



전기화학적 질산염-암모니아 전환을 위한 이중층상수산화물 촉매 연구 동향

남윤지[†], 손부경[†], 지휘수[†], 김건한^{ID}

국립부경대학교 융합소재공학부 재료공학전공

Recent Advances on Layered Double Hydroxide Catalysts for Electrochemical Nitrate to Ammonia Conversion

Yun-Ji Nam[†], Bu-Gyeong Son[†], Hwi-Su Ji[†], and Keon-Han Kim

Department of Materials Science and Engineering, Pukyong National University, Busan 48513, Korea

(Received January 1, 2026; Revised January 16, 2026; Accepted January 20, 2026)

Abstract: This review systematically examines the structural characteristics, compositional design strategies, and recent research trends of layered double hydroxides (LDHs), which are recognized as promising electrocatalyst materials in electrochemical nitrate-to-ammonia conversion. Despite the rapid growth in related research, achieving simultaneous high selectivity and efficiency remains a significant technical challenge due to the complex mechanisms of the nitrate reduction reaction (NitRR) and its inherent competition with the hydrogen evolution reaction (HER). In this study, we analyzed the structural contributions of LDH catalysts for maximizing nitrate reduction efficiency and systematically established key catalyst design indicators required to ensure optimal performance. Specifically, we provide a detailed investigation of the physicochemical mechanisms for enhancing NH_3 production by precisely regulating the adsorption energies of reaction intermediates and maximizing charge transfer efficiency through compositional control and defect engineering. Furthermore, we discuss advanced structural design strategies, such as core-shell tandem structures, MOF-derived architectures, and interlayer anion control, as effective methods for enhancing catalytic performance and optimizing mass transport processes. These insights offer a strategic roadmap for designing high-performance LDH catalysts and represent a critical step toward the practical implementation of sustainable green ammonia production systems, particularly for integration into high-efficiency membrane electrode assembly (MEA) technologies.

Keywords: Layered double hydroxide, Electrocatalyst, Electrochemical nitrate reduction, Green ammonia

1. 서론

암모니아(NH_3)는 비료 제조를 비롯한 화학 산업의 필수

원료이며, 수소 경제 시대에는 탄소중립 에너지 운반체로도 각광받는 물질이다 [1]. 현재 산업계의 암모니아 합성은 100여 년 전에 개발된 하버-보슈 공정(Haber-Bosch process)에 주로 의존하고 있다. 이 공정은 질소 기체(N_2)와 수소(H_2)를 고온(약 350-500°C) 및 고압(150-350 bar)의 조건에서 반응시켜 암모니아를 생산하는데, 막대한 에너지 소모(전세계 에너지 소비의 약 1-2%)와 상당한 온실가스 배출(연간 CO_2 배출량의 ~1%)을 수반하여 환경·경제

✉ Keon-Han Kim; keon-han.kim@pknu.ac.kr

† These authors contributed equally to this work.

Copyright ©2026 KIEEME. All rights reserved.
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.

적 부담이 크다는 문제가 있다 [2,3]. 지속가능한 녹색 암모니아 생산을 위해 이러한 전통 공정을 대체할 수 있는 전기화학적 합성 기술들이 주목받고 있으며, 그 중에서도 특히 질산염 이온(NO_3^-)을 반응물로 암모니아를 생산하는 전기화학적 질산염 환원 반응(nitrate reduction reaction, NitRR)이 에너지 효율 향상과 온실가스 저감 측면에서 유망한 대안으로 부상하고 있다 [4].

전기화학적 질산염 환원 공정은 상온 및 상압에서 진행될 수 있어 고온과 고압의 거대 설비가 필요 없으며, 재생 에너지로 생산된 전기로 구동할 경우 탄소 배출 없이 암모니아를 합성할 수 있다는 이점이 있다. 또한, 이러한 시스템은 소규모 모듈형으로 구현 가능하여 대형 플랜트에 의존하지 않고도 분산형 생산이 가능하다는 장점이 있다. 예를 들어, 농촌 지역의 소규모 설비나 질산성 질소 폐수가 발생하는 현장에서 직접 암모니아를 생산 및 이용하는 분산화된 운송이 이루어지면, 암모니아 수요지까지의 장거리 운송을 줄여 비용 절감과 지역 맞춤형 공급을 기대할 수 있다. 아울러 질산염 환원은 환경 오염 물질인 질산성 폐질소(NO_3^- 폐수 등)를 유용한 자원인 암모니아로 전환함으로써 환경 정화와 자원 회수의 이중 효과를 거둘 수 있다는 점에서도 큰 주목을 받고 있다 [5].

한편, 대기 중 질소 분자(N_2)를 직접 환원하여 암모니아를 합성하는 전기화학적 질소 환원 반응(nitrogen reduction reaction, NRR)도 지속가능한 대안으로 오랫동안 연구되어 왔다. 그러나 N_2 의 삼중 결합 에너지가 매우 높아 ($\approx 941 \text{ kJ/mol}$) 반응 활성화 장벽이 크고, 질소 분자의 물에 대한 용해도가 극도로 낮기($\sim 0.66 \text{ mmol/L}$, 25°C) 때문에 상온 수용액에서 질소 환원 반응의 반응 속도는 극히 느리다. 게다가 같은 전위 조건에서 수소 발생 반응(hydrogen evolution reaction, HER)이 우세하게 진행되므로, 질소 환원 반응을 대상으로 한 암모니아 수율과 페러데이 효율(faradaic efficiency, FE)은 현저히 저조한 수준에 머무른다. 실제로 많은 NRR 연구에서 암모니아 생성 속도가 전극 단위 cm^2 당 $10^{-9} \sim 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ 에 불과하고 페러데이 효율도 10% 미만으로 보고되고 있어, 높은 활성을 보이는 기존 하버-보슈법에 한참 못 미치는 실정이다. 이러한 한계로 인해 최근에는 질소 환원 대신 질산염 환원 반응으로 그린 암모니아 생산 연구의 초점이 옮겨지고 있다 [6,7]. 질산염은 질소가 이미 산화된 +5가 형태로 존재하여 N_2 에 비해 반응 활성화 에너지 장벽이 낮고(N=O 결합 에너지 $\approx 200 \text{ kJ/mol}$), 물에 대한 용해도도 훨씬 높기 때문에 전기촉매 상에서 반응 속도와 NH_3 선택도가 유의하게 향상되는 이점이 있다 [8]. 다시 말해, 질산염 경로를 이용하면 까다로운 $\text{N}\equiv\text{N}$ 결합 활성화 단계를 우회하여 비

교적 수월하게 암모니아를 합성할 수 있으므로, 기술적 및 경제적으로 실현 가능성이 높은 대안으로 평가되고 있다.

이러한 질산염 환원 촉매로 주목받는 재료 중 하나가 이중층상수산화물(layered double hydroxide, LDH)이다. 이중층상수산화물은 일반적으로 2가와 3가 이상 금속 양이온들이 팔면체 모서리 공유를 통해 수산화물 층을 이루고, 양이온 층의 전하를 중성으로 유지시키기 위해 층간에 음이온이 삽입된 구조를 가진다 [9]. 특히, 이중층상수산화물 구조는 구성 금속 종류와 조성을 변화시켜 촉매의 전자 구조와 활성 사이트 특성을 조절할 수 있다는 장점이 있다. 이중층상수산화물 계열 촉매는 수소 발생 반응(HER)의 과전압이 높아 반응 중 수소 기체 발생이 잘 일어나지 않으며, 이는 촉매 표면에서 생성된 흡착 수소 원자를 암모니아 합성에 활용하면서 불필요한 수소 발생 반응 부반응을 억제하는 데 유리하게 작용한다 [10]. 본 논문에서는 LDH 기반 전기화학적 질산염-암모니아 전환 반응의 연구 동향을 체계적으로 정리하고, LDH 전기촉매의 구조적 특성과 반응 메커니즘을 중심으로, 촉매 조성 및 구조 설계와 선택적 암모니아 생성에 기여하는 역할을 종합적으로 검토함으로써, 질산염 기반 지속가능 암모니아 생산 기술의 향후 연구 방향과 실용화 전망을 제시하고자 한다.

