

TiN-ZrCo 복합수소 분리막의 제조와 환경성 평가

김민겸¹ · 안중우² · 홍태환^{1,†}

¹한국교통대학교 신소재공학과, ²성신여자대학교 청정에너지융합공학과

Evaluation of Environment Impacts on TiN-ZrCo Composites Hydrogen Separation by Material Life Cycle Assessment

MINGYEOM KIM¹, JOONGWOO AHN², TAEWHAN HONG^{1,†}

¹Department of Material Science & Engineering, Korea National University of Transportation, 50 Daehak-ro, Chungju 27469, Korea

²Department of Inter Disciplinary ECO Science, Sungshin Women's University, 55 Dobong-ro, 76 ga-gil, Seoul 01133, Korea

† Corresponding author :
twhong@ut.ac.kr

Received 16 October, 2017
Revised 29 November, 2017
Accepted 29 December, 2017

Abstract >> In this study, Material life cycle evaluation was performed to analyze the environmental impact characteristics of TiN-ZrCo membrane manufacturing process. Gabi was used as software. The Eco-Indicator 99 methodology was used to evaluate the 11 impact categories and the 10 impact categories using the CML 2001 methodology. Precursor TiN was synthesized by sol-gel method and zirconium was coated by ball mill method. The metallurgical, physical and thermodynamic characteristics of the membranes were analyzed by using Scanning Electron Microscope (SEM), Energy Dispersive X-ray (EDS), X-ray Diffraction (XRD), Thermo Gravimetry/Differential Thermal Analysis (TG/DTA), Brunauer, Emmett, Teller (BET) and Gas Chromatograph System (GP). As a result of the characterization and normalization, the environmental impacts of each category of impacts were GWP 100 years with the highest environmental impact of 99.9%.

Key words : MLCA(물질전과정평가), TiN, ZrCo, Hydrogen permeation membrane (수소투과막), Sol-Gel method(졸겔법)

Nomenclature

- A. MLCA: material life cycle assessment, 물질 전 과정 평가
- B. GP: gas chromatograph system
- C. Eco-Indicator 99: Consultants B.V.가 개발한 수명주기 영향 평가 도구로, 설계자는 사용된 재

- 료 및 공정에 대한 환경 표시 점수를 계산하여 제품의 환경 평가를 수행할 수 있다.
- D. CIP: cold-isothermal-pressure, 냉간 등방압 성형
- E. HPS: hot-pressure-system, 열간 압연 성형
- F. ISO 14000 series: environmental management-life cycle assessment-principles and framework, Korean Agency for Technology and Standard, 2007

- G. GWP: global warming potential, 상대적인 의미에서 다양한 기체들의 방출이 기후시스템에 앞으로 미치는 가능한 미래의 영향을 측정하는데 사용될 수 있는 복사 특성을 기본으로 단순화한 지수의 한 종류이다.
- H. ODP: ozone layer depletion potential, 오존을 파괴하는 화합물질들의 파괴 정도를 숫자로 표현한 것이다. CFC-11의 오존층 파괴능력을 1로 기준을 두고 나머지 화학 물질들의 파괴력을 상정하였다.
- I. AP: acidification potential, 산성화는 주로 질소산화물(NO_x)과 이산화황가스(SO₂)가 다른 대기 구성 요소와 상호 작용하여 발생한다.
- J. EP: eutrophication potential, 화학 비료나 오수의 유입 등으로 물에 영양분이 과잉 공급되어 식물의 급속한 성장 또는 소멸을 유발하고 물속의 산소를 빼앗아서 생물을 죽게 하는 현상을 의미한다.
- K. ETP: ecotoxicity potential, 생태독성은 화학물질, 농약 및 의약품 등이 담수생물에 미치는 생태영향과 수생태계에 미칠 수 있는 위해성을 의미한다.
- L. HTP: human toxicity potential, 총 배출량은 벤젠과 톨루엔 당량의 관점에서 평가하지만, 잠재적인 선량은 어류 및 육류의 흡입, 섭취, 진피 접촉을 포함한 다수의 노출경로를 포함한다.

