

Pt/GDC/Pt 셀을 이용한 물과 질소로부터 전기화학적 암모니아 합성

정하나* · 김종남 · 유충열 · 주종훈 · 유지행 · 송기창* · Monika Sharma · 윤형철†

한국에너지기술연구원
 305-343 대전광역시 유성구 장동 71-2

*건양대학교 대학원 화학공학과

320-711 충남 논산시 내동 26

(2013년 9월 13일 접수, 2013년 11월 7일 수정본 접수, 2013년 11월 12일 채택)

Electrochemical Synthesis of Ammonia from Water and Nitrogen using a Pt/GDC/Pt Cell

Hana Jeoung*, Jong Nam Kim, Chung-Yul Yoo, Jong Hoon Joo, Ji Haeng Yu, Ki Chang Song*,
 Monika Sharma and Hyung Chul Yoon†

Department of Clean Fuel, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

*Department of Chemical and Biochemical Engineering, Konyang University, 26 Nae-dong, Nonsan, Chungnam 320-711, Korea

(Received 13 September 2013; Received in revised form 7 November 2013; accepted 12 November 2013)

요 약

본 연구에서는 Pt/GDC/Pt 셀을 이용하여 상압에서 물과 질소로부터 전기화학적으로 암모니아를 합성하는 연구를 수행하였다. 수분이 포화된 질소분위기에서 작동온도(400~600 °C)와 전압(OCV(Open Circuit Voltage)~1.2 V)에 대한 전기화학적 특성 평가를 수행하였고, 암모니아 합성량을 정량 분석하였다. 정전압 하에서 작동온도의 증가에 따라 인가 전류의 증가로 암모니아 합성량은 증가하였으나, Pt 전극에서 암모니아 합성에 필요한 질소의 화학적 해리 흡착 반응의 한계로 페러데이 효율(faradaic efficiency)은 감소하였다. 600 °C에서 최대 암모니아 합성량인 $3.67 \times 10^{-11} \text{ mols}^{-1} \text{cm}^{-2}$ (6.7 mA) 얻었고 페러데이 효율은 0.1%이다.

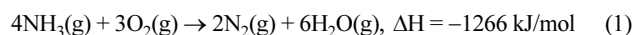
Abstract – Electrochemical ammonia synthesis from water and nitrogen using a Pt/GDC/Pt cell was experimentally investigated. Electrochemical analysis and ammonia synthesis in the moisture-saturated nitrogen environment were performed under the operating temperature range 400~600 °C and the applied potential range OCV (Open Circuit Voltage)~1.2 V. Even though the ammonia synthesis rate was augmented with the increase in the operating temperature (i.e. increase in the applied current) under the constant potential, the faradaic efficiency was decreased because of the limitation of dissociative chemisorption of nitrogen on the Pt electrode. The maximum synthesis rate of ammonia was $3.67 \times 10^{-11} \text{ mols}^{-1} \text{cm}^{-2}$ with 0.1% faradaic efficiency at 600 °C.

Key words: Electrochemical Ammonia Synthesis, Electrochemistry, Water, Nitrogen

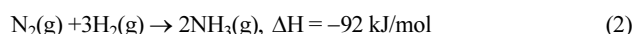
1. 서 론

기후 변화에 따른 온실 가스 배출량 규제와 화석 연료 고갈에 대비하기 위하여 대체 연료로 수소의 저장체인 암모니아(17.6 wt% H₂)를 활용하여 연료전지[1-4], 자동차 연료[5] 등에 적용하는 연구 사례가 보고되고 있다. 무탄소 에너지 담체(energy carrier)인 암모니아는 21 °C, 7.86 barg에서 액화하여 수소보다 저장 및 이송이 용이하며, 완전 연소 시 (1)식과 같이 물과 질소만을 배출한다. 또한, 암모니아는 화석연료(HHV LPG: 19 GJ/m³, HHV CNG: 10.4 GJ/m³)와

가까운 높은 부피당 에너지 밀도(HHV NH₃: 13.6 GJ/m³)를 가지고 있다[6].



암모니아는 천연가스 개질 또는 석탄의 가스화를 통해 얻은 수소와 질소를 이용하여 고온(450~500 °C), 고압(150~300 bar)인 Haber-Bosch 공정을 통해 (2)식과 같이 합성된다.



