

전기화학적 암모니아 합성을 위한 루테늄 촉매 표면에서의 질소 환원반응 메커니즘 해석의 위한 제1원리 모델링

조미현 · 이상현*

이화여자대학교 화공신소재공학과
03760 서울특별시 서대문구 이화여대길 52
(2023년 7월 31일 접수, 2023년 9월 10일 수정본 접수, 2023년 9월 10일 채택)

First-Principles Analysis of Nitrogen Reduction Reactions on Ruthenium Catalyst Surfaces for Electrochemical Ammonia Synthesis

Mihyeon Cho and Sangheon Lee*

Department of Chemical Engineering and Materials Science, Ewha Womans University, 52, Ewhayeodae-gil,
Seodaemun-gu, Seoul, 03760, Korea

(Received 31 July 2023; Received in revised form 10 September 2023; Accepted 10 September 2023)

요 약

촉매를 사용한 전기화학적 암모니아 생산은 주변 온도 및 압력 조건, 환경 친화적인 작동 및 고순도 암모니아 생산을 가능하게 함으로써 전통적인 하버-보쉬 방법을 대체할 대안으로서 가능성이 있다. 본 연구에서는 제1원리 계산을 사용하여 루테늄 촉매의 표면에서 발생하는 질소 환원 반응에 초점을 맞춘다. 루테늄의 (0001) 및 (1000) 표면에서 질소 환원에 대한 반응 경로를 모델링하여 반응 구조를 최적화하고 각 단계에 대한 유리한 경로를 예측했다. 각 표면에서의 N₂의 흡착 구성은 후속 반응 활동에 상당한 영향을 미쳤으며, 김스자유에너지 분석은 가장 유리한 질소 환원 구성을 도출하였다. 루테늄의 (0001) 표면에서는 질소 분자가 표면에 수직으로 흡착하는 end-on 형태가 가장 유리한 N₂ 흡착 에너지가 나타났으며 유사하게, (1000) 표면에서도 end-on 형태가 안정적인 흡착 에너지 값을 보였다. 이어서, distal 및 alternating 구성 모두에서 최적화된 수소 흡착을 통해 NH₃의 최종 탈착까지 이론적으로 완전한 반응 경로를 설명했다.

Abstract – Electrochemical ammonia production using catalysts offers a promising alternative to the conventional Haber-Bosch process, allowing for ambient temperature and pressure conditions, environmentally friendly operations, and high-purity ammonia production. In this study, we focus on the nitrogen reduction reactions occurring on the surfaces of ruthenium catalysts, employing first-principles calculations. By modeling reaction pathways for nitrogen reduction on the (0001) and (1000) surfaces of ruthenium, we optimized the reaction structures and predicted favorable pathways for each step. We found that the adsorption configuration of N₂ on each surface significantly influenced subsequent reaction activities. On the (0001) surface of ruthenium, the end-on configuration, where nitrogen molecules adsorb perpendicularly to the surface, exhibited the most favorable N₂ adsorption energy. Similarly, on the (1000) surface, the end-on configuration showed the most stable adsorption energy values. Subsequently, through optimized hydrogen adsorption in both distal and alternating configurations, we theoretically elucidated the complete reaction pathways required for the final desorption of NH₃.

Key words: Ammonia, Ruthenium catalyst, Nitrogen reduction reactions, First-principles calculation

1. 서 론

인류는 산업혁명 이후 급속한 산업화와 도시화로 인해 에너지 수요가 급격히 증가함에 따라 화석연료의 대규모 사용으로 인한 온실

가스 배출과 환경오염이 심각한 문제로 부상하고 있다. 이로 인한 기후변화와 자원 고갈은 세계적으로 이슈가 되고 있기에 친환경적인 새로운 에너지 생산 방법과 체계적인 산업 구조를 개발하는 것이 중요하다. 암모니아는 다양한 산업에서 매우 중요한 원료로 사용되고 있으며 대표적으로 농작물 생산량과 화학 물질 생산에 큰 기여를 하고 있는 필수 원료이다[1]. 현대사회의 암모니아 생산법은 대부분 Haber-Bosch 법에 의존하고 있다. Haber-Bosch 공정은 고온(400~600 °C) 고압(150~300 atm)에서 철(Fe)과 같은 금속 촉매를

*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sang@ewha.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 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.

사용하여 수소(H_2)와 반응시키고 공기중의 질소 분자(N_2)를 암모니아로 합성하는 시스템이다[2,3]. 하지만 Haber-Bosch 공정은 고온, 고압의 공정조건이 요구되고 많은 에너지를 필요로 하며 이로 인해 온실가스를 생산하기 때문에 지속 가능한 에너지 및 화학 산업을 위하여 친환경적인 암모니아 합성법 개발의 필요성이 강하게 제기되고 있다[4,5].