1. 서론

온실가스 배출과 지구온난화 문제로 인하여 화석연료를 대체할 수 있는 신재생에너지 개발 및 확산의 필요성이 증가하면서, 청정에너지원인 수소가 주목을 받고 있다. 수소는 지구상에서 가장 많이 존재하는 원소이며, 화석연료, 바이오매스 및 물 등 다양한 형태로 존재한다¹⁾. 국제에너지기구(International Energy Agency, IEA)의 2015년 에너지기술전망(energy technology perspectives, ETP)에 따르면 지구 기온 상승을 2°C 이하로 유지하기

위해서는 이산화탄소 배출량을 2012년 대비 60%를 감축해야 한다고 경고하고 있다²⁾. 그렇기 때문에 최근 들어 환경오염을 감소시키기 위해 지속 가능한 개발(sustainable development)을 슬로건으로 삼아, 에너지 위기 및 환경오염 문제를 극복하기 위하여 수소에너지를 주목하고 있다. 수소는 화석연료와는 상이하게 자연 상태에서 바로 사용할 수 없고 일차 에너지원으로부터 생산하여 내연기관 혹은 연료전지를 통하여 에너지를 생산하며, 부산물로 물만 만들어지는 청정에너지원이다^{3,4)}. 고순도 수소 생산을 위해 폭넓게 연구되고 상용화된 기술 가운데 하나는 막분리를 사용하여 메탄을 개질기나 석탄 가스화 중에 생성된 합성 가스와 같은 수소를 다른 가스와 분리하는 것이다¹⁾. Pd 및 Pd계 막은 연료전지 시스템의 연료 개질기의 현재 설계에서 수소 취화 및 수소 취성을 겪지 않으면서 수소의 선택적 침투를 촉매하는 능력 때문에 채택된 것으로 알려져 있다⁵⁾. 그러나 Pd의 높은 비용은 Pd 이외의 비용 효율적인 투과막 개발을 촉구해왔다.

또한 국내 수소기반의 환경성 평가 연구는 아직 미약한 상황이므로, 최적의 수소기반 에너지 저장 시스템의 국내 도입을 위해 우리나라 지역적, 사회적 특성을 반영한 환경성 평가가 필요한 상황이다⁶⁾.

본 연구에서는 고가의 Pd를 대체하기 위하여 높은 용점과 경도, 내마모성 및 상대적으로 낮은 비중과 같은 물리적 및 화학적 우수한 특성을 보이는 TiN을 사용하였다. 또한 ZrCo를 첨가하여 열적, 화학적, 기계적 안정성을 향상시켰다. 아울러, 복합수소분리막의 제조공정과 제품의 물질전과정을 평가하여 청정에너지원의 인프라 구축 단계에서 환경영향을 검토하였다.

물질전과정평가(MLCA)는 어떤 제품이나 서비스 전과정(원료채취, 제품 생산, 사용, 폐기)에 걸친 환경부하 즉, 투입물에 의한 자원 고갈, 배출물에 의한 환경영향을 평가하기 위해 투입, 산출물의 정량적 자료목록을 작성, 환경영향을 평가

하여 환경성과를 개선시키기 위한 대안을 검토하는 과정이라고 할 수 있다. 또한 ISO 14000 series의 기술적 근간을 이루고 있어 국제적으로 중요시 되는 기법이라고 할 수 있다⁷⁾. MLCA가 ‘요람에서 무덤까지’처럼 환경부하를 측정하는 데 있어 가치 있는 방법이지만 제품 전체 공정에 대한 데이터를 얻고 평가하는데 있어서는 제한이 있다. 모든 제품은 재료로부터 만들어지며 하나의 재료는 서로 다른 기술을 이용하여 만들어지거나 서로 다른 제품에 사용된다. ECOMATERIALS (Environment Consicuous MATERIALS)를 위한 재료 디자인에 적용하기 위한 MLCA는 말 그대로 공정보다 물질, 재료에 중점을 둔 환경 평가방법으로 소재 연구에 중요한 도구를 제공할 수 있다. 첫 번째는 재료 생태를 위한 평가 기술이며 둘째는 재활용이 가능한 재료의 디자인 기술 그리고 마지막으로 자연과 조화를 이루는 재료이다. 이에 본 연구에서는 졸겔법을 이용하여 제작한 TiN과 ZrCo를 이에 합성하는 과정을 MLCA를 수행하여 잠재적인 환경영향을 평가하고자 한다⁸⁾.

