

## 촉매성 산화물 전극에 의한 암모니아의 전기 화학적 분해 특성

김광욱<sup>†</sup> · 김영준 · 김인태 · 박근일 · 이일희

한국원자력연구소  
305-600 대전시 유성구 덕진동 150  
(2004년 6월 23일 접수, 2004년 11월 19일 채택)

### Electrochemical Decomposition Characteristics of Ammonia by the Catalytic Oxide Electrodes

Kwang-Wook Kim<sup>†</sup>, Young-Jun Kim, In-Tae Kim, Gun-Il Park and Eil-Hee Lee

Korea Atomic Energy Research Institute, 150, Dukjin-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea  
(Received 23 June 2004; accepted 19 November 2004)

#### 요 약

본 연구에서는 전기화학적 방법에 의한 암모니아의 질소화 분해 특성을 파악하기 위하여 여러 암모니아 전해 실험 변수에 대하여 조사되었다.  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$ , Pt 양극에서 암모니아의 분해에 대한 pH 및 염소 이온의 영향이 상호 비교되었으며, 전해 반응기에서의 분리막의 존재 유무, 전류밀도, 암모니아 초기 농도 등의 변화에 따른 암모니아의 전기화학적 분해 특성이 조사되었다. 산성이나 알칼리 조건에서 암모니아의 분해에 대한 전극의 성능은 전체적으로  $\text{RuO}_2 \approx \text{IrO}_2 > \text{Pt}$  순으로 나타났다. 암모니아의 분해는 전극에 공급되는 전류 밀도가  $80 \text{ mA/cm}^2$ 에서 가장 높았으며 그 이상의 전류 밀도에서는 산소발생에 의해 암모니아의 전극 흡착이 영향을 받아 오히려 감소되었다. 암모니아 용액에 존재하는 염소 이온의 농도가 증가할수록 암모니아의 분해는 증가하나  $10 \text{ g/l}$  이상에서는 분해율 증가가 크게 둔화되었다. pH 7의 전해 반응의 경우 전극 표면에서 OH 라디칼이 생성되어 암모늄 이온의 분해가 이루어지는데, 이 OH 라디칼은  $\text{RuO}_2$  전극에서 가장 많이 생성이 되었다.

**Abstract** – In order to know the electrochemical decomposition characteristics of ammonia to nitrogen, this work has studied several experimental variables on the electrolytic ammonia decomposition. The effects of pH and chloride ion at  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$ , and Pt anodes on the electrolytic decomposition of ammonia were compared, and the existence of membrane equipped in the cell and the changes of the current density, the initial ammonia concentration and so on were investigated on the decomposition. The performances of the electrode were totally in order of  $\text{RuO}_2 \approx \text{IrO}_2 > \text{Pt}$  in the both of acid and alkali conditions, and the ammonia decomposition was the highest at a current density of  $80 \text{ mA/cm}^2$ , over which it decreased, because the adsorption of ammonia on the electrode surface was hindered due to the evolution of oxygen. The ammonia decomposition increased with the concentration of chloride ion in the solution. However, the increase became much dull over  $10 \text{ g/l}$  of chloride ion. The  $\text{RuO}_2$  electrode among the tested electrodes generated the most OH radicals which could oxidized the ammonium ion at pH 7.

Key words: Electrolysis, Ammonia, Oxidation, Catalytic Oxide Electrode, DSA

#### 1. 서 론

환경에 방출되는 질소 화합물 중 암모니아는 발암 물질의 유발, 수중 부영양화, 용수처리시 방해 작용 등 여러 환경 문제를 야기시키는 것으로 알려져 있다[1-4]. 암모니아는 탈기, 생물학적 분해, 염소 처리, 전기화학적 방법에 의해 처리될 수 있으며 그 중에서 전기화학적 처리법이 경제성, 조업의 신속성, 간편성 및 2차 폐기물의 최소 발생 등의 특성으로 최근 많은 주목을 받고 있다. 암모니아

의 전기화학적 분해 기구에 대해서는 그 복잡성 때문에 정확히 알려져 있지 않은 상태이다. 더욱이 최근 높은 전극 활성 및 긴 전극 수명 특성 때문에 난분해성 폐수 처리에 상업적으로 활용되고 있는 촉매성 산화물 전극 즉, DSA(dimensionally stable anode) 전극에서 [5-10] 암모니아의 전해 반응 특성에 관한 연구는 매우 적은 실정이다. 최근 본 연구자들에 의한 본 논문의 이전 논문에서 촉매성 산화물 전극의 한 종류인  $\text{IrO}_2$  전극에 의한 암모니아의 전기화학적 분해 특성이 일부 밝혀진 바 있다[11]. 여기서 암모니아는 알칼리 용액 상태에서 전극에 흡착이 된 후 대부분 질소로의 분해과정을 거치지만 일부는 산화상태가 가장 높은 질소 화합물인 질산염 이온까지

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: nkwwkim@kaeri.re.kr

변환이 되며, 중성 및 산성에서 암모니아는 암모늄 이온으로 존재하며, 이 암모늄 이온은 직접 전극 반응에 의해 분해되는 것이 아닌 산소 발생전위에서 생성되는 높은 산화력을 가지는 OH 라디칼에 의해 질소 가스 및 여러 질소 화합물로 분해되는 것으로 밝혀졌다. 또한, 용액 중에 염소 이온이 암모니아와 공존하는 경우, 염소 이온으로부터 발생하는 차아염소산에 의해 암모니아 분해가 촉진됨을 확인한 바 있다. 그러나 암모니아 분해에 전기화학적 방법이 실질적으로 적용되기 위해서는 보다 여러 실험 변수에 대한 전기화학적 분해 특성 자료가 필요하다.

따라서 본 논문에서는 IrO<sub>2</sub> 전극 이외에 RuO<sub>2</sub> 및 Pt 전극에서의 암모니아 분해 특성이 비교 평가되었으며, 전해 반응기에서 분리막의 존재 유무에 따른 분해 특성, 전류밀도, 암모니아 농도 등의 변화에 따른 암모니아의 전기화학적 분해 특성이 조사되었다.

