

수소저장용 Mg-CaO-10 wt.% MWCNT 복합체의 물질 전과정 평가

한정흠 · 이영환 · 유제선 · 홍태환[†]

한국교통대학교 화공신소재고분자공학부 신소재공학전공

Material Life Cycle Assessment of Mg-CaO-10 wt.% MWCNT Hydrogen Storage Composites

JEONG-HEUM HAN, YOUNG-HWAN LEE, JAE-SEON YU, TAE-WHAN HONG[†]

Department of Materials Science & Engineering, Korea National University of Transportation, 50 Daehak-ro, Daesowon-myeon, Chungju 27469, Korea

[†]Corresponding author :
twhong@ut.ac.kr

Received 30 May, 2019
Revised 25 June, 2019
Accepted 30 June, 2019

Abstract >> Magnesium hydride has a high hydrogen storage capacity (7.6 wt.%), and is cheap and lightweight, thus advantageous as a hydrogen storage alloy. However, Mg-based hydrides undergo hydrogenation/dehydrogenation at high temperature and pressure due to their thermodynamic stability and high oxidation reactivity. MWCNTs exhibit prominent catalytic effect on the hydrogen storage properties of MgH₂, weakening the interaction between Mg and H atoms and reducing the activation energy for nucleation of the metal phase by co-milling Mg with carbon nanotubes. Therefore, it is suggested that combining transition metals with carbon nanotubes as mixed dopants has a significant catalytic effect on the hydrogen storage properties of MgH₂. In this study, Material life cycle evaluation was performed to analyze the environmental impact characteristics of Mg-CaO-10 wt.% MWCNTs composites manufacturing process. The software of material life cycle assessment (MLCA) was Gabi 6. Through this, environmental impact assessment was performed for each process.

Key words : MLCA(물질 전과정 평가), Hydrogen storage(수소저장), Hydrogen energy(수소에너지), Magnesium hydride(마그네슘 수소화물), MWCNT(다중벽탄소나노튜브)

1. 서론

수소는 석탄과 석유 등 화석연료로 인한 환경오염과 지구 온난화에 대응하기 위한 대체 에너지원으로 주목받고 있다. 수소 경제 구현에 필요한 기술은 주

로 수소의 생산, 저장, 운송 및 활용을 포함한다. 이러한 과정들은 상호 유기적인 관계를 맺는 것이 필요하다. 마그네슘 하이드라이드(MgH_x)는 수소저장 분야에서 사용되는 대표적인 금속이다. 그러나 MgH_x의 단점은 입자 분화로 쉽게 산화된다는 것이다. 이

에 따라 상온에서 저장할 수 있는 수소의 양이 제한되고, 발화로 인한 구조적 결함이 발생한다. 이 때문에 수십 년간 내화성에 관한 다양한 연구가 진행되어왔다. 본 연구에 사용된 CaO첨가 Mg합금은 저비용으로 유동성과 고온 균열 민감성 등 합금의 원래 특징을 변경하지 않고 AM60 및 AZ91D와 같은 Mg합금 주조에 적용할 수 있다¹²⁾. 탄소 기반 물질과 탄소 흡수제는 가벼우며 micro pore 또는 large pore과 같은 이상적인 물리적 특징을 가지고 있다. 이러한 점에 수소 저장 분야에서 큰 잠재력을 가지고 있다^{3,4)}. 탄소에는 다양한 결합과 형태가 있다. 따라서 탄소는 탄소섬유, 탄소나노튜브, 그래핀과 같은 많은 형태로 이용될 수 있다. 본 실험에서 다중 벽 탄소 나노튜브(MWCNT)를 추가하면 수소저장 용량을 유지하고 흡착 속도를 개선할 수 있다⁵⁻⁷⁾. 물질 전과정 평가(material life cycle assessment, MLCA)는 어떤 제품이나 서비스 전과정(원료채취, 제품생산, 유통, 사용, 폐기)에 걸친 환경부하 즉, 투입물에 의한 자원 고갈, 배출물에 의한 환경영향을 평가하기 위해 투입, 산출물의 정량적 자료 목록을 작성, 환경영향을 평가하여 환경성과를 개선시키기 위한 대안을 검토하는 과정이라고 할 수 있다. 또한 환경경영 체제에 관한 국제 표준화 규격으로 통칭되는 ISO 14000 series의 기술적 근간을 이루고 있어 국제적으로 중요시되는 기법이라 할 수 있다⁸⁾. LCA가 “요람에서 무덤까지”처럼 환경부하를 측정하는 데 있어 가치 있는 방법이지만 제품 전체 공정에 대한 데이터를 얻고 평가하는데 있어서는 제한이 있다. MLCA는 말 그대로 제품의 공정보다 물질, 재료가 환경에 미치는 영향을 평가하는 방법으로 친환경적인 소재연구에 중요한 도구를 제공할 수 있다. 본 연구에서는 LCA를 수행하여 잠재적인 환경영향을 평가하고자 한다⁹⁾.