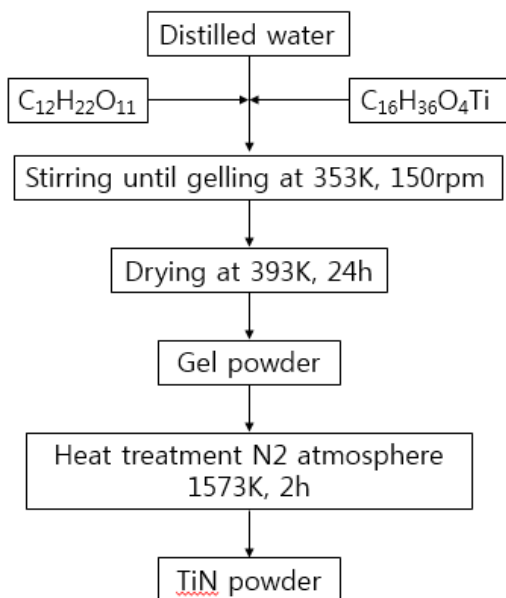


Fig. 1. Flow charts of experimental procedure of TiN

Table 1. Scope definition

Function	Hydrogen membrane
Functional Unit	Hydrogen permeation Hydrogen permeability
Reference Flow	TiN-ZrCo 10g

2. 연구 목적 및 범위 설정

2.1 목적 정의

TiN을 Sol-gel 합성한 후 ZrCo를 도핑하였을 때의 재활용과 폐기에서 유발되는 환경부하를 정량화하고 환경성을 비교, 분석한다. 또한 주요 원인을 규명하고자 한다.

2.2 범위 정의

2.2.1. 대상 및 기능

본 연구의 대상은 TiN-ZrCo이고, 기능으로 TiN-ZrCo의 폐기와 재사용을 정의하였다.

Fig. 1은 복합분리막의 제조 공정을 나타내고 있다. $C_{12}H_{22}O_{11}$ 과 $C_{16}H_{36}O_4Ti$ 를 1:4의 비율로 353 K, 150 rpm으로 stirring시킨 후 24시간 진공을 통해 겔 파우더를 제작하였다. 후에 질소분위기에서 2시간 소성하여 TiN powder를 제작하였다.

Table 1에서는 10 g의 TiN-ZrCo powder로 분석을 실시하였다.

2.2.2. 복합분리막의 제조와 특성 평가

합성한 복합재료 분말의 결정구조 분석을 위해 X선 회절분석기를 사용하였고, 20-80°의 조사범위와 1.5405 Å의 Cu K α 를 사용하여 분석하였다. 또한 전계방사형 주사전자현미경을 통해 합금화된 시료의 표면형상과 입자크기를 관찰하였다. Gas chromatograph system (GP)을 이용하여 분리막의 투과도를 분석하였다.

Fig. 2는 TiN, TiN-ZrCo의 FE-SEM 표면형상 관찰사진이다. 각각의 복합재료 모두 입자크기는

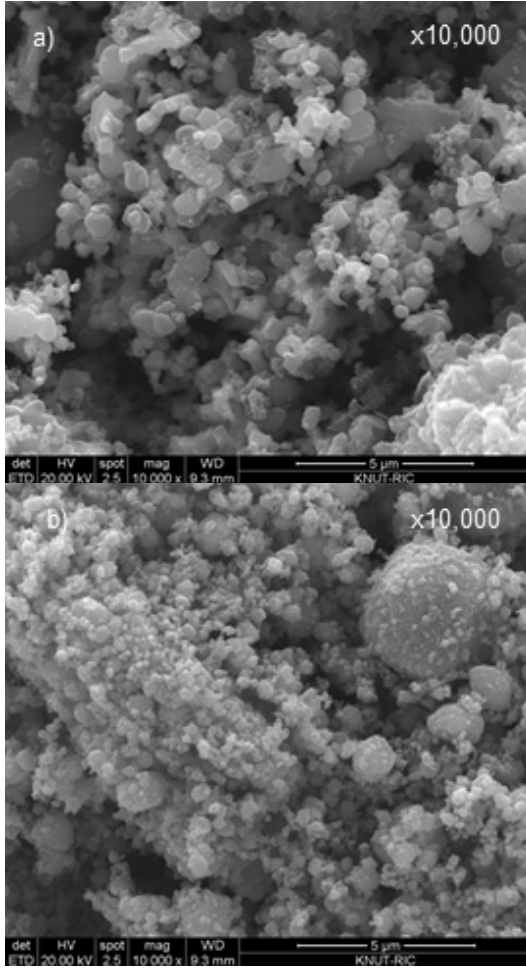


Fig. 2. FE-SEM of (a) TiN (sol-gel), (b) TiN-ZrCo Cocomposites ($\times 10,000$)