질소의 높은 활성화 에너지(945.41 kJ/mol)를 낮추기 위하여, Harbor-Bosch 공정에서는 Fe, Co 또는 Ru 촉매를 사용하지만[7], 열역학적 한계로 인하여 10~15% 암모니아 전환율을 나타내고 있다[8]. 이와 같이 Haber-Bosch 공정을 통한 암모니아 생산 시 36.7 GJ/tonN H₃[9]의 많은 에너지를 사용하고 있으며, 화석연료의 사용에 따라

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hyoon@kier.re.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.

1.2 ton CO₂/N H₃[10]의 다량의 온실가스를 배출하는 단점을 가지고 있다.

이러한 Haber-Bosch 공정의 단점을 보완하기 위해 상압에서 (3)식과 같이 수소와 질소를 원료로 고체산화물 전해질을 이용하여 전기화학적으로 암모니아를 합성하는 연구가 보고되고 있었으나[11-13], 고순도의 수소가 필요하다는 단점이 있다.

음극반응(anodic reaction): $3\text{H}_2 \rightarrow 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$

양극반응(cathodic reaction): $\text{N}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{NH}_3$ (3)

이에 최근에 (4)식과 같이 기존의 원료인 수소 대신 물을 사용하고 프로톤 전도 고체산화물(Pd/SCY/Ru-based catalyst, [14]) 및 고분자(Pt/Nafion/Ru, [15])를 이용하여 전기화학적으로 암모니아를 합성하는 방법을 보고 하였다.

음극반응(anodic reaction): $3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{H}^+ + \frac{3}{2}\text{O}_2 + 6\text{e}^-$

양극반응(cathodic reaction): $6\text{H}^+ + \text{N}_2 + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{NH}_3$ (4)

프로톤(H⁺) 전도 고체산화물 전해질은 공기 중의 CO₂, H₂O 등과 반응으로 carbonates, hydroxides 형성이 되어 분해되기 때문에 제조의 어려움 및 안정성의 문제점이 있으며[16], polymer exchange membrane(Nafion)을 이용한 저온 수전해의 경우 고온 수전해(800~1000 °C)에 비하여 수전해 효율이 낮은 문제점이 있다.

이러한 저온 수전해의 단점과 프로톤 고체산화물 전해질의 안정성 문제를 해결하기 위하여, 본 연구에서는 낮은 온도에서 산소이온 전도도가 높은 Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}(CGO91)[17,18]와 Pt 전극을 이용하여 수분이 포화된 질소분위기에서 온도(400~600 °C)와 전압(OCV(Open Circuit Voltage)~1.2 V)에 대한 전기화학적 특성평가를 수행하였고, 암모니아 합성량을 정량 분석하였다.

2. 실험

2-1. Pt/GDC/Pt 셀 및 반응기 제작

Fig. 1은 산소이온 전도 고체산화물 전해질을 이용하여 물과 질소로부터 전기화학적으로 암모니아를 합성하는 반응을 나타낸다. 양극에 원료인 물과 질소를 공급하여 암모니아와 산소이온이 생성되며, 산소이온은 고체산화물 전해질을 따라 음극으로 전도되고, 음극에서는 산소이온이 산화되어 산소를 방출하게 된다.

Fig. 2은 Pt/GDC/Pt 셀의 제조 과정을 나타낸다. 실험은 전해질 제조, 전극 코팅, 반응기 제조, 암모니아 합성 및 농도 분석 순으로 진행하였다. 전해질 지지체를 제작하기 위하여 Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}(CGO91) 분말 3 g을 1 inch 크기의 금속 몰드에 넣어 1.5 ton의 압력으로 일축 가압하여 디스크형 펠렛을 제조하였다. 제조한 CGO91 펠렛을 다시 냉간 등방압 성형기로 3.0 ton에서 이차적인 압축을 한 뒤, 1600 °C에서 5시간 소결시킨 후 1 mm 두께로 연마하여 치밀한 시편을 얻었다. Platinum paste를 시편 양면에 면적 1 cm²로 도포한 뒤, 900 °C에서 3시간 동안 열처리 된 Pt 전극에 Pt mesh를 부착하고 다시 900 °C에서 1시간 동안 열처리를 하여 전해질 지지체형 셀을 제조하였다.

Fig. 3는 본 실험에 사용한 반응기의 개략도를 나타낸다. 유리파우더와 ethylene glycol을 섞은 유리 밀봉재를 이용하여 제조된 셀을 과 같이 반응기에 장착한 뒤 700 °C에서 1시간 유지시키며, 유리 밀봉재가 연화되도록 조치한 후 측정 온도까지 서서히 냉각시켰다.