2. 연구 목적 및 범위 설정

2.1 목적 정의

Mg-Cao-10 wt.% MWCNT 합성공정에서 유발되

는 환경부하를 정량화하고 환경성을 비교, 분석한다. 또한 주요 원인을 규명하고자 한다.

2.2 범위 정의

2.2.1 대상 및 기능

본 연구의 대상은 Mg-CaO-10 wt.% MWCNT이고, 기능으로 Mg-CaO-10 wt.% MWCNT의 폐기와 재사용을 정의하였다.

2.2.2 Mg-CaO-10 wt.%MWCNT 제조와 특성 평가

합성한 복합재료 분말의 결정구조 분석을 위해 X선 회절분석기를 사용하였고, 20-80°의 조사범위와 1.5405 Å의 Cu Kα를 사용하여 분석하였다. 또한 전계방사형 주사전자현미경을 통해 합금화된 시료의 표면형상과 입자 크기를 관찰하였다.

Fig. 1는 Mg-CaO-10 wt.% MWCNT의 FE-SEM 표면형상 관찰사진이다. 입자 크기 분포의 불규칙한 형태는 밀링효과 때문이다¹⁰⁾. 입자 크기는 0.1 μm에서 3 μm까지 다양하였으며, 많은 나노 크기의 입자들이 관측되었다. 선행 연구에 따르면, 입자 크기가 작을수록 반응하는 면적이 더 커져 수소 흡탈착이 유리하다¹¹⁾. Table 1은 Particle size analysis (PSA)의 결과표이며 복합재료의 입자 크기는 31.89 μm로 나타났다. Mg-CaO의 입자 크기인 15.82 μm보다 약 두 배 가량 큰 것을 확인할 수 있다. 이는 MWCNT가 multi-layer structure를 형성하였기 때문이다.

Fig. 2는 Mg-CaO, Mg-CaO-10 wt.% MWCNT 복합재료 분말의 XRD 분석 결과이다. 2-Theta=42°에서의 피크 강도는 다결정화된 MWCNT의 특성을 나타내며 MWCNT를 도핑할 때 많은 안정화된 수소화물이 형성된다는 것이 확인되었다. 또한 BCR 66:1의 96시간 MA로부터 가장 많은 안정화된 수소화물이 형성된다는 것이 확인되었다.

Fig. 3(a)는 MgHx-CaO, MgHx-CaO-MWCNT 복합체의 열 중량 분석 결과이다. MgHx-CaO, MgHx-CaO-MWCNT 복합체의 탈수소화 개시 온도는 각각 631 K, 595 K로 측정되었다. 탈수소화의 양

