

보도일시	배포 즉시 보도
	2024. 8. 19.(월)
문의	연구단장/연구책임자 화학부 황윤정 교수(02-880-4831) / 교신저자
	연구단/연구진 전영배 연구원(010-5680-7101) / 제1저자

■ 제목/부제

제목	국문	지속 가능한 발전 위한 열쇠: 차세대 전기화학적 그린 암모니아 합성
부제	국문	은 도입으로 전기화학적 질소 환원 그린 암모니아 합성 새로운 가능성 제시

■ 요약

연구 필요성	<p>암모니아는 세계에서 두 번째로 많이 합성되는 물질로 비료의 원료 및 각종 화학공업의 원료로 이용되며 최근 수소 경제 및 신재생 에너지의 지역적 편재성 문제를 해소하기 위한 저장 및 이송의 수단으로 주목받고 있다. 현재 암모니아를 합성하는 가장 일반적인 방법은 열 촉매를 이용하여 고온 (350~450°C), 고압 (150~200 기압) 조건에서 반응을 수행하는 하버-보쉬 공정이 사용되고 있는데, 가혹한 반응 조건으로 연간 전세계 에너지 약 1%가 사용되고, 약 1.4%의 이산화탄소가 발생한다. 하버-보쉬 공정의 개발은 1900년도 초반 식량 생산과 인류 인구 증가에 혁혁한 공을 세웠으나, 지구의 이상 기후 현상으로 인해, 차세대 친환경 그린 암모니아 합성 기술의 개발이 강조되고 있다. 재생 가능한 기술로 전기화학적 질소 환원 반응 (Nitrogen reduction reaction, NRR)을 이용하여 암모니아를 합성하는 방법이 주목받고 있다. 수계 전해액 조건에서의 낮은 효율로 인해 그동안 질소를 직접 환원해서 암모니아를 생산하는 전기화학적 전환 기술은 매우 도전적인 반응으로 알려져 왔는데, 최근 5년 사이 비수계 조건에서 질소를 환원하는 암모니아 합성 방법이 높은 선택성과 전환 효율로 유망한 기술로 재조명 받고 있다.</p> <p>리튬 배터리로도 친숙한 원소인 리튬의 전기증착 매개로 하여 비수계 조건에서 질소를 환원하여 암모니아를 합성하는 Li-mediated NRR (Li-NRR)이 제시되어 50~100% 가까운 선택도 효율을 보고 하고 있다. 최근 Li-NRR 시스템과 관련하여 리튬 염의 종류, 용매, 전해액 첨가제 등의 연구가 활발히 진행되었지만, 전극 소재와 관련한 연구는 매우 부</p>
-----------	---