2. LDH의 결정학적 구조 및 질산염 환원 반응 메커니즘

LDH는 하이드로탈사이트(hydroxycalcite) 유사 구조 또는 음이온 점토(anionic clays)로도 알려져 있으며, 일반적으로 $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 화학식을 가진다. M^{2+} 와 M^{3+} 는 각각 2가 및 3가 금속 양이온이며, A^{n-} 는 n 가 음이온을 의미한다 (그림 1a). LDH는 금속 조성, $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ 몰비, 그리고 층 간에 삽입된 음이온의 종류에 따라 물성이 크게 달라진다. 일반적으로 x 값은 0.2-0.33 범위가 적합한 것으로 알려져 있으며, 이는 $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ 비가 약 2:1에서 4:1 사이일 때 안정적인 LDH 구조가 형성되는 것을 의미한다. LDH는 양전하를 띠는 브루사이트형(brucite-type) 수산화물 층과, 그 사이에 양전하 보상을 위해 존재하는 음이온 및 물 분자로 구성된 이중 층상 결정 구조를 갖는다. 다양한 조성의 양이온 층과 더불어 음이온의 종류와 크기, 전하 밀도는 재료적 특성에 중요한 영향을 미치며, 이러한 구조적 다양성은 LDH에 광범위한 기능적 확장성을 부여하기 때문에 전기화학적 질산염 환원 반응을 포함한 여러 촉매 반응에 응용할 수 있다 [11].

질산염 환원 반응 메커니즘의 반응 경로는 8전자 전이와 여러 단계의 수소화 및 탈산소화를 포함하며, 다수의 선행 연구를 통해 이미 심도 있게 규명되어 왔다. 질산염이 암모니아 또는 질소로 환원되는 과정에 대해서는 기존 문헌을 기반으로 한 상세한 반응 경로가 보고되어 있으며, 본 원고에도 아래의 해당 반응 경로를 도식적으로 제시하였다 (그림 1b).

- (1) $\text{NO}_3^- + e^- \rightarrow \text{NO}_3^{2-}$, $E^0 = -0.89 \text{ V vs. SHE}$
- (2) $\text{NO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_{2\text{ad}} + 2\text{OH}^-$, $k=5.5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$
- (3) $\text{NO}_{2\text{ad}} + e^- \rightarrow \text{NO}_2^-$, $E^0 = 1.04 \text{ V vs. SHE}$
- (4) $\text{NO}_2^- + e^- \rightarrow \text{NO}_2^{2-}$, $E^0 = -0.47 \text{ V vs. SHE}$
- (5) $\text{NO}_2^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_{\text{ad}} + 2\text{OH}^-$, $k=1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$
- (6) $\text{NO}_{\text{ad}} + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{HNO}_{\text{ad}}$, $E^0 = -0.78 \text{ V vs. SHE}$
- (7) $\text{HNO}_{\text{ad}} + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{H}_2\text{NO}_{\text{ad}}$, $E^0 = 0.52 \text{ V vs. SHE}$
- (8) $\text{H}_2\text{NO}_{\text{ad}} + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{H}_2\text{NOH}_{\text{ad}}$, $E^0 = 0.90 \text{ V vs. SHE}$
- (9) $\text{H}_2\text{NOH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{NOH}^+$, $pK_a=5.92$
- (10) $\text{H}_2\text{NOH}^+ + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, $E^0 = 0.42 \text{ V vs. SHE}$

양성자 결합 전자 전이(proton-coupled electron transfer) 경로에서 NO_3^- 의 NO_2^- 로의 환원은 전기화학적 단계와 화학적 단계를 포함하는 다단계 반응을 거치며, 이후 NO_2^- 는 불안정한 음이온 라디칼을 거쳐 흡착된 NO종(NO_{ad})으로 전환된다. 이 NO종은 최종 생성물의 선택성

(NH_3 또는 N_2)을 결정하는 핵심 중간체로 알려져 있다. 하지만, 질산염 환원 과정에서 최종 생성물이 암모니아가 아닌 질소 가스로 전환되는 경우도 존재한다. 양성자 결합 전자 전이 과정이 느려지면 중간체들이 빠르게 수소화되지 못하고 표면에서 서로 결합하여 질소 가스가 생성되기 때문에 반응 중 중간체가 서로 결합하여 질소 가스가 생성되지 않고 암모니아 경로로 제어하는 것이 암모니아의 선택도를 증가시키는 데 중요하다 [12]. 수소 라디칼 메커니즘은 양성자가 전달되는 양성자 결합 전자 전이와 달리 수소 라디칼이 직접 탈산소화 및 수소화 단계에 참여하고 중간체의 흡착 에너지를 최적화함으로써 질산염을 암모니아로 환원하는 데 결정적인 역할을 한다. 수소 라디칼이 반응에 참여하는 경우, 모든 반응 경로가 자유에너지가 낮아지는 경로이기 때문에 양성자 전달보다 에너지적으로 우세하다. 또한, 수소 발생 반응의 주요 단계 중 하나인 Heyrovsky 단계를 억제함으로써 수소 발생 반응을 억제하고, Volmer 단계를 활성화하여 표면에 흡착 수소 라디칼을 형성한다. 이에 따라 흡착 수소를 질산염 환원 중간체에 집중적으로 전달하여 암모니아 선택도를 높일 수 있다 [13,14]. 종합하면, 최근 보고된 다수의 LDH 기반 연구 결과들을 토대로 이원금속 조성 설계, 격자 결합 설계, 유기분자 도입 및 구조 제어를 바탕으로, 질산염의 선택적 암모니아 전환을 효과적으로 촉진할 수 있는 유망한 전기화학 촉매 플랫폼임을 확인할 수 있다.

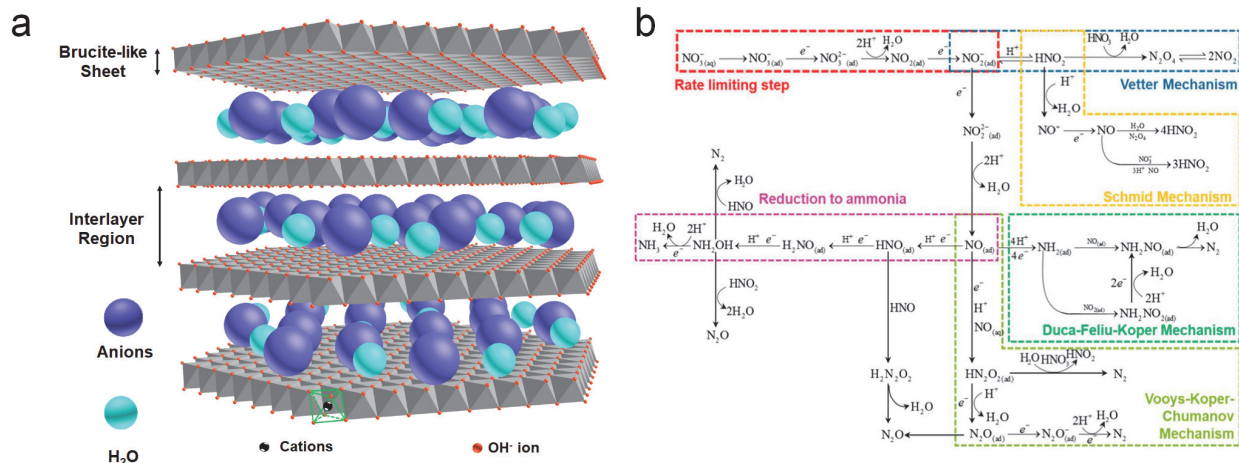


Fig. 1. (a) Schematic illustration of the layered double hydroxide structure. [11] Copyright (2017), The Royal Society of Chemistry. (b) Schematic overview of the reaction pathways and key processes involved in the electrochemical reduction of nitrate in aqueous media. The diagram is divided into four distinct regions based on the dominant reaction outcomes, enabling clearer visualization and systematic classification of the pathways, including the rate-determining step, the Vetter mechanism, the Schmid mechanism, the Duca-Feliu-Koper mechanism, the Vooyis-Koper-Chumanov mechanism, and the pathway leading to ammonia formation. [12] Copyright (2020), John Wiley & Sons.

