

Mg₂NiH_x-CaF₂ 수소 저장 복합체의 물질 전과정 평가

황준현 · 신호원 · 홍태환[†]

한국교통대학교 응용화학에너지공학부 에너지소재공학전공

Material Life Cycle Assessment on Mg₂NiH_x-CaF₂ Composites

JUNE-HYEON HWANG, HYO-WON SHIN, TAE-WHAN HONG[†]

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

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

Received 28 December, 2021
Revised 28 January, 2022
Accepted 14 February, 2022

Abstract >> Research on hydrogen storage is active to properly deal with hydrogen, which is considered a next-generation energy medium. In particular, research on metal hydride with excellent safety and energy efficiency has attracted attention, and among them, magnesium-based hydrogen storage alloys have been studied for a long time due to their high storage density, low cost, and abundance. However, Mg-based alloys require high temperature conditions due to strong binding enthalpy, and have many difficulties due to slow hydrogenation kinetics and reduction in hydrogen storage capacity due to oxidation, and various strategies have been proposed for this. This research manufactured Mg₂Ni to improve hydrogenation kinetics and synthesize about 5, 10, 20 wt% of CaF₂ as a catalyst for controlling oxidation. Mg₂NiH_x-CaF₂ produced by hydrogen induced mechanical alloying analyzed hydrogenation kinetics through an automatic PCT measurement system under conditions of 423 K, 523 K, and 623 K. In addition, material life cycle assessment was conducted through Gabi software and CML 2001 and Eco-Indicator 99' methodology, and the environmental impact characteristics of the manufacturing process of the composites were analyzed. In conclusion, it was found that the effects of resource depletion (ARD) and fossil fuels had a higher burden than other impact categories.

Key words : Magnesium hydride(마그네슘 수소화물), Hydrogen storage(수소 저장), CaF₂(플루오린화 칼슘), MLCA(물질 전과정 평가), Life cycle impact analysis(전과정 영향 평가)

Nomenclature

- MLCA : material life cycle assessment, 물질 전과정 평가
- Eco-Indicator 99' : Consultants B.V.가 개발한 수명주기 영향 평가 도구로, 설계자는 사용된 재료

및 공정에 대한 환경 표시 점수를 계산하여 제품의 환경 평가를 수행할 수 있다.

- ISO 14000 series : environmental management-Life cycle assessment-Principles and framework, Korean Agency for Technology and Standard, 2007.
- GWP : global warming potential, 상대적인 의미에서 다양한 기체들의 방출이 기후 시스템에 앞으로 미치는 가능한 미래의 영향을 측정하는 데 사용될 수 있는 복사 특성을 기본으로 단순화한 지수의 한 종류이다.
- ODP : ozone layer depletion potential, 오존을 파괴하는 화합 물질들의 파괴 정도를 숫자로 표현한 것이다. CFC-11의 오존층 파괴 능력을 1로 기준을 두고 나머지 화학 물질들의 파괴력을 상정하였다.
- AP : acidification potential, 산성화는 주로 질소산화물(NOx)과 이산화황가스(SO₂)가 다른 대기 구성 요소와 상호 작용하여 발생한다.
- EP : eutrophication potential, 화학 비료나 오수의 유입 등으로 물에 영양분이 과잉 공급되어 식물의 급속한 성장 또는 소멸을 유발하고 물 속의 산소를 빼앗아서 생물을 죽게하는 현상을 의미한다.
- ETP : ecotoxicity potential, 생태 독성은 화학물질, 농약 및 의약품 등이 담수생물에 미치는 생태 영향과 수생태계에 미칠 수 있는 위해성을 의미한다.
- HTP : human toxicity potential, 총 배출량은 벤젠과 톨루엔 당량의 관점에서 평가하지만, 잠재적인 선량은 어류 및 육류의 흡입, 섭취, 진피 접촉을 포함한 다수의 노출 경로를 포함한다.

1. 서론

최근 들어 지구온난화가 이례적으로 빠르게 심화하고 있다. 기후변화에 관한 정부 간 협의체(Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC)에 따르면, 이러한 변화는 인간 활동의 직접적인 결과인 것이 거의 확실하며, 그 결과 동물 종의 소멸,

농업 생산량 감소, 더욱 빈번해지는 극한 기후 현상, 사람의 이주 및 분쟁과 관련된 상당한 환경적 영향을 미친다. 이와 같은 거동의 주요 원인으로 화석 연료의 사용이 가장 주목받고 있다. 이를 위해 미국 환경보호청(United States Environmental Protection Agency, USEPA) 등 여러 국가 및 기관에서 다양한 정책 및 방안을 제시하여 여러 노력을 기울이고 있지만, 화석 연료는 단순히 에너지를 전달하는 매체일 뿐 아니라 다양한 에너지를 위한 주요 에너지원이기 때문에 쉽지 않다¹⁾. 이런 이유로 인해 다른 해결책으로 차세대 신재생에너지에 대한 개발이 주목받고 있으며, 특히 수소에 관한 연구가 초점이 맞추고 있다. 수소는 무독성이며 공기보다 매우 가벼워 방출 시 빠르게 소멸하기 때문에 누출 시 연료가 비교적 빠르게 분산되어 다른 유출 연료보다 상대적으로 안전하다. 또한, 298 K에서 연소 시 120-141.8 MJ/kg의 열을 방출하게 되는데 이는 가솔린의 약 3배(44 MJ/kg at 298 K)에 육박한다²⁾.