## 2. 실험

본 연구의 실험은 이전 논문에서 사용된 동일한 장치와 실험 방법을 사용하여 수행되었다[11]. 양이온 교환막(Nafion 424)과 2 cm×4 cm×0.2 cm의 크기를 갖는 IrO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>, Pt 등의 양극과 Ti 음극을 가지는 20 ml의 전해 반응기에 pH가 조정된 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 0.5 M(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>이나 1.0 M NH<sub>4</sub>Cl을 용해시킨 총 75 ml의 암모니아 용액이 순환되도록 하여 암모니아를 전해 반응시키며, 이때 발생하는 질소 및 산소의 양을 분석하여 전해 반응 특성을 평가하는 방법을 사용하였다. 본 연구에서 사용된 IrO<sub>2</sub>과 RuO<sub>2</sub> 전극은 본 연구팀의 이전 논문에서[8-10] 사용되었던 촉매성 산화물 전극체 제조 방법과 동일한 방법을 사용하여 제작하였으며, 사용된 Pt 전극은 IrO<sub>2</sub>과 RuO<sub>2</sub> 전극 제조시 사용되는 Ti 모재와 같은 조도를 갖도록 표면 처리를 하였다.

양극방과 음극방을 나오는 용액과 기체는 분리되어 기체는 일정한 시간 간격으로 기체 발생속도가 측정되며, 발생 기체 중의 질소, 산소 및 수소 농도는 gas chromatography(Younglin M600D)를 사용하여 분석하였고, 용액 중의 암모니아는 ion chromatograph(Dionex ICS 90)을 사용하여 분석하였다. 전해 반응 중 전극 표면으로부터 발생하는 OH 라디칼은 수명이 매우 짧고 반응성이 빠르므로 순간적으로 전극 표면에서 생성되는 OH 라디칼을 보다 안정적인 라디칼로 전이(adding)하게 하는 spin trapping agent인[12, 13] DMPO (5,5'-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide)와 반응시킨 후, 이를 EPR(electron paramagnetic resonance) spectrometer(Bruker EMX 10/12) 통해 DMPO-OH의 ESR(electron spin resonance)를 측정하여 생성되는 OH 라디칼의 상대적 양으로 측정하였다. 또한, 암모니아의 전기화학적 반응 특성을 보기 위하여 암모니아의 분해에 사용된 전극과 동일한 1 cm×1 cm×0.2 cm 크기의 전극을 사용하여 pH 변화에 따른 voltammogram을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1에는 전류밀도가 80 mA/cm<sup>2</sup>으로 공급되는 IrO<sub>2</sub> 양극 전해 반응기에서 90분간 전해 반응시킨 후 IC 분석에 의한 암모니아 농도 제거율과 GC에 의한 총 질소 발생량 측정으로부터 계산된 암모니아 질소로의 분해율이 pH 변화와 전해 반응기의 분리막 유무에 대하여 나타나 있다. pH 7 이하에서 암모니아는 암모늄 이온으로

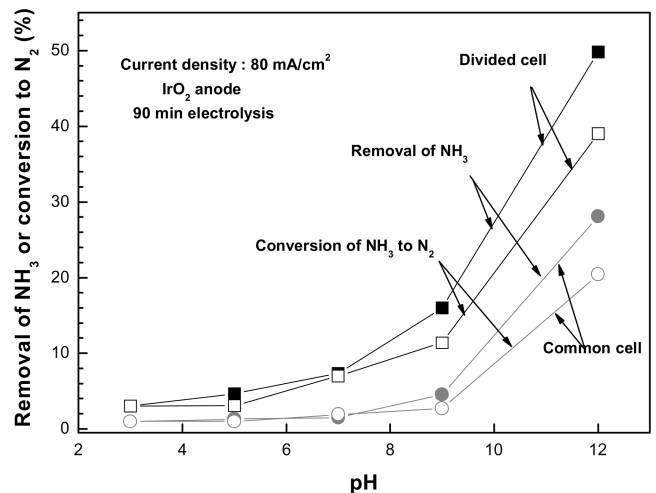
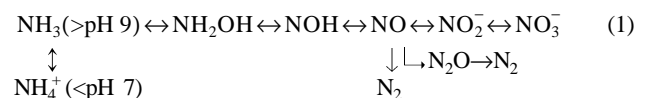


Fig. 1. Removal yields of NH<sub>3</sub> and conversion yields of NH<sub>3</sub> to N<sub>2</sub> by IrO<sub>2</sub> anode of a cell with and without membrane with a change of pH.

존재하여 탈기가 일어나지 않아 IC 분석에 의한 암모니아 농도 제거율과 GC에 의한 총 질소 발생량 측정으로부터 계산된 암모니아의 질소 분해율의 차이가 없으나, pH 9 이상부터는 암모니아의 탈기가 점차 일어나[11] 전해 반응에 의해 발생하는 총 질소량으로부터 계산된 암모니아의 분해율보다 IC 분석에 의한 암모니아 제거율이 높게 나타나는 현상이 분리막이 있는 경우와 없는 경우 모두 같이 일어났다. 식 (1)에서 보는 것처럼 암모니아는 질소로 산화되기 전에 몇 단계의 중간 생성물로 변환되는 것으로 알려져 있다[2, 3, 11, 14, 15]. 따라서 분리막이 없는 경우 양극에서 생성된 중간 생성물이 음극에서 재환원되어 질소로의 변환이 방해되고, 또 IrO<sub>2</sub> 전극에서 암모니아 분해시 일부 발생하는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 양이 매우 작아[11] NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이 음극에서 환원을 통한 질소로의 분해 가능성이 작으므로 분리막이 있는 경우가 분리막이 없는 경우보다 약 2배 정도 암모니아의 분해가 잘 되는 것을 볼 수 있다.



