자-정공 재결합, 그리고 (3) 질소 환원 및 물 산화반응의 느린 속도이다. 최근 이러한 도전 과제 중 하나 이상을 해결하기 위한 많은 전략이 제안되었는데, 이에는 외인성 도핑이나 Vacancy 도입과 같은 결함 엔지니어링, 다중 빛 흡수체와 결합한 이중접합 구조 형성 및 전기촉매와의 결합 등이 포함된다.^[27] (그림 1(b))

〈결함 엔지니어링〉 결함 엔지니어링은 촉매 내부 및 표면 특성을 제어하기 위해 격자 내 이종원소를 도입하거나 Vacancy를 형성하여 의도적으로 결함을 유도하는 기술이다.^[28] 이 기술은 반도체의 빛 흡수능력 및 전하 분리 효율을 조절하거나 표면 산화·환원반응을 촉진함으로써 동시다발적으로 광촉매 활용 암모니아 생산을 향상시킬 수 있다.

도핑은 반도체 격자 내부에 이종원소 원자를 도입하여 광학적 및 전기적 특성을 변경하는 기술이다. 도펀트의 종류와 농도에 따라 밴드갭 에너지, 밴드 정렬, 전하 분리 효

율 및 질소 흡착 능력 등의 다양한 변화가 예상된다. 반면 동시에 도펀트는 전자-정공 재결합 사이트로 작용하거나 전하 이동을 저하시키는 요인이 될 수 있으므로, 적절한 도펀트의 종류 및 농도 선정이 요구된다.

Zaicheng Sun 연구 그룹에서는 졸겔법을 이용해 Ni 도핑 TiO₂ (Ni-x-TiO₂, x: 합성 단계에서 Ni/Ti의 몰 비율) 광촉매를 합성하였고,^[29] 모사 태양광 조사 하에서 46.80 μmol · g⁻¹ · h⁻¹의 암모니아 생성률을 보여 기존의 TiO₂ 사용 대비 7배 상승한 활성을 나타냈다(그림 2(a)). 이는 밴드갭 에너지가 3.2 eV인 TiO₂는 자외선 영역의 빛만을 흡수하는 반면, Ni-0.8-TiO₂는 밴드갭 에너지가 2.92 eV로 줄어들어 빛 흡수능력을 가시광 영역까지 확장한 것에 기인한다. 도펀트인 Ni²⁺ 원자가 Ti⁴⁺ 원자를 대체함으로써 반도체 내 전하 균형 보존을 위해 산소 vacancy(Vo)가 생성되고, 나아가 TiO₂의 CBM 및 VBM의 밴드 위치 변화를 통해 밴드갭 에너지를 감소시킨 사례이다(그림 2(b)). 이러한 광학적 특성 변화 외에도 니켈 원자 도핑으로 인해 촉매 표면에서 질소 흡착 능력이 향상되어 질소 환원반응이 원활히 개시되었음을 질소승온탈착(N₂-TPD) 및 DFT 계산 분석을 활용하여 밝혀냈다(그림 2(c)).

Tierui Zhang 연구 그룹에서는 수열합성법을 통해 Cu

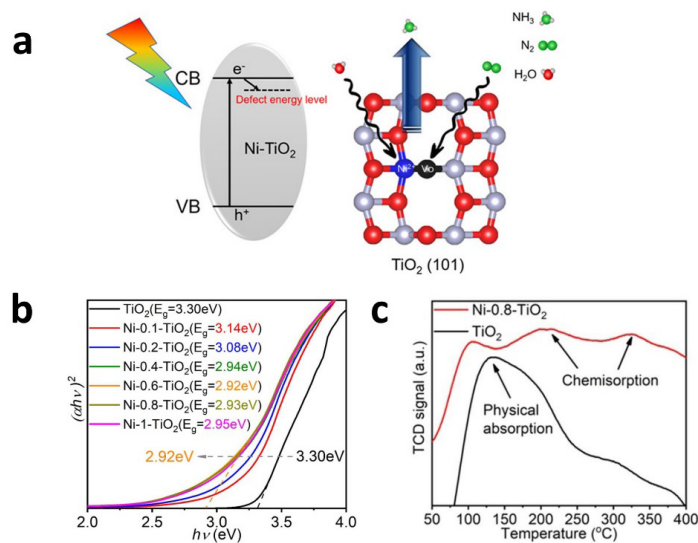


그림 2. [Ni-x-TiO₂ 와 TiO₂ 비교] a. Band alignment 및 격자 구조 모식도, b. Tauc plot versus $h\nu$, c. 질소승온탈착(N₂-TPD) 스펙트럼. Reproduced with permission [29]. Copyright 2020, American Chemical Society