수소가 높은 에너지적 이점으로 화석 연료를 대체할 해결책으로 여겨지고 있지만, 상온 및 상압에서 기체로 존재하기 때문에 안전하고 경제적인 저장 기술이 필요하다. 이때문에 차세대 에너지 매체인 수소를 저장하기 위한 여러 연구가 진행되고 있다. 수소를 저장하는 방법은 방식에 따라 물리적 방법과 물질 기반 방식으로 나뉘게 된다. 현재 상용화 수준까지 오른 물리적 방법은 고압과 극저온의 조건을 유지하는 이유로 낮은 저장 효율과 안정성으로 높은 경제성 확보에 한계를 지니고 있다. 이와 달리 물질을 기반으로 하는 물질 기반 저장 방식은 상온, 상압 조건에서 수소를 저장해 상대적으로 안정적이다. 특히, 금속 수소화물(metal hydrides)은 부피당 높은 수소 저장량을 지녀 높은 에너지 효율을 지니고 있으며, 수소 원자가 금속과 결합할 때 수소 분자의 약한 반 데르 발스(Van der Waals) 반경보다 작은 간격으로 형성되기 때문에 안정적이다³⁾. 이러한 이점을 지닌 금속수소화물을 실용화하기 위해서는 상온 및 1-10기압(0.1-1.0 MPa)의 압력조건에서 수소의 저장 및 방출 속도가 빠르고 용이해야 한다⁴⁾.

현재 금속수소화물 중에서 가장 주목받고 있는 물질군 중 하나는 마그네슘 기반의 수소 저장체 물질들이다. 마그네슘은 높은 수소 저장 용량과 저비용, 풍부한 매장량 등의 이점을 지녀 장기간 연구됐다. 대표적으로 magnesium hydrides (MgH_x)는 체적당 110 g/L, 중량당 7.6 wt%의 높은 수소 저장 특성을 보이고 있다. 그러나 수소와 이온성 수소화물을 형성해 반응 속도를 저하시키고, 산소와의 높은 친화력으로 열화 현상 및 초기 활성화를 초래하여 수소 저장량이 감소하는 단점이 있다. 감소한 반응 속도 및 수소 저장량을 개선하기 위해 현재까지 금속간화합물의 형성 및 전이금속(Ni, Cu, Co 등) 첨가에 의한 촉매효과 등 여러 연구가 진행되어 왔다⁵⁾.

본 연구에서는 Mg계 수소 저장합금인 Mg_2Ni 에 주목하였다. Mg_2Ni 는 470-500 K의 높은 온도에서 수소화물을 형성하고, 3.6 wt%의 낮은 수소 저장량을 지녔지만, MgH_2 의 수소 흡·탈착 kinetics를 개선하고 수소와 반응 시 MgH_2 (78 kJ/mol¹·H₂)에 비해 65 kJ/mol¹H₂의 비교적 낮은 열을 방출하여 열 안정성을 향상시킬 수 있다⁶⁾. 그리고 산화로 인한 수소 저장량 감소를 방지하기 위해 CaF_2 를 촉매로 첨가하여 연구를 진행하였다. 불화물의 경우 불소 이온이 Mg와 결합해 불활성의 MgF_2 상이 형성되면서 부식 등의 부반응을 제어하는 효과를 줄 수 있어 이를 고려했으며, 선행의 연구와 비교해 분석하였다^{7,9)}.

또한, 공정의 환경적 영향을 분석하기 위해 물질 전과정 평가(material life cycle assessment, MLCA)를 진행하였다. 전과정 평가(life cycle assessment, LCA)는 특정 제품 및 서비스의 원료 채취, 가공, 제품의 생산, 유통, 사용, 폐기의 전과정에서 사용되는 자원 및 에너지에 의한 환경적 부하와 배출물에 의한 환경적 영향을 평가하기 위해 투입 및 산출물의 정량적인 목록을 작성하고, 환경 영향을 규명하여 환경 부담을 저감시키기 위한 방안을 검토하는 기법이다. 이러한 방법은 국제표준화기구(International Organization for Standardization, ISO)에서 환경관리 규격(ISO 14000 series) 작성 작업의 일환으로서 절차와 방법을 규격하고 있어 국제적인 기술적 기반을

이루고 있으며, 제품 개발 및 설계, 구기술과 신기술의 비교 등 여러 용도로 활용이 가능하여 연구를 위한 다목적 도구라고 할 수 있다¹⁰⁾.

그러나 LCA가 환경적 부하를 측정하는 데 있어 높은 잠재력을 지니고 있지만 “요람에서 무덤까지(cradle-to-grave)”라는 말처럼 원료의 추출 및 생산(cradle)에서 폐기(grave)까지에 대한 일련의 과정에 대해서만 이루어지기 때문에 제품의 공정 전체에 대한 데이터를 비교 분석하는 데 있어서는 한계가 있다. MLCA는 제품에 대한 공정보다 물질 및 재료가 환경에 미치는 영향이 어느 정도인지를 평가하는 방법으로 환경 친화적인 소재 개발에 중요한 척도가 될 수 있다¹¹⁾. 이번 연구에서는 Mg계 수소 저장체의 수소화 반응 kinetics에 CaF_2 의 효과를 비교하기 위해 $Mg_2NiH_x-CaF_2$ 수소 저장 복합체를 합성하고, 선행 연구⁸⁾와 비교하여 합성된 물질과 공정 과정을 MLCA를 통해 환경에 미치는 영향을 분석하는 것을 목표로 한다.

2. 연구 목적 및 범위 설정

2.1 목적 정의

Mg_2NiH_x-X wt% CaF_2 (X=5, 10, 20) 수소 저장 복합체의 합성 공정에서 발생하는 환경적 부하를 정량화하고 환경적 영향성을 비교 및 분석하여 주요 원인을 규명하고자 한다.

2.2 범위 정의

2.2.1 대상 및 기능

본 연구의 대상은 $Mg_2NiH_x-CaF_2$ 으로, 기능으로 $Mg_2NiH_x-CaF_2$ 의 제조 및 폐기, 재사용을 정의하였다.