용액 중의 염소 이온은 산소가 발생하는 기구와 유사하게 전극 흡착을 거쳐 염소로 되고 생성된 염소는 용액 중에서 물과 반응하여 차아염소산으로 변화되어 식 (2)-(3)처럼 암모니아를 분해에 참여하여 암모니아의 분해를 촉진시키는 것으로 알려져 있다 [3, 11, 16]. 그러나 분리막이 없는 전해 반응기에서는 생성된 차아염소산은 식 (4)-(5)처럼 음극에서 다시 염소 이온으로 재환원될 수 있으므로 이를 확인하기 위한 실험을 수행하였다.

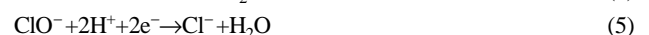
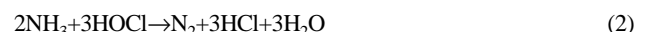


Fig. 2에는 전류밀도가 80 mA/cm<sup>2</sup>인 IrO<sub>2</sub> 양극 전해 반응기에서 pH가 각각 7과 12인 0.5 M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 1.0 M NH<sub>4</sub>Cl 용액을 분리막이 있는 경우와 없는 경우에서 90분간 전해 반응을 시킨 후 발

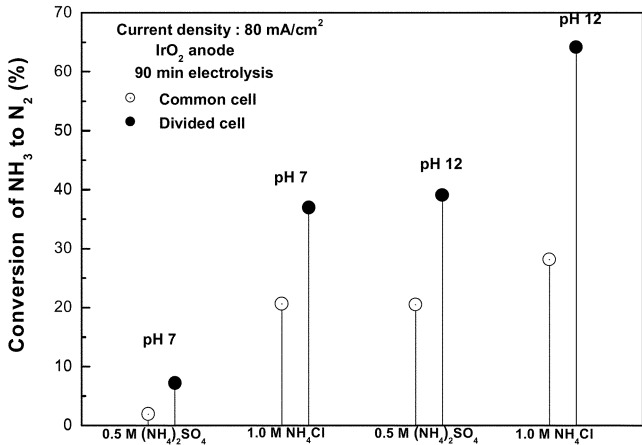


Fig. 2. Conversion yields of NH<sub>3</sub> to N<sub>2</sub> in 0.5 M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 1.0 M NH<sub>4</sub>Cl solutions by IrO<sub>2</sub> anode of a cell with and without membrane at pH 7 and pH 12.

생되는 총 질소량 측정으로 부터 계산된 암모니아 분해율 결과가 나타나 있다. 분리막을 사용하는 경우 pH 7의 NH<sub>4</sub>Cl 용액의 질소화 분해율은 약 36% 정도로 pH 12에서 Cl<sup>-</sup> 이온이 없는 암모니아만의 분해율과 거의 비슷하며 pH 12에서의 분해율은 64% 정도로 Cl<sup>-</sup> 이온이 없는 암모니아 분해율 37%의 거의 1.8 배에 달함을 볼 수 있으나, pH 12에서 분리막이 없는 전해 반응에서는 양극에서 생성된 차아염소산의 재환원으로 인하여 암모니아 분해가 약 25% 정도로 감소되고, pH 7에서도 20% 정도로 감소됨을 볼 수 있다.

대표적 촉매성 산화물 전극인 RuO<sub>2</sub> 전극은 IrO<sub>2</sub> 전극에 비하여 전극 활성은 좋지만 산성 용액에서 전극 수명이 IrO<sub>2</sub>에 비하여 크게 짧은 것으로 알려져 있고[9, 10], Pt 전극은 일반적으로 전기화학적 분해 특성을 평가하기 위한 기준전극으로 많이 사용되므로, 암모니아 분해에 대한 이들 전극 특성을 비교 검토하였다. Fig. 3에는 전류밀도가 80 mA/cm<sup>2</sup>이며 양극으로 IrO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>, Pt 전극을 사용하며 분리막을 가지는 전해 반응기에서 pH가 각각 7과 12인 0.5 M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>와 1.0 M NH<sub>4</sub>Cl 용액을 90분간 전해 반응을 시킨 후 발생하는 총 질소량 측정에 의한 암모니아 분해율 결과가 나타나 있다. 염소 이온이 없는 경우 pH 12에서 RuO<sub>2</sub> 전극의 암모니아 분해

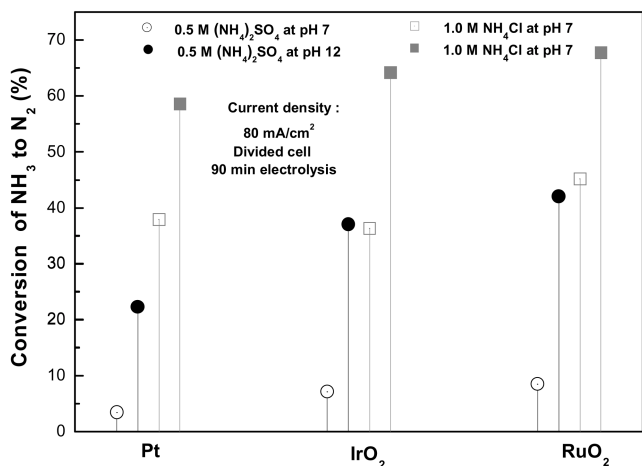


Fig. 3. Conversion yields of NH<sub>3</sub> to N<sub>2</sub> in 0.5 M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 1.0 M NH<sub>4</sub>Cl solutions by IrO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub> and Pt anode of a cell with membrane at pH 7 and pH 12.

율은 IrO<sub>2</sub> 전극의 37%보다 다소 높은 42%를 보이며 Pt 전극은 22%로 RuO<sub>2</sub> 전극의 약 52% 정도의 효율을 보인다. 염소 이온을 갖는 암모니아 용액에서는 RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>, Pt 전극의 암모니아 분해율이 각각 68, 64, 57%로 RuO<sub>2</sub> 전극이 다른 전극에 비하여 분해율이 좋지만 그 차이는 크지 않다. 이것은 암모니아가 직접 전극 반응에 의해 분해되는 것이 아닌 전극에서 염소 이온에 의해 생성되는 차아염소산에 의한 암모니아 분해가 일어나기 때문이다. 따라서 염소 이온의 존재 여부의 영향에 비하면 전극의 차이는 암모니아 분해에 큰 영향을 주지 않음을 의미하는 것이다.

RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>, Pt 전극의 암모니아의 전기화학적 분해 특성을 정확히 보기 위하여 pH 7과 12의 0.5 M(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>과 1.0 M NH<sub>4</sub>Cl 용액에서 voltammogram이 측정되었고 그 결과가 Fig. 4에 나타나 있다. IrO<sub>2</sub> 전극을 사용하는 경우 pH 12의 0.5 M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 용액에는 0.1 V-0.4 V에서 식 (6)의 암모니아의 전극 흡착에[17] 의한 피크가 먼저 나타나고 0.7 V 이후 흡착된 암모니아의 질소로 분해에 의한 급격한 전류의 증가가 일어난다. 암모니아가 없는 background 용액에서 산소가 발생하는 약 1.2 V 전위에서 암모니아 용액의 분해시 양극에서는 산소는 거의 없이 질소만 발생하는 것을 실험적으로 확인하였다(Fig. 6참조). 이것은 식 (8)과 같이 산소를 발생시키기 위하여 물로부터 수산화(OH<sup>-</sup>)의 전극 표면 흡착보다[7, 18, 19] 암모니아가 훨씬 경쟁적으로 또 선택적으로 전극 표면에 흡착되는 것을 의미한다. 염소 이온만 존재하는 용액에서는 약 0.8 V 부근에서 식 (8)과 같은 염소 이온의 흡착이 일어난 후[18, 19] 산소가 발생하는 전위 부근인 1.1 V에서 염소로 산화되는 것을 볼 수 있다. 암모니아와 염소이온이 공존하는 NH<sub>4</sub>Cl 용액에서 염소가 흡착되는 전위 전까지 전류는 암모니아만의 용액에서의 전류와 동일하고 염소가 흡착되는 전위 이상에서는 암모니아만 존재하는 용액에서의 전류보다 다소 떨어짐을 볼 수 있다. 이것은 염소이온이 암모니아의 흡착과정에는 영향을 주지 않고 암모니아가 질소로 분해되는 전위에서 암모니아와 흡착 경쟁을 하여 암모니아 분해 반응에 일부 영향을 주기 때문으로 생각된다. pH 12에서의 RuO<sub>2</sub> 전극은 IrO<sub>2</sub> 전극과 비슷한 전극 특성을 보이나 IrO<sub>2</sub> 전극에 비하여 암모니아의 흡착이 쉽게 일어나고 질소로의 분해 전류도 더 큼을 볼 수 있으며, 염소 이온의 산화 전류도 크게 일어남을 볼 수 있어, 이러한 결과가 Fig. 3에서 암모니아의 분해시 RuO<sub>2</sub> 전극이 IrO<sub>2</sub> 전극에서 보다 전체적으로 우월한 효율을 보이는 것의 설명이 될 수 있다. Pt 전극은 RuO<sub>2</sub> 전극이나 IrO<sub>2</sub> 전극보다 암모니아의 전극 흡착 특성이 뚜렷이 나타나지 않고 암모니아의 질소로의 산화 전류도 매우 적게 나타남을 볼 수 있다. pH 7에서는 RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>, Pt 전극 모두 background 용액에서와 같이 암모니아의 흡착 피크가 나타나지 않으므로 암모니아의 질소화 분해 전류가 나타나지 않고 염소 이온의 염소화로 되는 산화 전류만이 나타난다. 특히 RuO<sub>2</sub> 전극에서는 염소화 전류가 가장 크게 발달하고 IrO<sub>2</sub> 전극은 Pt 전극보다 염소 전류가 작게 나타남을 볼 수 있다.



여기서 M은 전극 표면의 흡착 사이트를 의미한다.

Fig. 5에는 전류밀도에 따른 IrO<sub>2</sub> 양극 전해 반응기에서 90분 반응 동안 IC 분석에 의한 암모니아 농도 제거율과 GC에 의한 총 질