3. 조성 및 결합 제어를 통한 촉매 설계 전략

3.1 이원 금속 조성 설계를 통한 질산염 환원 반응 경로 제어

3.1.1 단일 금속 촉매의 한계 및 이원 금속 LDH의 역할 분담 전략

전기화학적 질산염 환원 반응은 NO_3^- 에서 NH_3 로의 8전자 전달을 포함하는 다단계 반응으로, 각 단계에서 중간체의 흡착성, 환원 속도, 그리고 생성물 탈착 거동이 동시에 만족되어야 한다. 그러나 단일 금속 촉매에서는 특정 반응 단계에 유리한 흡착 특성이 다른 단계에서는 오히려 반응을 제한하는 요인으로 작용하는 경우가 있다. 특히, 질산염 흡착은 가능하지만, 아질산염 또는 암모니아로의 환원이 원활하지 않거나, 수소 발생 반응과의 경쟁으로 인해 패러데이 효율이 크게 저하되는 경우가 많다. 예를 들어, 단일 구리(Cu) 금속 촉매는 Cu의 d-궤도 에너지 준위와 질산염의 LUMO π^* 분자 궤도 사이의 유리한 에너지 준위 정합으로 인해 질산염에 대한 결합 에너지가 우수한 것으로 알려져 있다. 또한, Cu 금속 촉매의 표면은 수소 발생 반응을 억제하고 전자 전달을 촉진함으로써, 전기화학적 질산염 환원 반응의 속도 결정 단계인 NO_3^- 의 NO_2^- 로의 전환 반응을 효과적으로 촉진한다. 그러나 Cu 금속 촉매는 * NO_3 , * NO_2 , * NO , * N , * NH 및 * NH_2 와 같은 질산염 환원 반응 중간체들에 대한 강한 흡착 특성으로 인해 촉매 표면의 비활성화가 빠르게 진행되며, 이로 인해 암모니아로의 추가적인 전기화학적 환원이 억제되는 한계를 가진다 [15,16].

이러한 단일 금속의 한계를 극복하기 위해 이원 금속 기반 LDH 촉매는 서로 다른 금속 종이 질산염 환원 반응의 서로 다른 단계에 선택적으로 관여할 수 있도록 설계된다. 예를 들어, CuCoAl-LDH의 경우, Cu는 NO_3^- 에서 NO_2^- 로의 초기 2전자 전달 단계를 촉진하여 질산염 환원의 개시 전위를 약 0.3 V 양의 방향으로 이동시키는 역할을 수행한다. 반면, Co는 NO_2^- 이후의 연속적인 환원 반응을 촉

진하여 NO_2^- 중간체의 축적을 억제하고 암모니아 선택도를 크게 향상시킨다. Al은 직접적인 촉매 활성보다는 LDH 층상 구조의 형성과 안정화에 기여한다. 이러한 각 금속의 역할 분담 효과는 전기화학적 실험 결과를 통해 더 자세히 확인할 수 있다. 선형 주사 전압(linear sweep voltammetry, LSV) 측정에서는 NO_3^- 첨가 시 환원 전류가 급증하였고, Chronoamperometry 후 생성물 분석에서는 -0.8 V vs. RHE(reversible hydrogen electrode, 가역 수소 전극)에서 암모니아 패러데이 효율이 99.5%에 도달하며 NO_2^- 부산물은 거의 관찰되지 않았다. 이는 NO_3^- 에서 NO_2^- 로 환원된 이후 중간체가 축적되지 않고 수소화 반응이 연속적으로 진행되었음을 의미한다 [17].

3.1.2 Cu 기반 LDH 조성에 따른 전기화학적 질산염 환원 성능 비교

이와 유사한 반응 경향은 다양한 이원 금속이 도입된 Cu 기반 LDH 촉매에서도 공통적으로 관찰된다. CuNi, CuCo, CuFe, CuMg, CuRu-LDH를 비교한 결과, 모든 Cu 기반 LDH에서 NO_3^- 첨가 시 환원 전류 밀도가 급증하였다. 그러나 생성물 분포와 선택성에서는 금속 조성에 따라 뚜렷한 차이가 나타났으며, 특히 -0.4 V vs. RHE에서 CuNi-LDH는 암모니아 패러데이 효율 $94.65 \pm 1.24\%$ 와 생성 속도 $2.73 \pm 0.15 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 를 기록하며 가장 우수한 성능을 보인 반면, CuFe-LDH와 CuMg-LDH에서는 NO_2^- 의 축적이 두드러지게 관찰되었다. 이러한 조성별 성능 차이는 표 1에 요약하였다.

또한, NO_2^- 의 생성 후 암모니아로의 추가 환원 정도를 전기화학적으로 평가한 결과, 대부분의 Cu 기반 LDH 촉매는 -0.2 V vs. RHE에서 NO_2^- 의 생성량이 최대에 도달한 뒤 전위가 음으로 이동함에 따라 점차 감소하는 경향을 보였으나, CuFe-LDH와 CuMg-LDH에서는 NO_2^- 의 암모니아 환원 능력이 낮아 중간체 축적이 지속적으로 관찰되었다. 한편, CuRu-LDH를 제외한 대부분의 Cu 기반 LDH는 유사한 전기화학적 활성 표면적(electrochemically

Table 1. Electrocatalytic NitRR performance of different Cu based LDH electrocatalysts [15].

LDH electrocatalyst	Electrolyte	Potential (V vs. RHE)	NH_3 FE (%)
CuNi-LDH	0.1 M KOH+0.1 M NO_3^-	-0.4	94.65 ± 1.24
CuCo-LDH	0.1 M KOH+0.1 M NO_3^-	-0.4	74.55 ± 2.80
CuFe-LDH	0.1 M KOH+0.1 M NO_3^-	-0.4	N/A
CuMg-LDH	0.1 M KOH+0.1 M NO_3^-	-0.4	N/A
CuRu-LDH	0.1 M KOH+0.1 M NO_3^-	-0.4	N/A

active surface area, ECSA)을 나타냈음에도 불구하고, 질산염 환원 반응의 성능과 생성물 선택성에서는 뚜렷한 차이를 보였다. 이는 반응 성능이 단순한 활성 자리 수보다는 금속의 양성자 흡착 특성이 질산염 환원 반응에서 생성물 선택성을 결정하는 핵심 요인이 될 수 있음을 의미한다. 수소 발생 반응과 질산염 환원 반응 간의 관계를 확인하기 위해 부분 전류 밀도를 분석한 결과, NO_2^- 의 활성화와 HER 활성 사이에는 음의 상관관계가 관찰되었다. 이는 적절한 수준의 흡착 수소는 NO_2^- 의 암모니아 전환에 기여하지만, 과도한 수소 발생 반응은 질산염 환원을 저해함을 의미한다. 또한, 다양한 전위 조건에서 Cu 기반 LDH 표면에 존재하는 흡착 수소 농도의 정량화를 위해 사용된 In situ SI-SECM (surface-interrogation scanning electrochemical microscopy) 분석 결과, CuNi-LDH와 CuCo-LDH는 0.0 V (vs. RHE)에서부터 안정적인 흡착 수소 신호를 나타낸 반면, CuRu-LDH는 높은 흡착 수소 생성 능력에도 불구하고 흡착 수소의 수명이 짧아 질산염 환원 반응의 성능이 제한되었다. DFT (density functional theory) 계산 결과 또한 이러한 실험적 관찰을 뒷받침한다. CuNi-LDH는 NO_3^- 흡착 자유에너지가 가장 낮고, 속도 결정 단계인 *NO 에서 *NHO 로의 전환에서 요구되는 활성화 에너지가 0.04 eV로 가장 작아 질산염 환원에 가장 유리한 반응 경로를 제공함을 보여주었다. [18] 종합하면, Cu 기반 LDH에서 이원 금속의 도입은 흡착 수소의 생성 및 수명 특성과 활용까지의 단계를 정밀하게 조절함으로써 질산염 환원 반응과 수소 발생 반응 간의 균형을 제어하고, 질산염의 선택적 암모니아 전환을 가능하게 하는 핵심 설계 전략임을 보여준다.