2.2.2 $Mg_2NiH_x-CaF_2$ 합성 및 특성 평가

Mg_2NiH_x 를 제조하기 위해 Mg (98%; Sigma-Aldrich, St Louis, MI, USA)와 Ni (99.7%; Sigma-Aldrich) 분

말을 사용하였다. 먼저 1/2인치 STS 304 용기에 1/2 인치 크롬 강구를 장입하였다. 이때, Han 등¹²⁾의 선행 연구를 참조하여 합성하는 강구의 무게를 시료의 양 대비 66:1 질량비로 장입하였다. 이후 Mg-Ni 2원계 상태도 상에서 Mg와 Ni가 45:55 (mass %) 비율로 결합하여 Mg₂Ni가 형성되는 것을 고려해 용기에 Mg와 Ni 분말을 45:55의 질량비로 넣고 밀폐시켰다¹³⁾. 로터리 펌프를 이용해 5×10⁻² Torr 정도의 진공 상태로 만들고 3.0 MPa 압력으로 수소를 가해 용기 내부에 수소 분위기를 형성하였다. 유성형 볼밀(planetary ball mill, PULVERISETTE-5, FRITSCH, Idar-Oberstein, Germany)을 이용해 96시간 동안 200 rpm의 회전 속도로 기계적 합금화를 진행하였다. 그 후 1차적으로 제조된 시료에 질량 대비 5, 20 wt% CaF₂ (99.7%; Sigma-Aldrich) 분말을 용기에 추가로 장입하여 동일한 조건에서 24시간 동안 200 rpm의 회전속도로 다시 합금화하였다. 이후 X선 회절분석기(X-ray diffractometer [XRD], D8 Advance, Bruker, Billerica, MA, USA)를 사용해 합성된 복합체의 결정 구조를 분석하였으며, 20-80°의 scanning range에서 1.5405 Å의 CuKα를 사용해 진행하였다. 합성 공정으로 입자 크기 및 비표면적의 변화가 고려되어 주사 전자현미경(scanning electron microscopy [SEM], Quanta-400, FEI Company, Hillsboro, OR, USA)을 통해 시료의 표면 형상 변화를 관찰하고, 비표면적 측정 장비(brunauer-emmett-teller surface analysis [BET], Micromeritics-3-Flex, Micromeritics, Norcross, GA, USA)를 통해 비표면적 변화를 분석하였다.

Fig. 1은 Mg₂NiH_x-X wt% CaF₂ (X=5, 10, 20) 수소 저장 복합체의 XRD 분석 결과이다. 2θ=23°, 2θ=39°에서 Mg₂NiH와 Mg₂NiH₄의 강한 결정성 peaks를 확인하였으며, 2θ=28°에서 CaF₂ peaks가 나타나는 것을 알 수 있었다. 선행 논문과 비교해 본 결과 거의 일치하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 세 물질 이외의 다른 부산물이 형성되지 않는 사실을 통해 안정하게 수소 저장체를 형성한다고 할 수 있으나 MgF₂의 peak가 관찰되지 않아 불화물에 의한 산화 방지 효과를 확인하기 어려울 것으로 보인다. ICDD

기반 결정 구조분석으로 Mg₂NiH₄는 monoclinic 구조를 가지며, Mg₂NiH와 CaF₂는 cubic 구조를 갖는 것을 확인할 수 있었다. 또한, XRD 회절 peaks의 면적이 전반적으로 넓은 형상을 보이는데, 이는 합금화 과정에서 분쇄로 인해 입자 크기 감소해 변한 것으로 생각되며, 결과적으로 수소화 확산 거리를 감소시켜 수소화 반응속도가 향상될 것으로 추측된다¹⁴⁾. 또한, CaF₂ 조성에 따른 복합체의 XRD patterns를 비교했을 때 Mg₂NiH_x-10 wt%, CaF₂에서 Mg₂NiH의 peaks가 Mg₂NiH₄의 peaks보다 많은 것을 알 수 있으며, 이를 통해 10 wt% CaF₂ 복합체의 수소 저장량이 감소할 것으로 예상된다⁸⁾.

Fig. 2는 Mg₂NiH_x-X wt% CaF₂ (X=5⁹⁾, 10⁸⁾, 20⁹⁾ 수소 저장 복합체의 SEM 표면 형상 관찰 사진을 보여주고 있다. 전체적으로 0.1-5 μm 이내의 나노 크기의 입자들이 관측되었으며, 부분적으로 군집체가 형성된 것을 관측할 수 있다. 군집체의 형성은 분쇄 공정에서 입자 간의 충돌 과정에서 입자가 뭉치면서 형성된 것으로 보인다. 입자 크기가 작을수록 비표면적이 증가하게 되는데, 일반적으로 나노화된 입자의 비표면적이 증가하게 되면 수소의 흡·탈착이 용이하게 되기 때문에 수소 저장량이 향상될 것으로 판단된다¹⁵⁾. 그러나 입자 크기의 감소가 나노 및 비정

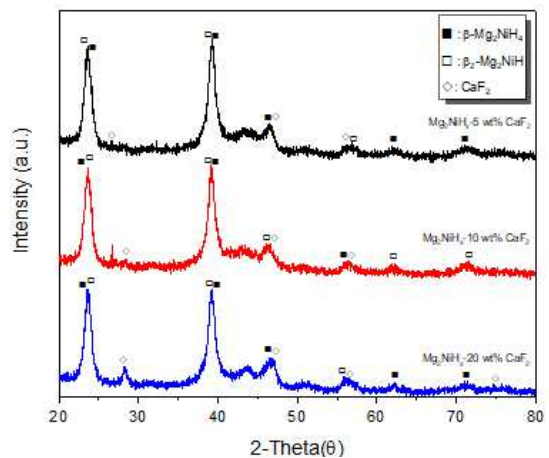


Fig. 1. XRD patterns of Mg₂NiH_x-5⁸⁾, 10⁹⁾, 20⁹⁾ wt% CaF₂ composites (Mg₂NiH₄ [MonoClinic] : ■, Mg₂NiH [Cubic] : □, CaF₂ [Cubic] : ◇)

질상 생성을 증가시켜 오히려 수소 저장량의 감소나 열화 반응을 가속화할 수 있으며, 이를 고려할 때 적절한 합금화 시간 확보를 위한 추가 연구가 요구된다.

