

상온 상압 조건에서 전기화학적 질소환원반응을 통한 암모니아 생산 연구 동향

이동규 · 심옥*

전남대학교 신소재공학부

(2018년 11월 5일 접수 : 2018년 12월 12일 수정 : 2018년 12월 31일 채택)

Electrochemical Nitrogen Reduction Reaction to Ammonia Production at Ambient Condition

Dong-Kyu Lee and Uk Sim*

Department of Materials Science & Engineering, Chonnam National University, Gwangju 61186, Republic of Korea

(Received November 5, 2018 : Revised December 12, 2018 : Accepted December 31, 2018)

초 록

암모니아 생산은 이전부터 비료, 식량과 관련되어 많은 연구가 이루어져 왔는데, 최근 신재생 에너지에 대한 관심이 커짐에 따라 암모니아 또한 에너지로서 내연기관이나 연료전지로 활용이 기대되어 더 많은 연구가 활발히 이루어지고 있다. 하지만 암모니아를 생성하기 위해서 하버-보쉬법을 사용하는데, 150-300기압과 350-550°C 이상의 높은 압력과 온도가 필요하므로 지구 에너지의 1-2%를 사용할 만큼 암모니아 생산에 많은 에너지가 소모되며, 주로 화석연료가 사용된다. 위와 같은 반응에 사용되는 에너지를 줄임으로 이산화탄소 배출량을 줄여 환경문제에도 대응할 수 있기 때문에 반응온도 및 압력을 줄이는 노력이 필요하다. 본 총설에서는 암모니아를 생산하기 위한 방법 중 특히 상온, 상압에서의 전기화학적 질소환원반응 결과들을 소개한다. 실험 결과뿐만 아니라 밀도범함수 계산을 통하여 전기화학적 질소환원반응 메커니즘 연구가 많이 되었으며, 더 많이 전기화학반응에 참여할 수 있도록 하는, 나노 와이어, 다공성 전극과 같은 나노구조화 전극설계에 대한 다양한 연구 결과들 또한 제시한다.

Abstract : The reduction of nitrogen to produce ammonia has been attracting much attention as a renewable energy technology. Ammonia is the basis for many fertilizers and is also considered an energy carrier that can power internal combustion engines, diesel engines, gas turbines, and fuel cells. Traditionally, ammonia has been produced through the Haber-Bosch process, in which atmospheric nitrogen combines with hydrogen at high temperature (350-550°C) and high pressure (150-300 bar). This process consumes 1-2% of current global energy production and relies on fossil fuels as an energy source. Reducing the energy input required for this process will reduce CO₂ emissions and the corresponding environmental impact. For this reason, developing electrochemical ammonia-production methods under ambient temperature and pressure conditions should significantly reduce the energy input required to produce ammonia. In this review, we introduce the electrochemical nitrogen reduction reaction at ambient condition. Numerical studies on the electrochemical nitrogen reduction mechanism have been carried out through the computation of density function theory. Electrodes such as nanowires and porous electrodes have been also actively studied for further participation in electrochemical reactions.

Keywords : Ammonia Production, Ambient Condition, Electrochemical Nitrogen Reduction

*E-mail: usim@jnu.ac.kr

1. 서 론

암모니아는 비료, 폭발물, 다양한 반응의 전구체, 클리너, 연료 등 산업적으로 매우 중요한 물질이다. 암모니아는 비료의 원료로 쓰일 뿐만 아니라 연료로도 사용할 수 있다. 암모니아는 휘발유(Gasoline)보다 높은 110-130의 옥탄가를 가지고 있고, 에너지 밀도가 11.5MJ/L로 8.491MJ/L인 액체수소보다 높다. 또한 암모니아를 사용하는 연료전지(Fuel Cell)가 개발되었고, 비료의 주 재료이기 때문에 운반에 대한 인프라가 잘 갖추어져 있다.¹⁻³⁾

산업혁명 이후 많은 사람들이 암모니아 생성반응에 관심을 가지고 연구해 왔고, 1909년 하버-보쉬법이 발명된 이후로 산업화할 수 있게 되면서 암모니아를 대량 생산할 수 있게 되었다. 하지만 하버-보쉬 공정을 통한 암모니아 생산은 150-300기압과 350-550°C의 높은 압력과 온도가 필요하기 때문에 암모니아를 생산하기 위해 사용되는 에너지는 지구 총 에너지의 1% 이상을 차지하고 있다.⁴⁻⁷⁾ 또한 이러한 방법을 통한 생산 과정에서 다량의 이산화탄소를 발생시키기 때문에 많은 환경문제를 초래하기도 한다.

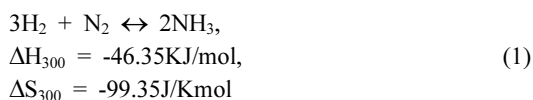
전기화학적 암모니아 생성반응을 위해 용융염, 복합소재 멤브레인, 고체 전해질 등을 사용한 연구가 많이 진행되었지만, 고온 조건에서만 가능하기 때문에 상대적으로 많은 에너지가 필요하다.⁸⁻¹⁰⁾ 또한 리튬을 사용한 전해질을 사용하거나 질소의 용존도를 높이기 위해 알코올을 사용하는 등 여러 가지 시도가 있었지만, 암모니아를 다시 분리해 내기가 어려운 단점이 있다. 현재에는 수용액 기반 상온, 상압에서의 암모니아 합성반응 연구가 주를 이루고 있다.¹¹⁾ 밀도범함수 계산(DFT Calculation)을 통해 전이 금속 질화물(Transition Metal Nitride)촉매가 암모니아 반응에 효과적이라는 것을 밝혀낸 바 있고^{12,13)} 귀금속(Noble Metal) 계열도 반응이 있다는 것이 증명된 바 있다.¹⁴⁾ 또한 본 총설에서는 비귀금속(Non-noble Metal) 계열과 광촉매까지 다룬다.

2. 본 론

2.1 암모니아 생성반응 원리

2.1.1 암모니아 생성 기초

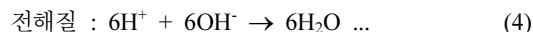
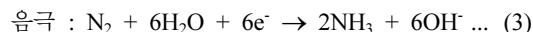
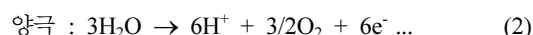
암모니아 생성반응은 다음과 같다.



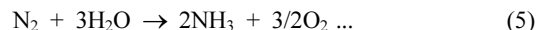
암모니아 생성은 기본적으로 수소와 질소가 만나서

이루어진다. 식 (1)에 따르면 엔탈피값이 음수이지만, 엔탈피값이 300배 이상 높기 때문에 깃스자유에너지가 음수값을 가지므로 상온에서도 열역학적으로 충분히 자발적 반응을 일으킬 수 있다고 생각할 수 있지만, 질소의 삼중결합(911 KJ mol⁻¹)을 깨뜨리기에는 에너지가 매우 부족하다. 그렇기 때문에 높은 압력과 온도가 필요했고, 하버-보쉬법의 근간이 되었다.¹⁵⁾

그 다음으로 전기화학적 암모니아 생성반응은 다음과 같다.



위의 식은 KOH 전해질에 두 개의 전극을 사용했을 때 일어나는 반응이며, 양극에서 물이 수소와 산소로 분리되고 음극에서 질소에 수소가 붙어 암모니아 생성되는 반응이다. 상온 상압에서 암모니아 생성을 연구할 때는 주로 수계에서 연구를 진행하는 편이며, 전체 반응을 보면 질소와 물이 암모니아와 산소를 배출하는 반응이며, 그 반응식은 다음과 같다.¹⁶⁾



식 (5)와 같이 질소분자에 수소이온이 붙어 암모니아가 될 수 있지만, 수소이온이 질소와 결합하지만은 않는다. 다시 말해 여러 가지 경쟁 반응이 있으며 그 예는 다음 그림과 같다.