암모니아에 대한 전기화학적 질소환원반응(Nitrogen reduction reaction, NRR)은 기존의 Haber-Bosch법과는 달리 상온, 상압에서 암모니아 합성이 가능하여 대량의 에너지가 소비되지 않기 때문에 친환경적이며 고순도의 암모니아 생산이 가능하다[6]. NRR 공정에서 높은 활성을 갖는 귀금속 촉매 중 하나로, Ru 기반 촉매는 암모니아 수율 및 선택도에서 좋은 성능을 보였다[7]. 또한 밀도범함수 이론에 따르면 루테튬은 적절한 질소 흡착에너지를 가지고 있고 결합 매커니즘과 해리 매커니즘 모두에서 백금 및 팔라듐과 같은 다른 귀금속보다 훨씬 낮은 과전위를 가지고 있기 때문에 질소환원반응에서도 좋은 촉매가 될 수 있다고 보고되었다[8,9]. 최근에는 루테튬이 질소가 도핑된 그래핀에서 단일원자 촉매 지지체로도 이용된 연구가 있으며, 질소환원반응 활성이 우수한 결과로 보고된 바가 있다[10].

이론적 연구 및 계산 모델은 촉매 개발에 중요한 기준 값을 제공하면서, 활성이 높고 선택적인 촉매 물질을 예측하는 데 핵심적인 역할을 한다. 본 연구에서는 루테튬 촉매 표면에서의 질소환원반응 경로에 이해함으로써 새로운 촉매 설계에 기여하여 더욱 효율적이고 경제적인 암모니아 생산 방법의 개발을 추구하고자 한다.

2. 이론적 계산 방법

2-1. 밀도범함수이론(DFT) 계산 방법

본 연구에서 구조와 에너지의 모든 계산은 VASP(Vienna ab initio Simulation Package)를 사용하였으며 표준 DFT를 바탕으로 수행되었다[11]. 전자 교환-상관성 범함수(Exchange-correlation functional)는 흡착 계산에 일반적으로 사용되는 Generalized gradient approximation (GGA)를 기반으로 한 Revised PBE (RPBE) 방법으로 계산되었다[12]. 기본적으로 Spin-polarization 계산을 기반으로 수행되었으며, Kinetic energy의 cutoff는 400eV로 설정하였다. 촉매 구조 최적화에 대한 기준은 에너지이며, 구조가 최적화되는 동안 각각의 원자에 가해지는 에너지의 수렴 기준은 10^{-3} eV로 설정하였다. K-points 샘플링에서는 slab 구조의 경우 $4 \times 4 \times 1$ mesh Monkhorst-Pack을 적용하였다[13]. 단위자를 제외한 모든 단계의 구조는 이와 같은 최적화 계산을 통하여 도출된 구조이다. 단위자의 경우 $15 \text{ \AA} \times 15 \text{ \AA} \times 15 \text{ \AA}$ 의 unit cell 내에서 최적화 계산이 수행되었으며 K-point 샘플링은 $1 \times 1 \times 1$ mesh Monkhorst-pack을 적용하였다.

루테튬의 표면 중에서도 (0001)면은 에너지가 가장 낮은 조밀한 구조로, 열역학적으로 안정하다고 알려져 있기 때문에 해당 표면을 구성하였다. 루테튬 slab은 면적 $8.187 \text{ \AA} \times 8.187 \text{ \AA} \times 19.297 \text{ \AA}$, 총 3개의 원자층으로 이루어진 27개의 루테튬 원자들로 구성하였고, z축 방향 전자 간 상호작용을 고려하여 15 \AA 의 진공층을 형성시켰다. 루테튬 slab의 가장 하부 원자층은 좌표축을 고정하여 모델 최적화 시 이동하지 않도록 해주어 bulk를 모사하도록 했다. 또한 흡착물의 크기를 고려하여 표면을 3×3 으로 확장시켰다. (0001)면에 비해 상대적으로 불안정한 (1000)면을 구성하여 반응경로를 확인하기 위

해 계산을 수행하였다. (1000)면의 slab 면적은 $5.458 \text{ \AA} \times 8.594 \text{ \AA} \times 20.514 \text{ \AA}$, 총 3개의 원자층을 24개의 루테튬 원자로 구성하였으며 (0001) 표면과 마찬가지로 z축 방향으로 15 \AA 의 진공층을 형성시켰다. 가장 하부 원자층 또한 좌표축을 고정하여 bulk를 모사하도록 하였고, 표면을 3×3 으로 확장하였다.