3.2 격자 결함 설계를 통한 질산염 환원 반응 경로 제어

3.2.1 산소 빈자리와 전자 구조 최적화

이원 금속 조성 설계와 더불어 전이 금속 기반 LDH의 산소 빈자리 생성과 전자 구조 최적화를 통해 기존 양성자 결합 전자 전이 과정의 느린 질산염 흡착과 낮은 활성 사이트 활용의 문제를 해결하는 전략들이 연구되었다. 이러한 맥락에서, 주요 반응 중간체에 대한 선택성과 활성이 우수한 코발트(Co) 기반 LDH를 대상으로 전자 구조 조절과 산소 빈자리 구축을 병행함으로써, 질산염 환원 반응의 속도론과 반응 경로를 정밀하게 제어하고 환원 성능을 최적화하는 전략이 제시되고 있다 [19]. 전기화학적 증착 방법을 통해 결합 엔지니어링된 Co(II)Co(III)Al(III)-LDH 촉매는 CoAl-LDH 표면에 Co^{3+} (780.8 eV)와 Co^{2+} (782.7 eV)가 공존한다. Co^{3+} 의 비어있는 d-궤도는 d- π 하이브리드화를 통해 NO_3^- 의 N-O 반결합 궤도와 상호작용 하여 N-O 결합을 약화시키고 탈산소 에너지 장벽을 낮출 수 있다. Al^{3+} -O- Co^{3+} 결합을 통해서 전자는 Co^{2+} 에서 Co^{3+} 로 전달될 수 있으며 질산염에서 암모니아 환원 반응을 빠르게 하는 전자가 많은 영역을 만든다. 인가된 전기장 하에서 LDH 층간 내 물 분자는 수산화 이온과 양성자로 해리되며, 산소 빈자리가 존재할 때 수산화 이온이 Co^{2+} 활성 사이트에서 환원되어 수소 라디칼을 생성할 수 있다. 수소 라디칼은 N-O 결합을 끊고 N-H 결합을 하게함으로써 반응에 참여한다. 또한 Al^{3+} 의 8면체 배위는 강한 Al-O 결합을 통해 LDH의 층상 구조를 안정화하여 Co 활성 사이트의 응집이나 용해를 막는다. 산소 빈자리는 전자 트랩 역할을 하여 Co^{3+} 가 Co^{2+} 로 환원되게 하여 산화환원 사이클을 유지할 수 있다 (그림 2a).

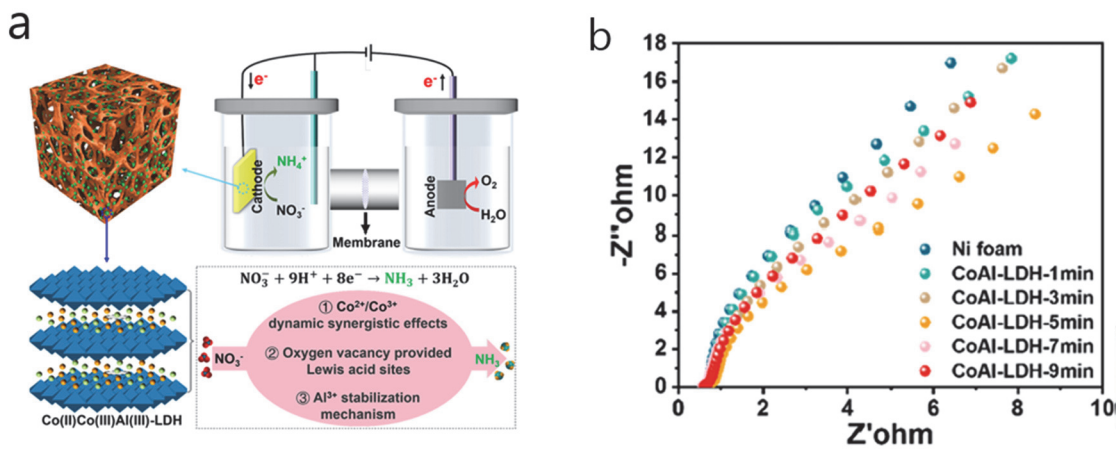


Fig. 2. (a) Schematic representation of the NitRR configuration and reaction mechanism and (b) electrochemical performance evaluation in 0.5 M Na_2SO_4 electrolyte with/without 100 ppm NO_3^- . (b) Nyquist plots (EIS) [19] Copyright (2025), Elsevier.

EIS (electrochemical impedance spectroscopy) 분석을 통해 지지체인 Ni 전극과 비교하여 특히 CoAl-LDH-5 min이 가장 낮은 저항을 보임을 알 수 있다. 이는 층간 CO_3^{2-} 이온의 동적 교환이 이온 확산을 향상시키고, 표면 산소 빈자리가 반응물 흡착을 최적화하여 계면 전달 효율을 높였기 때문이다 (그림 2b). 암모니아 수율은 전위가 음의 방향으로 이동함에 따라 $8.72 \mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ 에서 $20.58 \mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ 까지 증가하였다. 하지만 암모니아 페러데이 효율은 -0.35 V vs. RHE 에서 32.5% 이후로 감소하였다. 이러한 결과는 음전위 이동이 열역학적 구동력을 강화하여 8전자 전이 과정을 촉진하다가 전위가 -0.4 V 미만으로 떨어지면 수소 발생 반응이 증가하여 전자가 분산한 결과이다. 중간체인 NO_2^- 페러데이 효율은 0.2% 미만으로 유지되어 암모니아에 대한 높은 선택성을 보여주었다 [19].

3.2.2 금속 빈자리와 격자 왜곡

전통적인 단일 원자 촉매 구조는 물분자의 해리를 통해 수소종을 만들어 냈고 동시에 질산염 수소화에 필요한 최적의 금속-질소 결합 강도를 유지해야 한다. 이는 결국 질산염 환원 반응 성능을 저하시키는 한계에 직면한다. 이러한 한계를 극복하기 위해 배위 환경과 전하 분포를 조절하여 촉매 성능을 향상시키는 이중 부위 촉매가 제시되었지만, 이 또한 단일 지지체 위에 서로 다른 두 가지 금속 종을 제어해서 분리하는 것이 어렵다는 문제가 있다. 이에 따라 단일 원자와 지지체가 동시에 전기화학적 질산염 환원 반응에 참여하는 전략이 제시되어 왔다. 결합 엔지니어링을 통해 NiFe-LDH 상에 구리 단일 원자를 고정된 촉매는 반응 중간체의 흡착 거동을 정밀하게 조절함과 동시에, 수소 라디칼의 표면 농도와 수명을 효과적으로 제어할 수 있다. 구체적으로, 수열 합성법을 통해 제조된 NiZnFe-LDH에 수산화나트륨을 처리하여 Zn 원자를 선택적으로 식각함으로써 2가 금속 양이온 빈자리(vacancy-rich LDH, V-LDH)를 형성하였다. 이후 V-LDH를 CuCl_2 용액에 담지하는 공정을 통해 Cu 단일 원자가 고정된 CuSA-LDH 촉매를 얻었다 (그림 3). 이 과정에서 NiFe-LDH의 Ni^{2+} 활성

사이트는 LDH의 층상 구조를 안정적으로 유지하는 반면, Zn^{2+} 양이온은 선택적으로 제거되어 빈자리를 형성한다. Zn 빈자리의 생성은 국부적인 원자 배위 환경을 붕괴시켜 격자 대칭성을 깨뜨리며, 이러한 구조적 왜곡은 구리 단일 원자가 붕괴된 배위 사이트에 안정적으로 포획되도록 유도한다. 결과적으로 활성 표면적이 증가하고, 반응에 기여하는 활성 사이트의 밀도가 크게 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

Chronoamperometry 측정 결과, $-1.2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 에서 95.2%의 페러데이 효율 $1.78 \mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ 의 암모니아 수율을 보였다. 한편, CuSA/Ni-LH와 CuSA/Fe-LH는 각각 63.5%와 43.2%의 낮은 효율을 보였다. 이는 구리 단일 원자의 개별 효과가 아닌 아연 빈자리와 구리 단일 원자의 결합이 질산염 환원 반응의 활성을 높인다는 것을 알 수 있다. EPR (electron paramagnetic resonance) 분석에서는 NO_3^- 가 없는 전해질에서 CuSA/V-LDH는 V-LDH보다 강한 DMPO-H 신호를 보여 수소 라디칼이 효과적으로 생성되는 것을 확인할 수 있었다. 결론적으로, 금속 빈자리의 도입은 Cu 원자가 V-LDH 표면에 강하게 붙도록 할 뿐만 아니라 금속-지지체의 상호작용을 강하게 하고 단일 원자 구성을 안정하게 만든다는 것을 알 수 있었다 [20].