Fig. 1과 같이 수소이온은 여러 가지 경로로 환원반응에 참여하며, 암모니아 생성과 경쟁하게 된다. 그 중에서도 수소발생반응으로 참여하게 될 확률이 가장 높으며, 대부분의 환원반응에서 암모니아 발생보다 수소

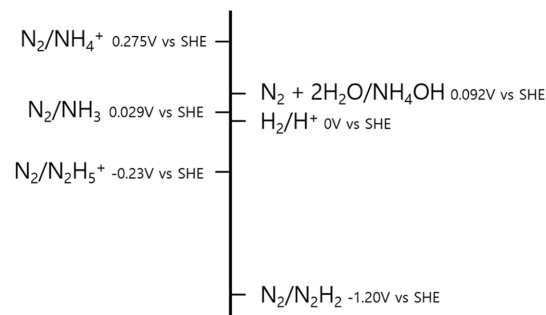


Fig 1. Competition of ammonia production with other reduction and hydrogen evolution reaction(Ref.17,18)

발생이 지배적으로 일어나게 되기 때문에 수소 발생을 억제하고 질소환원에 참여하게 하는 것이 주목표이다.^{17,18)}

2.1.2. 암모니아 생성반응 메커니즘

암모니아 생성반응의 메커니즘에는 크게 두 가지로 구분할 수 있다. Fig. 2 (a)에서 보는 바와 같이 하나는 해리 경로 (Dissociative Pathway)로 반응이 일어나며, 다른 하나는 연관 경로 (Associative Pathway)로 반응이 일어나는 메커니즘으로 알려져 있다. Dissociative Pathway의 경우에는 질소-질소의 삼중 결합이 먼저 직접 깨져야 하므로 큰 에너지가 필요하여 이를 위해서는 고온, 고압 조건이 요구된다. 하버-보쉬 법에서는 이러한 방식으로 암모니아 반응이 이루어진다. 따라서 상온, 상압 조건에서 암모니아를 생성하기 위해서는 해리 경로가 아닌 질소 원자에서 수소화가 단계적으로 진행되면서 암모니아를 생성하는 연관 경로를 지향하는 조건으로 반응이 설계되어야 유리하다. 좀더 자세하게 알려진 바로는 연관 경로는 이러한 수소화가 어떤 위치에서 계속 진행되느냐에 따라 Alternating pathway과 Distal Pathway로 각각 두 가지의 메커니즘으로 나뉜다.^{19,20)}

Alternating과 Distal은 각각 교대하는, 말초의 라는 뜻을 가지고 있다. Fig. 2 (a)에서 보듯 Alternating Pathway의 경우 수소 원자가 질소에 교대로 붙어서 암모니아가 되어 떨어져 나가는 것을 확인할 수 있다. Distal Pathway의 경우 가장 끝에 있는 질소 원자에 수소 원자가 붙어서 암모니아를 만든 후에 안쪽에 있는 질소 원자에 붙어 암모니아를 만드는 것을 확인할 수 있다. 이를 실제로 계산해 볼 수 있는데 Fig. 2 (b) 와 (c)가 각각 Distal Pathway와 Alternating Pathway의 과정으로 나누어서 밀도범함수 (Density Functional Theory, DFT) 계산을 시행한 결과 그래프이다. 이를 통하여 전체 반응 중 가장 큰 에너지가 필요한 구간을 알 수 있는데, 이를 PDS(potential-determining step) 혹은 RDS(rate-determining step)라고 부른다. Fig. 2 (b)와 (c)는 모두 질소의 삼중결합이 깨지는 첫 번째 단계가 가장 많은 에너지를 요구하기 때문에 RDS가 동일하다고 할 수 있다. 다시 말하면, 두 가지 경로가 동시에 일어난다는 것이다. 만약 두 경로 중에 한 가지가 RDS가 높다고 한다면, 그 경로로 가기 어려우며, 반응 경로를 특정할 수 있다. 그러므로 RDS를 정의하는 밀도범함수 계산은 아주 중요한 작업이다.^{12,13,21)}

위 Fig. 3은 밀도범함수 계산을 통해 Mo_2N 와 MoO_2 의 반응 메커니즘을 확인한 실제 예이다. Fig. 3 (a)와 (b)를 보면 Mo_2N 와 MoO_2 모두 한쪽 질소 원자

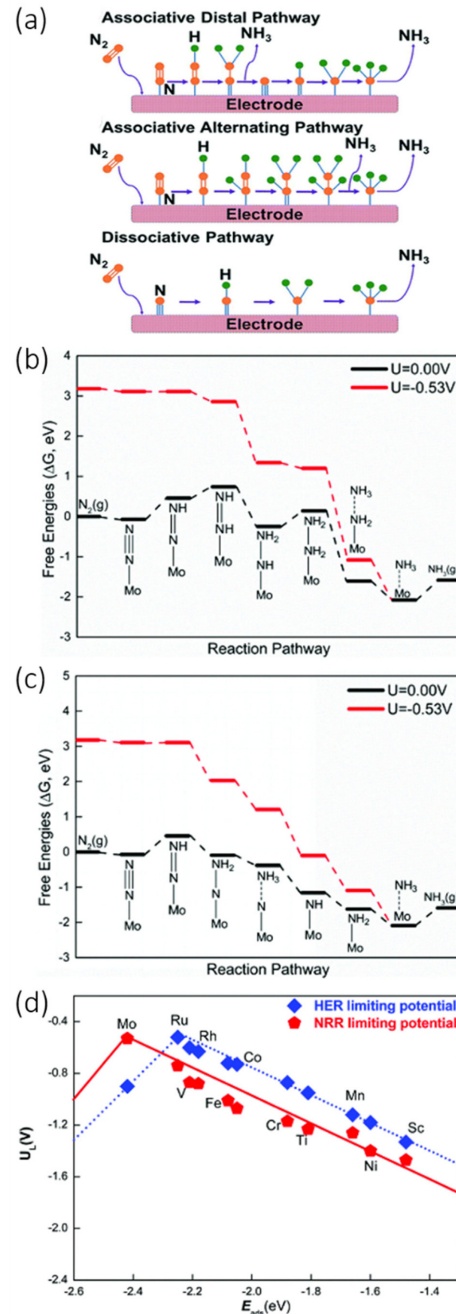


Fig 2. (a) Possible pathways for the NRR to form ammonia (NH_3)(Ref.20) (b-c) Free-energy diagrams for the NRR on the single Mo atom embedded into the MoS_2 nanosheet at zero and applied potential (limiting or onset potential) through (b) distal and (c) alternating mechanisms (d) The volcanoes of the HER and NRR limiting (or onset) potentials as a function of the N_2H^* species adsorption energy(Ref.21)

에 수소 원자가 붙어 암모니아를 생성하는 Associative Distal Pathway임을 알 수 있다. 그리고 이를 통하여 RDS를 알 수 있으며, 질화물인 Mo_2N 가 MoO_2 보다 더 적은 에너지로 암모니아를 생성해낼 수 있다는 것을 증명했다.²²⁾

마지막으로 Fig. 2 (d)는 수소발생반응과 질소환원 반응의 한계 전위를 전이금속을 순서대로 표시하여 나타낸 화산 도표(Volcano plot)이다. 이를 통하여 여러 가지 물질들의 성능을 알기 쉽게 나타낼 수 있으며, Fig. 2 (d)의 경우에는 촉매의 질소환원반응 혹은 수소발생반응 경향의 선택성(Selectivity)을 알 수 있게 해준다. 또한 Mo는 수소발생반응보다 질소환원반응이 더 낮은 한계 전위(limiting potential)를 가지고 있어 선택성이 우수하다고 판단할 수 있다.²¹⁾

2.2 전기화학적 질소환원반응 암모니아 생산 촉매

2.2.1. 귀금속 계열 촉매 질소환원반응

귀금속 계열은 전기적인 특성이 좋은 것으로 알려져 있고 쉽게 산화되거나 부식되지 않는 특성이 있다. 이미 전기화학적 촉매로 연구가 진행되고 있으며, 귀금속 또한 암모니아 생성반응의 촉매 후보로 보고됐다.^{23,24)} 현재에는 Au가 주를 이루고 있고 선택성(Selectivity)을 높이기 위한 다양한 노력이 계속되고 있다.¹⁴⁾

Fig. 4 (a)는 RGO(Reduced Graphite Oxide)에 조촉매로 Au를 사용하여 암모니아 생성반응을 보인 사례이다. RGO에 바로 Au를 올리는 경우에는 페러데이 효율(Faradaic Efficiency)이 3.67%밖에 안 됐지만, CeOx 가 결정화된 Au 나노입자를 비정질화하고 분산시켜 고정함으로써 페러데이 효율이 10.10%까지 오르게 된다. -0.2V versus RHE에서 높은 페러데이 효율과 암모니아 생성률(NH_3 Yield) $8.3 \mu\text{g h}^{-1} \text{mg}^{-1} \text{cat.}$ 을 달성했음을 Fig. 4 (b)에서 확인할 수 있다.²⁵⁾