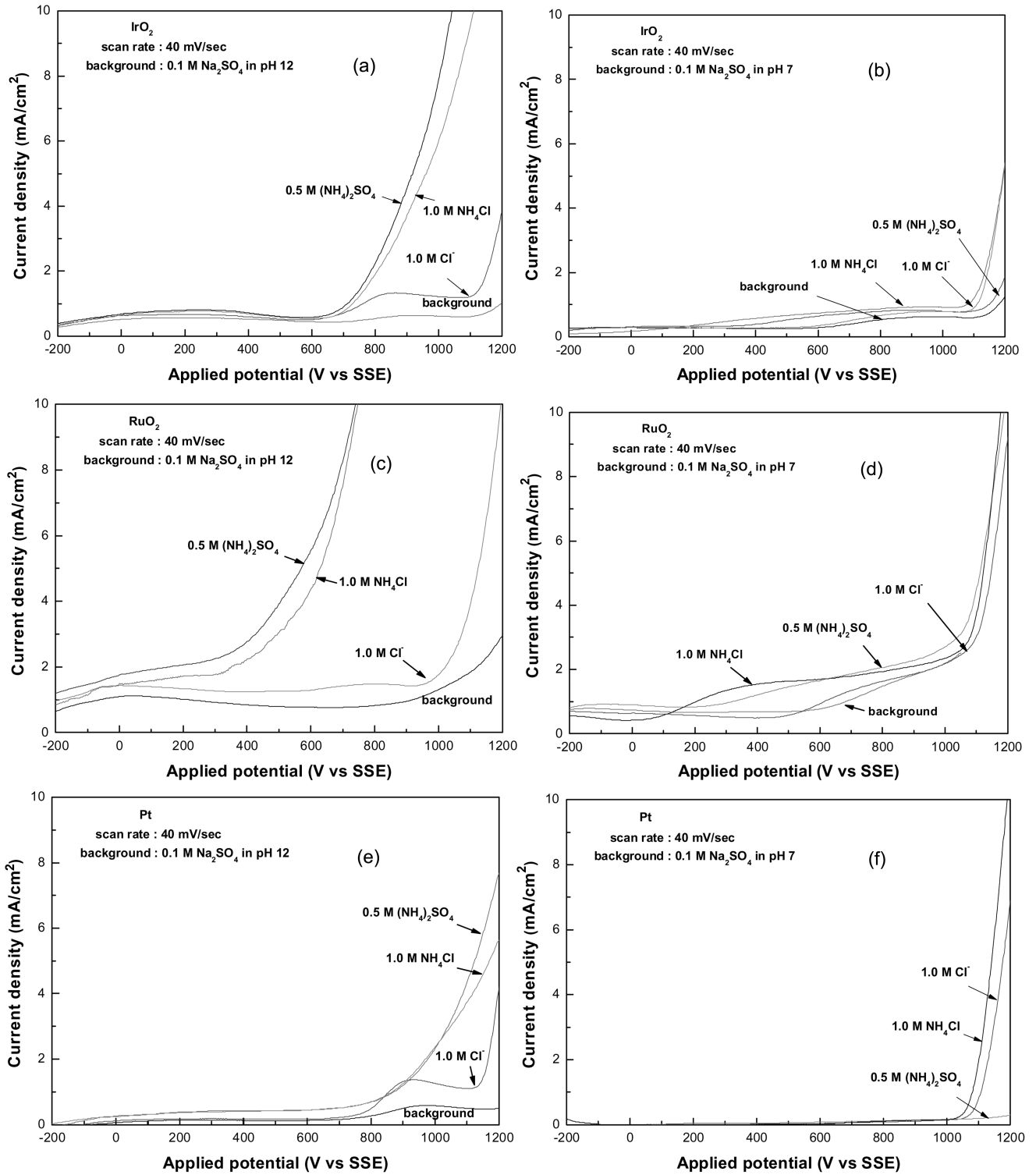


Fig. 4. Voltammograms of 0.5 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 1.0 M NH<sub>4</sub>Cl in 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at IrO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub> and Pt anodes at pH 12 and pH 7.

소 발생량 측정으로부터 계산된 암모니아의 질소 분해율이 나타나 있다. 암모니아의 질소화 분해는 전류 밀도가 증가함에 따라 증가하다 전류밀도가 80 mA/cm<sup>2</sup> 이상에서는 급격히 떨어짐을 볼 수 있다. 일정한 전류 밀도 이상에서 암모니아의 분해율이 감소하는 이유는 전극에 공급되는 전류 밀도가 증가함에 따라 전극에 가해지는 전위가 변하고 이에 따라 이전 전위에서는 암모니아의 흡착만 일어났던 전극에 수산화(OH<sup>-</sup>)가 암모니아보다 더 선택적으로 흡착되기

시작하여 암모니아의 전극 흡착이 방해받지 않아 암모니아의 질소화 전해 반응이 저하되기 때문으로 생각된다. 이렇게 암모니아의 흡착이 방해받는 경우는 암모니아의 질소화 반응이 저하되므로 질소보다는 산소의 발생이 증가할 것으로 생각된다. 이를 확인하기 위하여 전류 밀도 변화에 따른 양극방에서 발생하는 질소에 대한 산소 발생속도 비가 측정이 되었으며, 이때 전해 반응기의 셀 전압과 참조전극에 대한 양극에 가해지는 전압이 측정되어 Fig. 6에 함께

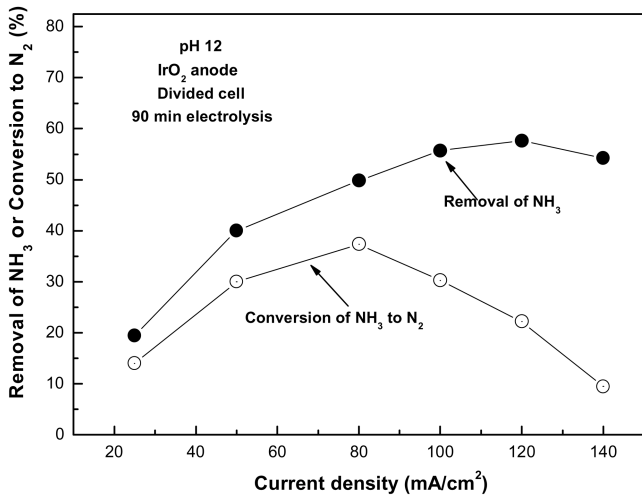


Fig. 5. Removal yields of  $\text{NH}_3$  and conversion yields of  $\text{NH}_3$  to  $\text{N}_2$  by  $\text{IrO}_2$  anode of a cell with membrane with a change of current density.

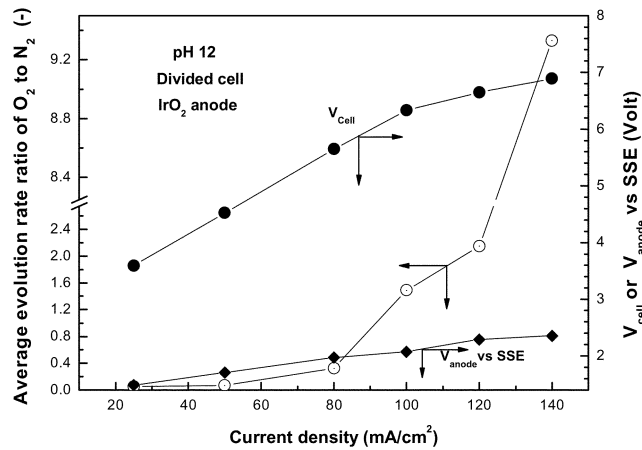


Fig. 6. Average evolution rate ratio of  $\text{O}_2$  to  $\text{N}_2$  and voltages applied to cell and anode with a change of current density at pH 12.