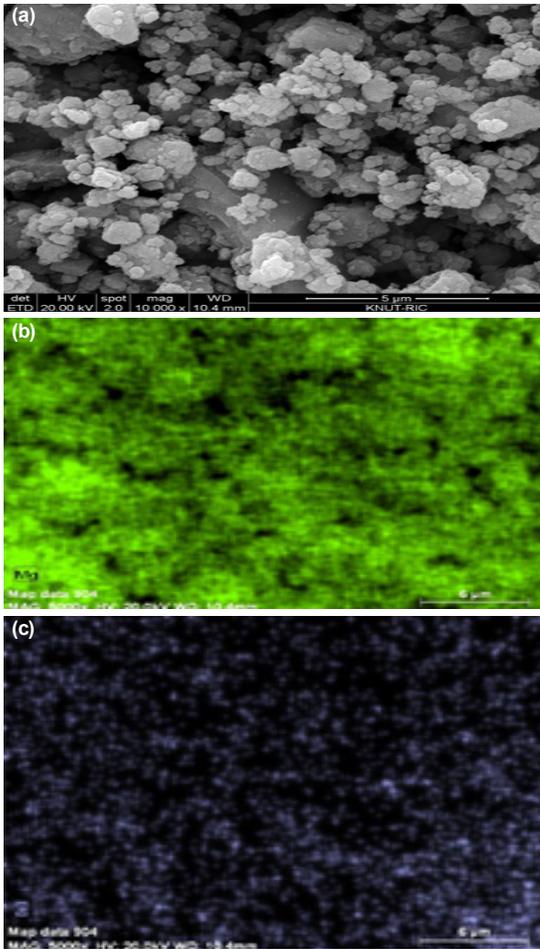


Fig. 1. SEM image of (a) MgHx-CaO-10 wt.% MWCNT and mapping image of (b) MgHx-CaO-10 wt.% MWCNT in MgHx, (c) MgHx-CaO-10 wt.% MWCNT in carbon

은 각각 5.32, 3.03 wt%였다. MWCNT를 사용함으로써 탈수소화 온도를 40 K 가량 낮추었으나 탈수소화 양에 있어서는 불리하였다.

Fig. 3(b)는 MgHx-CaO, MgHx-CaO-MWCNT 복합체의 DSC 분석 결과이다. 열중량 분석 결과와 유사하게 MgHx-CaO, MgHx-CaO-MWCNT 탈수소화 개시 온도는 631 K, 595 K로 측정되었다. 반응 엔탈피는 각각 -2.2 kJ/g, -1.1 kJ/g이었다. 분명히 MWCNT의 사용은 반응엔탈피를 감소시켰다. 이는 탈수소화율에 영향을 미치는 C-H 결합 에너지가 감소되어 MWCNT의 촉매효과를 기대할 수 있었다.

Table. 1. Particle size analysis of MgHx-CaO-MWCNT composites

MA Sample	Particle size (μm)
MgHx-CaO	15.8259
MgHx-CaO-10wt.% MWCNT	31.8994

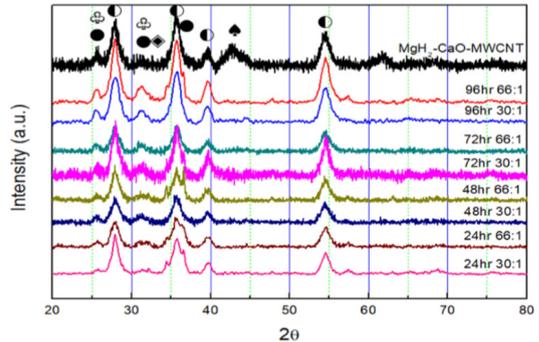


Fig. 2. XRD patterns of MgHx-CaO fabricated with 96 hours BCR 66:1 and MgHx-CaO-graphene/MWCNT (Mg: ●, MgH2: ○, CaO: ⊕, C Carbon: ▲)

Fig. 4는 MgHx-CaO, MgHx-CaO-MWCNT 복합체의 3 MPa 수소 압력 및 623 K에서의 Kinetics 분석 결과이다. 같은 MA 시간에서는 BCR 66:1이 30:1의 MgHx-CaO보다 수소 흡착량이 많았으며, MgHx-CaO-MWCNT 복합체의 수소 흡착량이 MgHx-CaO보다 적었다.