귀금속의 높은 전기적인 특성을 끌어올리기 위해 촉매의 표면 면지수를 바꾸는 방법 또한 보고되었다. Fig. 4 (c)의 경우 Tetrahedral-Au nanorods로 24면의 나노로드 구조로 전극의 모양을 설계하였다. 이때 생기는 면족은 {730}이며 세부적으로 각각 (210)면과 (310)면이 나타나게 되며 Fig. 4 (e)를 통해 확인할 수 있다. 그중에서도 (310)면이 높은 활성을 보여주었는데, Fig. 4 (f)의 밀도범함수 계산을 통해 그것을 증명하였다. -0.2V versus RHE에서 페러데이 효율은 4%, 암모니아 생성률은 $1.648 \mu\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ 를 기록하였다.²⁶⁾

선택성을 더욱 높이기 위해 Au를 가운데가 비어있는 할로우-나노케이지(hollow-nanocages, AuHNCs)로 전극을 설계하여 가장 높은 효율을 보여준 연구가 있으며, 각각 나노큐브(nanocube, AuNCs), 나노

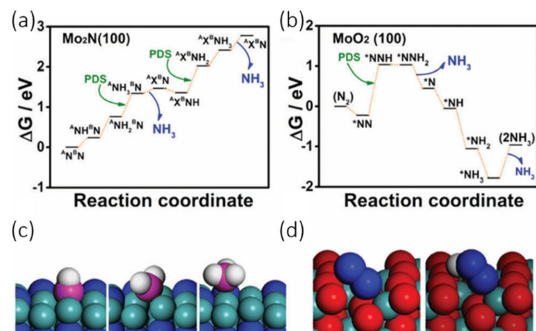


Fig 3. The free energy diagrams of NRR on (a) Mo_2N (100) and (b) MoO_2 (100) surfaces (c) The structures of key intermediates on Mo_2N (d) The geometries of adsorbed N_2 (*N_2) and the N_2 reduced by one ($\text{H}^+ + \text{e}^-$) pair (*NNH) on MoO_2 . An asterisk (*) denotes a surface site. Color code: Mo, cyan; H, white; O, red; N, blue or purple for highlight(Ref.22)

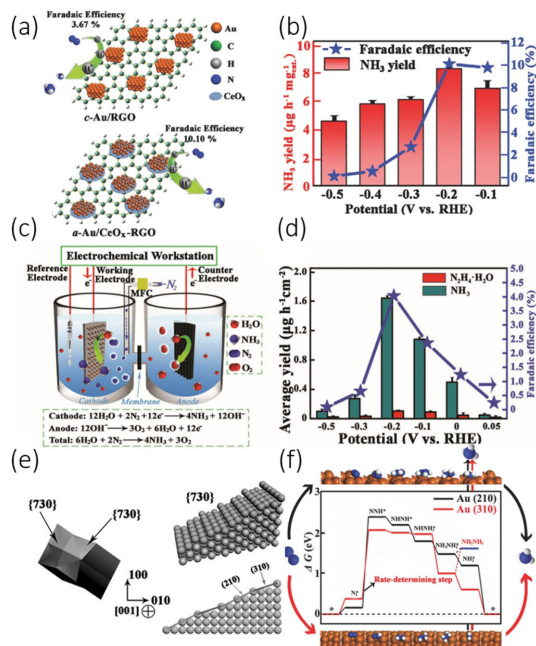


Fig 4. (a) Schematic illustration for the electrochemical NRR by catalysts of $a\text{-Au/CeOx-RGO}$ and $c\text{-Au/RGO}$ under ambient conditions (b) Yield of NH_3 (red) and Faradaic efficiency (blue) at each given potential(Ref.25) (c) Schematic of electrochemical cell for NRR using hollow gold nanocages. (d) Ammonia yield rate and Faradaic efficiency at various potentials in 0.5M LiClO_4 at 20°C (e) Geometric models of an Au THH NR and exposed 24{730} facet. The {730} facet is composed of (210) and (310) sub-facets on Au NRs (f) Free energy diagram and alternating hydriding pathway for NRR on Au (210) and Au (310) at equilibrium potential (Ref.26)

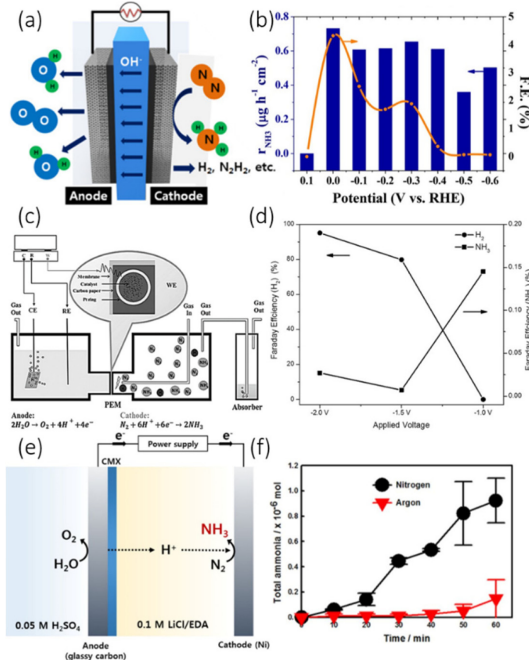


Fig 5. (a) Schematic of electrochemical synthesis of NH_3 in an anion-exchange-membrane-based electrolyzer (b) NH_3 formation reaction rate (left y-axis) and faradaic efficiency(right y-axis)(Ref.28) (c) Schematic view of the electrocatalytic flow reactor for ammonia synthesis using CNTs (d) Faradaic efficiency values of ammonia formation and H_2 evolution under different applied voltages(Ref.29) (e) A schematic representation of ethylenediamine (EDA)-based ammonia synthesis (f) Cumulative NH_3 production during the potentiostatic electrolysis with the supply of Ar or N_2 at a cell voltage of 1.8V(Ref.30)

셸(nanoshell, AuNSs), 나노로드(nanorod, AuNRs) 보다 더 우수한 성능을 가지고 있음을 증명하였다. 패러데이 효율은 30.2%와 암모니아 생성률은 -0.4V versus RHE에서 $3.9 \mu g cm^{-2} h^{-1}$ 로 높은 효율을 보여주었다.²⁷⁾

2.2.2. 비귀금속 기반 및 금속 산화물 촉매

귀금속은 높은 안정성과 전기적인 성질이 우수하여 촉매로 잘 활용될 수 있음을 보였다. 하지만, 귀금속의 경우에는 가격이 매우 비싸고 그 양도 많지 않다. 그러므로 전기적인 특성이 좋으면서 더 흔하고 가격이 저렴한 비귀금속 계열 촉매 연구도 활발히 진행되고 있다.

비금속 중에서 촉매로 활용될 수 있는 좋은 후보

중 하나가 산화철이다. Fig. 5에 (a)가 산화철 중 γ - Fe_2O_3 를 사용한 경우이다. 산화철을 나노입자로 만들어 표면 반응 면적을 넓혔고, 음이온과 양이온이 교환되는 맴브레인을 사용함으로써 효율을 최대로 끌어올렸다. 전해질은 0.50M KOH를 사용하였고, 이 때 패러데이 효율은 1.96%이었으며, 0.0 V vs RHE에서 $43.75 mol h^{-1} cm^{-2}_{geo}$ 의 암모니아가 생성되었다.²⁸⁾

두 번째는 카본 나노 튜브(CNT)를 기반으로 한 Fe_2O_3 를 사용했다. 카본 계열 재료는 최근 전도성과 안정성이 뛰어난 물질로 주목 받고 있으며, 촉매로도 많이 연구되고 있다. Fe_2O_3 만 사용한 것보다 카본 나노 튜브만 사용한 것보다 두 가지 물질이 합성된 Fe_2O_3 -CNT가 가장 높은 효율을 보여주었으며, 이도 마찬가지로 맴브레인을 이용하여 실험하였다. 패러데이 효율은 -0.1 V vs Ag/AgCl에서 0.15%였으며, $2.2 \times 10^{-3} g h^{-1} m^{-2}$ 의 암모니아 생성률을 보여주었다.²⁹⁾

세 번째는 양극 물질로 유리질 탄소(glassy carbon)를 사용했고, 음극 물질로 니켈 와이어(Ni Wire)를 사용하였고, Fig. 5 (e)를 통해 확인할 수 있다. 산소가 나오는 반응에서는 0.05M H_2SO_4 수용액을 사용하였고, 암모니아 생성반응에서는 0.1M LiCl/EDA (ethylenediamine)를 사용하여, 질소 환원 능력을 높이 고자 하였다. 패러데이 효율은 17.2%를 기록하였으며, $3.58 \times 10^{-11} mol s^{-1} cm^{-2}$ 의 암모니아 생성률을 보여주었다.³⁰⁾

2.2.3 전이금속 질화물 계열 촉매 질소환원반응

상온에서 질소환원반응의 잘 알려진 후보군 중 하나는 전이금속 질화물이다. 주입되는 질소 기체뿐만 아니라, 촉매의 구성성분인 질소 원소가 암모니아 생성반응에 참여하고 동시에 전체적인 촉매 구성 화학량(stoichiometry)을 유지하면서 지속적인 암모니아를 생성하는 표면 반응 메커니즘인 Mars-Van Krevelen 메커니즘을 통해 질소가 암모니아가 될 수 있다는 것이 이미 밀도범함수 계산을 통해 증명되었다.¹³⁾ 또한 전이금속 질화물을 귀금속 계열보다 값이 저렴하고 그 양이 더 풍부하기 때문에 연구가치가 더 높다. 이로써 많은 연구진이 전이금속 질화물을 사용하여 연구를 진행하고 있다.