나타나 있다. 전류밀도가  $80 \text{ mA/cm}^2$  이하에서는 양극방에서 산소는 거의 없고 질소만 발생되지만  $80 \text{ mA/cm}^2$  이상에서는 질소의 발생속도보다 산소의 발생속도가 급격히 증가하여 전류밀도  $140 \text{ mA/cm}^2$ 에서는 대부분 산소만이 발생되며, 이 경우 90분 동안 용액 중 암모니아의 질소화 분해율은 10% 미만으로 떨어짐을 볼 수 있다. 전류밀도가 증가함에 따라 셀 전압과 양극에 가해지는 전압은 증가하여 전류 밀도가  $80 \text{ mA/cm}^2$ 에서는 양극에 가해지는 전위는  $\text{SSE}(\text{Ag}/\text{AgCl}$  electrode) 참조 전극을 기준으로 2.0 V 정도를 보인다. 전극에 가해지는 전압이 일정한 값 이상이 되면 산소를 발생시키기 위한 음이온인 수산기가 암모니아가 양극에 보다 강하게 흡착되면서 암모니아가 흡착된 전극 표면에 수산기로 대체되어 쉽게 산소 발생이 일어나거나, 전극 표면에 흡착된 암모니아 층 위로 수산기 이온이 다층 형태로 흡착되어 암모니아의 질소화 반응보다 수산기 이온이 먼저 산소로 변환되기 때문으로 생각할 수 있다. 이러한 결과로부터 암모니아의 분해시 과도한 전류 공급은 오히려 암모니아 분해 반응을 방해하여 전류 효율을 떨어뜨릴 수 있다는 것을 말할 수 있다. Fig. 5에서 IC 분석에 의한 암모니아 제거율은 전류 밀도가 증가함에 따라 증가하는 것으로 나타나는데, 이것은 공급 전류 밀도가 증

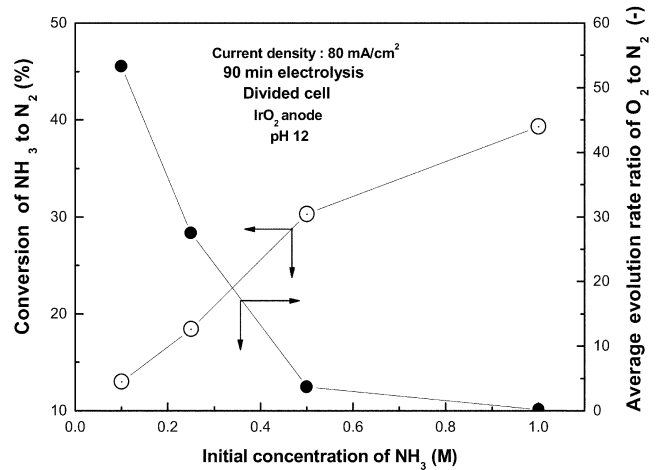


Fig. 7. Average evolution rate ratio of  $\text{O}_2$  to  $\text{N}_2$  and conversion yields of  $\text{NH}_3$  to  $\text{N}_2$  by  $\text{IrO}_2$  anode with a change of initial concentration of ammonia.

가함에 따라 앞서 언급한 것처럼 따라 산소의 발생이 증가되어 반응기의 용액이 발생 기체에 의해 격렬히 교반되면서 용액 중 암모니아의 탈기가 증가하기 때문에 나타나는 현상이다. 따라서 실제 암모니아의 질소로의 분해를 측정하지 않고 단순히 용액에서만 암모니아 농도나 TN(total nitrogen)의 측정에 의한 암모니아 분해 평가는 큰 오류를 발생시킬 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 7에는 용액 중의 초기 암모니아 농도 변화에 따른 90분 반응 동안 총 질소 발생량 측정으로부터 계산된 암모니아의 질소화 분해율과 이때 발생하는 가스 중의 질소에 대한 산소 발생속도 비가 나타나 있다. 같은 전류 밀도가 공급되더라도 용액 중의 암모니아 농도가 낮으면 분해율이 감소되며 이때 산소의 발생 속도는 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 용액 중의 암모니아 농도가 낮으면 전극 표면에 충분히 암모니아가 흡착되지 못하고 수산기 이온이 전극 표면에 암모니아와 같이 흡착되면서 동일한 전류가 공급될 때 순수한 암모니아의 질소화 분해 반응 이외에 산소 발생이 동반되기 때문으로, 이것은 암모니아의 농도가 낮을 때는 암모니아의 전기화학적 효율이 떨어지는 것을 의미한다. Fig. 4-7의 결과로부터 암모니아의 전기화학적에서는 암모니아의 전극 표면 흡착 과정은 대단히 중요한 단계임을 알 수 있다.

Fig. 8에는 암모니아 전기화학적 분해시 암모니아 분해를 증진시키는 염소이온 농도의 영향을 보기 위하여 용액 중 염소이온 농도 변화에 따른 암모니아의 질소로의 분해율 결과가 나타나 있다. 염소이온 농도가 증가하면 차아염소산의 발생 증가에 따른 암모니아의 분해가 증가되나 염소이온 농도가  $10 \text{ g/l}$  이상에서는 그 분해율의 증가는 크게 둔화된다. 이것은 앞서 언급한 것처럼 염소이온이 염소로 변화되기 위하여 흡착이 선행되는데 전극 표면에서 암모니아나 수산기와 흡착 경쟁을 하게 되므로 염소 이온 농도가 증가하더라도 이들 이온이 모두 염소로 되어 차아염소산으로 변환되지 않고 과잉으로 용액 중에 남게 됨을 의미한다.