3.3 유기 분자 도입을 통한 LDH 촉매의 미세 구조 및 전하 전달 제어

전형적인 순수 무기 기반의 LDH 촉매는 이온 결합 기반 층상 구조의 특성상 본질적으로 낮은 전기 전도성과 불충분한 전자 전달 효율을 가지며, 이는 효율적인 질산염 환원 반응을 저해하는 주요 원인이 된다. 이러한 한계를 극복하기 위해, 최근 연구에서는 트라이메스산(trimesic acid, TA)과 같은 유기 분자를 도입하여 LDH의 물리화학적 특성을 근본적으로 개조하는 전략이 제시되었다. TA를 활용한 개질 전략은 단순한 표면 구조 변화를 넘어, LDH의 결정 구조와 전자 환경을 근본적으로 재구성함으로써 질산염 환원 성능을 최적화한다. TA 분자 내에 존재하는 세 개

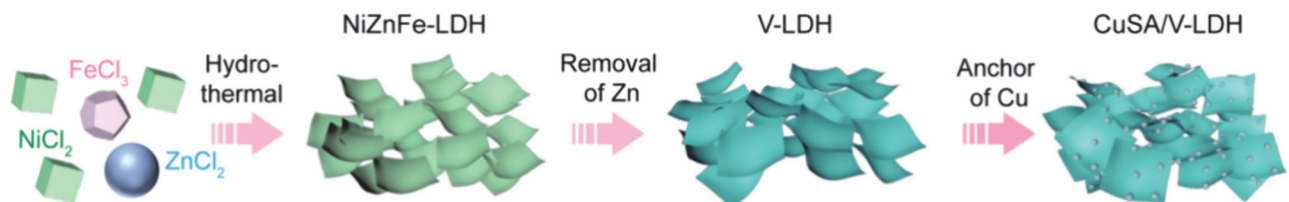


Fig. 3. Schematic illustration of the CuSA/V-LDH synthesis via defect engineering strategy. [20] Copyright (2025), American Chemical Society.

의 카복실기(-COOH)는 금속 수산화물종 $[M(OH)_6]^{n-6}$ ($M = Cu$ 또는 Co)들과 응축반응을 일으켜 구리와 코발트를 가 교한다. 이로써 공액된 2차원 층상 골격 구조를 촉진하며, 이는 LDH 고유의 낮은 전기 전도성을 획기적으로 개선한다. 또한, 활성 구리 및 코발트 사이트의 균일한 분산을 통해 이들 간의 시너지 상호작용을 최적화하는 핵심 기제로 작용한다. 구조적 관점에서 TA의 도입은 규칙적인 결정 성장을 억제하여 장범위 규칙성이 결여된 무정형(amorphous) 상태를 유도하며, 이는 X선 회절(X-Ray diffraction, XRD) 패턴상의 넓은 피크를 통해 입증된다. 완만하고 넓은 회절 피크는 구성 원자들이 규칙적인 격자 구조를 형성하지 못하고 무질서하게 배열된 전형적인 무정형 상태임을 의미한다. (그림 4a) 또한, 고분해능 투과전자현미경(high resolution transmission electron microscopy, HRTEM) 이미지에서 뚜렷한 격자 무늬(lattice fringe) 대신 무작위적인 명암 패턴이 관찰되는 것 역시 촉매가 원자 수준에서 무정형 구조를 구축하고 있음을 보여준다 (그림 4b). 무정형 구조는 격자 내에 다량의 불포화 배위 지점을 형성하여 질산염이 접근할 수 있는 유효 활성 사이트의 밀도를 극대화한다. 실제로, ECSA 측정 결과, TA가 도입된 $Cu_{0.67}Co_{0.33}$ -LDH/TA 촉매의 이중층 정전용량(C_{dl}) 값은 $0.161 \mu F \cdot cm^{-2}$ 로, 순수 $Cu_{0.67}Co_{0.33}$ -LDH 촉매($0.102 \mu F \cdot cm^{-2}$) 대비 유의미하게 증가하여 더 넓은 반응 면적을 제공함을 알 수 있다.

이러한 전도성 및 구조적 개선은 실제 전기화학적 성능 향상으로 직결된다. $Cu_{0.67}Co_{0.33}$ -LDH/TA 촉매는 $-0.6 V$ vs. RHE라는 낮은 저전위 영역에서도 $355.9 \mu mol \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1}$ 의 높은 암모니아 수율을 기록했다. 이는 동일한 전위 조건의 순수 $Cu_{0.67}Co_{0.33}$ -LDH 촉매 대비 약 6.3배 향상된 수치이

다. 또한, 해당 저전위 조건에서 패러데이 효율 역시 기존 71%에서 93.9%로 크게 개선되었는데, 이는 유기 분자 도입이 에너지 효율을 높이면서도 부반응을 억제하여 저전위 구동 환경에서 암모니아 합성을 가속화하는 핵심적인 역할을 수행함을 입증한다 [21].

4. 구조 제어를 통한 촉매 설계 전략

4.1 1차원 나노와이어 코어-셸 구조를 이용한 탠덤 촉매 설계 전략

앞서 언급했듯이, 질산염의 전기화학적 암모니아 전환 반응은 8개의 전자와 9개의 양성자가 관여하는 다단계 양성자 보조 전자 전이 경로를 따르며, 이는 매우 복잡한 반응 메커니즘을 수반한다. 각 단계별 요구되는 중간체의 흡착 에너지 및 반응 활성화 장벽이 상이하기 때문에, 단일 활성점만으로는 초기 NO_3^- 환원 단계 ($*NO_3 \rightarrow *NO_3H$)와 NO_2^- 수소화 단계 ($*NO_2 \rightarrow *NO_2H$)의 반응 활성화 장벽을 동시에 최적화하는 데 한계가 있다.

이러한 한계를 극복하기 위해, 최근 연구들은 서로 다른 활성점의 시너지 효과를 기대할 수 있는 탠덤(tandem) 촉매 설계에 주목하고 있다. 특히, 구리 기반의 나노와이어를 코어로 삼아 그 표면에 LDH를 수직 성장시킨 1차원 코어-셸 이중 접합 구조는 NO_3^- 탈산소화와 NO_2^- 수소화라는 두 가지 독립적인 공정을 공간적으로 분리하여 조절함으로써 전체 질산염 환원 반응 효율을 극대화하는 전략을 제시한다. 대표적인 예로, 최근 보고된 CoFe LDH/ $Cu_{2+1}O$ NWs와 [22] NiCo LDH/ Cu NWs 시스템은 [23] 각각 중

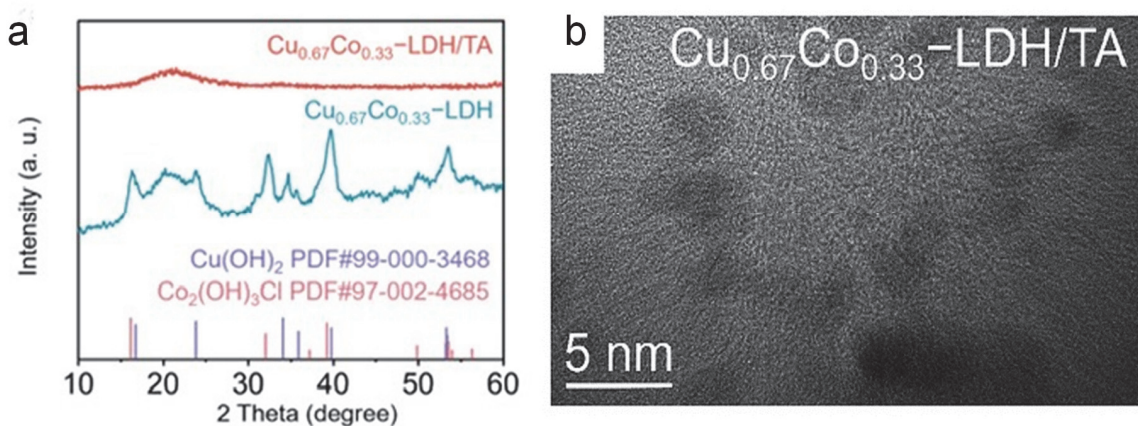


Fig. 4. (a) XRD patterns $Cu_{0.67}Co_{0.33}$ -LDH/TA and $Cu_{0.67}Co_{0.33}$ -LDH and (b) a HRTEM image of $Cu_{0.67}Co_{0.33}$ -LDH/TA. [21] Copyright (2025), Elsevier.