도핑 TiO₂ 나노시트(x%-TiO₂, x: 합성 단계에서 Cu/Ti의 몰 비율) 광촉매를 제조했다.^[30] 기존의 TiO₂ 나노시트는 0.34 μmol·g⁻¹·h⁻¹의 암모니아 생성률을 보인 반면, 6%-TiO₂는 약 232배 향상된 78.9 μmol·g⁻¹·h⁻¹의 암모니아 생성률을 보여 Cu 도핑을 통해 암모니아 생산이 향상됨을 확인하였다. 이는 격자 내 Ti⁴⁺를 대체하여 도입된 Cu²⁺와 Ti⁴⁺ 사이의 크기 차이로 인해 발생한 격자 내 압축 응력 및 전자 밀도 분포 변화에 기인한다. 이로 인해 Cu 도핑 TiO₂의 밴드갭 에너지가 줄어들어 600~800 nm 영역에 걸쳐 빛 흡수능력이 확장되었고, O 원자 주변에 전자가 축적되어 질소 흡착 능력이 개선되었다.

결함 엔지니어링의 다른 전략으로 Vacancy를 도입하여 밴드 구조 및 표면의 화학적 흡착 특성에 변화를 가져올 수 있다.^[31] 본 절에서는 특히 광촉매에 도입된 음이온 vacancy에 의한 암모니아 생산 향상 사례에 대해 기술하고자 한다.

Zhong Jin 연구 그룹에서는 polyvinylpyrrolidone(PVP) 표면활성제를 활용한 수열합성법을 통해 제조된 산소 vacancy BiOBr(V_O-BiOBr) 나노시트의 암모니아 생산에 대해 연구하였다.^[32] (그림 3(a)) V_O-BiOBr 광촉매는 가시광 및 자외선 조사 조건에서 54.70 μmol·g⁻¹·h⁻¹의 속도

로 암모니아를 생성하였고, 이는 기존의 BiOBr을 사용할 때보다 10배 증가한 것이다. 이와 같은 암모니아 생성률의 향상은 산소 vacancy를 도입하여 이에 따라 강화된 질소 흡착 능력에 기인함을 질소승온탈착(N₂-TPD) 실험 및 DFT 계산 분석을 통해 밝혀냈다(그림 3(c)). 이때 산소 vacancy의 도입이 비표면적 등 형태학적인 변화를 야기하지 않고 전자 밀도 분포만을 변화시켜 질소 흡착 능력이 향상되었음을 입증하였다. 더불어 산소 vacancy 도입으로 인해 반도체의 밴드갭 에너지가 감소하여 빛 흡수능력이 향상된 점을 UV-vis 스펙트럼 비교를 통해 밝혀냈다(그림 3(b)).

Chuanyi Wang 연구 그룹에서는 멜라민의 열분해를 통해 비금속성 반도체 물질인 g-C₃N₄를 합성하고, 추가적으로 질소 조건에서 하소과정을 거쳐 반도체 내 질소 vacancy(V_N-g-C₃N₄)을 유도했다.^[33] 기존의 g-C₃N₄은 가시광 조사 조건에서 질소와 물을 사용한 암모니아 생산 능력이 거의 없는 반면, V_N-g-C₃N₄은 같은 조건에서 1240 μmol·g⁻¹·h⁻¹의 크게 향상된 암모니아 생성률을 보였다. 질소 vacancy 도입에 의해 형태학적 및 밴드갭 에너지는 크게 변화하지 않았으나, 광발광(PL, Photoluminescence) 스펙트럼의 신호가 상당히 감소하였고, 이는

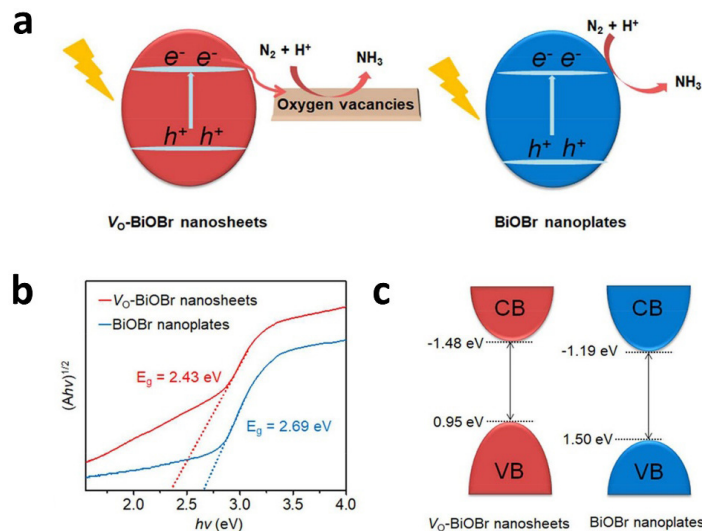


그림 3. [V_O-BiOBr과 BiOBr 비교] a. 광화학적 암모니아 생성 과정 모식도, b. Tauc plot versus $h\nu$, c. Band alignment 모식도, Reproduced with permission [32]. Copyright 2018, American Chemical Society

전자-정공의 재결합 감소 및 분리 증가를 보여준다. 또한, Pd 입자를 질소 vacancy에 선택적으로 흡착시켜 암모니아 생성이 차단된 대조 실험 연구를 통해 반도체 표면의 질소 vacancy가 반응물인 질소 기체 분자의 선택적 흡착 및 활성화가 일어나는 활성 사이트로 작용한다는 사실을 입증하였다.