Fig. 3은 Mg₂NiH_x-X wt% CaF₂ (X=5⁹⁾, 10⁸⁾, 20⁹⁾) 수소 저장 복합체에 대한 비표면적 분석 결과를 나타내고 있다. 비표면적 분석은 질소에 대한 흡-탈착 거동을 측정한 결과이다. Mg₂NiH_x-5, 10, 20 wt% CaF₂의 비표면적 값은 각각 1.9158 m²/g, 1.9814 m²/g, 3.6179 m²/g으로 계산되었다. 비표면적은 CaF₂의 조

성비에 따라 점차 증가하였으며, 20 wt% 이상일 때 비표면적이 급격히 상승하는 것을 알 수 있었다. 일반적으로 기계적 합금화를 거친 시료의 경우 입자 크기가 감소해 비표면적이 증가하는데, Mg₂NiH_x-CaF₂의 경우 비율에 따라 ball-milling 과정에서 CaF₂의 첨가에 의한 입자 미세화와 이루어져 증가한 것으로 판단된다.

2.2.3 시스템 경계

전과정 중에서 Mg₂NiH_x-X wt% CaF₂ (X=5, 10,

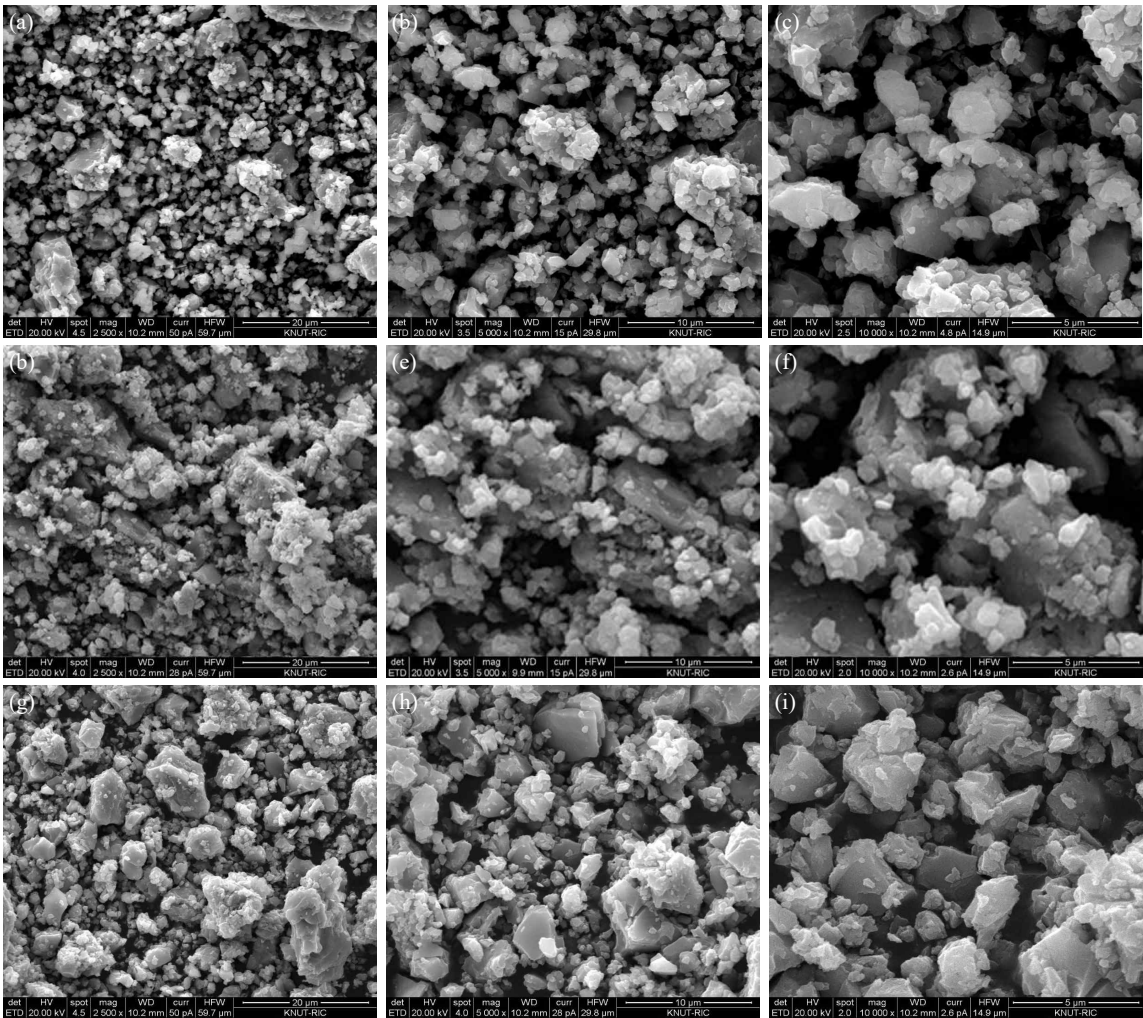


Fig. 2. The SEM morphologies of (a-c) Mg₂NiH_x-5 wt% CaF₂ (×2,500, ×5,000, ×10,000)⁹⁾, (d-f) Mg₂NiH_x-10 wt% CaF₂ (×2,500, ×5,000, ×10,000)⁸⁾, (g-i) Mg₂NiH_x-20 wt% CaF₂ (×2,500, ×5,000, ×10,000)⁹⁾

20) 수소 저장 복합체의 합성 공정에 대한 제조 및 재활용, 폐기 단계를 시스템의 경계로 정의하였다. 구분된 시스템 경계에서 조사되는 투입물 및 배출물

은 기본 흐름(elementary)을 대상으로 하였다(Fig. 4).