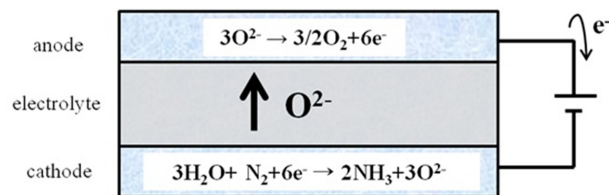


Fig. 1. Electrochemical ammonia synthesis from water and nitrogen using an oxygen ion conducting electrolyte.

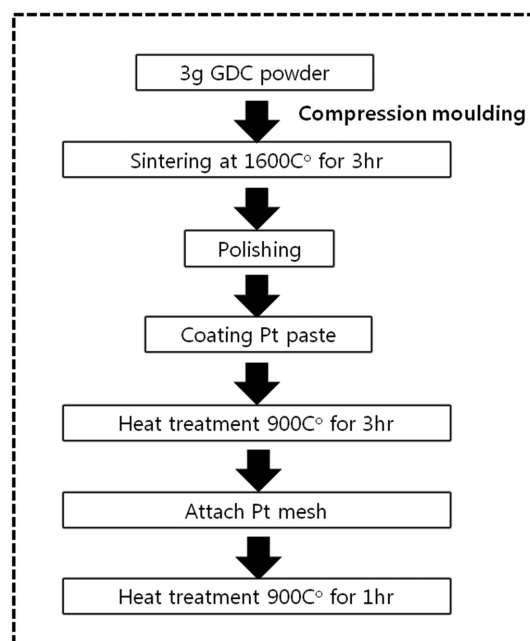


Fig. 2. Preparation of a Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}/Pt electrolytic cell.

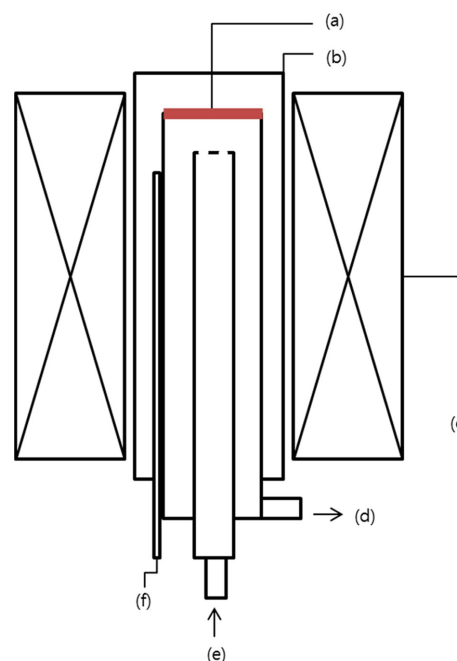


Fig. 3. Experimental setup for the electrochemical ammonia synthesis from water and nitrogen.

- (a) Pt/GDC/Pt cell
- (b) Quartz tube
- (c) Furnace
- (d) Gas outlet
- (e) Gas inlet
- (f) Thermocouple

2-2. 암모니아 포집 및 정량 분석

3 vol%의 수증기를 포함한 50 sccm의 질소를 반응기 내로 공급한 뒤 합성된 암모니아를 포집하기 위하여 0.001 M(pH 3.5) 황산 용액을 사용하였다. 90 mL의 황산을 사용하여 30분간 암모니아를 포집하였다. 황산에 포집된 암모니아 농도의 정량 분석을 위해 ammonium sulfate를 사용하여 검량선을 제작하였다. Ammonium sulfate를 0.001 M(pH 3.5) 황산 용액에 용해시켜 0.1~1.5 mgNH₄⁺/L 범위의 시약을 만들고, 용해된 ammonium 이온을 indophenol blue 법[19]을 통해 반응시킨 후 UV-Visible spectrophotometer(UV-1800, Shimadzu)을 이용하여 최대 흡광피크(635 nm)에서 검량선을 제작하였다.