흡착에너지(adsorption energy)는 아래의 식 (1)을 통해 계산되었다. $E_{\text{surface+adsorbate}}$ 는 흡착물이 표면에 흡착된 상태에서의 에너지를 의미하며, E_{surface} 와 $E_{\text{adsorbate}}$ 는 각각 흡착물이 없는 표면만 존재할 때의 에너지와 표면이 없는 흡착물만의 에너지를 의미한다. 흡착이 강하게 나타날수록 흡착에너지는 큰 음의 값으로 나타나며, 흡착이 강하게 나타난다는 것은 탈착 시에도 그만큼 큰 에너지가 필요하다는 것을 의미한다.

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{surface+adsorbate}} - E_{\text{surface}} - E_{\text{adsorbate}} \quad (1)$$

본 연구에서는 질소가 환원되는 과정에서의 자유에너지 변화를 알아보기 위해 수소전극모델(Computational Hydrogen Electrode, CHE)을 기반으로 한 아래의 식 (2)을 통하여 계산하였다[14,15]. 식 (2)에서 ΔE_{DFT} 은 DFT 포텐셜 에너지를 사용하여 계산된 전자 에너지의 차이를 나타내고, T 는 298.15 K로 설정된 온도를 나타낸다. ΔS 와 ΔE_{ZPE} 는 298.15 K에서 영점에너지와 엔트로피 변화 진동 주파수로부터 계산되었으며 영점에너지는 양자역학계가 가질 수 있는 가장 낮은 에너지로, 계의 바닥상태의 에너지를 의미하며 식 (3)을 통해 계산된다. ΔG_{pH} 는 $k_B T \times \text{pH} \times \ln 10$ 으로 계산할 수 있으며 본 연구에서는 pH 값을 0으로 설정하였다. ΔG_U 는 인가전위가 각각의 ΔG 에 기여하는 것이다.

$$\Delta G = \Delta E_{\text{DFT}} + \Delta E_{\text{ZPE}} - T\Delta S + \Delta G_{\text{pH}} + \Delta G \quad (2)$$

식 (3)에서 h , v_p , k_B 는 각각 플랑크상수, 정상모드 주파수, 볼츠만 상수를 나타낸다.

$$E_{\text{ZPE}} = \frac{1}{2} \sum_i h v_i \quad (3)$$

3. 결과 및 고찰

3-1. 벌크 및 표면구조 최적화

범밀도이론함수를 통한 계산을 하기 위해서 먼저 루테튬 벌크 구조에 대한 최적화를 진행했다. 루테튬 unit cell은 2개의 루테튬 원자로 구성된 조밀육방구조(hexagonal close packed, HCP)로 알려져 있으며 실험으로 증명된 루테튬의 cell parameter 측정 값은 2.71 \AA , 2.71 \AA , 4.29 \AA 이며, cell volume은 27.10 \AA^3 이다[16]. 본 연구에서 DFT를 통해 계산한 최종 벌크 구조의 cell parameter 값은 2.729 \AA , 2.729 \AA , 4.297 \AA 과 cell volume 27.72 \AA^3 으로, 실험으로 증명된 값과 유사한 값인 것을 알 수 있으며 계산이 적절하게 도출되었음을 확인할 수 있다.

3-2. N_2 의 표면 흡착 분석

전기화학적 암모니아 합성에 대한 질소환원반응(nitrogen reduction reaction, NRR)은 아래의 식 (4)를 따른다.



질소환원반응의 첫번째 단계는 촉매표면에서의 질소분자의 흡착이며, 질소환원반응의 효율을 증가시키기 위해서는 촉매 표면에서

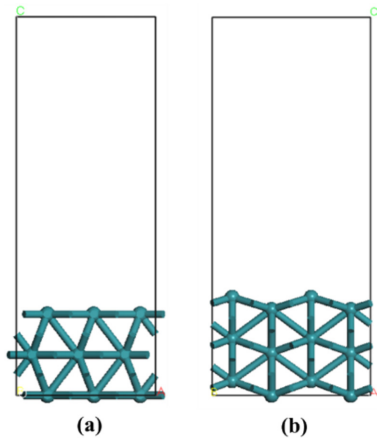


Fig. 1. Ruthenium (a) (0001) and (b) (1000) surface slab structures.