첫 번째로 바나듐 질화물(VN)을 촉매로 질소환원을 한 것이 Fig. 6 (a)이다. 전이금속 질화물을 사용했을 뿐더러, 바나듐 질화물을 나노와이어 구조로 변형시켜 촉매반응 효과를 향상시켰고, 전도성을 증가시켜 주는 것으로 알려진 카본코팅까지 더하여 효과를 극대화하였다. -0.3 V versus RHE에서 패러데이 효율은 3.58%, 암모니아 생성률은 $2.48 \times 10^{-10} mol s^{-1} cm^{-2}$ 의 효율을 보여주었다.³¹⁾

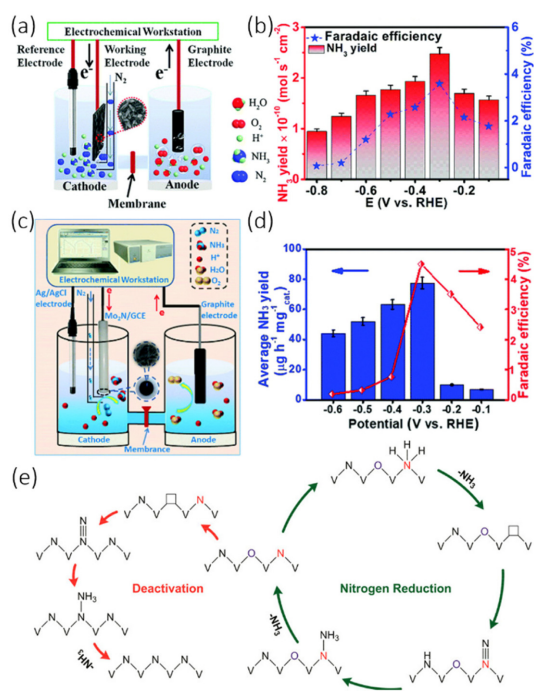


Fig 6. (a) Schematic reaction cell for the NRR. (b) Average NH₃ yields and faradaic efficiencies of VN/CC at different potentials.(Ref.31) (c) Schematic diagram for electrocatalytic NRR. (d) NH₃ yields and Fes at each given potential.(Ref.22) (e) Proposed reaction pathway for nitrogen reduction on the surface of VN_{0.7}O_{0.45} via a Mars-van Krevelen mechanism and the catalyst deactivation mechanism(Ref.32)

두 번째로 폴리브데넘 질화물(Mo₂N)이며, Fig. 6 (c)에서 보는 것과 같다. 반응 메커니즘은 바나듐 질화물과 비슷하며, 이 경우에는 전극의 모양을 나노로드 구조로 변형시켜 촉매반응 효과를 향상시켰고, 글래스 카본 전극(GCE : Glassy Carbon Electrode) 위에 올려 선택성을 극대화하였다. -0.3V versus RHE에서 패러데이 효율은 4.5%, 암모니아 생성률은 78.4 μg h⁻¹ mg⁻¹ cat.의 높은 효율을 보여주었다.²²⁾

세 번째는 첫 번째와 같이 바나듐 질화물을 이용한 촉매이며, 나노입자로 만들어 반응을 관찰하였다. 뿐만 아니라 질소 동위원소인 N¹⁴와 N¹⁵를 사용하여 실제로 앞서 설명했던 전이금속 질화물 촉매 표면에서 Mars-Van Krevelen 메커니즘이 일어난다는 것을 증명해 내었으며, Fig. 6 (e)에서 확인할 수 있다. 그리고 이전 연구보다 더 높은 효율인 -0.1 versus RHE에서 5.95%의 패러데이 효율과 3.31×10⁻¹⁰ mol⁻¹ s⁻¹ cm⁻²의 효율을 보여주었다.³²⁾

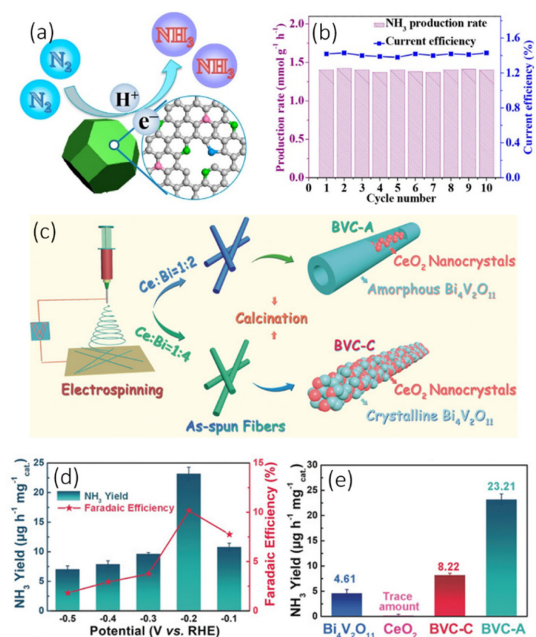


Fig 7. (a) Schematic illustration of NRR using N-doped porous carbon(NPC) (b) Ammonia production rates and current efficiency of NPC-750 during 10 consecutive cycles at -0.9V(Ref.33) (c) Illustration of the fabrication of BVC-A and BVC-C NRR electrocatalysts. (d) Yield of NH₃ (blue-green) and Faradaic efficiency (red) at each given potential (e) yield of NH₃ with different catalysts at -0.2 V versus RHE.(Ref.34)

2.2.4. 비금속 기반 촉매

전기화학 촉매의 또 다른 후보군에는 비금속 촉매가 있다. 첫 번째로는 질소로 도핑된 다공성의 탄소(NPC : N-doped porous carbon)를 사용한 것이고, Fig. 7 (a)에서 확인할 수 있다. NPC는 촉매 환원반응으로 주목받는 물질이며, zeolite imidazolate framework(ZIF)의 구조와 sp³-C의 결합이 질소환원에 도움을 줄 것이라는 가정 하에 연구가 진행되었다. 전해질은 0.05M H₂SO₄를 사용하였고, 암모니아 생성률은 1.4 nmol g⁻¹ h⁻²이었으며, 패러데이 효율은 1.42%를 기록하였다.³³⁾

두 번째로는 Bismuth Vanadate(Bi₄V₂O₁₁)와 CeO₂의 하이브리드로 BVC-A로 명명하였고, 비정질의 Bismuth Vanadate에 있는 산소가 빈자리가 되는 것과 같은 결합들이 활성화되어 질소를 붙잡으면서 3중 결합을 깨는 중요한 역할을 한다. 또한 CeO₂가 구조 형성에 있어 Bismuth Vanadate의 활성을 극대화하였다. 그 구조는 Fig. 7 (c)에서 볼 수 있고, 그림 (e)에서 두 물질이 따로 있는 것보다 하이브리드를 이룰