2-3. 전기화학적 특성 평가

Pt/GDC/Pt의 전기화학적 특성을 분석하기 위하여 Autolab(Metrohm 사, PGSTAT 302N)로 0.1~1000 Hz 주파수 대역의 임피던스를 측정하였다. 임피던스는 수분이 포화된 질소분위기 및 OCV에서 측정하였으며 50 mV의 AC 전압을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. SEM 분석

Fig. 4은 Pt/GDC/Pt 셀의 표면(a)과 단면(b)의 SEM 이미지이다. 전극 두께 및 전해질의 미세구조를 관찰하기 위하여 Hitachi 사의 SEM (scanning electron microscope, S-4800)을 사용하였다. Pt 전극의 두께는 약 2.34 μ m로 얻어진 것을 확인하였다.

3-2. Pt/GDC/Pt 셀의 전기화학적 특성

Fig. 5는 수분 포화된 질소분위기에서 400~600 °C 및 OCV의 임피던스 분석 결과를 Nyquist plot으로 나타낸 그래프이며, 전해질 저항 부분을 확대하여 표시하였다. 온도가 증가할수록 전해질의 이온 전도도의 향상에 따른 ohmic 저항의 감소로 분극 저항이 줄어드는 것을 확인하였다. 200 °C의 온도 증가로 ohmic 저항이 전해질 이온 전도성의 향상 때문에 25 Ω 에서 2.7 Ω 으로 10.8배 감소하였다. 450 °C 이상에서 암모니아 열분해 발생의 추정은 있지만[20], 전기화학 셀에서 온도에 따른 암모니아 열분해 반응성 및 체류 시간을 고려한 연구는 보고된 사례가 없으며, 고체산화물 전해질의 경우 낮은 온도 범위에서 전해질의 저항이 높아 가해줄 수 있는 전류의 양이 제한적이기 때문에 400~600 °C에서 전기화학적 암모니아 합성을 수행하였다. 이론적으로 가해줄 수 있는 전류의 양이 많을수록, 즉 프로톤의 공급을 증가시킬수록 물과 질소로부터의 암모니아 합성량을 증가시킬 수 있다.

Fig. 6은 수분이 포화된 질소분위기에서 Pt/GDC/Pt 셀의 온도에 따른 OCV~1.2 V 범위의 전류-전압 곡선을 나타낸다. 가해진 전압과 온도에 따라 산소 이온의 전도 향상으로 전류 밀도는 증가하고,

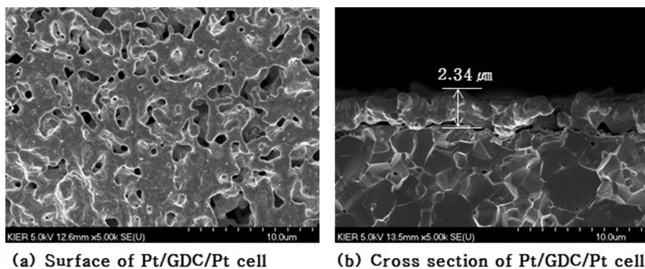


Fig. 4. Scanning electron microscopy image of Pt/GDC/Pt.

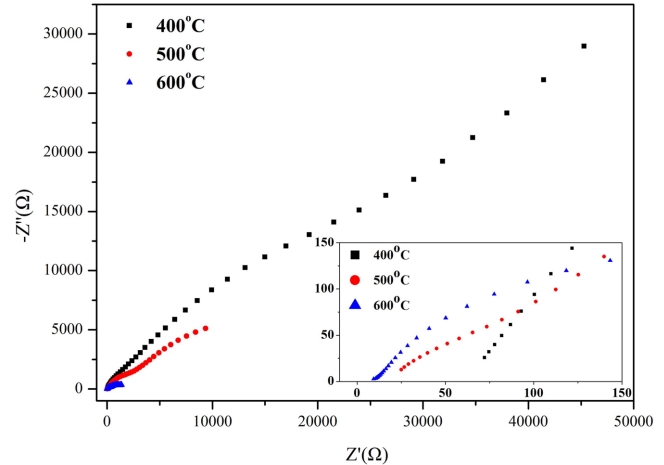


Fig. 5. Impedance measurement of Pt/GDC/Pt cells from 0.1 to 1000 Hz.

