Korean Chem. Eng. Res., 61(4), 487-495 (2023)
https://doi.org/10.9713/kcer.2023.61.4.487
PISSN 0304-128X, EISSN 2233-9558

총 설

암모니아 합성 및 분해를 위한 촉매 탐색의 최근 연구 동향

김종영 · 여병철†

부경대학교 에너지자원공학과
48513 부산광역시 남구 용소로 45
(2023년 6월 19일 접수, 2023년 9월 5일 수정본 접수, 2023년 9월 9일 채택)

Recent Research Trends of Exploring Catalysts for Ammonia Synthesis and Decomposition

Jong Yeong Kim and Byung Chul Yeo†

Department of Energy Resources Engineering, Pukyong National University, Busan, 48513, Korea
(Received 19 June 2023; Received in revised from 5 September 2023; Accepted 9 September 2023)

요 약

암모니아는 인류의 식량문제를 해결할 수 있는 비료 생산의 주요 원료임과 동시에 무탄소 연료이면서 친환경적인 수소 운반자로서 중요한 에너지원으로 알려져 있다. 그래서 지금까지도 암모니아를 합성하거나 분해하는 기술들이 각광을 받고 있다. 암모니아 합성 및 분해 반응을 촉진시키기 위해서는 반드시 촉매 재료가 필요하다. 고성능 및 값싼 암모니아 합성 및 분해용 신촉매를 설계하기 위해서는 무수히 많은 합성 가능한 촉매 후보군들을 다루어야만 하는데 전통적인 접근법만으로 탐색 및 분석을 하기엔 시간적, 경제적인 비용이 많이 들 수밖에 없다. 최근에 4차 산업혁명의 핵심기술에 속하는 머신러닝을 이용하여 이용하여 고성능 촉매를 빠르고 정확하게 찾을 수 있는 탐색 모델이 개발되어 왔다. 본 연구에서는 암모니아 합성 및 분해용 반응 메커니즘에 대해서 알아보고, 고성능 및 경제적인 암모니아 합성 및 분해 촉매를 효율적으로 탐색할 수 있는 머신러닝 기반 방법에 대한 최신 연구 및 전망을 기술하였다.

Abstract – Ammonia is either a crucial resource of fertilizer production for solving the food problem of mankind or an important energy source as both an eco-friendly hydrogen carrier and a carbon-free fuel. Therefore, nowadays ammonia synthesis and decomposition become promising. Then, a catalyst is required to effectively perform the ammonia synthesis and decomposition. In order to design high-performing as well as cheap novel catalysts for ammonia synthesis and decomposition, it is necessary to test huge amount of catalyst candidates, but it is inevitably time-consuming and expensive to search and analyze using only traditional approaches. Recently, new methods using machine learning which is one of the core technologies of the 4th industrial revolution that can quickly and accurately search high-performance catalysts has been emerging. In this paper, we investigate reaction mechanisms of ammonia synthesis and decomposition, and we described recent research and prospects of machine learning-driven methods that can efficiently find high-performing and economical catalysts for ammonia synthesis and decomposition.

Key words: Ammonia synthesis, Ammonia decomposition, Catalyst, High-throughput screening, Machine learning

1. 서 론

최근 급격한 기후변화에 따라서 에너지 및 환경 문제가 크게 대두되고 있는 실정이다[1]. 이를 해결하기 위해서 우리나라를 비롯한 전 세계 선진국에서는 탄소중립 정책을 발 빠르게 내세우며 화석연료 사용을 최대한 감소시키고 신재생에너지 사용량을 크게 늘리려는 노력을 많이 하고 있다[2]. 특히, 전반적인 산업구조가 신재생에너지에 속하는 수소를 주요 에너지원으로 사용하는 수소 경제 사회로의 전환이 강조되고 있다[3]. 그런데 진정한 탄소중립을 기반한 수소 경제를 실현하려면 수소 생산부터 저장 및 운송까지 관련 기술들이 친환경적이면서 상용화할 수 있을 정도로 높은 효율을 가져야만 한다[4,5]. 다음으로 수소를 생산하거나 저장 및 운송할 때 사용되는 기술에 대해서 알아보겠다.

먼저 수소 생산부터 살펴보면 가장 많이 활용하는 방법으로 천연가스 개질로 알려져 있지만 많은 이산화탄소를 배출하기 때문에 지구온난화와 같은 환경 문제를 악화시킨다[6,7]. 또한, 수소를 저장하거나 운송하기 위한 방법은 수소를 압축하거나 액화시켜 물리적

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: byeo@pknu.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.

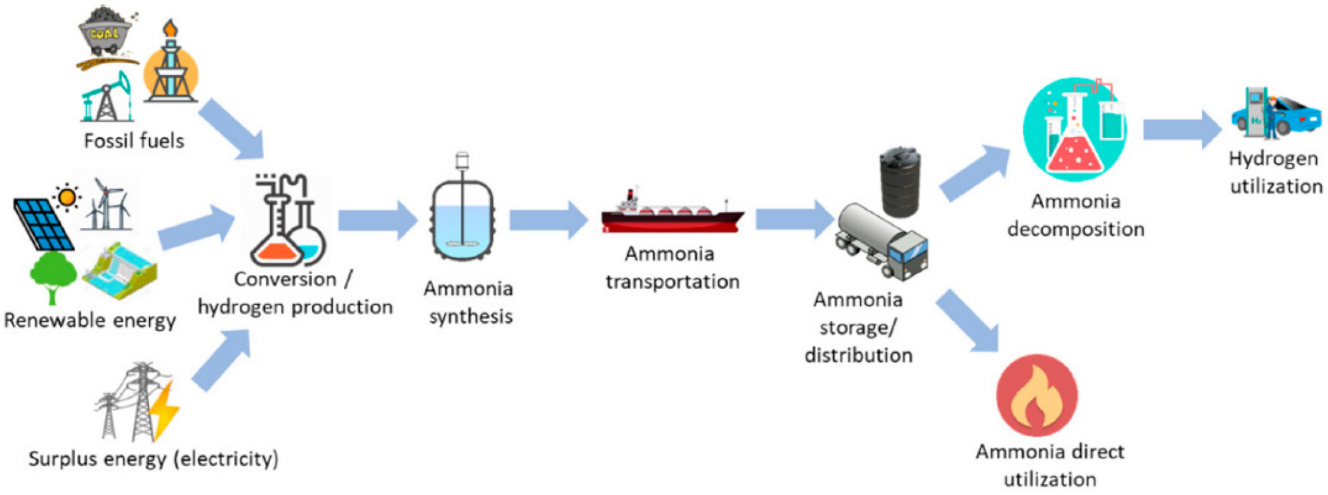

Fig. 1. Potential utilization of ammonia synthesis and decomposition in energy system [9].

으로 수소 저장밀도를 높이는 방법이 있지만 고압 및 저온을 유지하기 위해서 높은 에너지 비용이 발생한다[8]. 이를 대체하기 위해 많은 방법들이 등장하고 있는데, Fig. 1과 같이 무탄소 연료이면서 수소운반체(Hydrogen carrier)의 역할을 할 수 있는 암모니아를 분해하여 수소를 얻는 기술이 최근에 주목받고 있다[9]. 이때, 기본적으로 암모니아를 분해하여 수소를 얻는 효율을 높이기 위해서는 반드시 암모니아 분해용 촉매가 필요하고, 값싸고 성능이 높은 촉매를 탐색하는데 많은 노력을 기울이고 있다[10]. 다음으로 수소에너지로 활용할 수 있는 암모니아의 합성 방법에 대해 알아보겠다.