의 질소 분자 흡착이 원활하게 발생되어야 한다. 이 때 질소 분자가 루테튬의 표면에 어떤 형태로 흡착되는지에 따라 질소 분자의 흡착 강도가 달라지게 되며 후속되는 반응경로에 중요한 역할을 하게 된다[17-19]. 질소 분자가 표면에 흡착될 때에는 두 가지 주요한 형태가 있는데, end-on 형태와 side-on 형태이다. End-on 형태는 하나의 루테튬 원자 위에 질소 분자가 수직으로 흡착된 형태를 말하며 side-on은 두 개의 루테튬 원자 위에 질소 원자가 평행하게 흡착된 형태를 말한다.

Fig. 1은 최적화된 루테튬 (0001) slab 표면과 (1000) slab 표면을 나타낸다. 최적화가 완료된 루테튬 (0001) 표면과 (1000) 표면의 총 에너지는 각각 -215.635 eV, -190.758 eV로 도출되었다. (1000) 표

면에 비해 (0001) 표면이 더 큰 음수의 값을 보이며 이것은 (1000) 표면에 비해 (0001) 표면이 안정한 것을 알 수 있고, 이를 통해 반응물과의 반응을 위해서는 더 큰 에너지가 필요할 것임을 예측할 수 있다.

(0001) 표면에서는 루테튬 원자들이 비교적 편평하게 배열되어 있는 반면, (1000) 표면은 루테튬 원자들이 교대로 돌출과 함몰이 반복되어 배열된 모습을 확인할 수 있다. 질소 분자의 흡착은 이러한 표면의 배열에 따라 다양한 형태로 흡착이 가능할 것이다. 본 연구에서는 각 표면에서의 가장 안정적인 질소분자 흡착구조를 얻기 위해서 end-on 및 side-on 형태의 서로 다른 위치에 질소분자를 배치하여 다양한 초기 구조를 고려하고자 하였다. 비교적 안정성이 낮은 (1000) 표면에서는 여러가지 형태의 질소분자 흡착 가능성이 있었는데 반해 높은 안정성 때문에 반응이 잘 이루어지지 않았던 (0001) 표면에서는 end-on 형태의 흡착이 우세했다. (0001) 표면에서의 Side-on 구조는 최적화 이후 end-on 구조만큼 안정하지 않았기 때문에 본 연구에서는 end-on 구조만 나타내었다. 흡착 형태에 따른 각 흡착에너지는 Table 1에 나타내었다.

흡착에너지 계산 결과 루테튬 (0001) 표면에서는 End-on 구조에 대한 N_2 의 흡착에너지가 -0.350eV로, side-on 구조에 비해 안정하다는 것을 확인할 수 있다. 또한 루테튬 (1000) 표면에서는 돌출되어 있는 루테튬 원자에서의 end-on 구조에서 -0.498eV로 가장 낮고 자발적인 흡착을 가지는 것으로 확인되었다. (0001) 표면과 (1000) 표면 모두 하나의 루테튬 원자 위에 질소 분자가 수직으로 흡착되어 있는 end-on 구조가 가장 낮은 에너지로 도출되었다. 실제 실험에서의 반응은 에너지가 가장 낮은 구조가 지배적으로 나타날 것이라 예측되기 때문에 질소 분자의 흡착에너지가 가장 낮게

Table 1. Calculated adsorption energies of N_2 on Ru (0001) and Ru (1000) surfaces

Adsorption	Ru (0001) Surface		Ru (1000) Surface		
	End-on	End-on (a site)	Side-on (b site)	End-on	Side-on
N_2 E_{ads}	-0.350 eV	-0.469 eV	-0.023 eV	0.265 eV	0.265 eV
Top view					