본 연구의 이전 논문에서[11] 암모니아가 암모늄 이온으로 존재하는 중성이나 산성의 용액인 경우 암모늄 이온이 질소로 분해되는 것은 암모늄 이온의 전극 흡착에 따른 전기화학적 직접 분해 반응이 아닌 산소가 발생하는 전위에서 전극 표면으로부터 발생하는 높은 산화력을 가지는 OH 라디칼에 의한 간접 분해에 의한 것임을

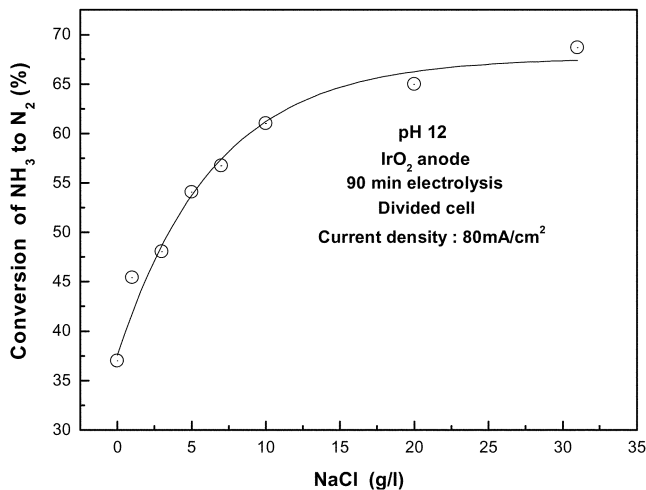


Fig. 8. Conversion yields of  $\text{NH}_3$  to  $\text{N}_2$  by  $\text{IrO}_2$  of a cell with membrane in  $0.5 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  with a change of  $\text{Cl}^-$  ion concentration in the solution at pH 12.

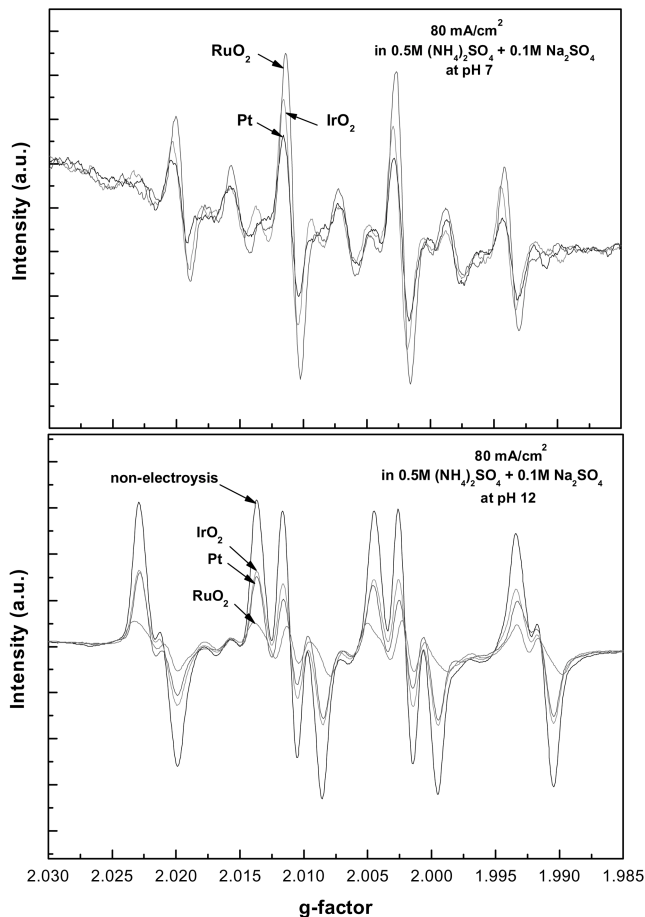


Fig. 9. Electron spin resonance spectra of DMPO-OH radical adduct in an electrolysis of  $0.5 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  in  $0.1 \text{ M } \text{Na}_2\text{SO}_4$  at pH 7 and pH 12 with applying  $80 \text{ mA/cm}^2$ .

밝힌 바 있다[11, 20]. Fig. 3에서 pH 7의 조건에서 암모늄 이온 이온의 분해가 큰 차이는 아니지만  $\text{RuO}_2$  전극이 가장 크고 Pt 전극이 가장 낮은 것으로 보이는데 이것이 이들 전극 표면에서 발생하는 OH 라디칼의 발생량 차이에 의한 것으로 생각되어 이를 확인하기 위하여 pH 7과 pH 12에 잠긴  $80 \text{ mA/cm}^2$  전류가 공급되는 이 화학공학 제43권 제1호 2005년 2월

공급되는  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ , Pt 전극 표면에서 OH 라디칼의 검출 실험을 수행하였다. 전해 반응 중에 전해 용액을 DMPO와 순간적으로 접촉시켜 OH 라디칼이 DMPO에 spin trap 되게 한 용액의 ESR이 측정된 결과가 Fig. 9에 나타나 있다. pH 7에서는 DMPO-OH adduct ESR의 전형적인 1:2:2:1[12, 13, 21] 비율을 갖는 피크 스펙트럼을 보여 주는데, 피크의 상대적 크기는 생성된 OH 라디칼의 상대적 양을 말한다. OH 라디칼의 크기가  $\text{RuO}_2$  전극에서 가장 크며 Pt 전극에서 그 양이 가장 적게 나타나 있다. pH 12에서의 스펙트럼은 OH 라디칼을 보이는 스펙트럼과는 다르게 전해 반응이 없는 경우의 DMPO- $\text{NH}_3$  adduct 스펙트럼과 동일한 패턴을 보일 뿐이다. 이 결과는 pH 12에서  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ , Pt 모든 전극 표면은 경쟁적으로 먼저 흡착된 암모니아에 의해 덮여 산소를 발생시키기 위한 수산기의 흡착이 일어나지 않아 OH 라디칼이 전혀 발생되지 않고 있음을 보이는 것이다.