	<p>족하고, Li-NRR의 성능 개선을 위해서는 전극 소재와 관련한 통찰과 이해가 필요한 실정이다.</p>
<p>연구성과/기대효과</p>	<p>종래 Li-NRR 시스템의 환원 전극 (cathode)은 집전체 (current collector) 정도로만 인식되는 한계가 있었다. 서울대 화학부 황윤정 교수 연구팀은 기존에 사용되었던 구리 전극에 소량의 은(Silver)을 도입하여 Li-NRR 성능을 향상시킬 수 있음을 밝혔다. 은(Silver)은 친(親)리튬 물질로 알려져 전극에 도입되었을 때, 리튬과 전극간의 친화력을 높여, 암모니아 생산 성능 및 안정성을 향상시킬 수 있음을 실험적으로 증명하였다. 연구 결과는 2024년 7월 30일 에너지, 화학 부냐 저명한 국제학술지 미국화학회 에너지 레터스 (ACS Energy Letters)’ 에 출판되었다.</p> <p>자세한 표면 분석을 통해 은을 도입할 경우 전극 표면에 Li-NRR 성능을 향상시킬 수 있는 물질로 알려진 불화리튬 (LiF) 층이 두껍게 형성됨을 확인하였다. 또한 전기화학분석을 통해 은과 리튬이 합금을 이루며 리튬 도금/박리와 관련된 과전압 및 전압 히스테리시스 (hysteresis)를 감소시키는 것을 확인하였다. 기존 Li-NRR 연구는 리튬과의 합금은 성능을 감소시키는 것으로 알려져있었지만, 소량의 합금은 이에 반하여 성능을 향상시킬 수 있음을 밝혔다.</p> <p>연구팀은 Li-NRR 시스템에서 전극이 집전체 이상의 역할을 할 수 있으며 정밀한 제어를 통해 성능을 크게 향상시킬 수 있음을 보여주어 전극 재료 설계에 대한 새로운 통찰을 제시하였다. 해당 연구는 금속이나 다른 재료로 전극을 개질하게 되면 Li-NRR 성능에 상당한 영향을 미칠 수 있음을 시사하였고, 추후 전극 재료 개발에 밑거름이 될 수 있을 것으로 기대된다.</p>
<p>Abstract</p>	<p>Professor Yun Jeong Hwang’s research team from Department of Chemistry at SNU improved the performance of electrochemical nitrogen reduction reactions by introducing silver into the electrode. The research identified the silver improves the efficiency of ammonia production and reduces the overpotential of the electrochemical reaction.</p> <p>ABSTRACT: Conventional ammonia production relies on the Haber–Bosch process, which is an energy-intensive process and emits significant amounts of CO₂. Recent advances in electrochemical Li-mediated nitrogen reduction reactions (Li-NRRs) provide sustainable pathways. While efforts have been made to develop electrolytes and devices, research on cathode materials for Li-NRRs is still limited. This study demonstrates that the introduction of Ag into the copper cathode system significantly contributes to the ammonia production activity of Li-NRRs, and improved performance is obtained especially for various Li salts containing fluorine in electrolytes. Small amounts of Ag salts enhance the selectivity toward ammonia, forming LiF and Ag–Li alloys in the solid electrolyte interphase. We demonstrate that lithiophilic Ag effectively mediates Li cycling, decreasing the overpotentials required for Li plating during Li-NRRs. Our insights provide perspectives on the development of electrode materials and the potential to utilize unexplored metals as electrodes for Li-NRRs.</p>
<p>Journal Link</p>	<p>https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsenergylett.4c01438</p>

■ 본문

□ 문단 1

○ 서울대 화학부 황윤정 교수팀

리튬 매개 질소 환원 반응에서 은 도입으로 성능 향상

암모니아 생산 효율 증가 및 과전압 감소 효과 확인

한국연구재단 선도연구센터사업 (ERC) 그린암모니아 사이클링 연구센터 지원으로 진행됐다.

서울대 황윤정 교수 연구팀이 상온에서 공기 중의 질소를 환원해 암모니아를 합성할 수 있는 전기화학적 암모니아 합성 시스템의 효율을 향상시킬 수 있는 새로운 방향을 제시했다. 전기화학적 질소 환원 암모니아 합성 기술은 현재의 고온, 고압의 하버-보슈 암모니아 생산 공정을 대체할 차세대 기술로 주목받고 있다. 수소 저장의 매개체로서 암모니아의 중요성이 에너지 시장에서 커짐에 따라, 이산화탄소를 많이 배출하는 기존 하버-보슈 공정을 벗어나 친환경적이고 재생 가능한 암모니아 합성법 개발이 절실히 필요하다. 최근 5년간 전기화학적 리튬 매개 질소 환원 반응을 통한 암모니아 합성법이 큰 관심을 받으며 에너지 효율 향상을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 황윤정 교수 연구팀은 시스템에서 전극에 친리튬 성질을 가진 은을 도입할 경우 암모니아 생산 효율이 급격히 향상됨을 발견했다. 전극에 소량의 은을 도입하면 암모니아 생산 효율이 증대될 뿐만 아니라 과전압이 감소하는 효과가 있음을 확인했다. 이는 기존 부족했던 전극 소재 개발 연구에 중요한 통찰을 제공할 것으로 기대된다.

□ 연구결과

서울대 화학부 황윤정 교수 연구팀의 전영배 통합과정 연구원은 에너지 효율적으로 암모니아를 합성하는 리튬-매개 질소 환원 시스템에서 전극에 은을 도입할 경우 성능이 향상됨을 발표했다.