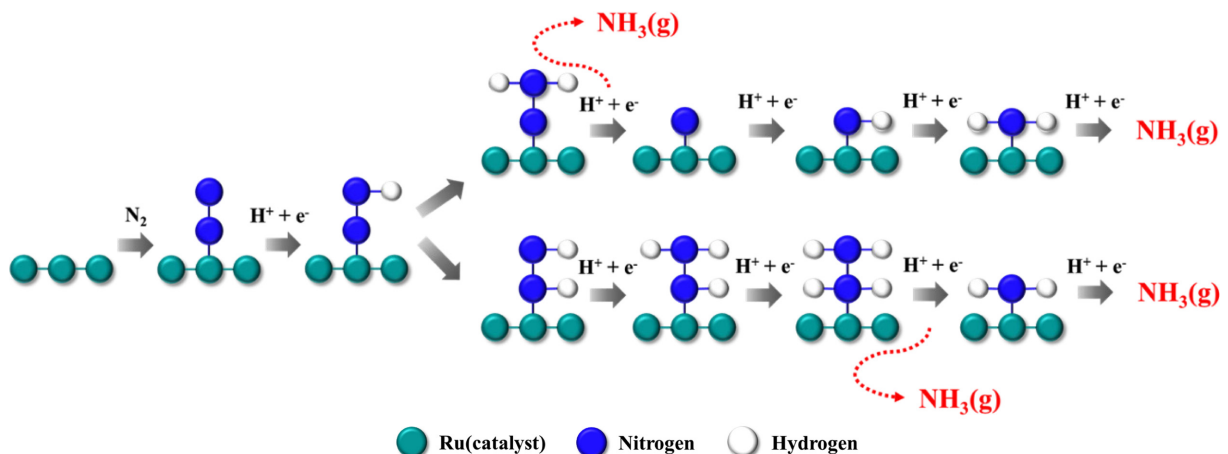


Fig. 2. Schematic depiction of the two reaction pathways for electrochemical reduction of N_2 to NH_3 catalyzed by the Ruthenium.

나온 각 표면의 구조를 바탕으로 반응 경로를 구성하여 계산을 수행하였다.

질소 분자가 End-on 구조로 흡착한 구조물에서의 수소와의 반응 경로는 distal과 alternating 두 가지 경로 모두 가능성을 두고 반응 에너지 계산을 수행하였다. Distal 반응 경로는 하나의 질소원자에 수소원자가 차례로 흡착되어 암모니아가 합성되는 경로이며, alternating 반응 경로는 두 개의 질소원자에 수소원자가 교대로 흡착이 되어 암모니아가 합성되는 경로이다.

Fig. 2는 루테튬 촉매에 의해 질소분자를 암모니아로 전기 화학적으로 환원하는 두 가지 반응 경로의 개략도를 나타내고, Table 2는 최적화된 반응경로에서 도출된 에너지를 제시하였다. 루테튬(1000) 표면에서는 distal과 alternating 경로 모두에서의 구조 최적화가 가능했던 반면, 루테튬(0001) 표면에서는 alternating 반응 중 $*N_2H_3 \rightarrow *N_2H_4$ 단계에서 두 개의 질소원자에 각각 두 개의 수소원자가 흡착되지 못하고 수소원자가 루테튬 표면에 흡착하는 형태로 최적화가 되거나 N_2H_4 가 루테튬 표면에서 탈착이 된 상태로 최적화가 종결되었다. 이는 alternating 반응경로가 에너지적으로 안정하지 않고, 실험적인 환경에서 alternating 경로와 같이 반응이 일어나기 힘들다는 것을 의미하기 때문에 최적화가 가능했던 distal의 구조로 반응이 진행될 것이라고 예측할 수 있다. 이에 따라 (0001) 표면에서는 distal의 구조에서의 질소환원반응 프로파일을 모사했다.

3-3. 질소환원반응 경로

루테튬(0001) 표면에서의 질소환원반응은 distal의 경로로 계산이 수행되었다. 해당 경로의 깃스자유에너지는 Fig. 3을 통해 확인

할 수 있다. Fig. 3의 (a)는 루테튬(0001) 표면 end-on의 distal 경로의 흡착단계에 따른 깃스자유에너지 변화의 프로파일로 나타내었다. 먼저 표면에 N_2 가 흡착되기 위해서는 $+0.203$ eV가 요구되었다. (1000) 표면에서의 값보다는 높은 값이다. 루테튬(0001) 표면이 (1000) 표면에 비해 상대적으로 안정성이 크기 때문에 안정한 표면과 안정한 질소 분자의 흡착이 자발적으로 일어나기 힘들 것이라고 예측할 수 있다. N_2 가 흡착된 이후, 다음단계에서 양성자-전자 쌍이 하나의 N원자를 공격하여 $+1.198$ eV의 자유에너지 변화로 $*N_2 \rightarrow *N_2H$ 로의 전환되었고, 이 에너지 값은 Fig. 3의 (a)에서 모든 단계들 중 가장 큰 에너지 차이임을 확인할 수 있다. 전위결정단계(Potential-determining step, PDS)는 가장 양의 자유에너지 변화(ΔG_{max})를 갖는 양성자-양성자 쌍의 전달에 관여하는 기본 반응 단계로 정의되는데, 이 때 개시전위(U_{onset})는 $U_{onset} = -\Delta G_{max}/e$ 로 나타내어진다. 다시 말해 1.198 eV의 에너지 차이를 극복해야 반응 전체가 일어날 수 있다는 것을 의미하고 Fig. 3의 (a)에서의 $U_{onset} = -1.198$ eV가 된다. $*N_2H \rightarrow *N_2H_2$ 전환에서는 $+0.480$ eV의 에너지가 필요했으며 암모니아(NH_3) 탈착이 일어난 후 $*NH$, $*NH_2$, $*NH_3$ 의 형성에서의 자유에너지는 각각 1.070 eV, 1.036 eV, 0.238 eV으로 나타낼 수 있다.