Table 1. The list of catalyst of nitrogen reduction reaction at ambient condition

| Catalyst | Electrolyte | Condition | Ammonia formation rate | Faradaic Efficiency | year |
|--|---|-----------|---|-----------------------------------|---------------------|
| Fe-phthalocyanine | 1.0M KOH | 25°C | $4.2 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ | 0.34% at -47.8mA cm^{-2} | 1989 ³⁵⁾ |
| ZnS | 1.0M KOH | 25°C | $4.26 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ | 0.964% at -0.1V vs RHE | 1990 ³⁶⁾ |
| ZnSe | | 25°C | $4.85 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ | 1.29% at -0.1V vs RHE | |
| Ti | 0.2 M LiClO ₄ /0.18 M ethanol in THF | 25°C | N/A | 8.20% at 2.0V (Cell Voltage) | 1994 ³⁷⁾ |
| Cu | | | | 5.30% at 2.0V (Cell Voltage) | |
| Ru/C | 2.0M KOH | 20°C | $0.21 \mu\text{g h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ | 0.28% at -1.10V vs Ag/AgCl | 2000 ³⁸⁾ |
| | | 90°C | $0.25 \mu\text{g h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ | 0.92% -0.96V vs Ag/AgCl | |
| Polyaniline | methanol/LiClO ₄ /H ₂ SO ₄ | 25°C | $14 \mu\text{mol}^{-1} \text{ L}^{-1}$ | 2.00% at -0.12V vs RHE | 2006 ³⁹⁾ |
| 30 wt% Pt/C | 0.50M H ₂ SO ₄ | RT | $1.14 \times 10^{-5} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ | 0.50% at 1.6V (Cell Voltage) | 2013 ⁴⁰⁾ |
| 30 wt% Pt/C | H ⁺ /Li ⁺ /NH ₄ ⁺ mixed electrolyte | 80°C | $9.37 \times 10^{-6} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ | 0.83% at 1.2V (Cell Voltage) | 2013 ⁴¹⁾ |
| Ru/Ti | 0.50M H ₂ SO ₄ | 30 °C | $1.2 \times 10^{-10} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ | N/A at -0.15V vs NHE | 2014 ⁴²⁾ |
| Rh/Ti | | | $1.5 \times 10^{-11} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ | N/A at -0.171V vs NHE | |
| Ni wire | 0.050M H ₂ SO ₄ /0.1M LiCl, EDA | RT | $3.58 \times 10^{-11} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ | 17.20% 1.8V (Cell Voltage) | 2016 ³⁰⁾ |
| Porous Ni | 2-propanol/H ₂ SO ₄ | RT | $1.54 \times 10^{-11} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ | 0.89% at 0.5mA cm^{-2} | 2016 ⁴³⁾ |
| Mo nanofilm | 0.010M H ₂ SO ₄ | RT | $3.09 \times 10^{-11} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ | 0.72% at -0.29V vs RHE | 2017 ⁴⁴⁾ |
| γ -Fe ₂ O ₃ | 0.10M KOH | 65°C | $43.75 \text{ nmol h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ | 1.96% at 0V vs RHE | 2017 ²⁸⁾ |
| | 0.50M KOH | | $55.96 \text{ nmol h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ | 0.044% at 1.6V (Cell Voltage) | |
| Au nanorods | 0.10M KOH | RT | $1.648 \mu\text{g h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ | 4.00% at -0.2V vs RHE | 2017 ²⁶⁾ |
| Au/TiO ₂ | 0.10M HCl | RT | $21.4 \mu\text{g h}^{-1} \text{ mg}_{\text{cat}}^{-1}$ | 8.11% at -0.2V vs RHE | 2017 ⁴⁵⁾ |
| Au-CeO _x /RGO | 0.10M KOH | RT | $8.3 \mu\text{g h}^{-1} \text{ mg}_{\text{cat}}^{-1}$ | 10.10% at -0.2V vs RHE | 2017 ⁴⁶⁾ |
| 30 wt% Fe ₂ O ₃ -CNT | 0.50M KOH | RT | $6.74 \times 10^{-12} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ | 0.16% at -2.0V vs Ag/AgCl | 2017 ⁴⁷⁾ |
| PEBCD (poly N-ethyl-benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic diimide)/C | 0.50M Li ₂ SO ₄ | 25°C | $1.58 \mu\text{g h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ | 2.85% at -0.5V vs RHE | 2017 ⁴⁸⁾ |
| | | 40°C | $4.33 \mu\text{g h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ | 4.87% at -0.5V vs RHE | |
| MOF(Fe) (Metal-organic-frameworks) | 2.0M KOH | 90°C | $2.12 \times 10^{-9} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ | 1.43% at 1.2V (Cell Voltage) | 2017 ⁴⁹⁾ |
| Fe ₂ O ₃ -CNT | 2.0M NaHCO ₃ | RT | $2 \times 10^{-3} \text{ g h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ | 0.15% at -1.0V vs Ag/AgCl | 2017 ²⁹⁾ |
| Fe on stainless steel mesh | Ionic liquid | RT | $14 \text{ mg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ | 30% at -0.8V vs NHE | 2017 ⁵⁰⁾ |

Table 1. Continued.

| Catalyst | Electrolyte | Condition | Ammonia formation rate | Faradaic Efficiency | year |
|--|--------------------------------------|-----------|--|--------------------------------|---------------------|
| N-doped carbon | 0.05M H ₂ SO ₄ | RT | 1.4 nmol h ⁻¹ g ⁻¹ | 1.42% at -0.9V vs RHE | 2018 ³³⁾ |
| Ru nanosheets | 0.10M KOH | RT | 23.88 μg h ⁻¹ mg _{cat} ⁻¹ | 0.217% at -0.2V vs RHE | 2018 ⁵¹⁾ |
| Mo ₂ N nanorod | 0.1M HCl | 25°C | 78.4 μg h ⁻¹ mg _{cat} ⁻¹ | 4.50% at -0.3V vs RHE | 2018 ²²⁾ |
| VN nanowire array | 0.1M HCl | 25°C | 2.48×10 ⁻¹⁰ mol s ⁻¹ cm ⁻² | 3.58% at -0.3V vs RHE | 2018 ³¹⁾ |
| Pt | 6M KOH/polymer gel | 30°C | 4.049×10 ⁻¹¹ mol s ⁻¹ cm ⁻² | 0.0108% at 0.5V (Cell Voltage) | 2018 ⁵²⁾ |
| Ir | | 60°C | 2.763×10 ⁻¹¹ mol s ⁻¹ cm ⁻² | 0.108% at 0.25V (Cell Voltage) | |
| Bi ₄ V ₂ O ₁₁ /CeOx | HCl, PH=1 | RT | 23.21 μg h ⁻¹ mg _{cat} ⁻¹ | 10.16% at -0.2V vs RHE | 2018 ³⁴⁾ |
| Pore-Size-Controlled Hollow Gold Nanocatalysts | 0.1M LiOH | RT | 3.74 μg h ⁻¹ cm ⁻² | 35.90% at -0.4V vs RHE | 2018 ³³⁾ |
| Hollow gold nanocages | 0.5M LiClO ₄ | RT | 3.9 μg h ⁻¹ cm ⁻² at -0.5V | 30.20% at -0.4V vs RHE | 2018 ²⁷⁾ |
| MoN Nanosheets | 0.1M HCl | RT | 3.01 mol s ⁻¹ cm ⁻² | 1.15% at -0.3V vs RHE | 2018 ⁵⁴⁾ |
| N-doped carbon nanospikes | 0.25M LiClO ₄ | RT | 97.18 ± 7.13 μg h ⁻¹ cm ⁻² | 11.56 ± 0.85% at -1.19V vs RHE | 2018 ⁵⁵⁾ |
| Vanadium Nitride Nanoparticles | 3M KOH | RT | 3.31×10 ⁻¹⁰ mol s ⁻¹ cm ⁻² | 5.95% at -0.1V vs RHE | 2018 ³²⁾ |
| Chromium Oxynitride nanoparticles | Nafion Solution(5% wt) | RT | 8.9×10 ⁻¹¹ mol s ⁻¹ cm ⁻² | 6.70% at 2.0V (Cell Voltage) | 2018 ⁵⁶⁾ |
| MoS ₂ | 0.1M Na ₂ SO ₄ | RT | 8.08×10 ⁻¹¹ mol s ⁻¹ cm ⁻² | 1.17% at -0.5V vs RHE | 2018 ⁵⁷⁾ |

때 효율이 극대화되는 것을 알 수 있다. 암모니아 생성률은 23.21 μg h⁻¹ mg_{cat}⁻¹이었으며, 패러데이 효율은 -0.2 V versus RHE에서 10.16%를 기록하였다.³⁴⁾

지금까지 상온, 상압에서 몇 가지의 연구 결과를 알아보았다. 질소환원반응에 있어서 상온, 상압에서의 연구는 그렇게 오래되지는 않았으며, 최근 5년간 활발히 이루어지고 있고 지금도 여전히 많은 연구가 진행되고 있다. 아직은 귀금속 계열의 촉매가 패러데이 효율에 있어서 우위를 점하고 있고, 최근 금속 질화물이 높은 암모니아 생성률을 보이고 있다. 전해질은 주로 KOH와 H₂SO₄를 사용하며, 알코올종류와 유기물질이 들어간 전해질을 사용했을 경우 패러데이 효율이 비교적 좋은 것을 알 수 있으며 Table 1에서 상온, 상압에서의 암모니아 생성반응 연구를 요약하였다.