암모니아는 석탄과 석유와 같은 화석 연료와 다르게 자연에서 바로 얻을 수 없고 질소와 수소를 합성하여 얻는다[11]. 현재 생산되는 암모니아의 대다수는 천연가스 개질을 통해 얻어진 수소로부터 합성되고, 전 세계의 에너지 사용량의 약 2% 정도 많은 에너지가 소모된다고 알려져 있다[12]. 특히, 탄소중립 실현을 위해 생산과정에서 배출되는 이산화탄소를 분리 및 포집하여 만드는 블루 암모니아와 이산화탄소 배출 없는 신재생에너지로부터 생산되는 그린 암모니아를 적극적으로 도입하고 있다. 따라서 블루 암모니아와 그린 암모니아 합성에 필요한 생산 비용을 극적으로 줄이기 위해 저온 및 저압에서 화학반응을 촉진시켜줄 수 있는 고성능 암모니아 합성용 촉매를 탐색해야만 한다[13].

이처럼, 수소를 얻기 위해 암모니아를 분해하거나 암모니아를 얻기 위해 합성하는 일 모두 우수한 촉매를 탐색하는 일이 굉장히 중요하다[10,13]. 기존의 촉매 탐색 방법은 무수히 많은 실험을 수행하면서 시행착오 끝에 소수의 신촉매를 발견하였다[14]. 이후에 촉매 이론과 양자역학 기반 밀도범함수이론(Density Functional Theory; DFT) 시뮬레이션 방법이 고도화되면서 암모니아 합성 및 분해 반응 메커니즘에 대한 이해가 폭넓어졌다[15]. 이로써, 암모니아 합성과 분해 반응에 참여하는 반응물과 생성물들의 흡착에너지와 촉매 활성도와의 상관관계 밝혀졌다[16]. 이를 통해 실험실에서만 촉매를 합성하여 성능을 측정하는 대신에 고성능 컴퓨터 자원만 있으면 수많은 소재 후보군 중에서 좋은 촉매가 무엇일지 빠르게 유추할 수 있게 되었다. 그런데 촉매 탐색과정에서 복잡한 조성 및 구조를 고려할 경우 후보군 숫자가 기하급수적으로 늘어나 거의 무한에 가까워지게 된다. 따라서 촉매 탐색을 가속화하기 위해 머신러닝(Machine learning)을 도입하여 좁은 영역의 소재 후보군에 대한 촉매 데이터를 학습하여 그 밖의 영역에서 암모니아 합성 및 분해를 위한 신촉매를 효율적으로 탐색하려는 시도가 점점 늘어나고 있다 [17,18]. 본 논문에서는 최근까지 알려진 암모니아 합성과 분해를 위한 촉매에 대한 기본적인 반응 메커니즘과 촉매 탐색 가속화를 위해 사용된 머신러닝 기반 접근법에 대해서도 소개하고자 한다.

2. 암모니아 합성 반응 촉매 탐색

2-1. 열화학 기반의 암모니아 합성

예전에는 암모니아가 전 세계 인류의 식량 문제 해결에 크게 공헌한 비료의 주요 원료로서 각광을 받았었고, 지금은 친환경적인 수소에너지 운반 물질로서 주목받고 있다[11]. 이처럼 우리는 과거부터 현재까지 암모니아는 귀중한 자원이었고 대량으로 합성하기 위한 노력은 끊임이 없었다[12]. 전통적인 암모니아 합성 방법을 살펴보면 Fig. 2와 같이 대량의 탄화수소로부터 수소를 추출한 후에 공기 안의 질소를 불어넣는 방법으로 설계되었다[19]. 이 방법을 20세기 초의 독일의 화학자인 프리츠 하버(Fritz Haber)의 이름을 따서 하버-보쉬(Haber-Bosch) 공정 방법이라 한다[20].

암모니아가 만들어지려면 수식 (1)과 같은 화학반응을 거쳐야만 하고, 질소, 수소, 암모니아가 화학평형을 이룬다[19]. 이때, 질소 분자와 수소 분자가 암모니아로 화학변화가 일어날 때 발열 반응(exothermic reaction) 과정을 따르고 르샤트리에의 원리(Le Chatelier's principle)에 의해 기체 분자 수도 감소하는 것을 알 수 있다[19]. 따라서 암모니아의 수율을 높이기 위해서 온도 조건은 낮추고 압력 조건을 높이는 것이 유리하다.

$$N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3 \quad \Delta H_f^0 = -45.9\ kJ/mol \tag{1}$$

그런데 반응에 참여하는 질소 분자는 상온에서 매우 안정한 물질이기 때문에 화학반응을 촉진하기 위해 주로 금속 철(Fe) 또는 루테늄(Ru)를 암모니아 합성 공정을 위한 촉매로 사용하였다[21,22]. 이때, 촉매를 사용하여도, 반드시 100~200 기압과 400~500 ℃를 유지해야만 암모니아가 합성된다[19]. 다음으로 하버-보쉬 방법을 이용한 열화학 기반의 암모니아 합성 반응을 이해해보기로 하겠는

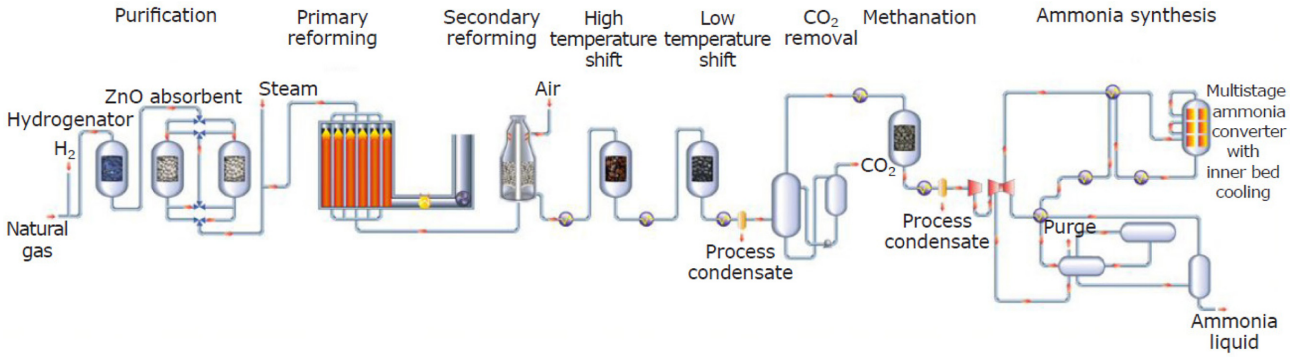

Fig. 2. Conventional process for ammonia production [19].

데 일반적으로 알려진 반응 경로는 아래와 같다.

$$N_2\ (g) + 2^* \rightarrow 2N^* \quad \text{(i)}$$
$$H_2\ (g) + 2^* \leftrightarrow 2H^* \quad \text{(ii)}$$
$$N^* + H^* \leftrightarrow NH^* + ^* \quad \text{(iii)}$$
$$NH^* + H^* \leftrightarrow NH_2^* + ^* \quad \text{(iv)}$$
$$NH_2^* + H^* \leftrightarrow NH_3^* + ^* \quad \text{(v)}$$
$$NH_3\ ^* \leftrightarrow NH_3\ (g) + ^* \quad \text{(vi)}$$

위 반응은 Langmuir-Hinshelwood (LH) mechanism혹은 dissociative mechanism이라고 부르고, 기체 상태의 질소 분자와 수소 분자가 모두 촉매 표면 위에서 두 원자로 분리하는 단계가 선행된 후에 암모니아가 생성된다[23]. 특히, 암모니아 합성 반응의 속도결정단계는 (i)에서 질소 분자 안의 원자 간의 결합이 분리되는 과정이다. 그 이유는 질소 분자의 삼중 결합을 분리시키는 일이 에너지가 굉장히 많이 필요하기 때문이다.

