

# 암모니아 산화 반응 기반의 수처리 기능 에너지 생산을 위한 전극물질 연구

윤영한, 강정희, 오경근, 이봉재, 윤상린, 곽필재, 강성원\*  
한국건설기술연구원 환경연구본부  
e-mail: \*kangsw93@kict.re.kr

## A Study on the Electrode Materials for Energy Production of Water Treatment Function Based on Ammonia Oxidation Reaction

Younghan Yoon, Jeong-Hee Kang, Gyung-Geun Oh, Bong-Jae Lee,  
Sang-Lin Yun, Phil-Jae Kwak, Sungwon Kang\*  
Dept. of Environmental Research,  
Korea Institute of Civil Engineering and Building Technology(KICT)

### 요약

물 전기분해를 통한 수소의 생산은 화석연료에 의한 유망한 미래 탄소중립 연료로 간주되고 있다. 이와 관련하여 암모니아 산화 반응은 직접 연료를 생산할 수 있는 전기촉매 수소 생산의 관점에서 큰 관심을 끌고 있다. 사용되는 암모니아 산화전극은 이론적으로 낮은 셀 전압 특성 때문에 전기 에너지 변환시스템의 유망한 전극 중 하나로 인정받고 있다. 그러나 전극의 낮은 동역학은 높은 과전위를 일으키고 전극시스템의 효율을 저하시키는 문제점이 있다. 이를 해결하기 위하여 백금(Pt) 기반의 촉매 전극이 많은 연구를 통해서 연구되었고 이외의 전극 시스템도 개발되었으나 성능적으로 충분하지 못하여 추가적인 방안의 연구가 요구되었다. 높은 활성의 암모니아 산화 반응을 위한 전략을 위하여 암모니아 전기분해 셀과 직접 암모니아 연료 셀 중심의 연구가 진행되었고 최근에는 고농도의 암모니아 폐수를 유입시켜 질소성분을 제거하기 위하여 양극성 막을 이용한 AmER-AOR (selective ammonium exchange resin and an ammonia electrooxidation reaction) 반응 기반의 수처리 시스템을 구현하였다. 본 연구에서는 구축하고 있는 AmER-AOR 시스템 연구결과를 기반으로 향후 연구방향에 대하여 분석하였다.

## 1. 서론

암모니아는 산업활동에 의하여 비료로 광범위하게 사용되어 왔고 동시에 지표수역으로 배출 및 흡수되어 환경을 오염시키는 흔한 오염물질이 되었다. 이러한 이유로 암모니아 및 질소성분을 제거하기 위한 노력의 일환으로 다양한 수처리 공정이 개발되어 적용되어 왔고 지금도 계속되고 있다. 최근에는 암모니아 기반의 저온 연료전지, 고순도 수소 생산, 전기 화학적 분해 기술의 개발을 통해서 암모니아의 중요성은 증가하였고 다양한 응용분야에서 관심도가 높아졌다. AmER-AOR(selective ammonium exchange resin and an ammonia electrooxidation reaction) 기반의 공정은 폐수로부터 암모니아를 선택적으로 분류시켜 고농도로 만든 후에 암모니아 전기화학적 산화반응(AOR)을 통하여 직접 수소연료를 생성할 수 있어서 주목받고 있는 수처리 시스템이다. AOR은  $\text{NH}_3$ 를  $\text{N}_2$ 로 산화시키는 반응으로서 알칼리성 조건에서 향상되며 전극은 물 전기분해에서 양극 전극을 알칼리성 전

해질로 대체함으로써 암모니아 전기분해 전지(AEC)에 적용될 수 있다. 또한 멤브레인이나 고체산화물을 이용한 직접암모니아 연료전지(DAFC)에서도 AOR의 활용이 연구되고 있다. AEC의 이론적인 셀 전압은  $0.06V_{\text{cell}}$ 로, 물 전기분해 셀의 이론 셀 전압( $1.23V_{\text{cell}}$ )보다 훨씬 낮다. DAFC를 작동하기 위한 이론적인 셀 전압은  $1.17V_{\text{cell}}$ 이며 이는  $\text{H}_2\text{-O}_2$  연료전지와 매우 유사한 장점이 있지만 AOR의 낮은 동역학으로 인해 AOR 촉매는 높은 과전위( $> 0.4V$ )를 가지며 강하게 흡착된 중간체에 의한 표면이 오염되어 효율성이 크게 저하되는 문제가 있다. 이를 해결하기 위하여 다양한 방안이 연구되고 있다.

## 2. 암모니아 산화 반응 촉매전극

많은 연구를 통하여 개발된 AOR 촉매전극은 Pt 기반 촉매와 일반금속 촉매로 분류되고 아직까지 Pt 기반 촉매가 높은 AOR 성능을 갖는 것으로 연구결과로 나타나고 있다. 일반금속 촉매에 비하여  $\text{NH}_x$ 의 탈수소화 능력이 우수하고, 탄 금속(Rh, Pd)에 비해 N 친화력이 낮기 때문이다. 또한 순도가 높은 Pt에서 높은 효율을 갖는 결과가 연구결과로 증명되고 있

다. 그러나 높은 비용과 질소의 흡착에 의한 표면 오염으로 인해 사용이 제한되어 일반금속 촉매 중에서 Ni 및 NiCu 이원 촉매에 대한 연구가 집중되고 있다. 일반금속 촉매는 여전히 Pt 기반 촉매에 비해 AOR 성능이 낮고 암모니아에 대한 낮은 친화력으로 인해 AOR 과전압이 높아지고 N<sub>2</sub>에 대한 선택성이 낮아지는 것이 해결해야 할 과제로 남아 있다.