Fig. 3의 (b)와 (c)는 각각 루테튬(1000) 표면 end-on 흡착의 distal과 alternating 흡착단계에 따른 깃스자유에너지 변화의 프로파일을 나타낸다. 루테튬(1000) 표면에서의 질소 분자에 수소원자 하나가 흡착하는 형태는 두 경로에서 동일하게 상부에 위치한 질소원자를 양성자-전자 쌍이 공격하는 반응이다. 자유에너지 계산값은 루테튬에서의 질소 분자 흡착에 대한 자유에너지변화값은 distal 경

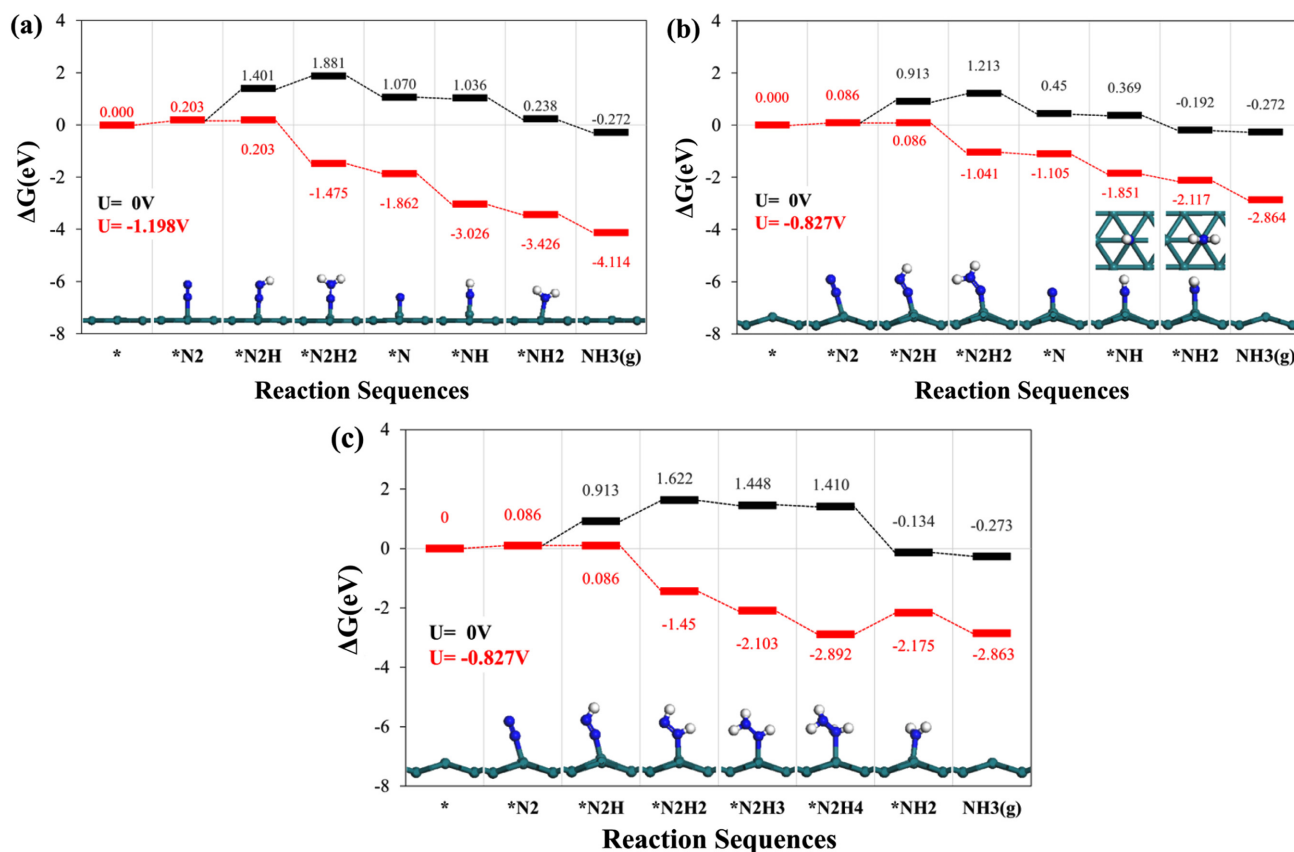


Fig. 3. Calculated reaction energy profile for NRR catalyzed by (a) Ru(0001) surface through the distal pathway, (b) Ru(1000) surface through the distal pathway, and (c) Ru(1000) surface through the alternating pathway.