〈이종접합구조 형성〉 광촉매 활용 암모니아 생산을 촉진시키기 위해 빛 흡수체로 작용하는 이종의 반도체 물질을 도입하여 접합 구조를 형성함으로써 빛 흡수 및 광여기 전자-정공의 분리를 향상시키려는 전략이 활발히 연구되어왔다.

Youn Jeong Jang 연구 그룹에서는 간단한 증발-유도 자기조립(EISA, Evaporation-induced Self-Assembly) 방법을 통해 TiO_2/CuO 이종접합 구조를 합성하였다.^[34] (그림 4(a)) 이러한 이종접합 구조의 형성으로 인해 빛 흡수능력이 크게 향상되어 자외선 영역부터 근적외선 영역에 이르는 태양광 전체 스펙트럼을 흡수할 수 있게 되었다 (그림 4(b)). 또한 이종접합 구조에 따라 광여기 전자는 TiO_2 전도대로, 광여기 정공은 CuO 가전자대로 이동하면서 전자-정공의 분리를 촉진하고 재결합을 억제하였다(그

림 4(c)). 나아가 TiO_2/CuO 를 불활성 기체 조건에서 열처리하여 결정성을 증가시키는 전략을 추가한 후 산소 vacancy를 도입하였을 때, 두 전략의 시너지 효과로 인해 가시광 조사 조건에서 희생시약 없이 $1.575 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 의 암모니아 생성률을 보였고, 이는 기존의 TiO_2 사용 결과보다 9.4배 향상된 것으로 나타났다.

Shengjie Xia 연구 그룹에서는 수열합성법을 통해 $\text{BiVO}_4/\text{V}_5\text{-ZnIn}_2\text{S}_4(\text{BVO}/\text{V}_5\text{-ZIS})$ Z-scheme 이종접합 구조를 형성하였다.^[35] 이는 중심의 BiVO_4 핵 외부를 초박형 황 vacancy ZnIn_2S_4 나노시트가 둘러싼 코어-셸 구조로, Fermi 준위 차이로 인해 두 물질 사이에 전기장이 형성되어 광여기 전자-정공의 분리 효율이 증가할 수 있다. 또한 질소승온탈착(N_2 -TPD) 및 DFT 계산 분석을 통해 $\text{BVO}/\text{V}_5\text{-ZIS}$ 표면의 황 vacancy가 효과적인 질소 흡착 활성사이트로 작용함을 확인하였다. 이로 인해 $\text{BVO}/\text{V}_5\text{-ZIS}$ 의 암모니아 생성률은 희생시약 없이 $80.6 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 에 이르렀으며, 이는 BVO 또는 ZIS 단독으로 사용했을 때보다 각각 3.5배, 4.5배 높게 나타난 것이다.

〈표면 개질〉 앞서 논의한 전략들을 이용해 광여기 전자-정공의 생성 및 분리가 향상되어도, 반도체 표면에서 질

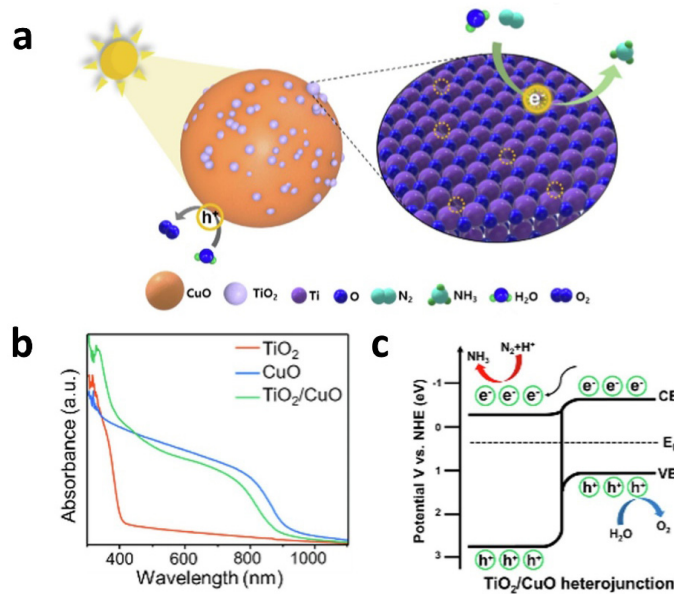


그림 4. $[\text{TiO}_2/\text{CuO}$ heterojunction] a. 광화학적 암모니아 생성 과정 모식도, b. UV-vis 확산 반사 스펙트럼, c. Band alignment 모식도. Reproduced with permission [34]. Copyright 2023, Elsevier

소 환원에 대한 활성이 낮다면, 즉 질소 분자로의 전하 주입이 느리다면 암모니아 생성 속도는 개선되지 않을 수 있다. 따라서, 높은 활성의 전기촉매 물질을 반도체 표면에 조촉매로 도입하여 이를 해결하려는 연구가 진행되었다.