또한, Fig. 3과 같이 촉매연구자들이 촉매표면 흡착구조에 대한 DFT 계산을 통해 Ru(0001) 표면에서의 암모니아 합성 반응 메커니즘과Fe(111)과 Fe(211)의 암모니아 합성 반응 메커니즘을 알아냈다[19]. 그런데 암모니아 합성을 위한 하버-보쉬 공정 방법은 많은 양의 이산화탄소를 배출하여서 지구온난화와 같은 환경문제를 야기시키고, 극한의 압력과 온도 조건을 유지해야 하는 어려움이 있다. 이를 대체하는 방법으로 전기화학 반응을 이용한 암모니아 합성 기술이 각광을 받고 있다[24,25].

2-2. 전기화학 기반의 암모니아 합성

전기화학 반응을 이용하면 하버-보쉬 공정보다 낮은 온도와 압력 조건에서 암모니아를 생성할 수 있고, 천연가스 개질을 통해 확보한 수소 기체 대신에 물로부터 얻어진 수소 이온이 반응하기 때문에 훨씬 친환경적이라고 알려져 있다[24]. 전기화학 기반의 암모니아 합성 반응은 수용액 상태에서 질소로부터 암모니아가 생성이 되는 과정인데, 이를 질소 환원 반응(nitrogen reduction reaction)이라고 부른다. 이때, 간단한 반응식은 수식 (2)와 같다[25].

$$N_2 + 2H_2O + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 2NH_3 \cdot H_2O\ E^0 = 0.092 \text{ vs. Normal hydrogen electrode (NHE)} \quad (2)$$

질소 분자가 환원이 되기 위해서는 6개의 양성자(proton)과 6개의 전자(electron)가 중간 반응 단계를 거치면서 반응이 일어난다[19]. 이때, 전기화학 기반의 암모니아 합성 반응은 하버-보쉬 반응 경로와 다르게 질소 분자가 해리되는 상태가 초반에 나타나지 않으면서 진행하고, 이를 associative mechanism이라고 부른다. Fig. 4와 같이 associative mechanism은 alternating, distal, enzymatic mechanism 로 분류된다. 먼저, alternating mechanism과 distal mechanism은 처음

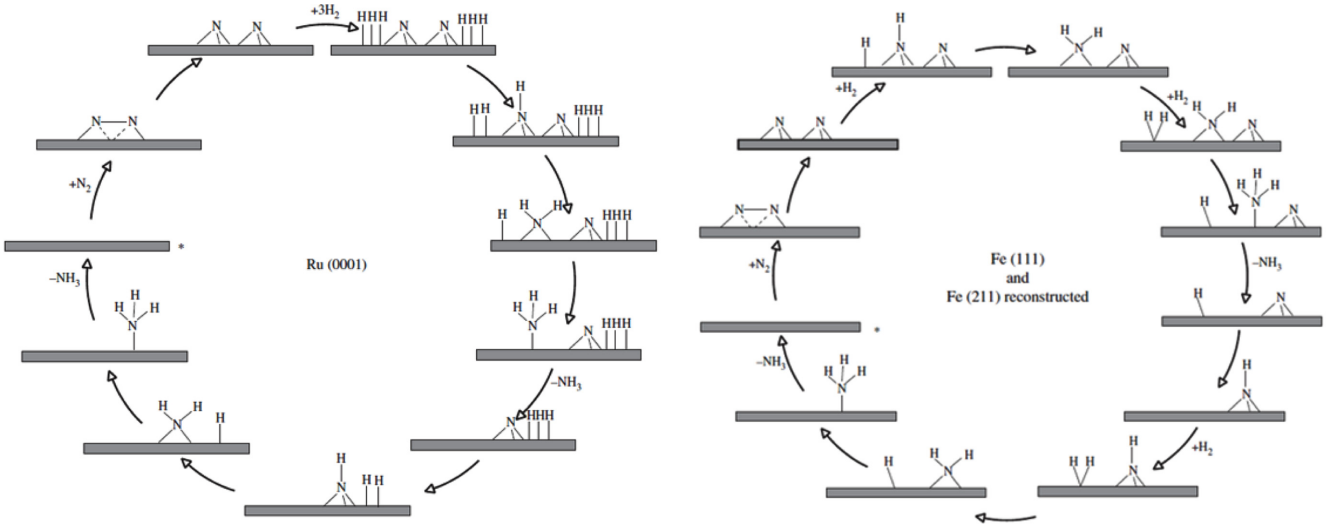

Fig. 3. Schematic diagrams of dissociative mechanism for ammonia synthesis on Ru(0001) and Fe(111)/Fe(211) surfaces [19].

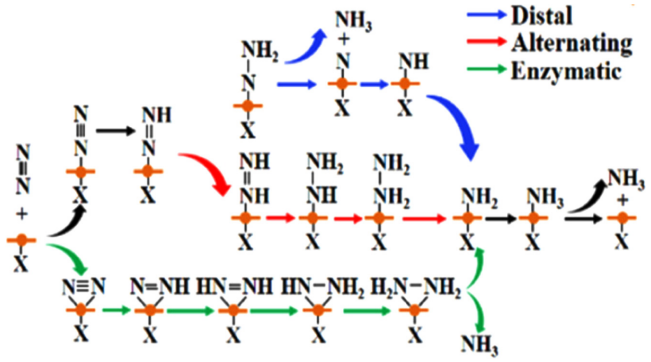

Fig. 4. Schematic depiction of distal, alternating, and enzymatic mechanisms for nitrogen reduction reaction [26].

N_2 분자가 촉매 표면에 흡착되는 구조는 서로 동일하다. 이후에 alternating mechanism은 촉매 표면에 부착된 NH_2NH_2 가 수소 이온과 반응하여 NH_3가 처음 생성되지만, distal mechanism은 표면에 부착된 NNH_2 가 수소 이온과 반응하여 NH_3가 처음 생성된다. 또한, enzymatic mechanism은 처음 N_2 분자가 촉매 표면에 흡착되는 구조가 다를 뿐 alternating mechanism과 동일하게 촉매 표면에 부착된 NH_2NH_2 가 수소 이온과 반응하여 NH_3가 처음 생성된다[26].

세 가지 질소 환원 반응 메커니즘 중에서 distal mechanism이 평평한 표면을 가진 촉매의 경우 가장 우세하다고 알려져 있다[17]. 이때, 이 메커니즘의 주요 특징은 N-N 결합이 끊어지지 않고 중간 생성물로 N_2H, NH, NH_2을 만들어 낸다. 이때, 반응 속도 결정단계는 촉매 종류에 따라 달라진다. Fe, Ru, Rh등 같은 금속 촉매를 사용했을 경우 N_2에서 N_2H 로 가는 단계이고, Sc, Ti, Mo 등 과 같은 금속 촉매를 사용했을 경우 NH에서 NH_2로 가는 반응이 속도 결정 단계이다[17]. 그리고 암모니아 합성을 위한 촉매 성능은 반응 경로 사이에 존재하는 에너지 장벽(energy barrier) 과 촉매 표면 위에 수소 방출 반응(hydrogen evolution reaction)과 관련된 선택도(selectivity)에 의해 결정될 수 있다[27].