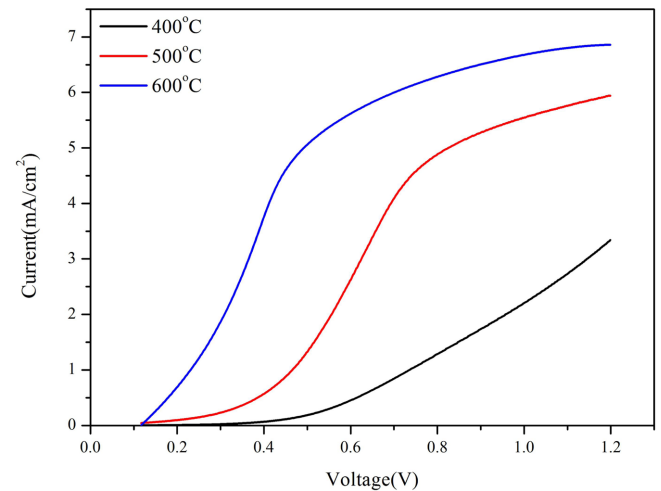


Fig. 6. I-V curve of Pt/GDC/Pt cells with applied potential in the range OCV-1.2 V at different temperatures.

최대 전압인 1.2 V에서 최대전류 $I_{max}=2.8$ mA/cm²(400 °C), $I_{max}=6$ mA/cm²(500 °C), $I_{max}=6.7$ mA/cm²(600 °C)를 나타내었다. 400 °C와 600 °C에서의 최대 전류밀도 차는 4.1 mA/cm²를 보였다. Fig. 6의 온도별 전류-전압 결과를 바탕으로 암모니아를 합성하는 실험을 수행하였다.

3-3. 전류에 따른 암모니아 합성

Fig. 7는 500 °C에서 전류에 따른 암모니아 합성량과 패러데이 효율(faradaic efficiency)을 나타낸다. 패러데이 효율은 (5)식과 같이 정의한다. $\dot{n}_{measured}$ 은 전기화학적 암모니아 합성량이며, I 는 전류, F 는 패러데이 상수를 나타낸다.

$$\text{Faradic efficiency (\%)} = \frac{\dot{n}_{measured}}{\frac{2}{3} \cdot \left(\frac{I}{2F} \right)} \cdot 100 \quad (5)$$

OCV에서 암모니아 합성량은 1.71×10^{-11} mol s⁻¹ cm⁻²를 나타냈으며, 1 mA에서 암모니아 합성량이 OCV와 0.5 mA 보다 감소하였으나 전류가 증가할수록 암모니아 합성량이 증가하는 경향을 보였다. 2

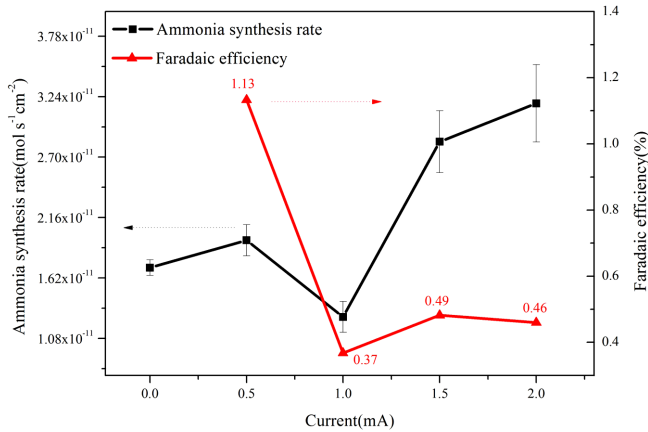


Fig. 7. NH_3 formation rate and faradaic efficiency associated with different currents at 500 °C.

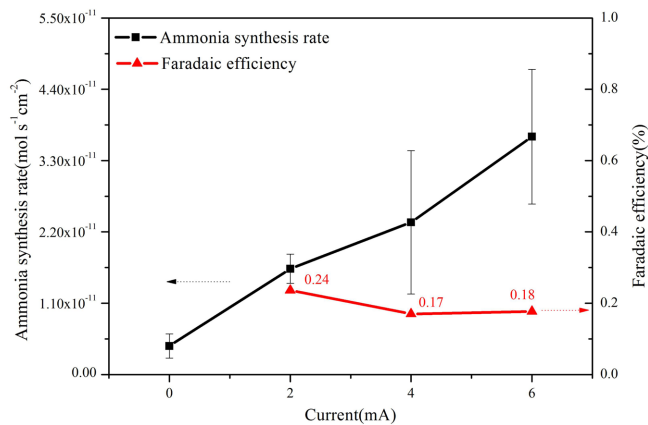


Fig. 8. NH_3 formation rate and faradaic efficiency associated with different currents at 600 °C.