2.2.3 시스템 경계

물질 전과정 평가의 특성에 맞게 전과정 중 MgHx-CaO-MWCNT의 제조와 재활용 및 폐기 단계를 시스템 경계로 정의하였다. 정의된 시스템 경계에서 조사되는 투입물 및 배출물은 기본흐름(elementary)을 대상으로 하였다(Fig. 5).

2.2.4 데이터 범주

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

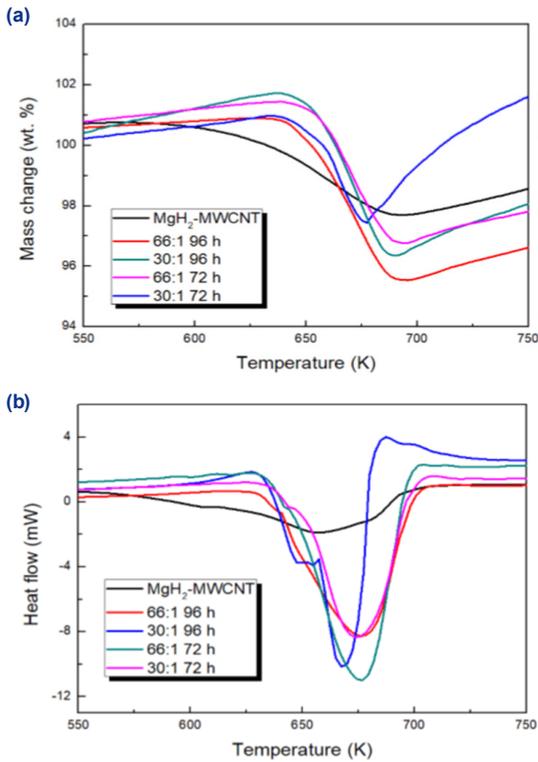


Fig. 3. Results for MgHx-CaO, MgHx-CaO-MWCNT composites by (a) TG analysis and (b) DSC analysis

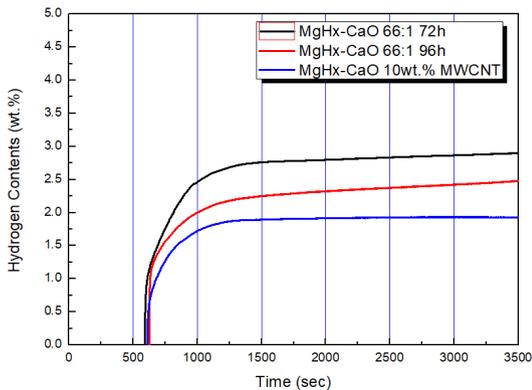


Fig. 4. Kinetics results of MgHx-CaO and MgHx-CaO-MWCNT composites

2.2.5 데이터 수집 및 계산

소프트웨어는 Gabi6를 이용하였고 복합체를 만드는 공정을 환경영향 평가를 진행하였다. 환경오염 평가는 네덜란드 Pre consulting 기관에서 개발한 end-point

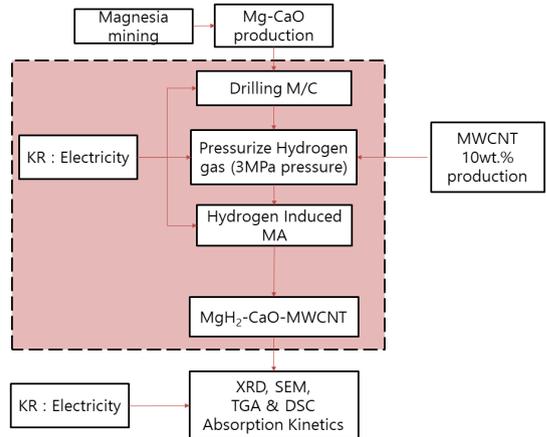


Fig. 5. Process flow diagram for Mg-CaO-MWCNT

개념의 Eco-Indicator 99' (EI99) 방법론과 CML 2001 방법론을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