성 조건에서의 효율성과 산업적 수준의 높은 암모니아 부분 전류 밀도를 기록했다는 점에서 코어-셸 탠덤 전략의 유효성을 증명하였다 (그림 5). 두 연구는 전도성이 우수한 구리 기반의 나노와이어를 지지체로 활용하여 LDH 활성층을 전착(electrodeposition)함으로써 반응 표면적과 전자 전달 효율을 동시에 개선하였다. Duan 등은 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 나노 와이어 전구체의 열처리를 통해 생성된 Cu_{2+1}O 나노 와이어(직경 약 143.4 nm)를 코어로 하고, 그 위에 CoFe LDH 활성층(두께 약 73.9 nm)을 전착하여 밀집된 1차원 코어-셸 구조를 구축하였다 [22]. 한편, Zhang 등은 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 나노와이어를 전기화학적으로 환원시켜 Cu 나노와이어로 전환시키고, 그 표면에 NiCo LDH 나노시트를 수직으로 전착시켜 기공이 풍부한 계층적(hierarchical) 구조를 형성함으로써 전해질 확산과 가스 방출을 위한 수많은 채널을 확보하였다. 이러한 이중 접합 구조는 계면을 통한 전자 전이를 유도한다. 특히 NiCo LDH/Cu NWs 시스템에서 Cu 나노와이어에서 NiCo LDH로의 전자 이동이 확인되었으며, 이러한 계면을 통한 전자 전이는 NO_3H , NO_2H 등 주요 중간체의 흡착 강도를 최적화하고 전체 반응 전위를 크게 낮춤으로써 반응성을 최적화하는 핵심 기제로 작용한다 [23].

코어-셸 구조 내에서의 탠덤 촉매 작용은 질산염 환원 반응의 단계별 속도 불균형을 해결한다. 구리 기반의 코어 층이 질산염에 대한 우수한 결합력을 바탕으로 NO_2^- 로의 초기 환원 반응을 주도하며, 생성된 중간체가 인접한 LDH 셸에서 낮은 에너지 장벽 하에 암모니아로 신속히 전환될 수 있는 기반을 마련한다. DFT 계산과 operando DEMS (differential electrochemical mass spectrometry) 실험 결과, Cu 나노 와이어 단독 시스템에서는 $^*\text{NO}_3$ 에서 $^*\text{NO}_2\text{H}$ 로의 에너지 장벽이 0.54 eV로 높게 나타나 NO_2^- 부산물이 축적되는 경향을 보였다. 그러나 LDH 셸층이 도입됨에 따라 코어에서 생성된 NO_2^- 중간체는 즉시 인접한 LDH 층으로 이동하여 후속 환원 단계를 거쳐

NiCo LDH/Cu NWs 시스템은 해당 수소화 단계의 장벽이 0.08 eV까지 획기적으로 낮아져 암모니아 선택도를 크게 향상시킨다. CoFe LDH/ Cu_{2+1}O NWs 역시 흡착 수소 공급 및 중간체 흡착 조절을 통해 수소화 공정을 가속화하여 탠덤 설계의 시너지를 극대화한다 [22]. 이러한 설계 전략을 바탕으로 각기 다른 응용 목표에서 탁월한 성능 향상을 거두었다. CoFe LDH/ Cu_{2+1}O NWs 촉매는 기존의 강알칼리성 전해질이 아닌 중성 매질에서 95.58%의 높은 패러데이 효율과 $7.01 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ 의 암모니아 수득률을 기록하며 지하수 내 질산염 제거의 실용적 가능성을 보여주었다. 반면, NiCo LDH/Cu NWs 시스템은 산업적 대량 생산에 적합한 $570 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 의 높은 부분 전류 밀도 조건에서도 94.25%의 높은 패러데이 효율을 유지하였으며, 특히 막-전극 접합체(membrane electrode assembly, MEA) 테스트에서도 $300 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 이상의 안정적인 부분 전류 밀도를 보여주며 상용화 가능성을 입증하였다. 또한, 두 시스템 모두 1차원 구조의 물리적 안정성과 이중 접촉 계면 접합력을 바탕으로 장시간 구동에도 구조적 붕괴 없이 장기적인 안정성을 보여주었다 [23].

4.2 MOF 기반 LDH 촉매 설계 전략

LDH는 조성 조절이 용이하고 구조적 안정성이 우수하다는 장점에도 불구하고, 나노시트 간 응집으로 인한 비표면적 감소, 활성점의 부족 등과 같은 구조적 한계를 지닌다. 이러한 한계는 질산염 환원 반응에서 반응물의 접근성 및 중간체 전환 효율을 억제시키기 때문에 암모니아 선택도와 촉매 반응 효율을 저하시키는 요인으로 작용할 수 있다.

최근에는 이러한 LDH의 구조적 한계를 극복하기 위해 MOF (metal organic framework) 기반 LDH의 개념이 등장하였다. MOF는 단일 또는 클러스터 형태의 전이 금속을 노드로 하고 유기 리간드를 연결체로 하는 결정성 다공성 물질로, 높은 비표면적 및 우수한 열적 안정성을 나타내

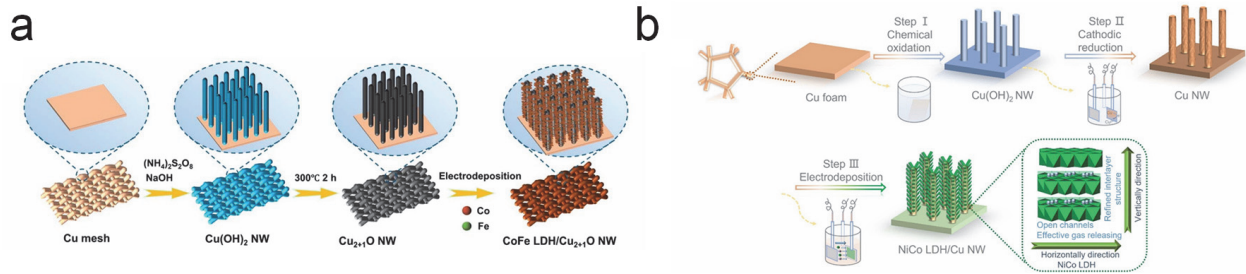


Fig. 5. (a) Schematic illustration of the preparation of CoFe LDH/ Cu_{2+1}O NWs. [22] Copyright (2017), The Royal Society of Chemistry. (b) Schematic illustration of preparation of NiCo LDH/Cu NW for the electrocatalyst. [23] Copyright (2023), American Chemical Society.

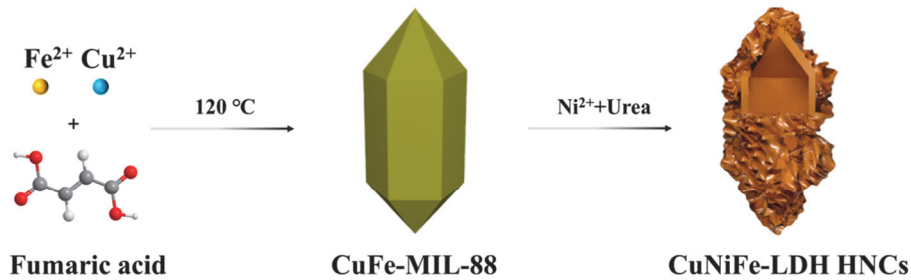


Fig. 6. Schematic illustration of the synthetic route of CuNiFe-LDH HNCs. [24] Copyright (2025), American Chemical Society.

는 것을 특징으로 한다. 이러한 MOF는 최종 촉매 물질로 작용하지는 않지만, 자신의 구조를 남긴 채 화학적으로 소모되며, 다른 물질의 형태를 만들어주는 템플릿으로 활용된다. 이와 같은 MOF 기반 LDH의 형성 개념은 그림 6에 제시된 합성 모식도를 통해 직관적으로 확인할 수 있다. 그 예로, CuNiFe-LDH 중공 나노케이지는 방추형 Cu-Fe 기반 MIL-88 MOF를 전구체로 사용하여 합성되었다. 이 과정에서 Ni 이온과의 치환 및 부분적 식각, 가수분해가 진행되며 MOF의 결정 형태를 유지한 채 LDH로 전환되는 의사형상 전환(pseudomorphic transformation)이 발생한다. 그 결과 단일 껍질을 갖는 메조 다공성 중공 나노케이지 구조가 형성되며 벌크 LDH와는 구별되는 높은 내부 공동과 나노시트 기반 셀 구조의 특징이 나타난다. 이러한 구조는 기존 LDH에서 문제로 지적되던 낮은 비표면적과 활성점 부족의 한계를 극복하여 이를 크게 향상시키고 반응물 및 생성물의 물질 전달을 촉진하는 데 기여한다 [24].