mA에서 최대 암모니아 합성량 $3.18 \times 10^{-11} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ 을 얻었으며, OCV와 비교하여 암모니아 합성량이 1.86배 증가하였다. 패러데이 효율은 0.5 mA에서 최대인 1.13% 얻었으나 전류가 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. 최대 전류인 2 mA에서의 암모니아 합성량은 기존 수소이온 전도 전해질 암모니아 합성량(Pt/Nafion/Ru, 암모니아 합성량: $2.12 \times 10^{-11} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, $I=6.1 \text{ mA}$)[15]과 유사한 결과를 얻었으나, 1/3배 낮은 전류량으로 (5)식과 같이 패러데이 효율은 3배 이상 높다.

Fig. 8은 600 °C에서 전류에 따른 암모니아 합성량과 패러데이 효율을 나타낸다. OCV에서 암모니아 합성량은 $4.4 \times 10^{-12} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ 이며, 6 mA에서는 $3.67 \times 10^{-11} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ 으로 암모니아 합성량은 전류에 따라 증가하는 경향을 보였다. 600 °C에서 패러데이 효율은 전류에 따라 0.24~0.18%로 감소하는 경향을 보였으며, Fig. 7의 500 °C 패러데이 효율보다 더 낮은 값을 얻었다. 기존 Haber-Bosch의 암모니아 합성원리는 촉매의 활성자리에 질소의 화학적 해리 흡착과 흡착된 질소와 수소와의 수첨 반응이며, 질소 분자의 화학적 해리 흡착이 암모니아 합성의 주요 제한 반응(rate-limiting mechanism)이다[21,22]. 따라서 전류의 증가로 수전해에 의한 프로톤의 공급은 증가하였으나, Pt 전극에서 질소 해리 반응의 한계로 암모니아 보다는 수전해에 의한 수소로 전환되었다. 또한, 전류가 증가함에 따라 양극에 수전해에 의한 프로톤의 증가로 전극 표면에 질소 해리를 위

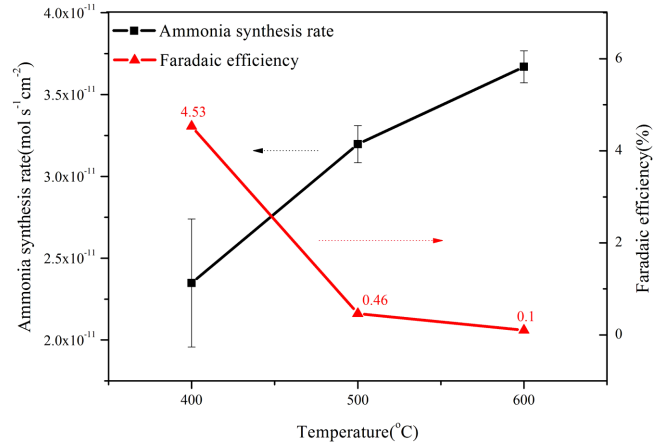


Fig. 9. NH_3 formation rate and faradaic efficiency associated with different temperatures at an applied potential of 1.2 V.

한 활성화 자리가 감소하거나[23], 또는 암모니아 열분해[19]로 인해 패러데이 효율이 감소한 것으로 추정된다.

3-4. 정전압에서 온도에 따른 암모니아 합성

Fig. 9는 정전압 1.2 V에서 온도(400~600 °C)에 따른 암모니아 합성량과 패러데이 효율을 나타낸다. 400 °C에서의 최대 암모니아 합성량은 $2.35 \times 10^{-11} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ 이며 600 °C에서 최대 암모니아 합성량은 $3.67 \times 10^{-11} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ 를 나타내었다. 600 °C까지 온도에 따라 증가하는 암모니아 합성 경향은 Skodra와 Stoukides[14]의 결과와 유사하다. 패러데이 효율은 400 °C에서 4.53%, 500 °C에서 0.46%, 600 °C에서 0.1%로 온도가 증가할수록 감소하였다. 이는 온도에 따라 수전해 반응 향상에 의한 프로톤 공급의 증가에 비해 Pt 전극의 낮은 질소 해리 반응성 때문에 200 °C의 온도 증가에 비해 암모니아 합성량은 1.56배 증가하였고, 패러데이 효율은 45배 감소하였다. 산소이온 고체산화물 전해질을 이용한 전기화학적 암모니아 합성량을 높이기 위해서는 고온에서 질소 해리 반응성이 높은 암모니아 합성 전극 촉매 개발이 필요하다.