물질 전과정 평가의 절차는 분류화, 특성화, 정규화로 진행되며, 이 순서에 맞춰 환경영향을 도출하고 이를 토대로 주요 이슈를 규명하였다. 영향 평가 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 생태독성은 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 지구 온난화지수(GWP)가 약 82%, 해양생태독성(MAETP)이 약 18%로 나타났다. 지구 온난화지수와 해양생태독성은 전기의 사용으로 인한 오염으로 나타나기 때문에 공정에서의 전기사용량이 환

경오염에 절대적인 영향을 끼친다. 따라서 심야전기를 이용하거나 태양열·풍력에너지와 같은 신재생에너지를 이용하는 것과 더불어 장비 관련 업체에서 전력사용량을 감소시킬 수 있는 제품 즉, 고효율 제품 개발에 노력하는 등 전기사용량을 줄이는 방안을 모색해야 한다.

Fig. 7에서는 EI99 방법론으로 분석하였을 경우에 산성화지수가 42%로 크게 나타났고 30%의 생태독성이 나타났다. Mg-CaO의 단점인 오염물질을 배출한다는 것을 다시 한 번 확인하였으며, 생태독성의 주원인인 MWCNT의 양을 줄이면서 효율을 높일 수 있는 질량비를 찾는 것과 동시에 제조공정을 개선시킴으로써 환경부하 값을 감소시킬 수 있을 것으로 판단된다¹²⁾.

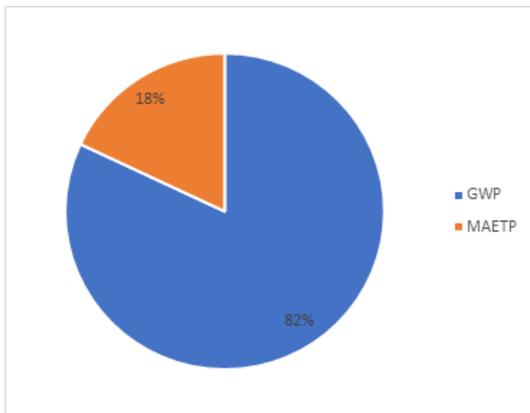


Fig. 6. Impact assessment results for manufacturing process of Mg-CaO-MWCNT by CML2001

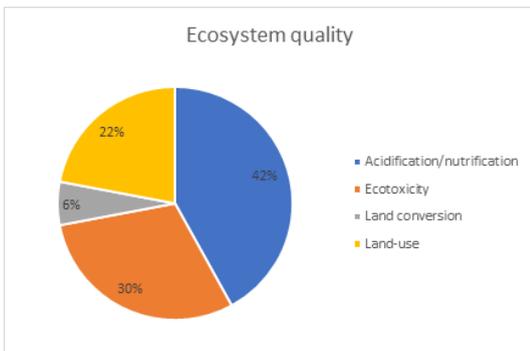


Fig. 7. Impact assessment results for manufacturing process of Mg-CaO-MWCNT by EI 99'

Fig. 8에서는 CML2001 방법론으로 인간, 자원별 영향을 분석하였다. Mg-CaO-10 wt.% MWCNT의 이산화탄소 배출량은 0.754 kg, 인체독성물질의 배출은 0.0825 kg, Mg-CaO의 인체독성물질은 0.0774 kg으로 나타났다. MWCNT를 첨가한 Mg-CaO-10 wt.% MWCNT의 인체독성물질이 Mg-CaO보다 높게 나타났으며, 환경오염을 감소시키기 위해 지속 가능한 개발(sustainable development)을 영위하기 위한 다양한 노력들이 선진각국에 보고되고 있는 바, 이산화탄소 배출량을 더욱 줄이기 위한 노력이 계속 되어야 한다¹³⁾. 이를 위해 Fig. 7과 마찬가지로 MWCNT의 양을 줄이며 효율을 높일 수 있는 질량비를 찾는 등의 Mg-CaO-10 wt.% MWCNT 복합체 제조공정에서의 개선이 필요하다.