3. 암모니아 분해 반응 촉매 탐색

3-1. 열화학 기반의 암모니아 분해

암모니아 분해 반응은 처음에 암모니아 합성의 역반응으로부터 영감을 얻어 연구되었다[28]. 암모니아 분해 반응은 기본적으로 암모니아 기체가 촉매 표면에 붙은 다음 암모니아 분자에 들어 있는 수소의 결합력을 약화시키고 분해된 질소와 수소 원자끼리 결합하여 기체 분자가 되는 과정이다[10]. 암모니아가 열화학적으로 분해될 때, 암모니아 합성 반응과 반대로 암모니아로부터 질소 분자와 수소 분자가 생성되는 반응이 일어나면서 열을 흡수하는 흡열반응(endothermic reaction) 과정을 따른다. 가장 잘 알려진 암모니아 분해 메커니즘은 다음과 같다.

$$NH_3\ (g) + * \leftrightarrow NH_3* \quad \text{(vii)}$$
$$NH_3* + * \leftrightarrow NH_2* + H* \quad \text{(viii)}$$
$$NH_2* + * \leftrightarrow NH* + H* \quad \text{(ix)}$$
$$NH* + * \leftrightarrow N* + H* \quad \text{(x)}$$
$$H* + H* \leftrightarrow H_2\ (g) \quad \text{(xi)}$$
$$N* + N* \leftrightarrow N_2\ (g) \quad \text{(xii)}$$

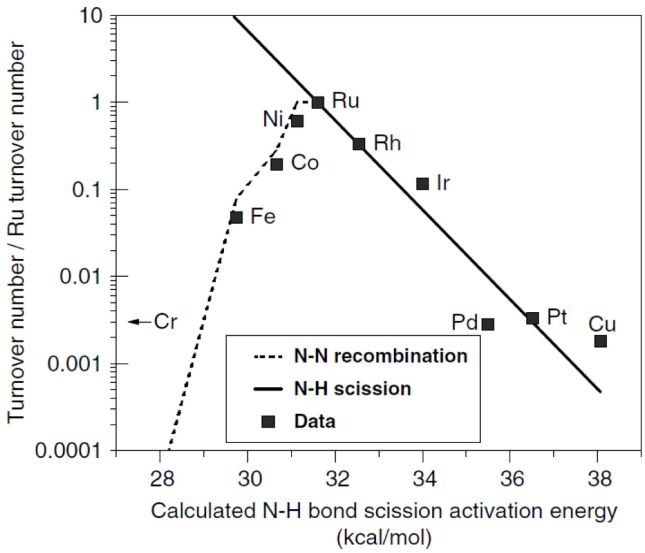

Fig. 5. Correlation between the rate of ammonia decomposition on several metals and the relative rate of N–H bond scission activation energy [29].

그런데, 암모니아 분해 반응 메커니즘에서 속도 결정 단계가 모든 촉매 물질에 대해서 하나로 분명하게 정해지지 않았다[10]. 다만, 질소와 수소 결합의 해리 과정 혹은 질소 원자가 분자가 되는 과정 둘 중에 하나가 가능한 속도 결정 단계로 결정될 수 있다. Ganley et al.은 암모니아 분해 반응의 속도결정단계가 촉매를 구성하는 금속 원소의 종류에 따라서 달라진다는 사실을 알아냈다[29]. Fig. 5와 같이 Fe, Co, Ni 과 같은 금속 촉매는 N-H 결합 에너지가 약하기 때문에 흡착된 N 원자가 질소 분자로 만들어지는 과정이 속도 결정 단계로 정해지고, Pd, Rh, Pt 와 같은 금속 촉매는 N-H 결합 에너지가 강하기 때문에 N-H 해리 과정이 속도 결정 단계로 결정된다[29]. 현재까지 단일 금속 촉매 중에서는 Ru 금속 촉매가 가장 암모니아 합성 반응에 우수하다고 알려져 있다. 그런데 열화학 기반의 암모니아 분해 반응은 촉매 유무와 상관없이 극한의 높은 온도를 유지해야만 하기 때문에, 이에 대한 대안책으로 암모니아를 수소로 변환하는 과정을 생략하고 암모니아를 분해하여 바로 에너지를 생산할 수 있는 암모니아 연료전지에 대해서 관심이 늘어나고 있다[30,31].

3-2. 전기화학 기반의 암모니아 분해

암모니아 연료전지는 알칼리성 용액 안에서 수소 대신에 암모니아가 전기화학 반응을 일으켜 분해되면서 에너지를 생산할 수 있는 장치이다[31]. 이 장치는 암모니아로부터 분해된 수소를 에너지로 변환하는 과정을 생략할 수 있어서 수소 연료전지보다 효율적으로 설계 가능하고 에너지를 절약할 수 있다[32]. 이때, 암모니아 연료전지 내부에서 일어나는 전기화학 반응을 암모니아 산화 반응(ammonia oxidation reaction)이라고 부른다[32]. 그런데 전기화학 기반의 암모니아 산화 반응이 일어나기 위해선 높은 과전압(overpotential)이 필요하기 때문에 이 조건을 완화시켜줄 수 있는 좋은 촉매들을 설계하기 위해 많은 연구자들이 노력하고 있다[33].

암모니아 산화 반응 메커니즘은 Fig. 6과 같이 1963년에 Oswin과 Salomon이 제안한 O-S mechanism과 1970년에 Gerischer과 Mauerer

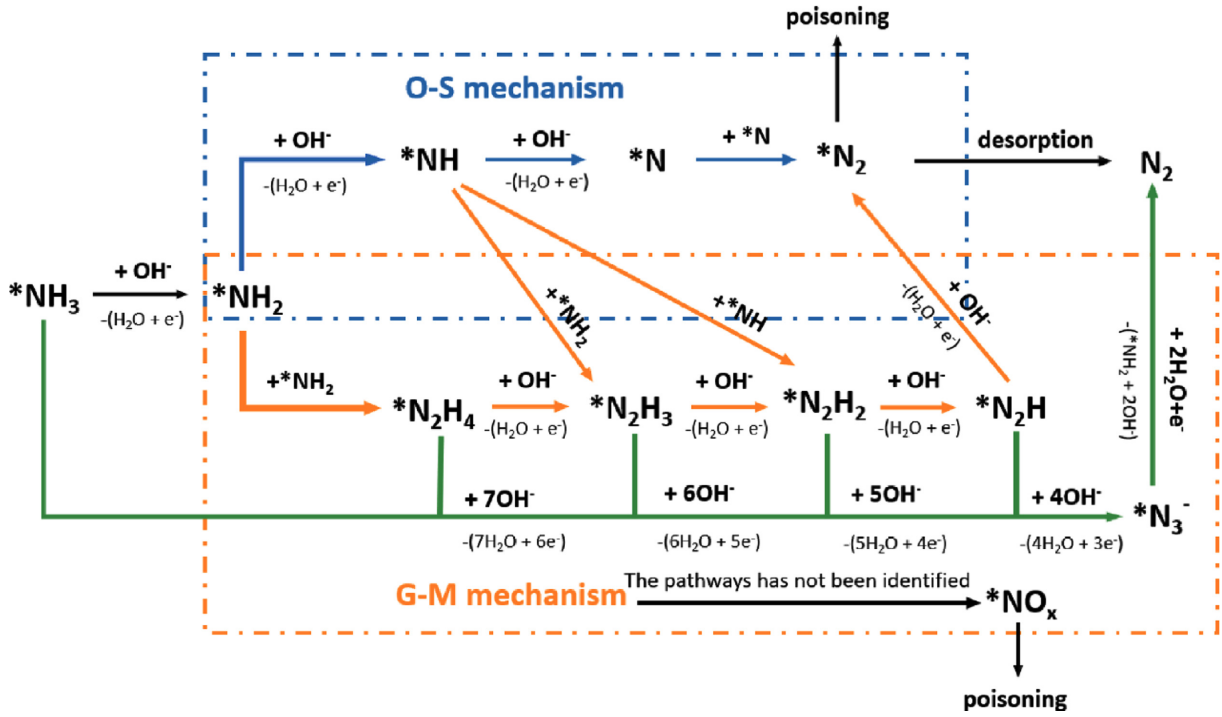

Fig. 6. Schematic diagram of both G-M mechanism and O-S mechanism for AOR reaction from existing studies [32].