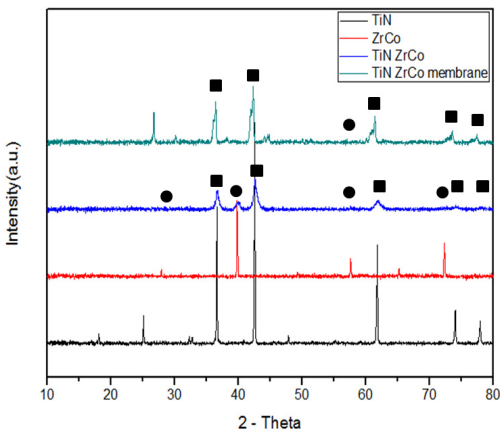


Fig. 3. The results of XRD patterns on TiN, ZrCo, TiN-ZrCo, TiN-ZrCo membrane (TiN; ■, ZrCo; ●)

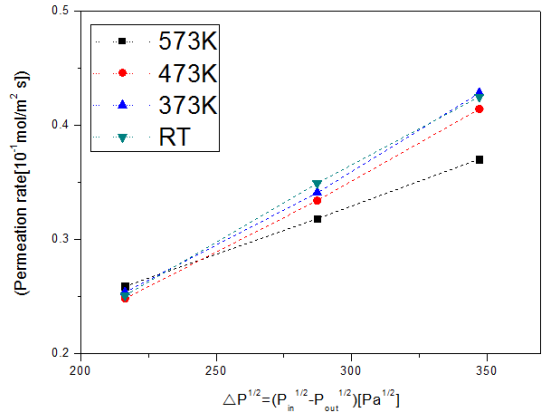


Fig. 4. Arrhenius plot of the hydrogen permeability as function of inversed temperature

Table 2. Environmental impact category (CML 2001)

Environmental impact categories	Unit
ARD	Kg/yr
GWP	Kg Co2eq
ODP	Kg CFC-11 eq
POCP	Kg C2H4 eq
ACP	Kg So2 eq
EUP	Kg PO4 eq
FAETP	Kg 1,4-DCB eq
MAETP	Kg 1,4-DCB eq
TETP	Kg 1,4-DCB eq
HTP	Kg 1,4-DCB eq

0.1-10 μm 로 다양하게 나타났으며 나노크기의 입자도 관찰되었다. 입자크기와 수소 투과도의 상관관계를 연구 보고한 Lu 등⁹⁾이 보고한 바에 따르면 나노화된 입자의 반응 비표면적의 증대는 수소의 흡착과 탈착에 용이하다고 한다. 이러한 선행 연구를 참고하여 수소 투과도 개선에 긍정적으로 기여할 것으로 판단된다¹⁰⁾.

Fig. 3는 TiN, ZrCo, TiN-ZrCo, TiN-ZrCo membrane 복합재료 분말의 XRD 분석 결과이다. 각각의 합성 분말 TiN-ZrCo와 수소분리막 측정 후의 TiN-ZrCo membrane에서 peak의 면적과 회절 강도에서 큰 변화가 없는 것으로 상의 변화는 나타

나지 않는 것으로 판단된다.

Fig. 4는 GP system을 이용하여 RT, 373 K, 473 K, 573 K에서 수소 투과도를 측정하였다. RT, 373 K, 473 K에서는 수소 가압에 따른 투과도의 변화가 적었지만 573 K에서는 수소 가압에 따른 투과도 변화가 적은 것으로 나타났다. 이는 TiN의 녹는점 이상으로 온도가 올라감에 따라 이온 전이가 적어지기 때문이다.

물질 전과정 평가는 Table 2의 unit 단위에 따라 산정하였다.