Fig. 9에서는 인체독성물질이 대다수 공기 중으로 (94%) 배출됨을 보여준다. 인체독성물질은 인간에 직접적으로 독성을 끼칠 수 있는 화합물의 고유 독

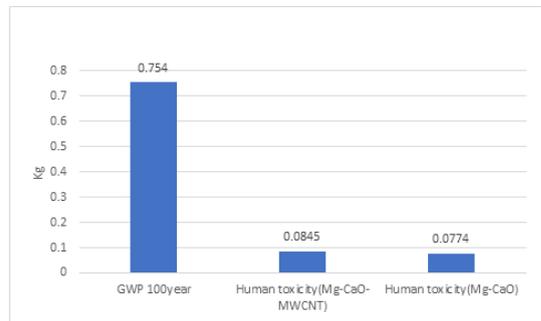


Fig. 8. Co2 and Human toxicity emissions of Mg-CaO-MWCNT, human toxicity emissions of Mg-CaO

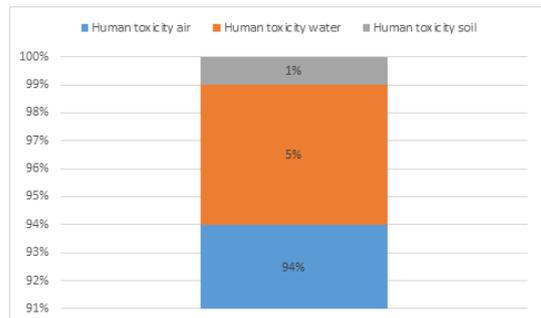


Fig. 9. Human toxicity emission distribution

성과 잠재적 선량에 기초하여 평가하였다¹³⁾. 이러한 인체독성물질의 배출로 인하여 작업자 등에게 영향을 미칠 수 있으며 부정적인 결과를 가져 올 수 있으므로 공정중의 drilling에서 출력은 감소하더라도 더 낮은 전력을 소비하는 drill로의 교체와 공정 중 가압하는 수소의 압력을 높이고 mechanical alloying (MA)시간을 줄여 전력의 사용시간을 낮추는 방안과 더불어 Fig. 6과 마찬가지로 신재생에너지 및 심야전기를 활용하는 것이 중요하다고 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 MLCA 소프트웨어를 통하여 MgHx-CaO-MWCNT 합성에 따른 환경오염 평가를 하였다. MLCA 소프트웨어는 Gabi6를 사용하였으며, Eco-Indicator 99'와 CML2001 방법론을 사용하여 정규화 특성화 결과를 도출하였다. CML2001의 결과로 나타난 GWP 82%와 MAETP 18%는 대부분이 전기사용으로 인한 오염으로 나타났다. 이는 전기의 재활용이 불가능하기에 MA 과정에서의 전기사용 감소 또는 MA의 시간 조절을 통한 절약 등의 환경 보호를 모색해 볼 수 있다. 또한 EI99'로 확인한 결과로 Mg-CaO의 단점 중 하나인 오염물질을 배출한다는 점에 있어서 산성화와 생태독성이 많이 나타난 것으로 보인다. 마지막으로 Human toxicity의 대다수가 공기 중으로 배출되는 것은 GWP의 높은 수치와 연관지을 수 있다. Human toxicity는 주로 MWCNT의 첨가에 의해 영향을 받기 때문에 가능한 양으로 높은 효율을 이끌 수 있는 질량비를 찾아낸다면 Human toxicity의 감소와 GWP의 배출량을 줄이는데 도움이 될 것이다.