2.2.4 데이터 범주

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

2.2.5 데이터 수집 및 계산

본 연구에서는 Centrum voor Milieuwetenschappen Leiden 2001 (CML 2001) 방법론과 Eco-Indicator 99' (EI 99') 방법론을 바탕으로 MLCA를 진행하였다. CML 2001 방법론은 네덜란드 Leiden 대학의 환경 과학센터(Center of Environmental Science)에서 개발된 방법으로 유럽 및 글로벌 표준화 요소를 제공하여 국제적으로 사용되는 Eco-invent를 통해 영향 범주를 평가하는 방법이다⁶⁾. EI 99 방법론은 전과정에서 모든 배기 및 추출, 토지 이용 중에서 인간 건강(human health), 생태계 건강(ecosystem quality), 자원(resources)에 미치는 영향을 평가한다. 인간 건강 범주에서는 발암성 및 호흡기 영향, 기후 변화, 방사능, 오존층 항목으로 세분화하여 인간이 장애를 가지고 살아가는 기간(disability adjusted life years, DALY)을 지표로 종말점 수준의 지수를 도출한다. 생태계 건강은 생태 독성, 산성화, 토지 이용으로 분류 가능하며 자연계로 오염물질이 배출됐을 때 산성화, 생태 독성 등에 의해 단위면적(m²) 당 종이 잠재적으로 소

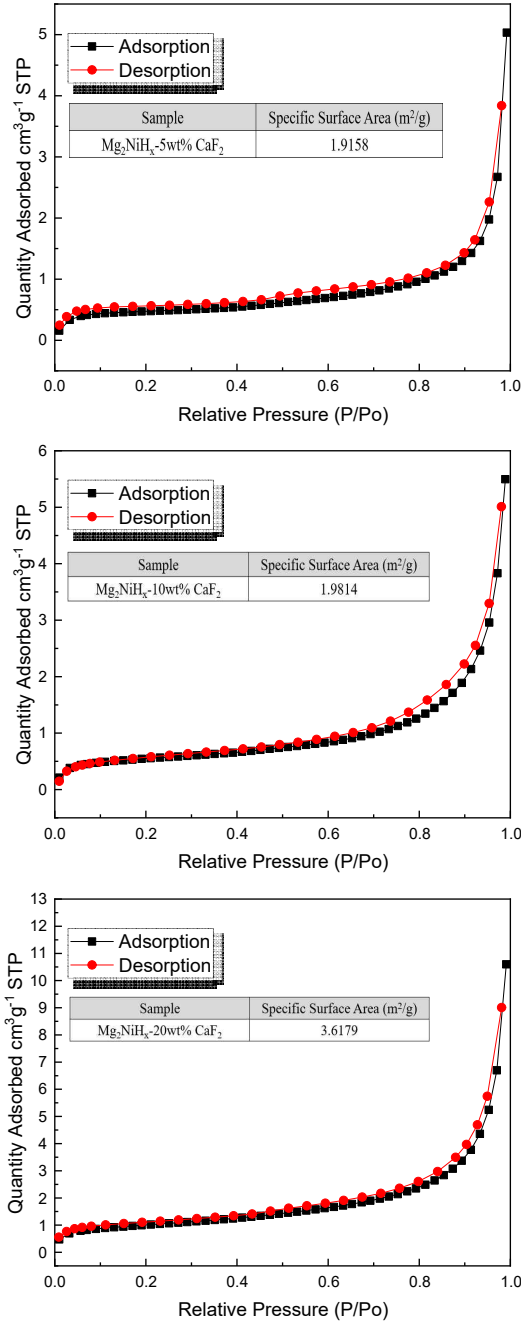


Fig. 3. The results of BET surface area on Mg₂NiH_x-5⁹⁾, 10⁸⁾, 20⁹⁾ wt% CaF₂

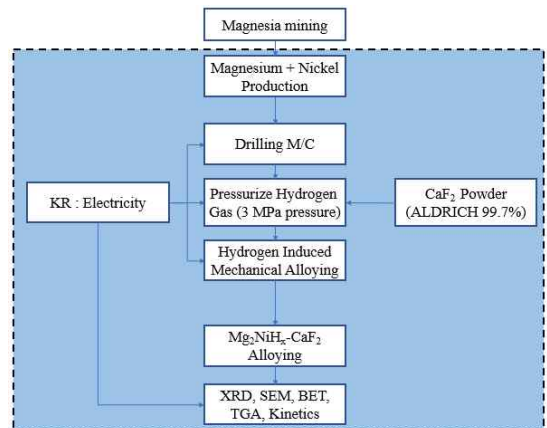


Fig. 4. Process flow diagram for Mg₂NiH_x-CaF₂

멸할 확률(PDF*m²*yr)을 기준으로 하고, 자원 고갈의 경우 자원(광물) 및 연료 1 kg을 채취하기 위해 투입되는 잉여 에너지를 기반으로 분석한다⁷⁾. 분석 과정은 Sphera 사(Chicago, IL, USA)의 Gabi 6 소프트웨어를 사용하였다. 해당 범주에 대한 내용과 단위는 Table 1에 따로 분류해 표기하였다.