Table 3. Environmental impact category Eco-Indicator 99' (EI99)

Damage categories		Damage unit
Human health	Carcinogenic effect	DALY
	Respiratory (organic)	DALY
	Respiratory (inorganic)	DALY
	Climate change	DALY
	Ionizing radiation	DALY
	Ozone depletion	DALY
Ecosystem quality	Ecotoxicity	PDF×m ² ×yr
	Acidification / Nutrification	PDF×m ² ×yr
	Land-use	PDF×m ² ×yr
Resources	Minerals	MJ
	Fossil	MJ

2.2.3. 시스템 경계

물질 전과정 평가의 특성에 맞게 전과정 중 TiN의 제조와 재활용 및 폐기 단계를 시스템 경계로 정의하였다. 정의된 시스템 경계에서 조사되는 투입물 및 배출물은 기본흐름(elementary)을 대상으로 하였다.

Table 3은 EI99' 방법론을 통하여 분류화 하였고, damage unit을 비교하여 분석하였다.

2.2.4. 데이터 범주

데이터 범주는 크게 자원, 에너지, 수계 배출물, 대기 배출물 등으로 분류하였다.

2.2.5 데이터 수집 및 계산

본 연구에서는 네덜란드 Pre consulting 기관에서 개발한 end-point 개념의 Eco-Indicator 99' (EI99) 방법론과 CML 2001 방법론을 사용하였다¹¹⁾. EI99 방법론에서는 3가지 피해범주, 인간 건강, 생태계 건강, 자원을 범주로 고려하고 있으며 이 범주는 각각 발암성, 호흡기 영향, 기후 변화, 방사능, 오존층, 생태독성, 산성화, 토지 이용, 자원 및 연료 채취 등으로 나뉜다. 지표로는 인간 건강 범주에서는 인간이 장애를 가지고 살아가는 기간(disability adjusted life years, DALY)을 지표로 하여 종말점 수준의 지수를

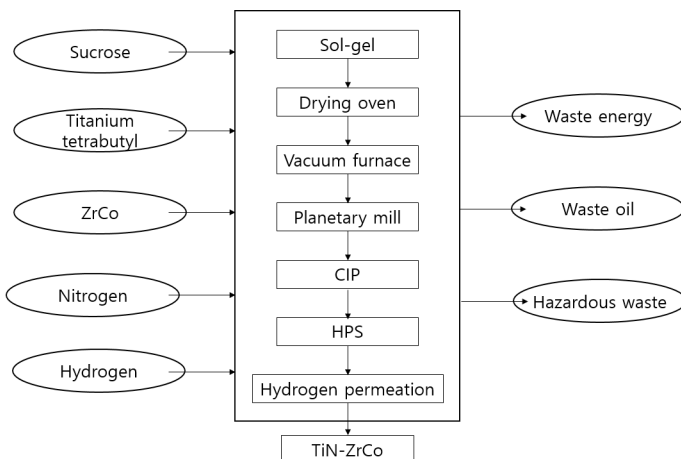


Fig. 5. Process flow diagram for TiN-ZrCo

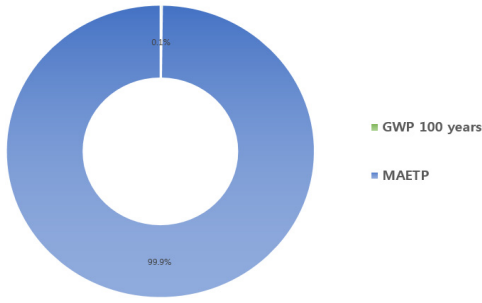


Fig. 6. Impact assessment results for manufacturing process of TiN-ZrCo by CML2001

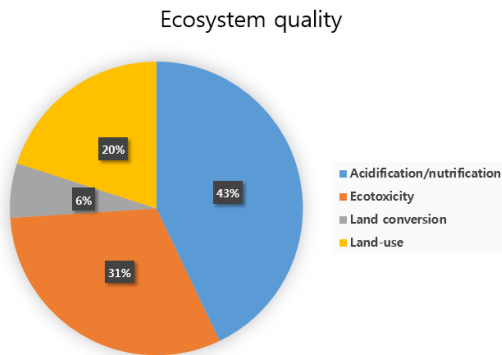


Fig. 7. Impact assessment results for manufacturing process of TiN-ZrCo by EI 99'