가 제안한 G-M mechanism인 두 가지로 알려져 있다[32]. O-S mechanism은 암모니아의 탈수소화가 연속적으로 일어난 후에 질소 원자끼리 결합하여 질소 분자가 되는 과정이지만, G-M mechanism은 중간 과정에서 NH_x (x=1, 2) 분자가 만들어지면서 다양한 히드라진인 N_2H_x(x=2,3,4) 분자가 생성된 후 최종적으로 탈수소화 과정을 거쳐 질소 분자가 된다[34,35]. 특히 두 메커니즘 안의 중간 단계에서 OH^-은 산화제로서 중간 생성물의 탈수소화를 방해하고, 흡착된 N_2 분자는 촉매 성능을 떨어뜨리는 데 기여한다[32]. 현재까지 많은 연구들은 상대적으로 적은 과전압을 요구하는 G-M mechanism을 뒷받침하는 결과들이 많이 나온다고 알려져 있다[32]. 최근까지 연구된 바로는 G-M mechanism을 따르는 암모니아 산화 반응에서 가장 우수한 금속 촉매로는 Pt이라고 알려져 있다[36]. 그 이유는 Rh 혹은 Pd의 경우 NH 흡착이 Pt 보다 불안정하고, Au, Ag, Cu의 경우 NH 혹은 N 원자가 표면에 흡착하기 어렵기 때문이다[32].

4. 촉매 탐색 가속화를 위한 머신러닝 기반 스크리닝

암모니아를 대량으로 합성하거나 분해하기 위한 촉매 물질로는 주로 Fe 혹은 Ru로 이루어진 단일 금속 촉매가 가장 잘 알려져 있다[18]. 이때, Fe는 값싸지만 성능이 낮은 촉매로 알려져 있고, Ru은 성능은 높지만 매우 비싸다고 알려져 있다[21,22]. 따라서, 많은 촉매연구자들은 Fe 보다 성능이 뛰어나고 Ru 보다 값싼 촉매를 탐색하려는 목표를 가지고 있고, 이를 위해 단일 금속이 아닌 복잡한 조성 및 구조를 가진 촉매를 설계 혹은 탐색하려고 한다. 최근에는 신촉매를 발굴하기 위해서 빠르게 탐색할 수 있는 방법으로 실험과 DFT 계산 기반의 고속대량스크리닝 기술이 발전되었다[37]. 그럼에도 불구하고 숫자가 수십만 개 이상 되는 소재에 대해서 직접 실험과 DFT 계산을 수행할 경우 여전히 시간과 경제적인 비용이 클 수밖에 없다. 그래서 머신러닝 기술을 적극적으로 도입하여 신촉매를 탐색하는 시간을 보다 더 단축시키려는 시도가 생겨나고 있다[17,18].

사실 촉매 분야에서는 이미 CO_2 환원, NO 분해, 질소 환원 반응 등 다양한 촉매들을 탐색하는 목적으로 머신러닝 모델들이 개발되었다[17]. 현재까지 개발된 촉매 탐색용 머신러닝 모델 종류와 사용된 입력 정보 및 예측한 출력 정보를 Table 1에 정리하였다. 촉매 탐색을 위해 개발된 머신러닝 모델은 주로 촉매와 반응물 사이의 복잡한 물리 · 화학적인 상호작용을 학습하여 새로운 촉매의 성능을 유추하는 역할을 한다. 이때, 촉매 성능과 상관관계가 크고 간단한 물성 정보들의 조합을 기술자(descriptor)라고 부르는데, 바로 머신러닝은 기술자를 DFT계산보다 쉽고 빠르게 예측하는 도구로 많이 이용되었다[43]. 특히, DFT 계산을 통해 얻을 수 있는 값으로써 반응 경로 안에 존재하는 반응물에 대한 촉매의 흡착에너지가 활성도(Activity), 선택도(Selectivity), 안정성(Stability) 등 촉매 성능을 결정짓는 기술자로 많이 활용된다[43]. 머신러닝을 이용한 촉매 탐색 가속화하기 위한 핵심 전략은 머신러닝을 통해 수많은 촉매 후보군의 물성 정보로 이루어진 기술자를 빠르게 예측하여 높은 촉매 성능과 경제성을 가지는 조건을 만족하는 재료들을 걸러내는 방식을 따르고 있다[17]. 다음으로는 이와 같은 전략을 활용하여 암모니아 합성 및 분해 촉매를 탐색한 대표적인 연구 사례 2가지에 대해서 자세히 알아보았다.

먼저, 열역학적 암모니아 합성 및 분해용 촉매를 탐색하기 위해 개발된 머신러닝 모델을 소개하겠다. P. Xie 등은 지구상에 흔한 금속인 Co, Mo, Fe, Ni, Cu 로 구성된 고엔트로피(High-Entropy) 합금 촉매가 Ru 보다 암모니아 분해 효율이 무려 20배 이상 뛰어남을 실험적으로 밝혔다[44]. 그런데 구성하는 원소의 조성에 따라 촉매 성능이 달라질 수 있지만 최적의 합금 조성을 찾기 위해서는 굉장히 많은 경우의 수가 존재하기 때문에 DFT 방법을 통해 모든 반응물

Table 1. Recent machine learning algorithms for predicting catalytic properties

Machine learning algorithm	Input features	Adsorbate / Catalysts	Reference
Convolutional neural network (CNN)	- Element-specific features with ionization energy, electronegativity, etc. - Metal-specific features with Wigner-Seitz radius, *d*-band center, etc. - Chemical environment descriptors	H, N, NH, NH_2, NH_3 / High entropy alloys	[18]
Graph convolutional neural network (GCNN)	- Low-dimensional inputs of elements and connectivity information of atoms	H, N_2, N_2H, NH, NH_2 / Metal alloys	[17]
Artificial neural network (ANN), Kernel ridge regression (KRR)	- Linear muffin-tin orbital theory (LMTO)-based *d*-band width - Electronegativity	CO / Metal alloys	[38]
Random forest	- Distance between atoms - Atomic bonding counting - Graphical representation of clusters - Volume enclosed by atoms	CO / Thiolated Ag-Alloyed Au nanoclusters	[39]
Artificial Neural network (ANN)	- *d*-band filling, center, width, skewness, kurtosis - Pauling electronegativity	CO / Metal alloys	[40]
Linear/non-linear regressions and kernel methods	- *d*-band center - Coordination number - Adsorption energy	CO / Pt	[41]
LASSO+l_0	- Oxide formation energy - O-vacancy formation energy	Single metal atom / Oxide	[42]