3. 결과 및 고찰

MLCA의 절차는 분류화, 특성화, 정규화로 진행

Table 1. Environmental impact category Eco-Indicator 99' (EI 99)

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

Table 2. Environmental impact category (CML 2001)

Environmental impact categories	Unit
Abiotic resource depletion (ARD)	Kg yr ⁻¹
Global warming potential (GWP)	Kg CO ₂ eq
Stratospheric ozone depletion potential (ODP)	Kg CFC-11 eq
Photochemical oxidation potential (POCP)	Kg C ₂ H ₄ eq
Acidification potential (ACP)	Kg SO ₂ eq
Eutrophication potential (EUP)	Kg PO ₄ eq
Fresh-water aquatic ecotoxicity potential (FAETP)	Kg 1,4-DCB eq
Marine aquatic ecotoxicity potential (MAETP)	Kg 1,4-DCB eq
Terrestrial ecotoxicity potential (TETP)	Kg 1,4-DCB eq
Human toxicity potential (HTP)	Kg 1,4-DCB eq

되며, 이 순서에 맞춰 환경영향을 도출하고 이를 토대로 주요 이슈를 규명하였다. 영향평가 과정에서 분류화는 10개 세부 영향 범주로 분류하였다. 10개의 영향 범주로는 무생물 자원 고갈(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), 생태 독성(ecotoxicity potential, ETP), 인간 독성(human toxicity potential, HTP)이 포함된다. 이 중 생태 독성은 수계생태 독성(fresh-water aquatic ecotoxicity potential, FAETP)과 해양생태 독성(marine aquatic ecotoxicity potential, MAETP), 토양생태 독성(terrestrial ecotoxicity potential, TETP)을 포함하였다⁸⁾. 해당

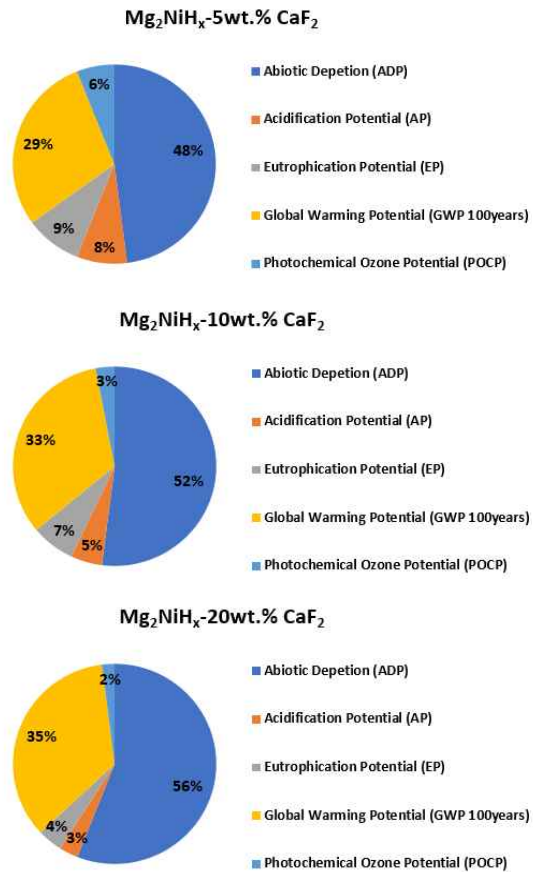


Fig. 5. Impact assessment results for manufacturing process of Mg₂NiH_x-10 wt% CaF₂ by CML 2001

범주에 대한 내용과 단위는 Table 2에 따로 분류해 표기하였다.

Fig. 5에서는 전과정 영향 평가 방법(life cycle impact assessment, LCIA)으로 CML 2001을 통한 분석 데이터를 보여주고 있다. 무생물 자원 고갈(ARD)이 가장 높은 수치를 보였고, 그 다음으로 지구 온난화 지수(GWP)가 높게 나타났다. 무생물 자원 고갈의 경우 합성 과정에서 Mg를 비롯한 Ni, CaF₂의 소모가 대부분을 차지하였으며 전기 사용에 대한 영향도 상당하다. 지구온난화 지수의 비율이 높은 것도 합성 중 사용된 전력으로 인한 오염으로 나타났으며 공정에서의 전기 사용량이 환경오염에 상당한 영향을 끼치는 것을 보여주고 있다. 특히, CaF₂의 상대적인 비율이 증가할수록 ARD와 GWP가 높은 것으로 보아 CaF₂에 의한 환경 부담이 높다고 판단된다. 따라서 환경적 부하를 감소시키기 위해 복합체 제조에 의한 물질의 양을 감소시키고 전기량을 최소화하는 공정이 요구된다. 예를 들어 탄소 등의 다른 물질 내부에 물질을 저장하는 nanoconfinement 효과를 이용하여 효율을 증대시키거나¹⁹⁾, 고효율의 저전력 장비를 사용하고 환경적 부담이 적은 1차 재생 가능 에너지원(태양열, 풍력, 조력 등)을 활용하여 전기 사용을 줄이는 방법에 관한 추가적인 연구를 진행할 필요가 있다.

Fig. 6에서는 CML 2001을 적용한 Mg₂NiH_x-X wt.% CaF₂ (X=5, 10, 20) 복합재료의 정규화 결과를 하나의 그래프로 도식하였다. 결과적으로 Mg₂NiH_x-CaF₂

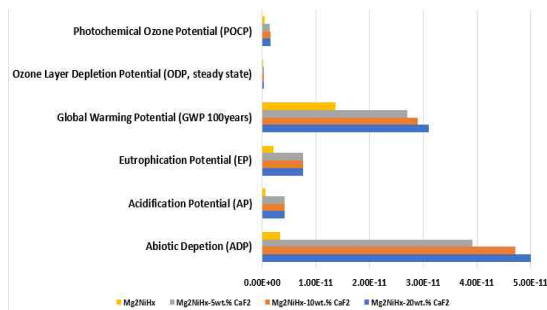


Fig. 6. Normalization of Mg₂NiH_x-CaF₂ composites by Environmental impact category (CML 2001)