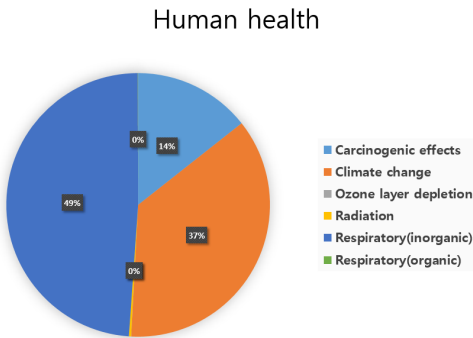


Fig. 8. Environmental impact assessment by Human health (CML 2001)

도출하며 생태계 건강에서는 자연계로 오염물질이 배출되어 산성화, 생태독성에 의해 단위면적(m²) 당 종이 잠재적으로 사라질 확률(PDF×m²×yr)로 나타나며 자원고갈 범주에서는 자원 1 kg을 채취하기 위해 투입되는 잉여 에너지를 지표로 선정한다⁹⁾.

Fig. 5에서는 본 연구의 물질 전과정 평가 진행시

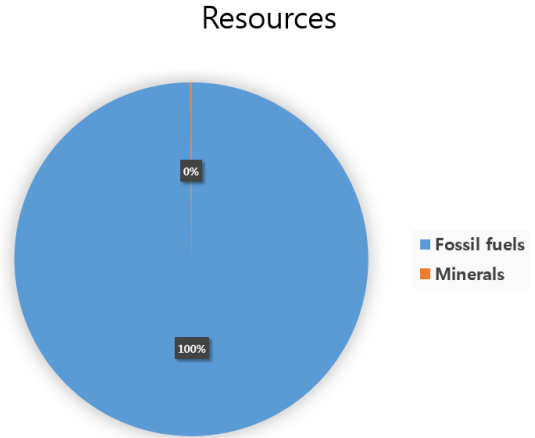


Fig. 9. Environmental impact assessment by Resources (CML 2001)



Fig. 10. Environmental impact assessment by country (CML 2001)

에 투입물질과 유출되는 오염물질을 도식화하였다.

3. 결과 및 고찰

물질전과정평가의 절차는 분류화, 특성화, 정규화로 진행되며, 이 순서에 맞춰 환경영향을 도출하고 이를 토대로 주요 이슈를 규명하였다. 영향평가 과정에서 분류화는 10개 세부 영향 범주로 분류하였다. 10개의 영향 범주로는 무생물자원고갈(abiotic resource depletion, ARD), 지구 온난화(global warming potential, GWP), 오존층 고갈(stratospheric ozone depletion potential, ODP), 산성화(acidification potential, ACP), 부영양화(eutrophication potential, EUP), 생태독성(ecotoxicity potential, ETP),

인간독성(human toxicity potential, HTP)이 포함된다. 이 중 생태 독성은 수계생태독성(fresh-water aquatic ecotoxicity potential, FAETP)과 해양생태독성(marine aquatic ecotoxicity potential, MAETP), 토양생태독성(terrestrial ecotoxicity potential, TETP)을 포함하였다⁴⁾.

Fig. 6에서는 전과정 영향 평가방법으로 CML 2001을 통하여 해양생태독성(MAETP)이 99.9%로 대부분의 기여도를 보인다. 해양생태독성은 전기의 사용으로 인한 오염으로 나타나기 때문에 공정에서의 전기사용량이 환경 오염에 절대적인 영향을 끼친다.

Fig. 7에서는 EI99 방법론으로 분석하였을 경우에 산성화 지수가 43%로 크게 나타났고 31%의 생태독성이 나타났다.

Figs. 8-10에서는 CML2001 방법론으로 인간, 자원, 나라별 영향을 분석하였다. Fig. 8에서는 ZrCo의 매몰시 환경에 끼칠 수 있는 악영향이 매우 크기 때문에 파악되고, 전기를 재사용할 수 없기 때문에 이 또한 큰 영향을 끼치고 있는 것으로 파악된다. 인간독성에서는 큰 위협으로 나타나는 것은 없지만 기후 변화와 호흡기에 대한 위협도가 있는 것으로 나타나고 있다.

Fig. 9에서는 자원에서의 화석연료에 대해서 매우 큰 위협으로 나타내고 있다. 광물에 대한 위협도는 낮지만 화석연료의 고갈 가능성에 대해서 조명되고 있는 것으로 보인다.