로와 alternating 경로에서 동일하게 +0.086 eV에 불과하다는 것을 보여주었으며, 이러한 작은 에너지 값은 전기화학적 환경에서 질소 분자가 어느정도 효과적으로 흡착될 수 있음을 의미한다. 다음 단계인 $*N_2 \rightarrow *N_2H$ 로의 전환에서는 (b)와 (c)에서 동일하게 +0.827 eV의 자유에너지를 필요로 한다. 이는 이후의 단계인 $*N_2H_2$, $*N$, $*NH$, $*NH_2$ 단계에서의 자유에너지 변화값 보다 큰 양의 변화값이므로 전체 반응과정 동안 최대의 자유에너지변화를 가지고 있음을 알 수 있다. 따라서 $*N_2H$ 를 생성하기 위한 $*N_2$ 의 양성자화에서 전위결정반응이 되며 인가전압은 루테튬의 (0001)표면에서는 -1.198 eV, -0.872 eV가 된다.

루테튬(1000)표면에서 나타나는 $*N_2H_2$ 반응단계에 대한 자유에너지변화를 비교하면 alternating경로와 distal경로에서의 필요한 에너지가 각각 +0.3 eV와 +0.709 eV로 나타났다. 이 경우 인가전압이 가해졌을 때 distal 경로의 질소환원반응이 alternating 경로의 반응에서 보다 지배적으로 일어날 반응경로임을 예측할 수 있다. Distal 경로에서는 다음 단계에 암모니아(NH_3)를 방출하였고 이어서 N^* 중간체를 수소화 시켜 또 한 번 암모니아(NH_3)가 방출되는 단계로 진행된다. 평형전위에서의 이후 distal 경로에서는 $*N_2H_2 \rightarrow *N \rightarrow *NH \rightarrow *NH_2$ 의 자유에너지변화값이 각각 1.213 eV, 0.450 eV, 0.369 eV, -0.192 eV, -0.272 eV 나타났고 이 반응과정에서의 전체 자유에너지변화값이 하강하는 형태의 다운힐(Downhill) 형태로 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서는 제1원리계산을 기반으로 전기화학적 촉매로서의 루테튬(0001), (1000) 표면에서 일어나는 질소환원반응 경로를 분석했다. 본 연구의 결과 요약은 다음과 같다.

(1) 루테튬(0001) 표면에서 또한 질소환원반응의 경로 중 질소 분자가 루테튬 표면에 수직으로 흡착되어 반응경로를 이루는 end-on 구조가 선호되었으며, 이후 distal 반응경로로 수소 흡착이 되는 구조가 에너지적으로 가장 유리했다. Ru (0001) 표면은 원자들이 가장 조밀하게 배열된 표면이기 때문에 안정성이 높고 다른 면들에 비해 상대적으로 촉매의 반응활성이 떨어질 것이라고 예측할 수 있다. 이와 같은 이유로 (1000) 표면에서 보다는 높은 반응에너지가 요구되었다.

(2) 루테튬(1000) 표면에서는 질소환원반응의 반응경로 중 질소 분자가 루테튬 표면에 수직으로 흡착되어 반응경로를 이루는 end-on 구조가 선호되었으며 수소원자가 말단의 질소 분자를 연속적으로 공격하여 NH_3 를 방출시키는 distal의 반응경로가 선호되었다는 것을 시사한다. Fig. 3의 반응에너지 그래프들을 통해 distal과 alternating 반응경로 모두에서 전위결정단계(Potential-determining step, PDS)는 $*N_2 \rightarrow *N_2H$ 과정인 것을 알 수 있다. 흡착상태에서 $*N_2H$ 과정으로 가기 위해 두 경로 모두 0.827 eV의 에너지가 요구되었다. 이후 $*N_2H \rightarrow *N_2H_2$ 의 단계에서 distal과 alternating은 각각 +0.299 eV, +0.709 eV의 에너지가 필요했으며 같은 조건에서는 distal의 반응경로가 지배적일 것이라고 해석이 가능하다.

본 연구 결과는 암모니아 합성을 위한 루테튬 촉매 설계에서 지침이 될 수 있을 것이고 반응 특성을 고려한 촉매 설계에 기여할 수 있을 것이다.