Zhenyu Sun 연구 그룹에서는 습식 합침법(Wet Impregnation)을 통해 루테늄 단일 원자 장식 TiO₂ 나노시트(Ru decorated TiO₂ nanosheets)를 제조하여 반도체 표면의 전기촉매 원자가 광화학적 암모니아 생산에 미치는 영향을 연구하였다.^[36] Ru 원자는 질소 환원의 경쟁 반응인 물 환원-수소 생성 반응의 활성 사이트로 알려진 TiO₂ 산소 vacancy(V_o)에 도입되어 질소 환원-암모니아 생산의 경쟁 반응을 억제하고 질소 분자의 흡착을 개선하였다(그림 5). 또한 전기화학 임피던스 분광법에서 유도된 Nyquist 플롯 분석을 통해 Ru-TiO₂가 기존의 TiO₂보다 전류 방해 효과가 현저히 작게 나타난 것을 보아, 루테늄 원자를 이용한 표면 개질에 의해 전하 분리 및 이동 효율이 향상됨을 추정하였다.

Jimmy Yu 연구 그룹에서는 수열합성법을 이용해 제조한 산소 vacancy TiO₂에 Au 나노입자를 적재하여 Au/TiO₂-O_v를 합성하였다.^[37] Au 나노입자는 가시광 조사 하에서 열전자를 생성하는 ‘플라즈모닉 현상’을 보이는데, 이 열전자가 TiO₂ 전도대로 주입된 후 산소 vacancy에 포착되어 질소 환원반응에 사용된다. 반면, 생성된 정공은 Au 상에 남아 용액 속의 정공 스캐빈저인 메탄올을 산화시킨다. 최적화된 Au/TiO₂-O_v 샘플은 가시광 조사 조건에서

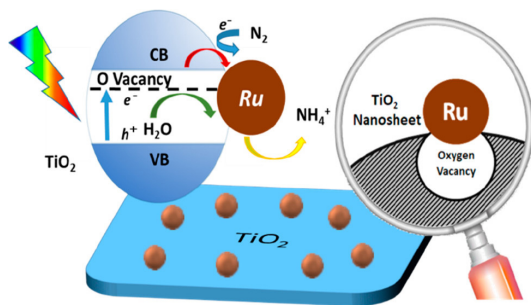


그림 5. 루테늄 단일 원자 장식 TiO₂ 나노시트의 암모니아 생성 모드. Reproduced with permission [36]. Copyright 2019, American Chemical Society

78.6 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 의 속도로 암모니아를 생성했으며, 이는 Au/TiO₂ 및 TiO₂-O_v 광촉매를 사용할 때보다 각각 98 배와 35배 높은 값으로 나타났다.

국소 반응환경 제어 연구

지금까지 광촉매 활용 암모니아 생산을 위해 반도체 소재를 선정하고 구조 및 표면을 개질하는 방법에 중점을 두고 논의했다면, 본 절에서는 반응 공학적인 측면의 연구 결과를 소개하고자 한다. 물질 전달, 즉 분자 및 전자 전달 강화를 통해 반응 원료 및 추진력을 촉매 활성 사이트로 충분히 공급하여 암모니아 생성 효율 최적화를 달성할 수 있으므로 반응 계면을 효과적으로 제어하는 것은 매우 중요하게 여겨진다.^[38] 그러나 광촉매 소재 및 개질에 대한 연구에 비해 상대적으로 드물게 보고된 분야이므로, 추후 더욱 심도깊은 관심과 연구 개발이 필요하다고 인식된다.

Youn Jeong Jang 연구 그룹에서는 UV 조사를 통해 유기 고분자 물질인 poly(N-isopropylacrylamide)(PNIPAm) 구조 안에 산소 vacancy TiO₂(TiO₂ V_o)를 고정(TiO₂ V_o @ PNIPAm)하여 삼상계면(TPB, Three Phase Boundary)을 제어하고 이를 통한 암모니아 생성률 변화를 연구하였다.^[16] 공극률을 비롯한 PNIPAm 구조의 온도 감응성을 고려하여 온도 변화에 따른 암모니아 생성률을 비교하였고, 주사전자현미경(SEM) 이미지 및 물 접촉각 연구를 통해 PNIPAm의 형태학적 변화와 TPB 개질 결과를 확인하였다(그림 6(a)). 그 결과 저임계 용액온도(LCST)인 32°C에서 최대 암모니아 생성률(11.12 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)을 보였으며, 이는 기존 TiO₂ 사용 결과 대비 21배 높은 값으로 나타났다(그림 6(b)). 즉, 저임계 용액온도 조건에서 PNIPAm 공극률 및 소수성이 PNIPAm 내부에 고정된 TiO₂ V_o에 물 분자보다 질소 분자가 더 효과적으로 도달하기에 가장 적절하게 나타나 국소 반응환경이 효과적으로 제어되었음을 수치해석 결과를 통해 입증하였다(그림 6(c)).