이와 같은 구조적 특성은 질산염 환원 반응에서의 촉매 성능 향상과도 직접적으로 연관될 수 있다. 실제로 여러 MOF 기반 LDH 촉매에서는 높은 암모니아 패러데이 효율과 장시간 반응 조건에서도 안정적인 성능 유지가 보고되었으며, 이러한 성능 향상은 단순한 조성 효과보다는 MOF 기반 구조 설계에 따른 효과로 해석된다. 특히, 지르코늄 기반 MOF인 UiO-66과 ZnFe-LDH를 결합한 복합 전극 시스템의 경우, UiO-66은 LDH 나노시트의 응집을 물리적으로 억제하는 지지체 역할로 작용한다. UiO-66의 높은 비표면적 및 3차원 다공성 구조는 LDH 나노시트가 균일하게 분산 및 고정될 수 있는 공간을 주며, 이로 인해 LDH에서 제한적이었던 활성점의 접근성이 크게 증가한다. 또한, UiO-66에 존재하는 Zr 중심은 전극 내 전자 전달 경로를 원활하게 만들어주어, LDH 단독 촉매 대비 반응에 실제로 참여 가능한 활성점의 활용 효율을 향상시킨다. 이러한 구조적 역할은 LDH 단독 촉매에서 제한적이었던 반응 효율을 보완하며 MOF와 LDH의 결합이 단순 조성 변화가 아닌 LDH의 구조적 한계를 극복할 수 있음을 보여준다 [25].

4.3 층간 음이온 제어 기반 LDH 촉매 설계 전략

LDH는 일반적으로 층간에 탄산염(CO_3^{2-})이 삽입된 형태가 가장 보편적이거나, 탄산염 삽입형 LDH는 층간 간격이 7.56 \AA 수준으로 낮게 유지되어, 전기화학적 질산염 환원 반응에서 반응물인 NO_3^- 의 확산 및 활성 부위로의 접근이 제한되는 요소가 된다.

이를 해결하기 위해 해당 연구에서는 전기화학적 재구조화(electrochemical reconstruction) 공정을 통해 질산염이 층간에 의도적으로 삽입된 CuCo-LDH 촉매를 합성하였다. 구체적으로, 합성 시 Cu와 Co 공급원으로 질산염 기반 전구체($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)를 사용하여 시스템 내 질산염 농도를 높게 유지하여 질산염이 층간에 유입될 수 있는 환경을 조성하고, 질산염이 포함된 H-type cell에서 전기화학적 재구조화공정을 거쳐 층간 음이온 구조를 질산염 형태로 고정하여 최종 질산염 삽입형 CuCo-LDH 촉매를 얻었다. 그 결과, 층간 간격이 8.1 \AA 으로 확장되었으며, 이는 반응물인 질산염 이온이 촉매 내부의 활성 사이트로 이동하는 물질 전달(mass transport) 경로를 효과적으로 확보해주었다. 또한, 층간에 자리 잡은 질산염은 단순 구조체로서의 역할을 넘어 외부 질산염에 대한 강한 화학적 친화도를 제공하여 전극 표면에서의 질산염 흡착 용량을 극대화하였다. 이러한 시너지 효과를 바탕으로, 해당 촉매는 -0.6 V vs. RHE 전압 조건에서 99.12%의 질산염 제거율과 94.07%의 높은 암모니아 선택도, 그리고 $1.06\text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 의 우수한 암모니아 수율을 달성하였다. 이는 동일 조건 하에서 31.77%의 암모니아 제거율에 그친 일반 구리 전극과 비교했을 때 비약적인 성능 향상이다. 특히, 고농도 질산염 환경에서도 20회 이상의 반복 사이클동안 질산염 제거율은 87% 이상을 꾸준히 유지하였으며, 패러데이 효율 역시 큰 성능 저하 없이 72% 이상으로 유지함으로써 실제 산업 폐수 처리의 적용 가능성을 보여주었다 [26]. 나아가, 본 논문에서 인용한 LDH 전기촉매의 질산염 환원 반응 특성을 표 2에서 비교하였다.

Table 2. Performance comparison of various LDHs.

LDH	Electrolyte	Potential	NH ₃ FE	NH ₃ yield	Ref.
CuCoAl-LDH	0.5 M Phosphate buffer + 50 mM KNO ₃	-0.8 V (vs. RHE)	99.5%	0.22 mol·h ⁻¹ ·g ⁻¹	17
CuNi-LDH	0.1 M KOH + 100 mM KNO ₃	-0.4 V (vs. RHE)	94.65%	2.73 ± 0.15 mg·h ⁻¹ ·cm ⁻²	18
CoAl-LDH (CoAl-LDH-5 min)	0.5 M Na ₂ SO ₄ + 100 ppm NO ₃ ⁻	-0.35 V (vs. RHE)	32.5%	≈ 11 μg·h ⁻¹ ·mg _{cat} ⁻¹	19
CuSA/V-LDH	0.1 M Na ₂ SO ₄ + 100 mg·L ⁻¹ NaNO ₃	-1.2 V (vs. Ag/AgCl)	95.2%	1.78 mg·h ⁻¹ ·cm ⁻²	20
Cu _{0.67} Co _{0.33} -LDH/TA	0.1 M Na ₂ SO ₄ +10 mM NO ₃ ⁻	-0.6 V (vs. RHE)	93.9%	355.9 μmol·mg ⁻¹ ·h ⁻¹	21
CoFe LDH/ Cu ₂₊₁ O NWs	0.5 M Na ₂ SO ₄ + 50 mg·N L ⁻¹	-0.79 V (vs. RHE)	95.85%	7.01 mg·h ⁻¹ ·cm ⁻²	22
NiCo LDH/Cu NW	1 M KOH + 32.3 mM NO ₃ ⁻	-0.214 V (vs. RHE)	N/A	2.72 mmol·h ⁻¹ ·cm ⁻²	23
CuNiFe-LDH HNCs	0.05 M Na ₂ SO ₄ +50 mM NaNO ₃	-1.2 V (vs. RHE)	90.1%	3.58 mg·h ⁻¹ ·cm ⁻²	24
U6/ZF-LDH	100 mg·L ⁻¹ NO ₃ ⁻ -N	0.20 A, 4 h (chronopotentiometry)	89.5%	N/A	25
CuCo- NO ₃ ⁻ LDH	0.5 M Na ₂ SO ₄ + 10 mM NO ₃ ⁻	-0.6 V (vs. RHE)	N/A	10.6 mmol·h ⁻¹ ·cm ⁻²	26

5. 결론

전기화학적 질산염 환원 반응은 수계 환경의 오염 물질인 질산염을 고부가가치 화학물질인 암모니아로 전환할 수 있는 동시에, 상온 및 상압 조건에서 구동 가능하다는 점에서 탄소중립 사회를 위한 유망한 암모니아 생산 기술로 주목받고 있다. 특히, LDH 기반 촉매는 금속 조성 및 구조를 정밀하게 제어할 수 있고, 수소 발생 반응에 대한 높은 과전압을 바탕으로 불필요한 부반응을 억제하면서 질산염 환원에 유리한 흡착 수소를 효과적으로 활용할 수 있어 질산염 환원 촉매로서 뚜렷한 장점을 지닌다. 본 리뷰에서는 LDH 촉매의 구조적 특성과 전기화학적 질산염 환원 메커니즘을 기반으로, 성능 향상을 위한 핵심 촉매 설계 전략을 종합적으로 정리하였다. 이원 금속 조성 설계를 통해 반응 단계별 역할 분담을 구현하고, 산소 및 금속 빈자리 도입과 유기 리간드 수식을 통해 전자 구조와 전하 전달 특성을 최적화함으로써 암모니아 선택도와 생성 속도를 동시에 향상시킬 수 있음을 확인하였다. 또한 1차원 코어-셸 탠덤 구조, MOF 기반 다공성 LDH, 층간 음이온 제어 전략과 같은 구조적 설계 접근은 물질 전달 및 반응 속도 불균형 문제를 효과적으로 해소하여 고전류 밀도 조건에서도 우수한 성능을 달성할 수 있음을 보여주었다. 특히, 일부 LDH 기반 촉매 시스템은 수백 mA·cm⁻² 수준의 높은 부분 전류 밀도와 우수한 암모니아 선택도를 유지하며, 막전극접합체 기반 구동에서도 안정적인 성능을 나타낼 것으로 기대되어, LDH 촉매의 실용화 가능성을 입증하였다. 이는