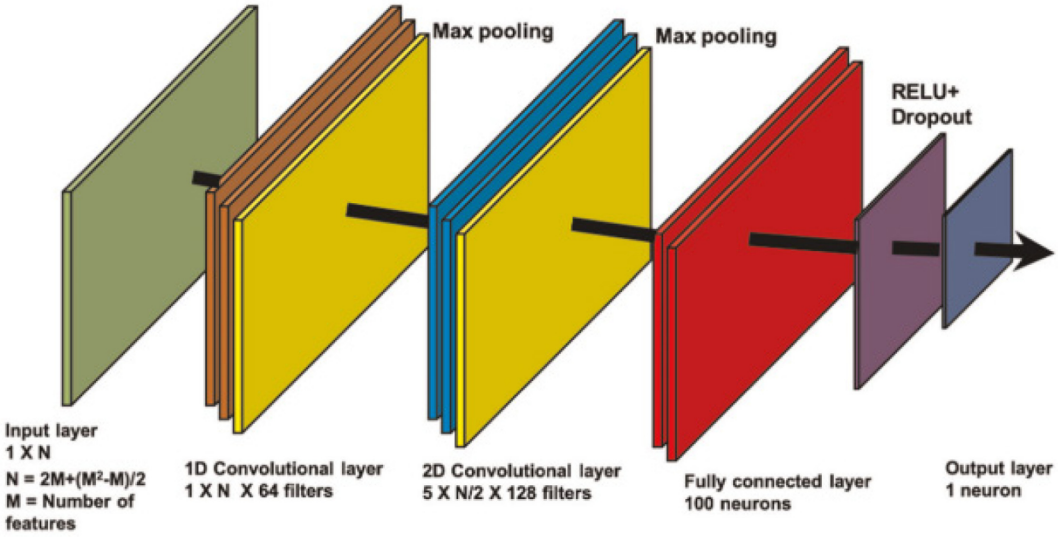

Fig. 7. Schematic representation of convolutional neural network (CNN) architecture [44].

과 흡착 자리의 흡착에너지를 계산하여 암모니아 합성 및 분해를 위한 촉매 활성도를 유추하는 작업을 수행할 경우 높은 계산 비용이 발생한다. W. A. Saidi 등은 흡착 구조에 대한 기본 정보들을 입력하여 질소의 흡착에너지를 빠르게 예측하는 머신러닝 모델을 개발하였고, 이를 위해서 Fig. 7과 같이 convolutional neural network (CNN) 구조를 사용하였다[18,45]. 그리고 사용한 입력 데이터는 흡착물과 촉매 표면 사이의 구조적 특징 정보와 *d*-band center와 같이 전자구조 계산을 통해 얻을 수 있는 정보의 조합으로 이루어져 있다. 모델을 훈련하고 테스트하기 위해 Fig. 8(a)에 나타난 총 1,911개의 고엔트로피 합금 촉매 후보군에 대한 흡착에너지를 얻기 위해 DFT계산을 하였다[18]. 그 결과, Fig. 8(b)와 같이 평균절대오차(Mean absolute error; MAE)는 0.05 eV의 성능을 보였다[18]. 이 모델을 활용해서 DFT 계산보다 시간을 크게 절약하여 많은 고엔트로피 합금 촉매 조성들의 질소의 흡착에너지를 계산할 수 있었고, CoMoFeNiCu로 이루어진 고엔트로피 합금에 대한 최적의 암모니아 합성 및 분해용 촉매 조성을 찾았다[18].

다음으로, 전기화학적 암모니아 합성용 촉매를 탐색하기 위해 개발된 머신러닝 모델을 소개하겠다. M. Kim 등은 암모니아 합성을 위한 질소 환원 반응 촉매 탐색을 위해 질소 환원 반응에 참여하는 흡착물인 H, N_2, N_2H, NH, NH_2 가 흡착된 촉매 표면 구조를 입력하면 그에 상응하는 흡착에너지값을 예측하는 머신러닝 모델을 개발하였고, slab graph convolutional neural network (SGCNN) 이라고 명명하였다[17]. Fig. 9와 같이 소재 구조 안의 원자(atom)와 결합(bond)을 노드(node)와 엣지(edge)로 표현하는 그래프(graph) 개념을 도입하였고, bulk 구조와 surface 구조에 대한 그래프를 따로 구현한 후 통합한 모델을 설계하였다[17]. 이러한 그래프 기반 모델을 사용하면 이전 DFT계산 결과를 입력으로 받는 머신러닝 모델과 다르게 주기율표 안에서 가져올 수 있는 간단한 정보에 대해서 입력을 하면 되기 때문에 입력 데이터를 준비하는 과정이 훨씬 단순하게 동작 가능하다. 이때, DFT 계산으로 5가지 흡착물(H, N_2,

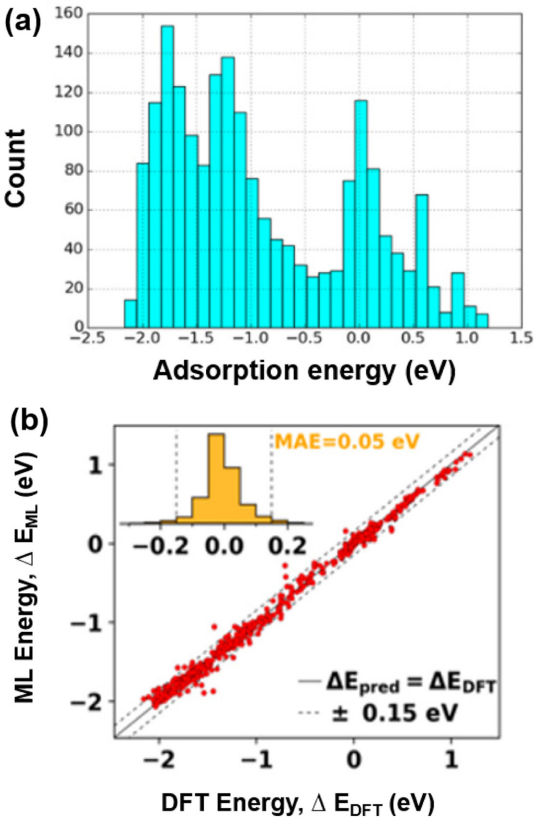

Fig. 8. (a) Distribution of the adsorption energies in the database (N, H, NH, NH, and NH_3) and (b) comparison between adsorption energy prediction based on ML and DFT values on the testing set for N [18].

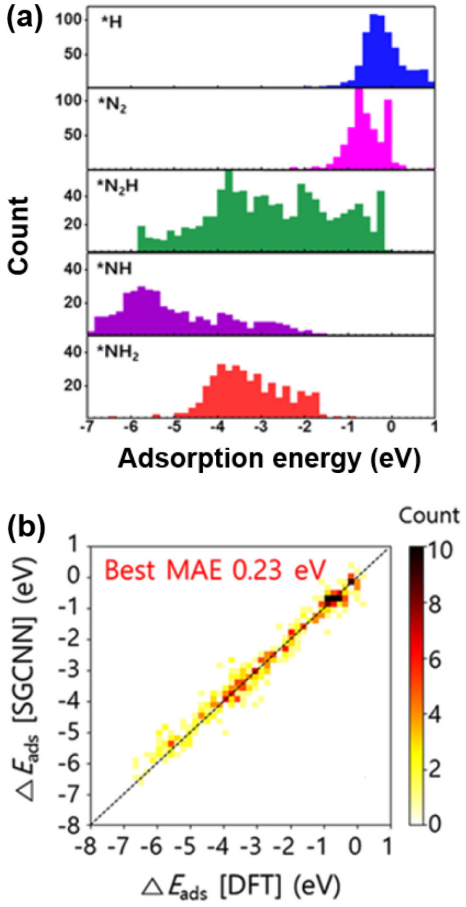

Fig. 10. (a) Distributions of the adsorption energies (H, N_2, N_2H, NH, and NH_2) and (b) comparison between the predicted adsorption energies using SGCNN model and DFT computation [17].