2.3 광촉매 및 광전기촉매

전기적 에너지의 도움 뿐만 아니라, 자연계의 무한한 에너지원인 태양빛을 이용하여 질소환원반응을 진행하면 지속가능한 에너지 순환 사이클을 실현하는데

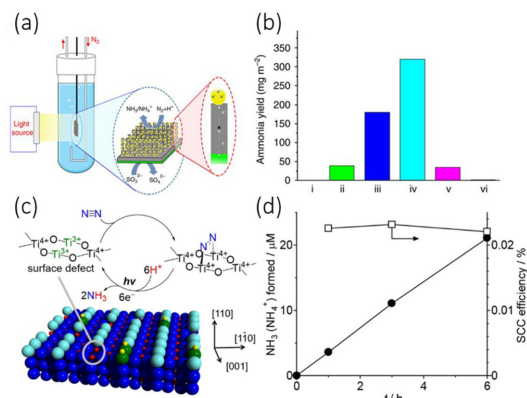


Fig 8. (a) Schematic diagram of the cell. (b) Yield of ammonia over 24h obtained on different substrates: (i) P-type silicon, (ii) bSi, (iii) GNP/bSi, (iv) GNP/bSi/Cr and (v) Au/Si/Cr after illumination with two suns and (vi) GNP/bSi/Cr in dark(Ref.58) (c) Proposed Photocatalytic Cycle for N₂ Fixation on the Rutile TiO₂ (110) Surface (d) Change in the amount of NH₃ formed and the SCC efficiency under simulated AM1.5G sunlight irradiation (1-sun)(Ref.59)

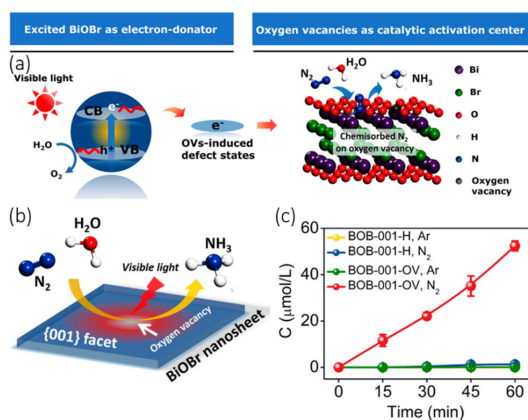


Fig 9. (a) Scheme of BiOBr nanosheet for nitrogen reduction photocatalyst (b) Schematic illustration of the photocatalytic N₂ fixation model in which water serves as both the solvent and proton source. (c) Quantitative determination of the generated NH₃ under visible light ($\lambda > 420$ nm) (Ref. 61)

한층 더 가까이 다가갈 수 있는데, 이를 위해서는 빛을 흡수하여 charge carrier를 생성시킬 수 있는 밴드갭이 있는 물질을 사용하여 그 물질이 빛을 받을 때 여기되는 전자-홀을 활용하여 전기화학적 환원반응에 도움을 주는 원리를 이용한다. 수계에서의 다양한 광전기화학적 연료 생산의 예로써, 물분해 반응을 활용한 수소 및 산소발생반응 또는 이산화탄소 전환을 통한 하이드라카본 연료생산이 적용되어 왔으며, 선택성 있는 물질 및 표면구조에 따라 질소환원 반응을 통한 암모니아 생성반응을 적용할 수 있으며 해당 분야에서의 초기 단계 연구들이 보고되기 시작하고 있다.

Fig. 8 (a)는 (100) p-type bSi(black Silicon) 기판 위에 나노와이어를 형성하고 금 나노 입자(GNP : Gold Nano-Particle)를 올린 후에 실리콘 기판 뒷면에 Cr을 덮어 선택성을 극대화하였다. 내구성 테스트와 함께 24시간 동안 진행했으며, 2suns(태양의 세기의 2배)에서 암모니아 생성률은 $13.3 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 를 기록했으며, 7기압에서는 $60 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 를 기록하였다. bSi의 경우에는 513 nm의 빛을 가장 많이 흡수 했으며, $\Delta G_{24 \text{ hours}} = 179 \text{ kJ/mol}$ 으로 빛이 없는 경우인 $\Delta G = 149 \text{ kJ/mol}$ 보다 더 높은 깃스 자유 에너지를 가지는 것을 증명하였다.⁵⁸⁾

하지만 빛만으로 환원반응을 일으키기 어려운 부분은 따로 전기에너지를 제공해 주어야 하는 광전기촉매와 다르게, 이상적인 광촉매의 경우는 빛만으로 환원반응을 일으킬 수 있다. Fig. 8 (c)에서 보는 바와 같이 Rutile TiO₂의 경우 (110)표면에 산소가 비어있게 되면서 Ti의 전자가 4+에서 3+로 줄어들게 된다. 이

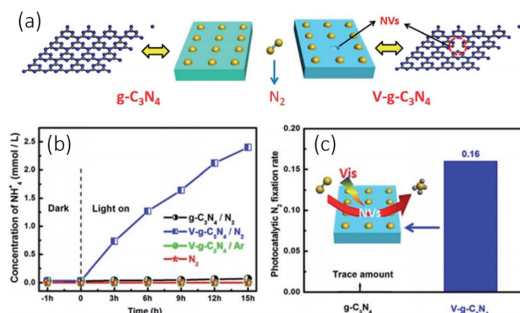


Fig 10. (a) schematic of g-C₃N₄ and V-g-C₃N₄ (b) The concentration of generated NH₄⁺ in different systems (c) photocatalytic N₂ fixation rate of g-C₃N₄ and V-g-C₃N₄ (Ref.62)

때 전도띠(Conduction band)의 0.1-0.3 eV 아래에 주개준위(Donor level)이 생성되며, 전자가 여기되는 것을 도와주는 트래핑 사이트(Trapping sites)의 역할을 하게 된다. 또한 질소의 삼중결합을 깨고 잡아주는 역할을 하여 질소환원을 발생시킨다. 이로써 태양에너지가 화학에너지로 바뀌는 Solar-to-Chemical 전환효율을 0.02%까지 달성함으로써 빛만으로 질소환원이 가능하다는 것을 보여주었다.⁵⁹⁾

다음은 BiOBr nanosheet를 광촉매로 활용한 예이다. BiOBr은 빛을 받아 전자를 여기시키는 밴드갭을 가지는 물질로 알려져 있으며, 그림 (a)에서 개략적으로 보여준다. 또한 (001)면에서 산소 원자가 비어있는 상태가 되어 질소를 잡아두는 데 있어 활성층 역할을 하게 되고, 그림 (b)에서 개략적으로 살펴볼 수 있다. 그림 (c)에서 알 수 있듯이 BOB-001-H와 BOB-001-OV를 비교했으며 각각 수소 원자가 있는 것과 산소가 비어있는 것을 준비하여 실제로 산소 원자가 비어있는 상태가 질소환원반응에 효과가 있다는 것을 증명하였다. 실험에는 300W Xe lamp ($\lambda > 420 \text{ nm}$)를 사용하였고, $130.5 \mu\text{mol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ 의 암모니아 생성률과 0.82%의 양자효율을 보였다.⁶⁰⁾

마지막으로 밴드갭을 가지며 전도성도 우수하고 촉매로서 각광받고 있는 탄소 유도체 중 하나인 g-C₃N₄(graphitic carbon nitride)를 질소환원반응 광촉매로 사용한 연구이다. 특히 일반적인 g-C₃N₄이 아닌 질소원자 자리가 비어있는 V-g-C₃N₄를 사용함으로써 우수한 촉매특성을 질소환원반응에 적용하였으며, Fig. 10 (b)와 (c)에서 보듯 그 효과를 잘 증명해내었다. 그림 10 (a)를 통하여 g-C₃N₄와 V-g-C₃N₄의 차이를 쉽게 알 수 있으며, 비어있는 질소원자 자리에 질소분자가 들어가면서 환원되는 것이다. 실험에는 300W Xe lamp ($\lambda > 420 \text{ nm}$)를 사용하였고 암모니아 생성률은 $1.24 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ 을 기록하였다.⁶¹⁾

3. 결 론

최근 신재생에너지와 환경문제가 많은 관심을 받는 가운데 수소 발생 반응과 더불어 암모니아 환원반응도 연구가 많이 되고 있지만, 아직까지 고전적인 방법인 하버-보쉬법이 더 많이 사용되고 있다. 비교적 효율이 높았던 귀금속 계열도 재료의 가격이 비싼 편이기 때문에 전이금속 계열인 Ti, Zn, Mo, V과 같은 물질들을 기반으로 한 촉매군들이 더 많이 개발될 필요가 있다. 이와 더불어 선택성을 높이기 위한 촉매의 설계에 대한 연구도 많이 필요하며, 정확한 메커니즘을 분석하기 위한 이론적인 계산연구도 동반되어야 한다. 이에 맞추어 더 작은 사이즈와 넓은 표면적을 가질 수 있는 구조를 개발하고 합성할 수 있어야 하고 그에 따른 더 정확한 기술과 분석이 필요하다. 마지막으로 아직까지 광전기촉매를 사용한 암모니아 환원반응은 매우 낮은 효율을 보이지만, 결국 재생가능한 에너지를 활용한 암모니아 생산 전략 및 좀 더 높은 암모니아 생성률 획득을 위해서는 태양빛을 이용한 암모니아 환원반응은 필수적인 요소이다.