감 사

본 연구는 한국연구재단 동북아-지역 연계 초미세먼지 대응 기술개발 사업(과제번호: 2020M3G1A1114617)의 재정 지원으로 수행되었다.

References

- Seh, Z. W., et al., "Combining Theory and Experiment in Electrocatalysis: Insights Into Materials Design," *Science* **355**, 6321 (2017).
- Fu, C., et al., "DFT Calculations: A Powerful Tool for Better Understanding of Electrocatalytic Oxygen Reduction Reactions on Pt-based Metallic Catalysts," *Computational Materials Science* **170**, 109202(2019).
- Chiwata, M., et al., "Oxygen Reduction Reaction Activity of Carbon-supported Pt-Fe, Pt-Co, and Pt-Ni Alloys with Stabilized Pt-skin Layers," *Electrochemistry* **84**(3), 133-137(2016).
- Skulason, E., et al., "A Theoretical Evaluation of Possible Transition Metal Electro-catalysts for N_2 Reduction," *Physical Chemistry Chemical Physics* **14**(3), 1235-1245(2012).
- Schlogl, R., "Catalytic Synthesis of Ammonia-a "never-ending story," ? *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, **42**(18), 2004-2008(2003).
- Qin, C., et al., "Proton Exchange Membrane Fuel Cell Reversal: A Review," *Catalysts* **6**(12), 197(2016).
- Chen, S., et al., "Size-controlled Synthesis of Platinum-copper Hierarchical Trigonal Bipyramid Nanoframes," *Angewandte Chemie* **127**(1), 110-115(2015).
- Yao, Y., et al., "Electrochemical Nitrogen Reduction Reaction on Ruthenium," *ACS Energy Letters* **4**(6), 1336-1341(2019).
- Lankiang, S. D., Baranton, S. and Coutanceau, C., "Electrocatalytic Behaviour Towards Oxygen Reduction Reaction of Carbon-supported $PtxMyAuz$ ($M=Ni, Cu, Co$) Binary and Ternary Catalysts," *Electrochimica Acta* **242**, 287-299(2017).
- Kim, S.-H., et al., "Impact of the Dopant-induced Ensemble Structure of Hetero-double Atom Catalysts in Electrochemical NH_3 Production," *Journal of Materials Chemistry A* **10**(11), 6216-6230(2022).
- Kresse, G. and Furthmüller, J., "Efficient Iterative Schemes Forab Initiototal-energy Calculations Using a Plane-wave Basis Set," *Phy. Rev. B*, **54**, 11169-11186(1996).
- Perdew, J. P., Burke, K. and Ernzerhof, M., "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Physical Review Letters* **77**(18), 3865(1996).
- Monkhorst, H. J. and Pack, J. D., "Special Points for Brillouin-zone Integrations," *Physical Review B* **13**(12), 5188(1976).
- Peterson, A. A., et al., "How Copper Catalyzes the Electroreduction of Carbon Dioxide Into Hydrocarbon Fuels," *Energy & Environmental Science* **3**(9), 1311-1315(2010).
- Skúlason, E., et al., "Modeling the Electrochemical Hydrogen Oxidation and Evolution Reactions on the Basis of Density Functional Theory Calculations," *Journal of Physical Chemistry C* **114**(42), 18182-18197(2010).
- Stroppa, A. and Kresse, G., "The Shortcomings of Semi-local and Hybrid Functionals: What We Can Learn From Surface Science Studies," *New Journal of Physics* **10**(6), 063020(2008).

17. Zhao, J. and Chen, Z., "Single Mo Atom Supported on Defective Boron Nitride Monolayer as an Efficient Electrocatalyst for Nitrogen Fixation: a Computational Study," *Journal of the American Chemical Society* **139**(36), 12480-12487(2017).
18. Chen, Z., et al., "Computational Screening of Efficient Single-atom Catalysts Based on Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄) for Nitrogen Electroreduction," *Small Methods* **3**(6), 1800368(2019).
19. Ling, C., et al., "A General Two-step Strategy-based High-throughput Screening of Single Atom Catalysts for Nitrogen Fixation," *Small Methods* **3**(9), 1800376(2019).

Authors

Mihyeon Cho: Graduate Student, Department of Chemical Engineering and Materials Science, Ewha Womans University, 52, Ewhayeodae-gil, Seodaemun-gu, Seoul, 03760, Republic of Korea; jnmhm0611@ewhain.net

Sangheon Lee: Associate Professor, Department of Chemical Engineering and Materials Science, Ewha Womans University, 52, Ewhayeodae-gil, Seodaemun-gu, Seoul, 03760, Republic of Korea; sang@ewha.ac.kr