N_2H, NH, NH_2)에 대해 3,040개의 단일 및 1:1 조성의 이종 합금 촉매 표면의 흡착에너지를 얻어서 머신러닝 모델을 훈련하고 테스트하는데 사용하였다(Fig. 10(a)). 그 결과, Fig. 10(b)와 같이 평균 절대오차(MAE)는 0.23 eV의 성능을 보였다[17]. 더 나아가서 미지의 합금 촉매 표면에 대해서 학습한 모델을 사용하여 탐색해 본 결과 활성도와 선택도가 모두 뛰어난 질소 환원 반응을 위한 신촉매 4개를 발견하는데 성공하였다[17].

5. 결 론

이산화탄소 배출 없이 생산된 수소 혹은 암모니아를 그린 수소(green hydrogen) 혹은 그린 암모니아(green ammonia)라고 부른다. 본 논문에서 다루는 암모니아 합성 및 분해를 위한 촉매 탐색은 바로 그린 수소와 그린 암모니아를 확보할 수 있는 기술과 관련이 있다

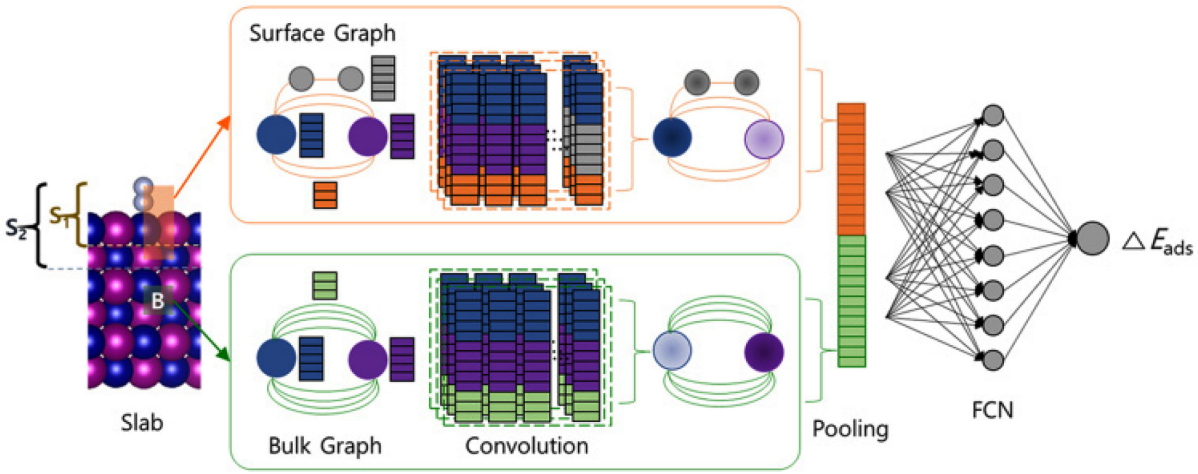

Fig. 9. Schematic representation of the slab graph convolutional neural network (SGCNN) architecture [17].

고 할 수 있다. 궁극적으로는 인류가 아직 확실하게 풀지 못한 난제인 지구 온난화 문제를 해결하고 환경친화적인 사회를 만들기 위해 암모니아 합성 및 분해 기술이 적극적으로 활용될 수 있다고 생각한다. 또한, 최근에 급속도로 발전하는 머신러닝 분야에서 다양하고 범용적으로 쓸 수 있는 기술들이 출시되고 있고, 촉매 공학 분야로까지 빠르게 확산되고 있어서 새로운 촉매를 개발하는데 유용하게 활용될 수 있는 측면이 커지고 있다. 앞으로 암모니아 합성과 분해를 위한 촉매를 설계하는 연구에 참여하는 연구자들이 머신러닝 기반의 촉매 탐색 가속화 방법을 적극적으로 도입하여 고성능 저비용 촉매 개발에 필요한 시간이 크게 단축되기를 기대한다.

감 사

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2022년)에 의하여 연구되었고, 이에 감사드립니다.