Jianmei Lu 연구 그룹에서는 기존 용매 속 기체 시스템

(GIS, Gas in Solvent)의 한계, 즉 질소 이용의 어려움 및 압도적인 수소 발생 문제를 해결하고자 새로운 기체 속 용매 시스템(SIG, Solvent in Gas)을 구성하고 다공성 구조체를 촉매로 도입했다.^[39] 기존 GIS 시스템 대비 새로운 SIG 시스템의 가장 큰 특징은 초음파 발생을 통해 양성자 공급원인 물을 반응기 내부에 분산시켜 기체 지배 환경에서 광촉매 반응이 일어난다는 점이다(그림 6(d)). 이러한 기체 지배 환경에서는 촉매인 다공성 구조체 내에 상대적으로 높은 농도의 질소 기체가 축적되면서 암모니아 생성률이 $1820.7 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 에 이르렀고, 이는 기존 용액 지배 시스템 대비 8배 이상 증가한 값이다(그림 6(e)). 또

한 DFT 계산을 통해 다공체 내 활성 사이트 주변의 질소 및 물 분자의 분포를 분석한 결과, SIG 시스템의 경우 질소 분자의 활성 사이트로의 접근은 원활이 이루어지는 반면 물 분자의 접근은 제한되었음을 확인하였다.

Ping Chen 연구 그룹은 광촉매 물질로서 일반적으로 사용되는 금속 산화물이 아닌 금속 수소화물을 제안하는 그룹으로, LiH 반도체를 활용한 질소 고정 및 암모니아 생성에 대해 연구하였다.^[40] 기존 열화학적 LiH의 질소 고정 반응은 673K의 고온 조건을 필요로 하나, 광화학적 LiH 활용 암모니아 생성 반응은 상온에서 이루어진다. 이는 조사된 빛에 의해 생성된 수소 vacancy(V_{H})가 질소 흡착 및 삼중

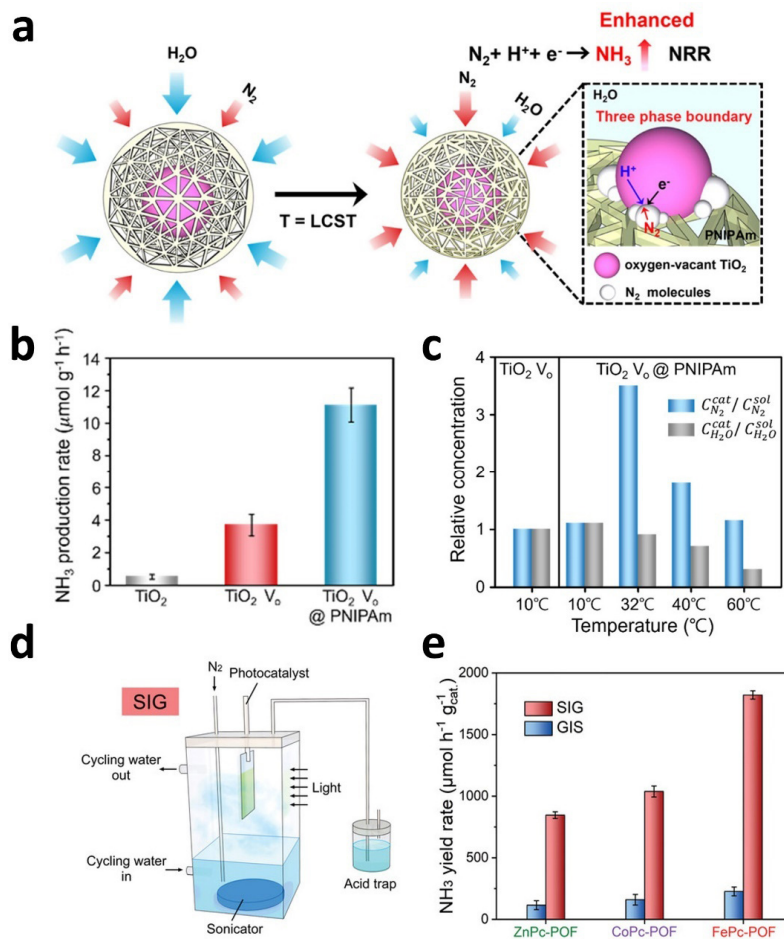


그림 6. [TiO₂ V_o @ PNIPAm] a. 온도 변화에 따른 구조 변화 및 암모니아 생성 과정 모식도, b. 암모니아 생성률 비교, c. 온도 변화에 따른 질소 및 물 농도의 수치해석. Reproduced with permission [16]. Copyright 2022, American Chemical Society; **[Solvent-in-Gas system]** d. 시스템 구성 모식도, e. 다양한 촉매 구조체가 적용된 SIG 및 GIS 시스템의 암모니아 생성률 비교. Reproduced with permission [39]. Copyright 2024, John Wiley and Sons

결합 해체에 매우 효과적인 것에 기인한다. 나아가 동 반 도체 활용 열화학적 암모니아 생성 반응은 573K의 고온 조건 및 순수 수소의 공급이 필요한 반면, 해당 연구에서는 낮은 함량의 수소($H_2/N_2 = 1:10$, H_2 분압: 0.09 bar) 조건 에서 $75 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 의 암모니아 생성률을 보여, 양성 자 공급원의 촉매 표면으로의 흡착을 제한하고 질소의 흡 착을 향상시키면서 동시에 경제성 또한 확보하는 효과적 인 사례를 제안하였다.