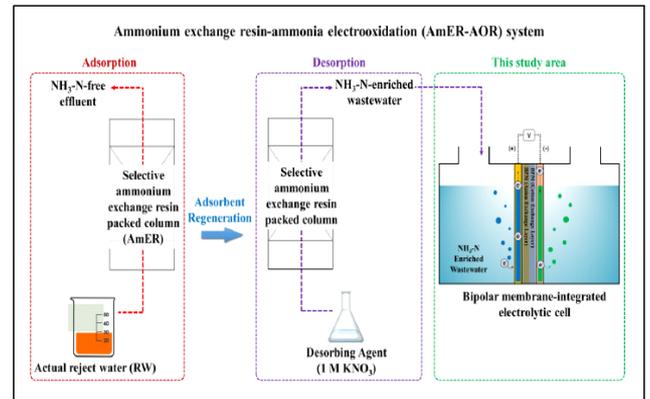
### 3. 양극성 막 기반의 전기화학전극

양극성 막(Bipolar membranes, BPM)은 음으로 하전된 양이온 교환층(CEL)과 양으로 하전된 음이온 교환층(AEL)의 두 층으로 구성된 고분자 막으로서 물 해리 메커니즘을 통해 양성자와 수산화 이온을 생성할 수 있다. 가스 형성 없이 막에서 물의 전기분해가 발생되기 때문에 물 해리 과정은 전기분해 중 전극에서 발생하는 물 분해 과정과는 다르다. BPM에 전류가 입력되면 양이온이나 음이온 모두 BPM의 두 층을 모두 통과할 수 없기 때문에 막을 통과하는 이온 전류는 벌크 용액의 이온에 의해 유지될 수 없다. 따라서 이온 전류는 막 경계면에서 물의 전기분해에 의해 생성된 H<sup>+</sup> 및 OH<sup>-</sup> 이온에 의해 전달되기 때문에 전극에 대한 BPM의 방향이 중요하다. 생성된 H<sup>+</sup> 및 OH<sup>-</sup> 막은 각 층을 통해(즉, H<sup>+</sup> 이온은 CEL으로, OH<sup>-</sup>는 AEL으로 통과) 이동하여 막의 반대편에 산과 염기가 생성되고 결과적으로 pH 구배 생성으로 해리 속도가 양극 접합의 전기장에 따라 변화되는 것에 의해 에너지가 발생될 수 있다.

### 4. 암모늄 교환수지 연계 암모니아 전기산화 시스템

농축된 암모니아와 생분해되지 않는 유기물이 포함된 폐수를 처리하고 에너지를 얻기 위한 방안으로 그림 1과 같이 선택적 암모늄 교환 수지와 암모니아 전기산화 반응(AmER-AOR)으로 구성된 공정을 개발 및 연구 중에 있다. 직접 전기산화 반응을 유도하기 위하여 높은 pH의 알칼리성 조건이 필수적이기 때문에 양극성막(BPM)을 적용하였고 높은 알칼리도를 유지하기 위하여 초기 pH 13 조건을 위한 KOH의 첨가가 필요했다. 전류밀도를 변화시켰을 때, 60 mA/cm<sup>2</sup>에서 전류효율이 가장 높았고(약 30.4%), 비에너지 요구량(95.3 kWh/kg-N)이 가장 낮아서 가장 높은 에너지 효율을 나타냈다. 암모니아의 초기 농도를 0.5M로 증가시키면 전류 효율(약 51.6%)이 향상되어 AmER-AOR에 대한 추가적인 에너지 효율인 결과를 나타냈고 음극실에서 순수한 H<sub>2</sub> 생산의 에너지 효율은 30%로 나타났다. 실 현장 적용 가능성을 평가하기 위해 지역 처리장에서 수집된 오염수를 AmER-AOR에 적용하였고 분석 결과, 합성 폐수로 실험한 결과와 암모니아 제거율

에 큰 차이가 관찰되지 않았다.



[그림 1] A schematic diagram of the AmER-AOR system.

### 5. 결론

각 셀에서 직접 AOR 반응을 통한 알칼리성 조건 확보를 위해서 BPM을 AmER-AOR 시스템에 사용하였다. 오염수에서 암모니아를 제거하기 위한 기존의 생물학적 처리에 비해 몇 가지 이점을 나타냈고 부가적으로 수소 생산이 가능하다. 그러나 알칼리성 확보를 위한 높은 pH는 시스템의 에너지 효율성을 약화시키기 때문에 관련하여 안정화를 위한 추가연구가 필요한 것으로 판단된다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국건설기술연구원의 주요사업(과제번호 20240125)과 한국정부(MIST)의 국가과학기술연구회(NST) 지원사업(No. CPS23091-100)의 지원을 받아 수행되었습니다.

#### 참고문헌

- [1] Kim, H., Hong, S., Kim, H., Jun, Y., Kim, S.Y. and Ahn, S.H., 2022. Recent progress in Pt-based electrocatalysts for ammonia oxidation reaction. *Applied Materials Today*, 29, p.101640.
- [2] Pärnamäe, R., Mareev, S., Nikonenko, V., Melnikov, S., Sheldeshov, N., Zabolotskii, V., Hamelers, H.V.M. and Tedesco, M., 2021. Bipolar membranes: A review on principles, latest developments, and applications. *Journal of Membrane Science*, 617, p.118538.
- [3] Kang, J., Oh, G., Lee, B., Im, S., Kim, W., Kang, S., Han, J., 2024, Direct electrooxidation of ammonia-enriched wastewater using a bipolar membrane-integrated electrolytic cell, *Water Research*. (In press)