암모니아는 전세계에서 두 번째로 많이 합성되는 물질로 비료의 원료 및 각종 화학공업의 원료로 이용되며 최근 수소 경제 및 신재생 에너지의 지역적 편재성 문제를 해소하기 위한 저장 및 이송의 수단으로 주목받고 있다. 현재 암모니아를 합성하는 가장 일반적인 방법은 열 촉매를 이용하여 고온 (350~450°C), 고압 (150~200 기압) 조건에서 반응을 수행하는 하버-보슈 공정이 사용되고 있는데, 가혹한 반응 조건으로 연간 전세계 에너지 약 1%가 사용되고, 약 1.4%의 이산화탄소가 발생한다. 보다 에너지 효율적으로 암모니아를 합성하기 위한 방안으로 전기화학적 질소 환원 반응 (Nitrogen reduction reaction, NRR)을 이용하여 암모니아를 합성하는 방법이 주목받고 있다. 우리에게 리튬 배터리로도 친숙한 원소인 리튬의 전기증착 매개로 하여 비수계 조건에서 질소를 환원하여 암모니아를 합성하는 Li-mediated NRR (Li-NRR)이 제시되어 50 ~ 100% 가까운 선택도 효율을 보고 하고 있다.

최근 Li-NRR 시스템과 관련하여 리튬 염의 종류, 용매, 전해액 첨가제 등의 연구가 활발히 진행되었지만, 전극 소재와 관련한 연구는 여전히 부족하고, Li-NRR의 성능 개선을 위해서는 전극 소재와 관련한 통찰과 이해가 필요한 실정이다. 종래의 Li-NRR 시스템의 환원전극 (cathode)은 집전체 (current collector) 정도로만 인식되는 한계가 있었다. Li-NRR은 리튬 배터리와 그 시스템이 유사한데, 최근 리튬 배터리에서는 전극에 친(親)리튬 물질로 알려진 은을 도입하여 성능 및 안정성을 향상시키는 연구들이 보고되고 있다. 이에 착안하여 서울대 화학부 황윤정 교수 연구팀은 기존에 사용되었던 구리 전극에 소량의 은을 도입하여 Li-NRR 성능을 향상시킬 수 있음을 최초로 밝혀 향후

전기화학적 암모니아 생산 기술의 새로운 가능성을 제시하였다. 연구 결과는 24년 7월 30일 유명 국제학술지 ‘미국화학회 에너지 레터스 (ACS Energy Letters)’ 에 출판되었다. <그림 1>.

연구팀은 두 가지 전략을 통해 은 도입의 효과를 입증하였다. 구리 전극에 갈바니 교체 반응을 통해 Li-NRR 반응 전 은을 전극에 미리 도입한 후 사용하는 방법 (gAgCu-Li)과 전해액에 은 염을 첨가하여 Li-NRR 반응과 동시에 은이 도입되는 방법 (Cu-Ag/Li)을 대조군 (Cu-Li)과 비교하였다. <그림 2>.

은을 도입할 경우 최대 15.6%의 암모니아 패러데이 효율이 증가됨을 확인하였다. <그림 3>.

비행시간형 이차이온질량분석 (ToF-SIMS)과 X선 광전자 분석 (XPS)을 통해 자세한 표면 분석을 진행한 결과 은을 도입할 경우 전극 표면에 Li-NRR 성능을 향상시킬 수 있는 물질로 알려진 불화리튬 (LiF) 층이 두껍게 형성됨을 확인하였다. <그림 4>.

연구팀은 은의 도입이 암모니아 생성 효율을 증가시킬 뿐만 아니라 반응의 과전압을 감소시키는 효과도 있음을 밝혔다. 전기화학분석을 통해 은과 리튬이 합금을 이루며 리튬 도금/박리와 관련된 과전압 및 전압 히스테리시스 (hysteresis)를 감소시키는 것을 확인하였다. <그림 5>.

기존의 Li-NRR 연구에서는 리튬과의 합금은 성능을 감소시키는 것으로 알려졌었지만, 소량의 합금은 이에 반하여 성능을 향상시킬 수 있음을 밝혔다. 연구팀은 Li-NRR 시스템에서 전극이 집전체 이상의 역할을 할 수 있으며 정밀한 제어를 통해 성능을 크게 향상시킬 수 있음을 보여주어 전극 재료 설계에 대한 새로운 통찰을 제시하였다. 해당 연구는 금속이나 다른 재료로 전극을 개질하게 되면 Li-NRR 성능에 상당한 영향을 미칠 수 있음을 시사하였고, 추후 전극 재료 개발에 밑거름이 될 수 있을 것으로 기대된다.