결론 - 요약 및 개선 방향

광화학적 암모니아 생산이 보고된 이래로 다양한 광촉 매 소재 개발 및 개질, 시스템 발전 전략을 적용하여 그 성 능이 향상되었음에도 불구하고, 암모니아 최대 생성률은 수 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 정도에 머물러 산업 요구 수준에 크게 미치지 못하는 실정이다. 따라서, 다음과 같은 추가적인 발전을 통해 실효성 있는 광촉매 활용 암모니아 생성기술 을 확보하는 것이 절실하다. 첫째, 효율적인 태양광 흡수 를 통해 광여기 전자 캐리어 생성 효율을 향상시킬 필요가

있다. 대부분의 태양광 광자가 가시광 영역에 속하기 때문 에, 적절한 소재 및 개질 기술을 통해 향상된 빛 흡수체를 개발이 요구된다. 둘째, 광자 흡수 효율을 향상시키는 것 과 동시에 광여기 전자-정공의 분리 효율을 증가시킬 필 요가 있다. 이종원소 도핑 또는 이종접합 구조 형성을 통 해 빛 흡수능력과 전자 분리 효율을 동시에 증가시킬 수 있고, 광촉매의 형태학적 개질 또한 전자-정공의 생성 및 분리, 나아가 산화·환원반응의 활성 사이트를 제어하기 위한 효과적인 전략이 될 수 있다. 셋째, 촉매 표면으로의 질소 분자의 접근 및 흡착 제어에 관여하는 국소 반응환경 제어에 대한 더욱 심층적인 연구가 필요하다. 삼상계면을 최적화하거나 소수성 층을 구성하고, 기체 지배적인 반응 시스템을 조성하는 등의 방식으로 강력한 경쟁 반응인 수 소 발생 반응을 억제하고 암모니아 생성 선택성을 향상시 키는 전략이 앞서 논의한 광촉매 소재 개발 및 개질 연구 와 함께 반드시 고려되어야 할 필요가 있다. 나아가 in-situ 분석법을 활용하여 암모니아 생성 반응 중 촉매 표 면에서 일어나는 실제적인 변화를 관찰하고, 이를 통해 활 성 사이트 수준의 촉매 설계법을 개발해내는 것 또한 도전 적인 주제 중 하나가 될 것이다.

표 1. 광화학적 암모니아 생성 요약

광촉매	광원	희생시약	암모니아 생성률	Ref.
Ni-0.8-TiO ₂	300 W Xe 램프	-	46,80 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	[29]
6%-TiO ₂	300 W Xe 램프	-	78,9 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	[30]
VO-BiOBr nanosheets	300 W Xe 램프	-	54,70 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	[32]
V _N -g-C ₃ N ₄	300 W Xe 램프 ($\lambda > 420 \text{ nm}$)	메탄올	1240 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	[33]
TiO ₂ /CuO	400 W Hg 램프 ($\lambda > 420 \text{ nm}$)	-	1,575 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	[34]
BiVO ₄ /V _s -ZnIn ₂ S ₄	300 W Xe 램프 ($\lambda > 400 \text{ nm}$)	-	80,6 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	[35]
Ru-TiO ₂ nanosheets	300 W Xe 램프	에탄올	56,3 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	[36]
Au/TiO ₂ -O _v	300 W Xe 램프 ($\lambda > 400 \text{ nm}$)	메탄올	78,6 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	[37]
TiO ₂ V _o @ PNIPAm	400 W Hg 램프	-	11,12 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	[16]
FePc-POF	300 W Xe 램프 ($\lambda > 400 \text{ nm}$)	메탄올	1820,7 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	[39]
LiH	300 W Xe 램프 (300~420 nm)	-	75±14 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	[40]