Fig. 10에서는 국가별로 특성화를 하였다. 이를 통하여 대체적으로 네덜란드와 한국이 비슷한 환경상태에 있다는 것을 확인하였다. 이 연구에서 한국에 끼칠 수 있는 가장 위험한 부분은 비생물적 고갈(ADP)이라고 나타났고, 육상생태독성 가능성(TETP)에서는 전혀 문제되지 않는 것으로 확인되었다¹²⁾.

4. 결론

본 연구에서는 MLCA 소프트웨어를 통하여

TiN-ZrCo 합성에 따른 환경오염 평가를 하였다. MLCA 소프트웨어는 Gabi를 사용하였으며, Eco-Indicator 99'와 CML2001 방법론을 사용하여 정규화 특성화 결과를 도출하였다. CML2001의 결과로 나타난 해양독성 99.9%는 대부분이 전기사용으로 인한 오염으로 나타났으며, 이를 제외한 다른 부분에서는 극소량의 오염도가 나타났다. 또한 EI99'로 확인한 결과에 따르면 화석연료의 고갈에 대한 부분이 심각하게 나타나있다. 이는 ZrCo의 고갈뿐만 아니라 전기사용에 따른 환경오염과 자원고갈 문제가 심각하다는 것을 알 수 있다. 본 연구를 통하여 TiN-ZrCo 공정에서의 환경오염 문제점을 찾을 수 있었고 이를 통하여 소결과정에서의 전기사용 감소 또는 소결온도의 조절을 통한 절약 등의 환경보호를 모색해 볼 수 있다.

References

1. S. K. Ryi, J. Y. Han, C. H. Kim, H. Lim, and H. Y. Jung, "Technical Trends of Hydrogen Production", *Clean Technology*, Vol. 23, No. 2, 2017, pp. 121-132.
2. International Energy Agency (IEA), "Energy Technology Perspective 2015", Paris, 2015.
3. M. Balat, "Potential Importance of Hydrogen as a Future Solution to Environmental And Transportation Problems", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 33, No. 15, 2008, pp. 4013-4029.
4. A. Demirbas and K. Dincer, "Sustainable Green Diesel: A Futuristic View", *Energy Sources Part A*, Vol. 30, No. 13, 2008, pp. 1233-1241.
5. S. Uemiya, T. Shigeyuki, and E. Kikuchi, "Hydrogen permeable palladium-silver alloy membrane supported on porous ceramics", *Journal of Membrane Science*, Vol. 56, No. 3, 1991, pp. 315-325.
6. H. S. Kim, S. J. Hong, and T. Hur, "Life Cycle Assessment (LCA) and Energy Efficiency Analysis of Fuel Cell Based Energy Storage System(ESS)", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 28, No. 2, 2017, pp. 156-165.
7. S. H. Lee and Y. M. Jo, "Review of National Policies on the Utilization of Waste Metal Resources", *KIC News*, Vol. 13, No. 1, 2010, pp. 2-9.
8. S. Lee, N. R. Lee, K. I. Kim, and T. W. Hong, "Environmental Impacts Assessment of ITO (Indium Tin Oxide) Using Material Life Cycle Assessment", Vol. 18, No. 1, 2012, pp.

- 69-75.
9. Y. Lu, M. Gou, R. Bai, Y. Zhang, and Z. Chen, "First-principles study of hydrogen behavior in vanadium-based binary alloy membranes for hydrogen separation", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 42, No. 36, 2017, pp. 22925-22932.
 10. K. I. Kim, Y. S. Kim, and T. W. Hong. "Hydrogenation Properties on MgHx-Sc₂O₃ Composites by Mechanical Alloying", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 21, No. 2, 2010, pp. 81-88.
 11. S. Jeong, J. Lee, J. Sohn, and T. Hur, "Life Cycle Assessments of Long-term and Short-term Environmental Impacts for the Incineration of Spent Li-ion Batteries (LIBs)", *JOURNAL OF KOREAN INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY*, Vol. 17, No. 2, 2006, p. 163.
 12. Y. S. Lee, S. S. Lee, B. H. Lee, S. Jung, T. W. Hong, "Evaluation of Hydrogenation Properties on Mg₂NiHx-Graphene Composites by Mechanical Alloying", *Transactions of the Korean hydrogen and new energy society*, Vol.25, No. 1, 2014, pp.19-21.