#### 4. 결 론

암모니아의 분해를 위한 전해 반응기에서 분리막을 가지는 경우가 양극에서 생성되는 전극 반응물의 음극에서 재산화가 억제되어 분해 효율이 분리막이 없는 경우보다 증가되었으며, 산성이나 알칼리 두 조건 모두에서 암모니아의 분해능은 전체적으로  $\text{RuO}_2 \approx \text{IrO}_2 > \text{Pt}$  순으로 나타났다. 암모니아의 분해는 전극에 공급되는 전류 밀도가  $80 \text{ mA/cm}^2$ 에서 가장 높았으며 그 이상의 전류 밀도에서는 전극에서 발생하는 산소에 의해 암모니아의 전극 흡착이 방해를 받아 암모니아 분해율이 저하되었다. 암모니아 초기 농도가 증가할수록 분해율은 증가하였고, 암모니아 용액에 존재하는 염소이온 농도가 증가할수록 암모니아의 분해는 증가하나  $10 \text{ g/l}$  이상의 농도에서는 분해율의 증가가 둔화되었다. 중성 영역에서 전해 반응시  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ , Pt 모든 전극 표면에서 암모늄 이온을 분해시키는 OH 라디칼이 생성이 되었고, 그 중  $\text{RuO}_2$  전극에서 OH 라디칼이 가장 많이 생성되었다.

#### 참고문헌

- Feng, C., Sugiura, N., Shimada, S. and Maekawa, T., "Development of a High Performance Electrochemical Waste Water Treatment System," *Journal of Hazardous Materials*, **B103**, 65-78 (1992).
- Bae, S. K. and Park, S. C., "The Study on the Removal of Ammonia in Wastewater by Electrochemical Method," *J. of Kor. Soc. Env. Eng.*, **6**(1), 44-55(1984).
- Lin, S. H. and Wu, C. L., "Electrochemical Removal of Nitrate and Ammonia for Aquaculture," *Wat.Res.*, **30**(3), 715-721(1996).
- Bouwer, E. J. and Crowe, P. B., "Biological Process in Drinking Water Treatment," *J. AWWA*, **80**(9), 82-93(1988).
- Grimm, J., Bessarabov, D. and Sanderson, R., "Electro-Assisted Method for Water Purification," *Desalination*, **115**, 285-294(1998).
- Trasatti, S., "Physical Electrochemistry of Ceramic Oxides," *Electrochimica Acta*, **36**(2), 225-241(1991).
- Trasatti, S., "Electrode of Conductive Metallic Oxides," Part A, Elsevier Sci. Pub. Co., Amsterdam(1980).
- Kim, K. W., Lee, E. H., Kim, J. S., Shin, K. H. and Kim, K. H., "Study on the Electroactivity and Non-Stoichiometry of a Ru-

- based Mixed Oxide Electrode,' *Electrochimica Acta.*, **46**, 915-921(2001).
9. Kim, K. W., Lee, E. H., Kim, J. S., Shin, K. H. and Chung, B. I., "A Study on Performance Improvement of Ir Oxide-Coated Titanium Electrode for Organic Destruction," *Electrochimica Acta.*, **47**, 2525-2531(2002).
  10. Kim, K. W., Lee, E. H., Kim, J. S., Shin, K. H. and Chung, B. I., "Material and Organic Destruction Characteristics of High Temperature-Sintered RuO<sub>2</sub> and IrO<sub>2</sub> Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, **149**, D187-D192(2002).
  11. Kim, K. W., Kim, Y. J., Kim, I. T., Park, G. I. and Lee, I. H., "Electrolytic Decomposition Mechanism of Ammonia to Nitrogen at IrO<sub>2</sub> Anode," *Korean, Chem., Eng. Res.*, **42**(5), 524-531 (2004).
  12. Echigo, S., Yamada, H., Matsui, S., Kawanishi, S. and Shishida, K., "Comparison Between O<sub>3</sub>/VUV, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, VUV and O<sub>3</sub> Processes for the Decomposition of Organophosphoric Acid Trimes- ters," *Wat. Sci. Tech.*, **34**, 81-88(1996).
  13. Floyd, R. A. and Soong, L. M., "Spin Trapping in Biological Systems. Oxidation of the Spin Trip 5,5-Dimethyl-1-Pyrroline-1- Oxide by a Hydroperoxide-Hematin System," *Biochem. Biophy. Res. Commun.*, **74**(1), 79-84(1977).
  14. Vooy, A. C. A., Santen, R. A. and Veen, J. A. R., "Electrocata- lytic Reduction of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> on Palladium/Copper Electrode," *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, **154**, 203-215(2000).
  15. Pintar, A., Batista, J., Levec, J. and Kajiuchi, T., "Kinetics of Catalytic Liquid-Phase Hydrogenation of Aqueous Nitrate Solu- tions," *Applied Catalysis B: Environmental*, **11**, 81-98(1996).
  16. Bryabt, E. A., Fulton, G. P. and Budd, G. C., "Disinfection Alter- natives for Safe Drinking Water," Van Nostrand Reinhold, N.Y. (1992).
  17. Sasaki, K. and Hisatomi, Y., "Oxidation and Adsorption of Ammo- nia on a Platinized Platinum Electrode," *J. Electrochem. Soc.*, **117**(6), 758-762(1970).
  18. Boodts, J. F. C. and Trasatti, S., "Effect of Composition on the Electrocatalytic Acitivity of the Ternary Oxide Ru<sub>0.3</sub>Ti<sub>(0.7-x)</sub>SnO<sub>2</sub>," *J. Electrochem. Soc.*, **137**(12), 3784-3789(1990).
  19. Trasatti, S., "Electrocatalysis in the Anodic Evolution of O<sub>2</sub> and Cl<sub>2</sub>," *Electrochimica Acta*, **29**, 1503-1512(1984).
  20. Comninellis, C., "Electrocatalysis in the Electrochemical Con- version/Combustion of Organic Pollutants for Waste Water Treatment," *Electrochimica Acta*, **39**, 1857-1862(1994).
  21. Kim, K. W., Lee, Kim, E. H., Kim, Y. J., Lee, M. H., Kim, K. H. and Shin, D. W., "A Relation Between the Non-Stoichiometry and Hydroxyl Radical Generated at Photocatalytic TiO<sub>2</sub> on 4CP Decomposition," *J. Photochem. Photobio. A: Chemistry*, **159**, 301-310(2003).