참고문헌

- [1] J.G. Chen, R.M. Crooks, L.C. Seefeldt et al., Beyond fossil fuel-driven nitrogen transformations. *Science* **360**(6391), eaar6611 (2018)
- [2] Y.J. Jang, K.S. Choi, Enabling electrochemical N_2 reduction to NH_3 in the low overpotential region using non-noble metal Bi electrodes via surface composition modification. *J. Mater. Chem. A* **8**(27), 13842 (2020)
- [3] J. John, D.K. Lee, U. Sim, Photocatalytic and electrocatalytic approaches towards atmospheric nitrogen reduction to ammonia under ambient conditions. *Nano Converg.* **6**(1), 15 (2019)
- [4] K. Ithisuphalap, H. Zhang, L. Guo, Q. Yang, H. Yang, G. Wu, Photocatalysis and photoelectrocatalysis methods of nitrogen reduction for sustainable ammonia synthesis. *Small Methods* **3**(6), 1800352 (2019)
- [5] Y.J. Jang, A.E. Lindberg, M.A. Lumley, K.S. Choi, Photoelectrochemical nitrogen reduction to ammonia on cupric and cuprous oxide photocathodes. *ACS Energy Lett.* **5**(6), 1834 (2020)
- [6] G. N. Schrauzer, T. D. Guth, Photolysis of water and photoreduction of nitrogen on titanium dioxide. *J. Am. Chem. Soc.* **99**(22), 7189 (1977)
- [7] G. Zhang, X. Yang, C. He, P. Zhang, H. Mi, Constructing a tunable defect structure in TiO_2 for photocatalytic nitrogen fixation. *J. Mater. Chem. A* **8**(1), 334 (2020)
- [8] E. Endoh, J.K. Leland, A.J. Bard, Heterogeneous photoreduction of nitrogen to ammonia on tungsten oxide. *J. Phys. Chem* **90**(23), 6223 (1986)
- [9] Q.S. Li, K. Domen, S. Naito, T. Onishi, K. Tamaru, Photocatalytic synthesis and photodecomposition of ammonia over $SrTiO_3$ and $BaTiO_3$ based catalysts. *Chem. Lett.* **12**(3), 321 (1983)
- [10] Y. Zhao, S. Zhou, J. Zhao, Y. Du, S.X. Dou, Control of photocarrier separation and recombination at bismuth oxyhalide interface for nitrogen fixation. *J. Phys. Chem. Lett.* **11**(21), 9304 (2020)
- [11] L. Yu, Z. Mo, X. Zhu, J. Deng, F. Xu, Y. Song, Y. She, H. Li, and H. Xu, Construction of 2D/2D Z-scheme $MnO_{2-x}/g-C_3N_4$ photocatalyst for efficient nitrogen fixation to ammonia. *Green Energy Environ.* **6**(4), 538 (2020)
- [12] H. Gal, G. Alan, F. Frank A. et al., Potential economic feasibility of direct electrochemical nitrogen reduction as a route to ammonia. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **8**(24), 8938 (2020)
- [13] M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions* (National Association of Corrosion Engineers, Houston, Tex., 1974)
- [14] L. Zhang, H.H. Mohamed, R. Dillert, D. Bahnemann, Kinetics and mechanisms of charge transfer processes in photocatalytic systems: a review. *J. Photochem. Photobiol. C-Photochem. Rev.* **13**(4), 263 (2012)
- [15] M.A. Lumley, A. Radmilovic, Y.J. Jang, A.E. Lindberg, K.S. Choi, Perspectives on the development of oxide-based photocathodes for solar fuel production. *J. Am. Chem. Soc.* **141**(46), 18358 (2019)
- [16] C. Lee, H. Kim, Y.J. Jang, Three phase boundary engineering using hydrophilic-hydrophobic poly(N-isopropylacrylamide) with oxygen-vacant TiO_2 photocatalysts for photocatalytic N_2 reduction. *ACS Appl. Energy Mater.* **5**(9), 11018 (2022)
- [17] F. Wu, Y. Yu, H. Yang et al., Simultaneous enhancement of charge separation and hole transportation in a TiO_2 - $SrTiO_3$ core-shell nanowire photoelectrochemical system. *Adv. Mater.* **29**(28), 1701432 (2017)
- [18] B. Huang, Y. Liu, Q. Pang, X. Zhang, H. Wang, P.K. Shen, Boosting the photocatalytic activity of mesoporous $SrTiO_3$ for nitrogen fixation through multiple defects and strain engineering. *J. Mater. Chem. A* **8**(42), 22251 (2020)
- [19] Z. Ying, S. Chen, S. Zhang, T. Peng, R. Li, Efficiently enhanced N_2 photofixation performance of sea-urchin-like $W_{18}O_{49}$ microspheres with Mn-doping. *Appl. Catal. B-Environ.* **254**, 351 (2019)
- [20] P. Huang, W. Liu, Z. He et al., Single atom accelerates ammonia photosynthesis. *Sci. China-Chem.*