후 기

본 연구는 기업연계형 연구개발 인력양성사업 (G02N03620000901)의 지원을 받아 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. M. Calizzi, D. Chericoni, L. H. Jepsen, T. R. Jensen, and L. Pasquini, "Mg-Ti nanoparticles with superior kinetics for hydrogen storage", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 41, No. 32, 2016, pp. 14447-14454, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.071>.
2. J. K. Lee and S. K. Kim, "Effect of CaO addition on the ignition resistance of Mg-Al alloys", *Materials transactions*, Vol. 52, No. 7, 2011, pp. 1483-1488, doi: <https://doi.org/10.2320/matertrans.m2010397>.
3. J. Xiao, M. Hu, D. Cossement, P. Bénard, and R. Chahine, "Finite element simulation for charge-discharge cycle of cryo-adsorptive hydrogen storage on activated carbon", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, No. 17, 2012, pp. 12947-12959, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.05.072>.
4. A. M. Rashidi, A. Nouralishahi, A. A. Khodadadi, Y. Mortazavi, A. Karimi, and K. Kashefi, "Modification of single wall carbon nanotubes (SWNT) for hydrogen storage", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, No. 17, 2010, pp. 9489-9495, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.03.038>.
5. S. ullah Rather, A. A. Taimoor, A. Muhammad, Y. A. Alhamed, S. F. Zaman, and A. M. Ali, "Kinetics of hydrogen adsorption on MgH₂/CNT composite", *Materials Research Bulletin*, Vol. 77, 2016, pp. 23-28, doi: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.01.025>.
6. B. S. Amirkhiz, M. Danaie, and D. Mitlin, "The influence of SWCNT-metallic nanoparticle mixtures on the desorption properties of milled MgH₂ powders", *Nanotechnology*, Vol. 20, No. 20, 2009, p. 204016, doi: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/20/204016>.
7. L. Popilevsky, V. M. Skripnyuk, M. Beregovsky, M. Sezen, Y. Amouyal, and E. Rabkin, "Hydrogen storage and thermal transport properties of pelletized porous Mg-2 wt.% multiwall carbon nanotubes and Mg-2 wt.% graphite composites", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 41, No. 32, 2016, pp. 14461-14474, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.014>.
8. S. H. Lee and Y. M. Jo, "Review of National Policies on the Utilization of Waste Metal Resources", *Prospectives of Industrial Chemistry*, Vol. 13, No. 1, 2010, pp. 2-9. Retrieved from: <http://kiss.kstudy.com/thesis/thesis-view.asp?key=2822866>.
9. S. 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, doi: <https://doi.org/10.7464/ksct.2012.18.1.069>.
10. I. Mahmud, S. C. Ur, and M. S. Yoon, "Effect of high-energy milling process on microstructure and piezoelectric/dielectric

- properties of 0.99 Pb (Zr_{0.53} Ti_{0.47}) O₃-0.01 BiYO₃ ceramic for piezoelectric energy harvesting devices”, *Electronic Materials Letters*, Vol. 10, No. 1, 2014, pp. 223-228, doi: <https://doi.org/10.1007/s13391-013-3060-z>.
11. X. Yao, C. Wu, A. Du, G. Q. Lu, H. Cheng, S. C. Smith, J. Zou, and Y. He, “Mg-based nanocomposites with high capacity and fast kinetics for hydrogen storage”, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 110, No. 24, 2006, pp. 11697-11703, doi: <https://doi.org/10.1021/jp057526w>.
 12. N. R. Lee, S. S. Lee, K. I. Kim, and T. W. Hong., “Environmental Assessment of Chemically Strengthened Glass for Touch Screen Panel by Material Life Cycle Assessment”, *Clean Technology*, Vol. 18, No. 3, 2012, pp. 301-306, doi: <https://doi.org/10.7464/ksct.2012.18.3.301>.
 13. M. G. Kim, J. T. Son, and T. W. Hong, “Evaluation of TiN-Zr Hydrogen Permeation Membrane by MLCA (Material Life Cycle Assessment)”, *Clean Technol*, Vol. 24, No. 1, 2018, pp. 9-14, doi: <https://doi.org/10.7464/ksct.2018.24.1.009>.