Fig. 10은 온도 별 열역학적 암모니아 합성량과의 암모니아 합성 실험 결과를 비교하였다. Gibbs 자유에너지 최소화 기법을 통해 상

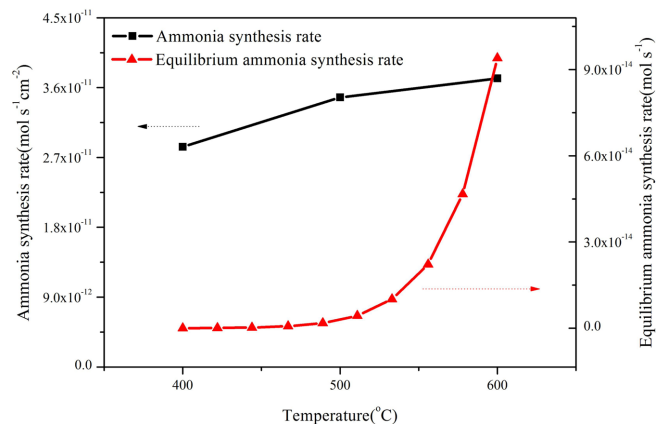
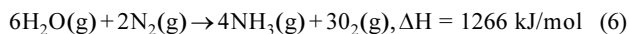


Fig. 10. Electrochemical ammonia synthesis rate at an applied potential of 1.2 V compared with the thermodynamic equilibrium in the temperature 400~600 °C.

압인 조건에서 400~600 °C 온도 범위인 열역학적 평형 조성을 계산하였다. 물과 질소로부터의 암모니아 합성은 (6)식과 같이 흡열반응으로 열역학적으로 500 °C 이후 급격히 암모니아 합성량이 증가하며, 600 °C에서의 암모니아 합성량은 9.6×10^{-14} kmol이다.



400~600 °C 정전압 하에서 전기화학적 암모니아 합성량이 열역학적 수치보다 높고, 600 °C에서 전기화학적 암모니아 합성량은 열역학적 이론치 보다 380배 더 높은 것을 알 수 있다. 이러한 유사한 결과가 Skodra와 Stoukides[14]에서도 보고되었다.

4. 결 론

본 논문에서는 Pt/GDC/Pt 셀을 제조하여 상압에서 전기화학적으로 물과 질소를 사용하여 암모니아를 합성하였다. 온도에 따른 다양한 전류에서 암모니아 합성량을 정량 분석하였다. 400~600 °C에서 전류에 따른 암모니아 합성량은 증가 경향을 보였으나, 증가한 전류에 비해 Pt 전극에서의 암모니아 합성량은 소폭 증가하여 페러데이 효율은 감소하는 경향을 보였다. Pt 전극은 암모니아 합성을 위한 제한 반응인 질소의 화학적 해리 흡착에 한계가 있어 수전해를 통해 생성된 프로톤 대부분이 수소로 전환된 것으로 보인다. 산소이온 고체 산화물 전해질을 이용한 물과 질소로부터 전기화학적 암모니아 합성량을 높이기 위해서는 고온에서 질소의 화학적 해리 흡착에 관한 반응성이 높은 암모니아 합성 전극 촉매 개발이 관건이다.

감 사

본 연구는 한국에너지기술연구원의 주요사업으로 수행한 결과임니다(B3-2423-05).

Nomenclatures

- F: Faraday constant
 I: Current [mA]
 \dot{n} : Ammonia synthesis rate [mol/sec cm²]
 V: Voltage [V]