- 61**(9), 1187 (2018)
- [21] S. Hu, X. Chen, Q. Li, Y. Zhao, W. Mao, Effect of sulfur vacancies on the nitrogen photofixation performance of ternary metal sulfide photocatalysts. *Catal. Sci. Technol.* **6**(15), 5884 (2016)
- [22] D.S. Bhachu, S.J.A. Moniz, S. Sathasivam et al., Bismuth oxyhalides: synthesis, structure and photo-electrochemical activity. *Chem. Sci.* **7**(8), 4832 (2016)
- [23] J. Li, H. Li, G. Zhan, L. Zhang, Solar water splitting and nitrogen fixation with layered bismuth oxyhalides. *Accounts Chem. Res.* **50**(1), 112 (2017)
- [24] W.L. Huang, Electronic structures and optical properties of BiOX (X = F, Cl, Br, I) via DFT calculations. *J. Comput. Chem.* **30**(12), 1882 (2009)
- [25] S. Liu, S. Wang, Y. Jiang, Z. Zhao, G. Jiang, Z. Sun, Synthesis of Fe₂O₃ loaded porous g-C₃N₄ photocatalyst for photocatalytic reduction of dinitrogen to ammonia. *Chem. Eng. J.* **373**, 572 (2019)
- [26] R. Liu, Z. Chen, Y. Yao, Y. Li, W.A. Cheema, D. Wang, S. Zhu, Recent advancements in g-C₃N₄-based photocatalysts for photocatalytic CO₂ reduction: a mini review. *RSC Adv.* **10**(49), 29408 (2020)
- [27] R. Shi, Y. Zhao, G.I.N. Waterhouse, S. Zhang, T. Zhang, Defect engineering in photocatalytic nitrogen fixation. *ACS Catal.* **9**(11), 9739 (2019)
- [28] Y.J. Jang, Y.B. Park, H.E. Kim, Y.H. Choi, S.H. Choi, J.S. Lee, Oxygen-intercalated CuFeO₂ photocathode fabricated by hybrid microwave annealing for efficient solar hydrogen production. *Chem. Mat.* **28**(17), 6054 (2016)
- [29] J. Li, D. Wang, R. Guan, Y. Zhang, Z. Zhao, H. Zhai, Z. Sun, Vacancy-enabled mesoporous TiO₂ modulated by nickel doping with enhanced photocatalytic nitrogen fixation performance. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **8**(49), 18258 (2020)
- [30] Y. Zhao, Y. Zhao, R. Shi, B. Wang, G.I.N. Waterhouse, L.Z. Wu, C.H. Tung, T. Zhang, Tuning oxygen vacancies in ultrathin TiO₂ nanosheets to boost photocatalytic nitrogen fixation up to 700 nm. *Adv. Mater.* **31**(16), 1806482 (2019)
- [31] M. Li, H. Huang, J. Low, C. Gao, R. Long, Y. Xiong, Recent progress on electrocatalyst and photocatalyst design for nitrogen reduction. *Small Methods* **3**(6), 1800388 (2019)
- [32] X. Xue, R. Chen, H. Chen et al., Oxygen vacancy engineering promoted photocatalytic ammonia synthesis on ultrathin two-dimensional bismuth oxybromide nanosheets. *Nano Lett.* **18**(11), 7372 (2018)
- [33] G. Dong, W. Ho, C. Wang, Selective photocatalytic N₂ fixation dependent on g-C₃N₄ induced by nitrogen vacancies. *J. Mater. Chem. A* **3**(46), 23435 (2015)
- [34] H. Lee, J.-H. Lee, Y. Lee, E.-B. Cho, Y.J. Jang, Boosting solar-driven N₂ to NH₃ conversion using defect-engineered TiO₂/CuO heterojunction photocatalyst. *Applied Surface Science*, **620**, 156812 (2023)
- [35] G. Zhang, X. Yuan, B. Xie, Y. Meng, Z. Ni, S. Xia, S vacancies act as a bridge to promote electron injection from Z-scheme heterojunction to nitrogen molecule for photocatalytic ammonia synthesis. *Chemical Engineering Journal*, **433**(3), 133670 (2022)
- [36] S. Liu, Y. Wang, S. Wang, M. You, S. Hong, T.-S. Wu, Y.-L. Soo, Z. Zhao, G. Jiang, B. Wang, Z. Sun, Photocatalytic fixation of nitrogen to ammonia by single Ru atom decorated TiO₂ nanosheets. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **7**(7), 6813 (2019)
- [37] X. Xue, R. Chen, C. Yan, Y. Hu, W. Zhang, S. Yang, L. Ma, G. Zhu, Z. Jin, Efficient photocatalytic nitrogen fixation under ambient conditions enabled by the heterojunctions of n-type Bi₂MoO₆ and oxygen-vacancy-rich p-type BiOBr. *Nanoscale* **11**(21), 10439 (2019)
- [38] S. Choe, S.M. Kim, Y. Lee et al. Rational design of photocatalysts for ammonia production from water and nitrogen gas. *Nano Converg.* **8**(22), (2021)
- [39] S. Liu, M. Wang, H. Ji, L. Zhang, J. Ni, N. Li, T. Qian, C. Yan, J. Lu, Solvent-in-Gas System for Promoted Photocatalytic Ammonia Synthesis on Porous Framework Materials. *Adv. Mater.* **35**(14), 2211730 (2023)
- [40] Guan, Y., Wen, H., Cui, K. et al. Light-driven ammonia synthesis under mild conditions using lithium hydride. *Nat. Chem.* **16**, 373–379 (2024)