LDH가 실험실 수준을 넘어 실제 그린 암모니아 생산 시스템으로 확장될 수 있는 잠재력을 지니고 있음을 시사한다. 향후 연구에서는 MEA 기반 연속 공정의 실질적 적용을 위해, 고전류 밀도 조건에서 장시간 구동 시 발생하는 LDH의 구조 재배열, 금속 용출, 층간 음이온 변화에 의한 활성 저하를 억제할 수 있는 수백 시간 규모의 장기 안정성 확보와 활성 수소의 표면 체류 및 전달을 정밀하게 제어할 수 있는 다중 스케일 구조 설계 전략이 요구된다. 이 외에도, 실제 산업 폐수 환경에서의 내구성을 검증하기 위해 실제 폐수 및 복합 이온 환경에서의 질산염 환원 성능과 선택도 유지 전략이 요구된다. 더 나아가, 궁극적인 상용화를 위한 촉매 합성 공정의 단순화, 대면적 전극 제조 가능성에 대한 추가적인 연구가 필요하다. 종합적으로, LDH 기반 촉매는 조성, 결함, 구조를 아우르는 다차원 설계가 가능한 유연한 플랫폼으로서, 전기화학적 질산염 환원을 통한 지속가능한 암모니아 생산 기술의 실용화를 앞당길 수 있을 것으로 기대된다.

ORCID

Keon-Han Kim

<https://orcid.org/0000-0002-3099-1939>

감사의 글

이 논문은 국립부경대학교 자율창의학술연구비(2025년)에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

- [1] R. F. Service, *Science*, **345**, 610 (2014).
doi: <https://doi.org/10.1126/science.345.6197.610>
- [2] T. Kandemir, M. E. Schuster, A. Senyshyn, M. Behrens, and R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 12723 (2013).
doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201305812>
- [3] Z. Y. Wu, M. Karamad, X. Yong, Q. Huang, D. A. Cullen, P. Zhu, C. Xia, Q. Xiao, M. Shakouri, F. Y. Chen, J. Y. Kim, Y. Xia, K. Heck, Y. Hu, M. S. Wong, Q. Li, I. Gates, S. Siahrostami, and H. Wang, *Nat. Commun.*, **12**, 2870 (2021).
doi: <https://doi.org/10.1038/s41467-021-23115-x>
- [4] K. H. Kim and J. Lim, *Catalysts*, **15**, 172 (2025).
doi: <https://doi.org/10.3390/catal15020172>
- [5] M. Ahmadi and M. Nazemi, *Cell Rep. Phys. Sci.*, **6**, 102497 (2025).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2025.102497>
- [6] C. Tang and S. Z. Qiao, *Chem. Soc. Rev.*, **48**, 3166 (2019).
doi: <https://doi.org/10.1039/c9cs00280d>
- [7] S. Z. Andersen, V. Čolić, S. Yang, J. A. Schwalbe, A. C. Nielander, J. M. McEnaney, K. Enemark-Rasmussen, J. G. Baker, A. R. Singh, B. A. Rohr, M. J. Statt, S. J. Blair, S. Mezzavilla, J. Kibsgaard, P.C.K. Vesborg, M. Cargnello, S. F. Bent, T. F. Jaramillo, I.E.L. Stephens, J. K. Nørskov, and I. Chorkendorff, *Nature*, **570**, 504 (2019).
doi: <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1260-x>
- [8] X. Cui, C. Tang, and Q. Zhang, *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1800369 (2018).
doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.201800369>
- [9] K. H. Kim, J. W. Choi, H. Lee, B. C. Moon, D. G. Park, W. H. Choi, and J. K. Kang, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 23283 (2018).
doi: <https://doi.org/10.1039/c8ta08334g>
- [10] J. Li, R. T. Gao, X. Liu, X. Zhang, L. Wu, and L. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **15**, 42501 (2023).
doi: <https://doi.org/10.1021/acscami.3c07000>
- [11] K. H. Kim, S. Kim, B. C. Moon, J. W. Choi, H. M. Jeong, Y. Kwon, S. Kwon, H. S. Choi, and J. K. Kang, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 8274 (2017).
doi: <https://doi.org/10.1039/c7ta01623a>
- [12] Y. Zeng, C. Priest, G. Wang, and G. Wu, *Small Methods*, **4**, 2000672 (2020).
doi: <https://doi.org/10.1002/smtd.202000672>
- [13] H. Lee, K. H. Kim, R. R. Rao, D. G. Park, W. H. Choi, J. H. Choi, D. W. Kim, D. H. Jung, I.E.L. Stephens, J. R. Durran, and J. K. Kang, *Mater. Horiz.*, **11**, 4115 (2024).
doi: <https://doi.org/10.1039/d4mh00418c>
- [14] K. H. Kim, H. Lee, X. Huang, J. H. Choi, C. Chen, J. K. Kang, and D. O'Hare, *Energy Environ. Sci.*, **16**, 663 (2023).
doi: <https://doi.org/10.1039/d2ee03461a>
- [15] Y. Xu, K. Ren, T. Ren, M. Wang, Z. Wang, X. Li, L. Wang, and H. Wang, *Appl. Catal. B*, **306**, 121094 (2022).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121094>
- [16] Y. Wang, L. Zhang, Y. Niu, D. Fang, J. Wang, Q. Su, and C. Wang, *Green Chem.*, **23**, 7594 (2021).
doi: <https://doi.org/10.1039/d1gc01913a>
- [17] W. Wang, J. Chen, and E. C. M. Tse, *J. Am. Chem. Soc.*, **145**, 26678–26687 (2023).
doi: <https://doi.org/10.1021/jacs.3c08084>
- [18] H. Li, S. Li, R. Guan, Z. Jin, D. Xiao, Y. Guo, and P. Li, *ACS Catal.*, **14**, 12042–12050 (2024).
doi: <https://doi.org/10.1021/acscatal.4c03245>
- [19] Y. Chen, Y. Bai, Z. Fang, K. Jia, X. Jiang, J. Li, and W. Fan, *Surf. Interfaces*, **72**, 107105 (2025).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2025.107105>
- [20] Y. Ren, J. Wang, L. Yang, Q. Gao, P. Li, Y. Zhang, Y. Xiong, Z. Fan, X. Quan, and Y. Liu, *Environ. Sci. Technol.*, **59**, 11414–11425 (2025).
doi: <https://doi.org/10.1021/acs.est.5c04310>
- [21] F. Chen, X. Y. Zhong, J. Ding, X. Chen, X. Liao, Z. Jiang, Y. Xiong, Z. Jin, and M. Jiang, *J. Colloid Interface Sci.*, **701**, 138664 (2026).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2025.138664>
- [22] Y. Duan, P. Yang, S. Zhang, Q. Song, Y. Li, X. Liu, and M. Li, *J. Mater. Chem. A*, **13**, 30280 (2025).
doi: <https://doi.org/10.1039/d5ta04134a>
- [23] X. Zhang, X. Liu, Z. F. Huang, L. Guo, L. Gan, S. Zhang, M. Ajmal, L. Pan, C. Shi, X. Zhang, G. Yang, and J. J. Zou, *ACS Catal.*, **13**, 14670–14679 (2023).
doi: <https://doi.org/10.1021/acscatal.3c04541>
- [24] Y. Fu, Y. Li, F. Fan, B. Chen, X. Hou, Y. Li, H. Li, Y. Fu, and W. Qi, *ACS Catal.*, **15**, 6918–6928 (2025).
doi: <https://doi.org/10.1021/acscatal.4c07320>
- [25] M. Yang, G. Wei, Y. Zhu, X. Zhang, L. Qin, and L. Zhang, *J. Environ. Manage.*, **395**, 127704 (2025).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2025.127704>
- [26] X. Liu, S. Zhang, M. Liu, K. Zhang, Y. Cao, Y. Wu, Y. Wang, X. Xu, and D. Wu, *Environ. Res.*, **285**, 122559 (2025).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2025.122559>