감사의 글

이 연구는 전남대학교 기본연구활동지원 과제로 지원받아 작성된 연구임.

참고문헌

1. C. Zamfirescu and I. Dincer, 'Ammonia as a green fuel and hydrogen source for vehicular applications' **90**, 729-737 (2009).
2. R. Lan and S. Tao, 'Ammonia as a Suitable Fuel for Fuel Cells' **2** (2014).
3. S. Giddey, S. P. S. Badwal, C. Munnings and M. Dolan, 'Ammonia as a Renewable Energy Transportation Media' *American Chemical Society*, **5** 10231-10239 (2017).
4. F. Haber, 'The synthesis of ammonia from its elements. Nobel Prize Lecture 1918' (1920).
5. K. Tamaru, 'The History of the Development of Ammonia Synthesis' *Springer US*, 1-18 (1991).
6. J. M. Modak, 'Haber process for ammonia synthesis' **7** 69-77 (2002).
7. M. Appl, 'Ammonia' *Wiley-VCH*, (2006).
8. T. Murakami, T. Nohira, Y. H. Ogata and Y. Ito, 'Electrolytic Ammonia Synthesis in Molten Salts under Atmospheric Pressure Using Methane as a Hydrogen Source' **8** D12-D14 (2005).
9. B. H. Wang, J. D. Wang, R. Liu, Y. H. Xie and Z. J. J. J. o. S. S. E. Li, 'Synthesis of ammonia from natural gas at atmospheric pressure with doped ceria-Ca₃(PO₄)₂-K₃PO₄ composite electrolyte and its proton conductivity at intermediate temperature' **11** 27-31 (2007).
10. R.-Q. Liu, Y.-H. Xie, J.-D. Wang, Z.-J. Li and B.-H. Wang, 'Synthesis of ammonia at atmospheric pressure with Ce_{0.8}Mo_{0.2}O_{2-δ} (M=La, Y, Gd, Sm) and their proton conduction at intermediate temperature' **177** 73-76 (2006).
11. C. Guo, J. Ran, A. Vasileff and S.-Z. Qiao, 'Rational design of electrocatalysts and photo(electro)catalysts for nitrogen reduction to ammonia (NH₃) under ambient conditions' *The Royal Society of Chemistry*, **11** 45-56 (2018).
12. Y. Abghoui and E. Skúlason, 'Transition Metal Nitride Catalysts for Electrochemical Reduction of Nitrogen to Ammonia at Ambient Conditions' **51** 1897-1906 (2015).
13. Y. Abghoui, A. L. Garden, J. G. Howalt, T. Vegge and E. Skúlason, 'Electroreduction of N₂ to Ammonia at Ambient Conditions on Mononitrides of Zr, Nb, Cr, and V: A DFT Guide for Experiments' *American Chemical Society*, **6** 635-646 (2016).
14. Y. Yao, S. Zhu, H. Wang, H. Li and M. Shao, 'A Spectroscopic Study on the Nitrogen Electrochemical Reduction Reaction on Gold and Platinum Surfaces' *American Chemical Society*, **140** 1496-1501 (2018).
15. S. Giddey, S. P. S. Badwal and A. Kulkarni, 'Review of electrochemical ammonia production technologies and materials' **38** 14576-14594 (2013).
16. V. Kyriakou, I. Garagounis, E. Vasileiou, A. Vourros and M. Stoukides, 'Progress in the Electrochemical Synthesis of Ammonia' **286** 2-13 (2017).
17. B. M. Lindley, A. M. Appel, K. Krogh-Jespersen, J. M. Mayer and A. J. M. Miller, 'Evaluating the Thermodynamics of Electrocatalytic N₂ Reduction in Acetonitrile' *American Chemical Society*, **1** 698-704 (2016).
18. P. Vanysek, 'Electrochemical series' *CRC handbook of chemistry and physics*, **8** (2000).
19. M. A. Shipman and M. D. Symes, 'Recent progress towards the electrosynthesis of ammonia from sustainable resources' **286** 57-68 (2017).
20. J.-H. Zhou and Y.-W. Zhang, 'Metal-based heterogeneous electrocatalysts for reduction of carbon dioxide and nitrogen: mechanisms, recent advances and perspective' *The Royal Society of Chemistry*, **3** 591-625 (2018).
21. J. Zhao, J. Zhao and Q. Cai, 'Single transition metal atom embedded into a MoS₂ nanosheet as a promising catalyst for electrochemical ammonia synthesis' *The Royal Society of Chemistry*, **20** 9248-9255 (2018).
22. X. Ren, G. Cui, L. Chen, F. Xie, Q. Wei, Z. Tian and X. Sun, 'Electrochemical N₂ fixation to NH₃ under ambient conditions: Mo₂N nanorod as a highly efficient and selective catalyst' *The Royal Society of Chemistry*, **54** 8474-8477 (2018).
23. K. J. Uk Sim, Seungtaeg Oh, Donghyuk Jeong, Junsang Moon, Jihun Oh, and Ki Tae Nam, 'Hydrogen