복합재료는 자원 고갈(abiotic depletion), 지구온난화 잠재력(GWP), 부영양화(EUP) 순으로 높은 영향 정도를 나타내고 있음을 확인할 수 있었다. 특히 자원 고갈에 있어서 Mg₂NiH_x보다 매우 높은 수치를 확인할 수 있는데, 이는 앞서 언급한 것과 같이 제조공정에서 Mg 및 Ni, CaF₂ 등의 자원 소모로 인한 것으로 판단되며, CaF₂가 첨가된 Mg₂NiH_x-5, 10, 20 wt.% CaF₂의 복합재료가 상당히 높은 수치를 보이는 것으로 보아 CaF₂의 환경 부담에 미치는 영향이 크다고 볼 수 있으며, 실제로 CaF₂에 의한 오염 등의 문제로 이를 해결하기 위한 여러 연구가 진행되는 점을 고려할 때 다소 상응한다고 본다²⁰⁾. 또한, 지구 온난화 지수에서도 두드러지는 증가를 확인할 수 있었다. 이러한 증가는 CaF₂ 촉매 사용과 합성을 위한 추가적인 기계적 합금화 공정에서 소모되는 전력으로 인한 것으로 나타났다. 결과적으로 CaF₂ 촉매의 환경적 부담이 심각하므로 이를 대체할 다른 촉매에 대한 탐색이나 전력 소비를 낮추는 방안 모색이 반드시 이루어져야 한다.

Fig. 7은 Mg₂NiH_x-X wt.% CaF₂ (X=5, 10, 20) 복합재료를 EI99' 방법론을 이용해 비교 대상과 하나로 나타낸 그래프를 보여주고 있다. 그래프 결과로 화석 연료(fossil fuels)가 가장 높은 영향력을 보였고, 호흡기(respiratory), 기후변화(climate change) 순으로 높게 측정되었다. 이를 통해 Mg₂NiH_x-CaF₂ 복합체가 화석 연료 및 호흡기, 기후변화에 영향을 주는 것을 확인할 수 있지만, Mg₂NiH_x와 비교하였을 때 화석

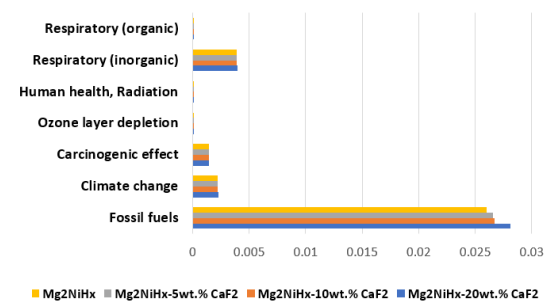


Fig. 7. Normalization of Mg₂NiH_x-5, 10, 20 wt% CaF₂ by environmental impact category Eco-Indicator 99' (EI '99)

연료 항목이 약간 증가하는 점 외에 크게 두드러지는 차이를 알 수 없으며 이러한 결과를 통해 CaF_2 의 사용이 기후변화에 미치는 영향은 그리 크지 않은 것으로 분석할 수 있다. 이러한 결과는 CML 2001에서 GWP의 결과와 부합하지 않아 보이는데, CO_2 배출이 EI 99'에서 'climate change' 항목에만 연관성 있는 점을 고려할 때 CaF_2 제조 혹은 복합체의 합성 과정에서 발생하는 CO_2 의 미세한 증가가 지구 온난화에 상당한 영향을 준 것으로 판단할 수 있다. Yuan 등²¹⁾의 경우 E-waste (전자 쓰레기)에서 mechanochemical 공정을 통한 물질의 반환에 관해 연구하였으며, 이를 통해 Cu, Pd, Ag 등의 물질들을 회수할 수 있었다. 이와 같은 물질의 재활용은 탄소 배출을 낮출 수 있으므로 이를 위한 저탄소 공정에 대한 방안 탐색이 필수적이다.

4. 결론

본 연구에서는 MLCA 소프트웨어를 통하여 Mg_2NiH_x -5, 10, 20 wt% CaF_2 수소 저장 복합체 합성에 따른 환경오염 평가를 하였다. Sphera 사의 Gabi 6 프로그램을 사용하여 진행하였으며, Eco-Indicator 99' 방법론을 통한 11가지 영향 범주와, CML 2001 방법론을 통한 10가지 영향 범주에 대하여 평가하였다. CML 2001을 기반으로 한 분석결과로 무생물 자원 고갈(ARD)이 약 48-56%, 지구 온난화 지수(GWP)가 약 29-35%의 환경 영향 수치를 보여주었고, 이러한 원인은 Mg 및 Ni, CaF_2 의 소모와 전력 사용이 주원인으로 나타났다. 이에 대한 방안으로 물질의 효율을 극대화하기 위한 공정과 고효율의 신재생에너지를 탐색 및 사용하는 방법에 관한 연구가 필요하다. EI 99'를 통한 영향평가 결과, 화석 연료(fossil fuels), 호흡기(respiratory), 기후변화(climate change) 순으로 큰 값을 보이는 것을 알 수 있었다. 일반적으로 CML 2001의 GWP와 EI 99'의 climate change간의 다소의 상관관계가 존재하는데, Mg_2NiH_x 와 Mg_2NiH_x -X wt% CaF_2 (X=5, 10, 20)의 결과값은 이러한 관계를 찾기 어려웠다. 이는 EI 99' 항목 중 climate change

가 CO_2 와 연관이 있는 점을 고려할 때 공정에서 발생하는 CO_2 의 양은 소폭 증가하였지만, 그로 인한 환경적 부담은 상당한 것으로 판단되며, 이를 위해 물질의 재활용 등의 다른 연구가 추가적으로 진행되어야 한다.