References

1. Amar, I. A., Lan, R., Petit, C. T. G. and Tao, S., "Solid-state Electrochemical Synthesis of Ammonia: a Review," *J. Solid State Electrochem*, **15**, 1845-1860(2011).
2. Lan, R., Irvine, T. S. and Tao, S., "Ammonia and Related Chemicals as Potential Indirect Hydrogen Storage Materials," *Int. J. Hydrog. Energy*, **37**, 1482-1494(2008).
3. Klerke, A., Christensen, C. H., Norskov, J. K. and Vegge, T., "Ammonia for Hydrogen Storage: Challenges and Opportunities," *J. Mater Chem*, **18**, 2304-2310(2008).
4. Sifer, N. and Gardner, K., "An Analysis of Hydrogen Production from Ammonia Hydride Hydrogen Generators for Use in Military Fuel Cell Environments," *J. Power Sources*, **8**, 132-135(2004).
5. MacKenzie, J. J. and Avery, W. H., "Ammonia Fuel: the Key to Hydrogen-based Transportation," *IECEC 96*, **3**, 1761-1766(1996).
6. Zamfirescu, C. and Dincer, I., "Using Ammonia as a Sustainable Fuel," *J. Power Sources*, **65**, 185-459(2008).
7. Schlögl, R., "Catalytic Synthesis of Ammonia-a Never-ending Story," *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **8**, 42-2004(2003).
8. Charles, N., "Heterogeneous Catalysis in Practice," *AIChE J.*, **27**, 174(1981).
9. Rafiqul, I., Weber, C., Lehmann, B. and Voss, A., "Energy Efficiency Improvements in Ammonia Production," *Energy*, **30**, 2487-2504(2005).
10. Farla, J. C. M., Hendriks, C. A. and Blok, K., "Carbon Dioxide Recovery from Industrial Processes," *AJCC*, **29**, 439-461(1995).
11. Li, Z., Liu, R., Xie, Y., Feng, S. and Wang, J., "A Novel Method for Preparation of Doped Ba₃(Ca_{1.18}Bb_{1.82})O_{9.8}: Application to Ammonia Synthesis at Atmospheric Pressure," *Solid State Ion.*, **176**, 1063-1066(2005).
12. Marnellos, G., "Synthesis of Ammonia at Atmospheric Pressure with the Use of Solid State Proton Conductors," *J. Catal.*, **193**, 80-87(2000).
13. Wang, J. D., Xie, Y. H., Zhang, Z. F., Liu, R. Q. and Li, Z. J., "Protonic Conduction in Ca²⁺ Doped La₂M₂O₇ (M=Ce, Zr) with Its Application to Ammonia Synthesis Electrochemically," *Mater. Res. Bull.*, **40**, 1294-1302(2005).
14. Skodra, A. and Stoukides, M., "Electrocatalytic Synthesis of Ammonia from Steam and Nitrogen at Atmospheric Pressure," *Solid State Ion.*, **180**, 1332-1336(2009).
15. Kordali, V., Kyriacou, G. and Lambrou, C., "Electrochemical Synthesis of Ammonia at Atmospheric Pressure and Low Temperature in a Solid Polymer Electrolyte Cell," *Chem. Commun.*, 1673-1674(2000).
16. Kreuer, K. D., "On the Development of Proton Conducting Materials for Technological Applications," *Solid State Ion.*, **97**, 1-15(1997).
17. Kim, J. H., Park, Y. M., Kim, T. and Kim, H., "Characterizations of Composite Cathodes with La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ and Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} for Solid Oxide Fuel Cells," *Korean J. Chem. Eng.*, **29**, 349-355(2012).
18. Kim, D. G., Song, M., Lee, K. S., Kim, Y. S., Kim, Y. S. and Shin, H. S., "Preparation of Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_x Electrolyte Thin Film for Oxide Fuel Cells by Electrophoretic Deposition," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **49**, 781-785(2011).
19. Ivancic, I., "An Optimal Manual Procedure for Ammonia Analysis in Natural Waters by the Indophenol Blue Method," *Water Res.*, **18**, 1143-1147(1984).
20. Amar, I. A., Petit, T. G., Zhang, L., Lan, R., Skabara, P. J. and Tao, S., "Electrochemical Synthesis of Ammonia Based on Doped-ceria-carbonate Composite Electrolyte and Perovskite Cathode," *Solid State Ion.*, **201**, 94-100(2011).
21. Aika, K. I. and Ozaki, A., "Mechanism and Lsotope Effect in Ammonia Synthesis over Molybdenum Nitride," *J. Catal.*, **14**, 311-321(1969).
22. Honkala, K., Hellman, A., Remediakis, I. N., Logadottir, A., Carlsson, A., Dahl, S., Christensen, C. H. and Norskov, J. K., "Ammonia Synthesis from First-principles Calculations," *AAAS*, **307**, 555-558(2005).
23. Ouzounidou, M., Skodra, A., Kokkofitis, C. and Stoukides, M., "Catalytic and Electrocatalytic Synthesis of NH₃ in a H⁺ Conducting Cell by Using An Industrial Fe Catalyst," *Solid State Ion.*, **178**, 153-159(2007).