- Production by Electrolysis and Photoelectrochemical System' (2014).
24. J. H. Montoya, C. Tsai, A. Vojvodic and J. K. Nørskov, 'The Challenge of Electrochemical Ammonia Synthesis: A New Perspective on the Role of Nitrogen Scaling Relations' **8** 2180-2186 (2015).
 25. S.-J. Li, D. Bao, M.-M. Shi, B.-R. Wulan, J.-M. Yan and Q. Jiang, 'Amorphizing of Au Nanoparticles by CeO_x-RGO Hybrid Support towards Highly Efficient Electrocatalyst for N₂ Reduction under Ambient Conditions' **29** 1700001 (2017).
 26. D. Bao, Q. Zhang, F.-L. Meng, H.-X. Zhong, M.-M. Shi, Y. Zhang, J.-M. Yan, Q. Jiang and X.-B. Zhang, 'Electrochemical Reduction of N₂ under Ambient Conditions for Artificial N₂ Fixation and Renewable Energy Storage Using N₂/NH₃ Cycle' **29** 1604799 (2017).
 27. M. Nazemi, S. R. Panikkanvalappil and M. A. El-Sayed, 'Enhancing the rate of electrochemical nitrogen reduction reaction for ammonia synthesis under ambient conditions using hollow gold nanocages' **49** 316-323 (2018).
 28. J. Kong, A. Lim, C. Yoon, J. H. Jang, H. C. Ham, J. Han, S. Nam, D. Kim, Y.-E. Sung, J. Choi and H. S. Park, 'Electrochemical Synthesis of NH₃ at Low Temperature and Atmospheric Pressure Using a γ -Fe₂O₃ Catalyst' *American Chemical Society*, **5** 10986-10995 (2017).
 29. S. Chen, S. Perathoner, C. Ampelli, C. Mebrahtu, D. Su and G. Centi, 'Electrocatalytic Synthesis of Ammonia at Room Temperature and Atmospheric Pressure from Water and Nitrogen on a Carbon-Nanotube-Based Electrocatalyst' **56** 2699-2703 (2017).
 30. K. Kim, C.-Y. Yoo, J.-N. Kim, H. C. Yoon and J.-I. Han, 'Electrochemical Synthesis of Ammonia from Water and Nitrogen in Ethylenediamine under Ambient Temperature and Pressure' **163** F1523-F1526 (2016).
 31. X. Zhang, R.-M. Kong, H. Du, L. Xia and F. Qu, 'Highly efficient electrochemical ammonia synthesis via nitrogen reduction reactions on a VN nanowire array under ambient conditions' *The Royal Society of Chemistry*, **54** 5323-5325 (2018).
 32. X. Yang, J. Nash, J. Anibal, M. Dunwell, S. Kattel, E. Stavitski, K. Attenkofer, J. G. Chen, Y. Yan and B. Xu, 'Mechanistic Insights into Electrochemical Nitrogen Reduction Reaction on Vanadium Nitride Nanoparticles' *American Chemical Society*, **140** 13387-13391 (2018).
 33. Y. Liu, Y. Su, X. Quan, X. Fan, S. Chen, H. Yu, H. Zhao, Y. Zhang and J. Zhao, 'Facile Ammonia Synthesis from Electrocatalytic N₂ Reduction under Ambient Conditions on N-Doped Porous Carbon' *American Chemical Society*, **8** 1186-1191 (2018).
 34. C. Lv, C. Yan, G. Chen, Y. Ding, J. Sun, Y. Zhou and G. Yu, 'An Amorphous Noble-Metal-Free Electrocatalyst that Enables Nitrogen Fixation under Ambient Conditions' **57** 6073-6076 (2018).
 35. N. Furuya and H. Yoshida, 'Electroreduction of nitrogen to ammonia on gas-diffusion electrodes modified by Fe-phthalocyanine' **263** 171-174 (1989).
 36. N. Furuya and H. Yoshida, 'Electroreduction of nitrogen to ammonia on gas-diffusion electrodes loaded with inorganic catalyst' **291** 269-272 (1990).
 37. A. Tsuneto, A. Kudo and T. Sakata, 'Lithium-mediated electrochemical reduction of high pressure N₂ to NH₃' **367** 183-188 (1994).
 38. V. Kordali, G. Kyriacou and C. Lambrou, 'Electrochemical synthesis of ammonia at atmospheric pressure and low temperature in a solid polymer electrolyte cell' *The Royal Society of Chemistry*, 1673-1674 (2000).
 39. F. Köleli and T. Röpke, 'Electrochemical hydrogenation of dinitrogen to ammonia on a polyaniline electrode' **62** 306-310 (2006).
 40. R. Lan, J. T. S. Irvine and S. Tao, 'Synthesis of ammonia directly from air and water at ambient temperature and pressure' *The Author(s)*, **3** 1145 (2013).
 41. R. Lan and S. Tao, 'Electrochemical synthesis of ammonia directly from air and water using a Li⁺/H⁺/NH₄⁺ mixed conducting electrolyte' *The Royal Society of Chemistry*, **3** 18016-18021 (2013).
 42. K. Kugler, M. Luhn, J. A. Schramm, K. Rahimi and M. Wessling, 'Galvanic deposition of Rh and Ru on randomly structured Ti felts for the electrochemical NH₃ synthesis' *The Royal Society of Chemistry*, **17** 3768-3782 (2015).
 43. K. Kim, N. Lee, C.-Y. Yoo, J.-N. Kim, H. C. Yoon and J.-I. Han, 'Communication—Electrochemical Reduction of Nitrogen to Ammonia in 2-Propanol under Ambient Temperature and Pressure' **163** F610-F612 (2016).
 44. D. Yang, T. Chen and Z. Wang, 'Electrochemical reduction of aqueous nitrogen (N₂) at a low overpotential on (110)-oriented Mo nanofilm' *The Royal Society of Chemistry*, **5** 18967-18971 (2017).
 45. M.-M. Shi, D. Bao, B.-R. Wulan, Y.-H. Li, Y.-F. Zhang, J.-M. Yan and Q. Jiang, 'Au Sub-Nanoclusters on TiO₂ toward Highly Efficient and Selective Electrocatalyst for N₂ Conversion to NH₃ at Ambient Conditions' **29** 1606550 (2017).
 46. S.-J. Li, D. Bao, M.-M. Shi, B.-R. Wulan, J.-M. Yan and Q. Jiang, 'Amorphizing of Au Nanoparticles by CeO_x-RGO Hybrid Support towards Highly Efficient Electrocatalyst for N₂ Reduction under Ambient Conditions' **29** 1700001 (2017).
 47. S. Chen, S. Perathoner, C. Ampelli, C. Mebrahtu, D. Su and G. Centi, 'Room-Temperature Electrocatalytic Synthesis of NH₃ from H₂O and N₂ in a Gas-Liquid-Solid Three-Phase Reactor' *American Chemical Society*, **5** 7393-7400 (2017).
 48. G.-F. Chen, X. Cao, S. Wu, X. Zeng, L.-X. Ding, M. Zhu and H. Wang, 'Ammonia Electrosynthesis with High Selectivity under Ambient Conditions via a Li⁺ Incorporation Strategy' *American Chemical Society*, **139** 9771-9774 (2017).
 49. X. Zhao, F. Yin, N. Liu, G. Li, T. Fan and B. J. J. o. M.

- S. Chen, 'Highly efficient metal-organic-framework catalysts for electrochemical synthesis of ammonia from N₂ (air) and water at low temperature and ambient pressure' **52** 10175-10185 (2017).
50. F. Zhou, L. M. Azofra, M. Ali, M. Kar, A. N. Simonov, C. McDonnell-Worth, C. Sun, X. Zhang and D. R. MacFarlane, 'Electro-synthesis of ammonia from nitrogen at ambient temperature and pressure in ionic liquids' *The Royal Society of Chemistry*, **10** 2516-2520 (2017).
51. H.-M. Liu, S.-H. Han, Y. Zhao, Y.-Y. Zhu, X.-L. Tian, J.-H. Zeng, J.-X. Jiang, B. Y. Xia and Y. Chen, 'Surfactant-free atomically ultrathin rhodium nanosheet nanoassemblies for efficient nitrogen electroreduction' *The Royal Society of Chemistry*, **6** 3211-3217 (2018).
52. B. L. Sheets and G. G. Botte, 'Electrochemical nitrogen reduction to ammonia under mild conditions enabled by a polymer gel electrolyte' *The Royal Society of Chemistry*, **54** 4250-4253 (2018).
53. M. Nazemi and M. A. El-Sayed, 'Electrochemical Synthesis of Ammonia from N₂ and H₂O under Ambient Conditions Using Pore-Size-Controlled Hollow Gold Nanocatalysts with Tunable Plasmonic Properties' *American Chemical Society*, **9** 5160-5166 (2018).
54. L. Zhang, X. Ji, X. Ren, Y. Luo, X. Shi, A. M. Asiri, B. Zheng and X. Sun, 'Efficient Electrochemical N₂ Reduction to NH₃ on MoN Nanosheets Array under Ambient Conditions' *American Chemical Society*, **6** 9550-9554 (2018).
55. Y. Song, D. Johnson, R. Peng, D. K. Hensley, P. V. Bonnesen, L. Liang, J. Huang, F. Yang, F. Zhang, R. Qiao, A. P. Baddorf, T. J. Tschaplinski, N. L. Engle, M. C. Hatzell, Z. Wu, D. A. Cullen, H. M. Meyer, B. G. Sumpter and A. J. Rondinone, 'A physical catalyst for the electrolysis of nitrogen to ammonia' **4** (2018).
56. Y. Yao, Q. Feng, S. Zhu, J. Li, Y. Yao, Y. Wang, Q. Wang, M. Gu, H. Wang, H. Li, X.-Z. Yuan and M. Shao, 'Chromium Oxynitride Electrocatalysts for Electrochemical Synthesis of Ammonia Under Ambient Conditions' **0** 1800324 (2018).
57. L. Zhang, X. Ji, X. Ren, Y. Ma, X. Shi, Z. Tian, A. M. Asiri, L. Chen, B. Tang and X. Sun, 'Electrochemical Ammonia Synthesis via Nitrogen Reduction Reaction on a MoS₂ Catalyst: Theoretical and Experimental Studies' **30** 1800191 (2018).
58. M. Ali, F. Zhou, K. Chen, C. Kotzur, C. Xiao, L. Bourgeois, X. Zhang and D. R. MacFarlane, 'Nanostructured photoelectrochemical solar cell for nitrogen reduction using plasmon-enhanced black silicon' *The Author(s)*, **7** 11335 (2016).
59. H. Hirakawa, M. Hashimoto, Y. Shiraishi and T. Hirai, 'Photocatalytic Conversion of Nitrogen to Ammonia with Water on Surface Oxygen Vacancies of Titanium Dioxide' *American Chemical Society*, **139** 10929-10936 (2017).
60. H. Li, J. Shang, Z. Ai and L. Zhang, 'Efficient Visible Light Nitrogen Fixation with BiOBr Nanosheets of Oxygen Vacancies on the Exposed {001} Facets' *American Chemical Society*, **137** 6393-6399 (2015).
61. G. Dong, W. Ho and C. Wang, 'Selective photocatalytic N₂ fixation dependent on g-C₃N₄ induced by nitrogen vacancies' *The Royal Society of Chemistry*, **3** 23435-23441 (2015).