후 기

본 연구는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구(2019R1F1A1041405)와 교육부에서 자금을 조달받은 한국기초과학원 보조금(2019R1A6C1010047)과 중소기업 창업부가 부여한 지원(S3045542)에 의해 작성되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. R. Etienne, M. Trudeau, and K. Zaghbi, "Hydrogen storage for mobility: a review", *Materials*, Vol. 12, No. 12, 2019, pp. 1973, doi: <https://doi.org/10.3390/ma12121973>.
2. D. Furat, M. Anda, and G. M. Shafiuallah, "Hydrogen production for energy: an overview." *Int. Hydrog. Energy*, Vol. 45, No. 7, 2020, pp. 3847–3869, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.059>.
3. P. Lee, J. Kim, K. Bae, S. Jeong, K. Kang, K. Jung, C. Park, and Y. Kim, "Heat transfer characteristics and hydrogen storage kinetics of metal hydride-expanded graphite composite", *Trans Korean Hydrogen New Energy Soc*, Vol. 31, No. 6, 2020, pp. 564–570, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2020.31.6.564>.
4. C. S. Park, K. Jung, S. U. Jeong, K. S. Kang, Y. H. Lee, Y. S. Park, and B. H. Park, "Development of hydrogen storage reactor using composite of metal hydride materials with ENG", *Int. Hydrog. Energy*, Vol. 45, No. 51, 2020, pp. 27434–27442, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.062>.
5. W. Ying and Y. Wang, "Recent advances in additive-enhanced magnesium hydride for hydrogen storage", *Progress in Natural Science: Materials International*, Vol. 27, No. 1, 2017, pp. 41–49, doi: <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2016.12.016>.
6. I. P. Jain, C. Lal, and A. Jain, "Hydrogen storage in Mg: a most promising material", *Int. Hydrog. Energy*, Vol. 35, No. 10, 2010, pp. 5133–5144, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.08.088>.
7. H. R. Bakhsheshi-Rad, M. H. Idris, M. R. A. Kadir, and M.

- Daroonparvar, "Effect of fluoride treatment on corrosion behavior of Mg-Ca binary alloy for implant application", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 23, No. 3, 2013, pp. 699-710, doi: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62519-4](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62519-4).
8. J. S. Yu, J. H. Han, H. W. Sin, and T. W. Hong, "Fabrication and evaluation hydrogenation absorbing on Mg₂NiHx-10 wt% CaF₂ composites", *Trans Korean Hydrogen New Energy Soc*, Vol. 31, No. 6, 2020, pp. 553-557, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2020.31.6.553>.
 9. H. J. Hyeon, H. W. Shin, and T. W. Hong, "Evaluation of the effect by calcium fluoride on the hydrogenation kinetics of Mg₂NiHx", *The Korean Journal of Metals and Materials*, submitting.
 10. J. Leslie, P. Y. Pontalier, and C. Sablayrolles, "Life cycle assessment (LCA) applied to the process industry: a review", *The International Journal of Life Cycle Assessment*, Vol. 17, 2012, pp. 1028-1041, doi: <https://doi.org/10.1007/s11367-012-0432-9>.
 11. M. G. Kim, J. T. Son, and T. W. Hong, "Evaluation of TiN-Zr Hydrogen permeation membrane by MLCA (material life cycle assessment)", *Clean Technology*, Vol. 24, No. 1, 2018, pp. 9-14, doi: <https://doi.org/10.7464/ksct.2018.24.1.009>.
 12. J. H. Han, M. G. Kim, Y. H. Lee, and T. W. Hong, "Hydrogenation properties of Mg-Al-Zn-CaO-H_x prepared by hydrogen Induced mechanical alloying (HIMA)", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 20, No. 1, 2020, pp. 409-414, doi: <https://doi.org/10.1166/jnn.2020.17264>.
 13. H. Okamoto, "Mg-Ni (magnesium-nickel)", *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, Vol. 28, No. 3, 2007, pp. 303, doi: <https://doi.org/10.1007/s11669-007-9058-1>.
 14. M. W. Jung, J. H. Park, K. W. Cho, K. I. Kim, J. H. Chol, S. H. Kim, and T. W. Hong, "Hydrogenation properties of MgHx-V₂O₅ composites by hydrogen induced mechanical alloying", *Trans Korean Hydrogen New Energy Soc*, Vol. 21, No. 1, 2010, pp. 58-63.
 15. Z. G. Huang, Z. P. Guo, A. Calka, D. Wexler, C. Luckey, and H. K. Liu, "Effects of iron oxide (Fe₂O₃, Fe₃O₄) on hydrogen storage properties of Mg-based composites", *J. Alloys Compd*, Vol. 422, No. 1-2, 2006, pp. 299-304, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.11.074>.
 16. L. Silvestri, A. Forcina, C. Silvestri, and G. Ioppolo, "Life cycle assessment of sanitaryware production: A case study in Italy", *Journal of Cleaner Production*, Vol. 251, 2020, pp. 119708, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119708>.
 17. S. K. Sahoo, S. Parveen, and J. J. Panda, "The present and future of nanotechnology in human health care", *Nanomedicine*, Vol. 3, No. 1, 2007, pp. 20-31, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nano.2006.11.008>.
 18. S. J. Jeong, J. Y. Lee, J. S. Shon, and T. Hur, "Life cycle assessments of long-term and short-term environmental impacts for the incineration of spent Li-ion Batteries (LIBs)", *J. Korean Ind. Eng. Chem*, Vol. 17, No. 2, 2006, pp. 163-169.
 19. T. Sachasivam, H. T. Kim, S. Jung, S. H. Roh, J. H. Park, and H. Y. Jung, "Dimensional effects of nanostructured Mg/MgH₂ for hydrogen storage applications: a review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 72, 2017, pp. 523-534, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.107>.
 20. S. Aoudj, A. Khelifa, N. Drouiche, and M. Hecini, "Removal of fluoride and turbidity from semiconductor industry wastewater by combined coagulation and electroflotation", *Desalination and Water Treatment*, Vol. 57, No. 39, 2016, pp. 18398-18405, doi: <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1095120>.
 21. Z. Z. Yuan, F. S. Zhang, and T. Q. Yao, "An environmentally friendly ball milling process for recovery of valuable metals from e-waste scraps", *Waste Management*, Vol. 68, 2017, pp. 490-497, doi: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.029>.