References

1. Ekwurzel, B., Boneham, J., Dalton, M. W., Heede, R., Mera, R. J., Allen, M. R. and Frumho, P. C., "The Rise in Global Atmospheric CO_2, Surface Temperature, and Sea Level From Emissions Traced to Major Carbon Producers," *Clim. Change*, **144**, 579-590(2017).
2. York, R. and Bell, S. E., "Energy Transitions or Additions? Why a Transition from Fossil Fuels Requires More than the Growth of Renewable Energy," *Energy Res. Soc. Sci.*, **51**, 40-43(2019).
3. Hauglustaine, D., Paulot, F., Collins, W., Derwent, R., Sand, M. and Boucher, O., "Climate Benefit of a Future Hydrogen Economy," *Commun. Earth Environ.*, **3**, 295(2022).
4. Bockris, J. O. M., "The Hydrogen Economy: Its History," *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**, 6, 2579-2588(2013).
5. Cha, J., Jo, Y. S., Jeong, H., Han, J., Nam, S. W., Song, K. H. and Yoon, C. W., "Ammonia as An Efficient CO_X-free Hydrogen Carrier: Fundamentals and Feasibility Analyses for Fuel Cell Applications," *Appl. Energy*, **224**, 194-204(2018).
6. Navarro, R. M., Peña, M. A. and Fierro, J. L. G., "Hydrogen Production Reactions from Carbon Feedstocks: Fossil Fuels and Biomass," *Chem. Rev.,* **107**, 3952-3991(2007).
7. Kalamaras, C. M. and Efstathiou, A. M., "Hydrogen Production Technologies: Current State and Future Developments," *Conf. Pap. Energy*, 1-9(2013).
8. Züttel, A., "Hydrogen Storage Methods," *Naturwissenschaften*, **91**, 157-172(2004).
9. Aziz, M., Wijayanta, A. T. and Nandiyanto, A. B. D., "Ammonia as Effective Hydrogen Storage: A Review on Production, Storage and Utilization," *Energies*, **13**, 3062(2020).
10. Chen, C., Wu, K., Ren, H., Zhou, C., Luo, Y., Lin, L., Au, C. and Jiang, L., "Ru-Based Catalysts for Ammonia Decomposition: A Mini-Review," *Energy Fuels,* **35**, 11693-11706(2021).
11. Erisman, J. W., Sutton, M. A., Galloway, J., Klimont, Z. and Winiwarter, W., "How a Century of Ammonia Synthesis Changed the World," *Nat. Geosci.*, **1**, 636(2008).
12. Liu, X., Elgowainy, A. and Wang, M., "Life Cycle Energy Use and Greenhouse Gas Emissions of Ammonia Production from Renewable Resources and Industrial By-products," *Green Chem.*, **22**, 5751-5761(2020).
13. Humphreys, J., Lan, R. and Tao, S., "Development and Recent Progress on Ammonia Synthesis Catalysts for Haber-Bosch Process," *Advanced Energy and Sustainability Research*, **2**, 2000043 (2021).
14. Mittasch, A. and Frankenburg, W., "Early Studies of Multicomponent Catalysts," *Adv. Catal.*, **2**, 81-104(1950).
15. Chen, B. W. J., Xu, L. and Mavrikakis, M., "Computational Methods in Heterogeneous Catalysis," *Chem. Rev.,* **121**, 1007-1048 (2021).
16. Logadottir, A., Rod, T. H., Nørskov, J. K., Hammer, B., Dahl, S. and Jacobsen, C. J. H., "The Brønsted−Evans−Polanyi Relation and the Volcano Plot for Ammonia Synthesis over Transition Metal Catalysts," *J. Catal.*, **197**, 229-231(2001).
17. Kim, M., Yeo, B. C., Park, Y., Lee, H. M., Han, S. S. and Kim, D., "Artificial Intelligence to Accelerate the Discovery of N_2 Electroreduction Catalysts," *Chem. Mater.*, **32**, 709-720(2020).
18. Saidi, W. A., Shadid, W. and Veser, G., "Optimization of High-Entropy Alloy Catalyst for Ammonia Decomposition and Ammonia Synthesis," *J. Phys. Chem. Lett.*, **12**, 5185-5192(2021).
19. Smart, K., "Review of Recent Progress in Green Ammonia Synthesis," *Johns. Matthey Technol. Rev.*, **66**, 230-244(2022).
20. Smil, V., "Enriching the Earth: Fritz Haber, Carl Bosch, and the Transformation of World Food Production," MIT Press: Cambridge, MA(2004).
21. Barański, A., Zagan, M., Pattek, A., Reizer, A., Christiansen, L. J. and Topsøe, H., "The Activation of Iron Catalyst for Ammonia Synthesis," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **3**, 353-364(1979).
22. Logadóttir, Á. and Nørskov, J. K., "Ammonia Synthesis over a Ru(0001) Surface Studied by Density Functional Calculations," *J. Catal.*, **220**, 273-279(2003).
23. Ertl, G., "Primary Steps in Catalytic Synthesis of Ammonia," *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1**, 1247-1253(1983).
24. Foster, S. L., Perez Bakovic, S. I., Duda, R. D., Maheshwari, S., Milton, R. D., Minteer, S. D., Janik, M. J., Renner, J. N. and Greenlee, L. F., "Catalysts for Nitrogen Reduction to Ammonia," *Nat. Catal*., **1**, 490-500(2018).
25. Deng, J., Iniguez, J. A., and Liu, C., "Electrocatalytic Nitrogen Reduction at Low Temperature," *Joule* **2**, 846-856(2018).
26. Liu, S., Liu, Y., Cheng, Z., Tan, Y., Ren, Y., Yuan, T. and Shen, Z., "Catalytic Role of Adsorption of Electrolyte/Molecules as Functional Ligands on Two-Dimensional TM-N_4 Monolayer Catalysts for the Electrocatalytic Nitrogen Reduction Reaction," *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 40590-40601(2021).
27. Lindley, B. M., Appel, A. M., Krogh-Jespersen, K., Mayer, J. M. and Miller, A. J. M., "Evaluating the Thermodynamics of Electrocatalytic N_2 Reduction in Acetonitrile," *ACS Energy Lett.*, **1**, 698-704(2016).
28. Ertl, G., "Mechanism and Kinetics of Ammonia Decomposition on Iron," *J. Catal.*, **61**, 537-539(1980).
29. Ganley, J. C., Thomas, F. S., Seebauer, E. G. and Masel, R. I., "A *Priori* Catalytic Activity Correlations: the Difficult Case of Hydrogen Production from Ammonia," *Catal. Letters*, **96**, 3-4 (2004).
30. Lucentini, I., Garcia, X., Vendrell, X and Llorca, J., "Review of the Decomposition of Ammonia to Generate Hydrogen," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **60**, 18560-18611(2021).

31. Lee, S. A., Lee, M. G. and Jang, H. W., "Catalysts for Electrochemical Ammonia Oxidation: Trend, Challenge, and Promise," *Sci. China Mater.*, **65**, 3334-3352(2022).
32. Xi, X., Fan, Y., Zhang, K., Liu, Y., Nie, F., Guan, H. and Wu, J., "Carbon-free Sustainable Energy Technology: Electrocatalytic Ammonia Oxidation Reaction," *Chem. Eng. J.*, **435**, 134818(2022).
33. Bunce, N. J. and Bejan, D., "Mechanism of Electrochemical Oxidation of Ammonia," *Electrochim. Acta*, **56**, 8085-8093(2011).
34. Oswin, H. G. and Salomon, M., "The Anodic Oxidation of Ammonia at Platinum Black Electtrofes in Aqueous Koh Electrolyte," *Can. J. Chem.*, **41**, 1686-1694(1963).
35. Gerischer, H. and Mauerer, A., "Untersuchungen Zuranodischen Oxidation Vonammoniak An Platin An Platin-elektroden," *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **25**, 421-433(1970).
36. Pillai, H. S. and Xin, H., "New Insights into Electrochemical Ammonia Oxidation on Pt(100) from First Principles," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **58**, 10819-10828(2019).
37. Yeo, B. C., Nam, H., Nam, H., Kim, M.-C., Lee, H. W., Kim, S.-C., Won, S. O., Kim, D., Lee, K.-Y., Lee, S. Y. and Han, S. S., "High-throughput Computational-experimental Screening Protocol for the Discovery of Bimetallic Catalysts," *Npj Comput. Mater.*, **7**, 137(2021).
38. Noh, J., Back, S., Kim, J. and Jung, Y., "Active Learning with Non-ab Initio Input Features Toward Efficient CO_2 Reduction Catalysts," *Chem. Sci*., **9**, 5152(2018).
39. Panapitiya, G., Avendano-Franco, G., Ren, P., Wen, X., Li, Y. and Lewis, J. P., "Machine-learning Prediction of CO Adsorption in Thiolated, Ag-alloyed Au Nanoclusters," *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 17508-17514(2018).
40. Ma, X., Li, Z., Achenie, L. E. and Xin, H., "Machine-learning-augmented Chemisorption Model for CO_2 Electroreduction Catalyst Screening," *J. Phys. Chem. Lett*., **6**, 3528-3533(2015).
41. Toyao, T., Suzuki, K., Kikuchi, S., Takakusagi, S., Shimizu, K. and Takigawa, I., "Toward Effective Utilization of Methane: Machine Learning Prediction of Adsorption Energies on Metal Alloys," *J. Phys. Chem. C*, **122**, 8315-8326(2018).
42. O'Connor, N. J., Jonayat, A. S. M., Janik, M. J. and Senftle, T. P., "Interaction Trends Between Single Metal Atoms and Oxide Supports Identified with Density Functional Theory and Statistical Learning," *Nat. Catal.* **1**, 531-539(2018).
43. Zhao, Z.-J. and Gong, J., "Catalyst Design via Descriptors," *Nat. Nanotechnol.*, **17**, 563-564(2022).
44. Xie, P., Yao, Y., Huang, Z., Liu, Z., Zhang, J., Li, T., Wang, G., Shahbazian-Yassar, R., Hu, L. Wang, C., "High-efficient Decomposition of Ammonia Using High-entropy Alloy Catalysts," *Nat. Commun.*, **10**, 4011(2019).
45. Saidi, W. A., Shadid, W. and Castelli, I. E., "Machine-learning Structural and Electronic Properties of Metal Halide Perovskites Using a Hierarchical Convolutional Neural Network," *Npj Comput. Mater*., **6**, 36(2020).

Authors

Jong Yeong Kim: Graduate Student, Department of Energy Resources Engineering, Pukyong National University, Busan, 48513, Korea; 621kkjy@gmail.com

Byung Chul Yeo: Assistant Professor, Department of Energy Resources Engineering, Pukyong National University, Busan, 48513, Korea; byeo@pknu.ac.kr