청록수소(Turquoise Hydrogen) 생산 기술 및 탄소 부산물 고부가가치화 동향

소중섭*, 조인경**, 김종민***, †

1. 서 론

전 세계적으로 기후변화 대응을 위한 탄소중립(Net-zero) 이행이 본격화되면서, 수소는 철강·화학·모빌리티·발전 등 전 산업 분야에 걸쳐 탈탄소화를 실현할 핵심 에너지 캐리어로 주목받고 있다. 우리나라 역시 「수소경제 육성 및 수소 안전관리에 관한 법률」 제정과 청정수소 인증제 시행, 청정수소 발전 입찰시장(CHPS) 개설 등을 통해 청정수소 중심의 수소경제 전환을 추진하고 있다. 그러나 국제에너지기구(IEA)에 따르면 2024년 전 세계 수소 생산량 약 100 Mt 가운데 저탄소(low-emissions) 수소는 1% 미만에 불과하며, 나머지 대부분은 무저감(unabated) 화석연료 기반 공정이 차지하고 있다[1].

생산 경로별로는 천연가스 수증기 개질(Steam Methane Reforming, SMR)이 전체의 약 2/3, 석탄 가스화가 약 20%를 차지하고, 나프타 분해·염소알칼리 공정 등에서 얻어지는 부생수소가 약 16%로 뒤를 잇는다(표 1). 온실가스 배출 원단위는 SMR이 수소 1 kg당 10~12 kg-CO2-eq, 석탄 가스화가 22~26 kg-CO2-eq에 달하며, 그 결과 2023년 한 해 수소 생산 과정에서만 920 Mt의 이산화탄소가 배출되었다[2]. 즉 현재의 수소 공급 구조는 그 자체가 대규모 배출원이라는 점에서 탄소중립 관점의 근본적인 한계를 가진다.

표 1. 전 세계 수소 생산 경로별 비중 및 온실가스 배출 원단위[1,2]

생산경로	생산비중	CO2배출원단위 (kg-CO2-eq/kg-H2)	비고
천연가스 수증기 개질(SMR, 무저감)	약 62~66%	10~12	전 세계 수소 생산의 주력 공정
석탄 가스화(무저감)	약 20%	22~26	중국 등 석탄 자원 보유국 중심
부생수소(나프타분 해, 염소알칼리 등)	약 16%	공정 귀속 방식에 따라 상이	정유·석유화학 공정의 부산물
저탄소 수소(화석연료+CCUS, 수전해)	1% 미만	CCUS 적용 시 저감, 재생전력 수전해 시 무배출	2024년 기준 약 1 Mt 수준

이에 대한 대안으로 재생에너지 전력 기반 수전해를 통한 그린수소가 궁극적인 청정수소로 제시되고 있으나, 수전해는 물 분해에 필요한 이론 에너지가 수소 1 mol당 286 kJ(약 39.4 kWh/kg-H2)에 달하고, 실제 시스템에서는 50~55 kWh/kg-H2 수준의 대량의 전력이 소요된다. 이로 인해 그린수소의 생산 단가는 여전히 4~6 $/kg 이상으로 그레이수소(1~2 $/kg) 대비 경제성이 크게 부족하며, 국내와 같이 재생에너지 발전 단가가 높고 보급량이 제한적인 환경에서는 대규모 그린수소 생산에 상당한 시간이 소요될 것으로 전망된다[1,3].

* 한국생산기술연구원 지속가능기술연구소 지역산업혁신부문 / 선임연구원 / jsso@kitech.re.kr
** 한국생산기술연구원 지속가능기술연구소 지역산업혁신부문(배출저감) / 수석연구원(보) / ikcho98@kitech.re.kr
*** 한국생산기술연구원 지속가능기술연구소 지역산업혁신부문(배출저감) / 수석연구원 / jmkim@kitech.re.kr / 교신저자

이러한 상황에서 그레이수소와 그린수소 사이의 현실적인 가교(bridge) 기술로 주목받는 것이 청록수소(turquoise hydrogen)이다. 청록수소는 메탄을 무산소 분위기에서 직접 열분해(pyrolysis)하여 수소와 고체 탄소로 전환하는 기술로, 반응식 CH4 → C(s) + 2H2 (⊿H° = 74.9 kJ/mol)에 따라 반응 단계에서 이산화탄소를 직접 배출하지 않는다. 다만 전주기(life-cycle) 관점의 실제 배출량은 반응열 공급원, 전력원 및 천연가스 공급망의 메탄 누출 등에 따라 달라질 수 있으며, 이에 대해서는 2.4절에서 다시 다룬다. 수소 1 mol 생산에 필요한 이론 에너지는 약 37.7 kJ로 수전해(285.8 kJ/mol-H2)의 1/7 수준에 불과하며, 부산물로 얻어지는 고체 탄소를 카본블랙, 흑연, 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT) 등 고부가가치 탄소 소재로 판매할 경우 수소 생산 단가를 크게 낮출 수 있다는 장점이 있다[3,5]. 특히 국내는 천연가스(LNG) 공급 인프라가 잘 구축되어 있어 기존 인프라를 활용한 분산형 청정수소 생산 기술로서 청록수소의 잠재력이 크다.

따라서 본 고에서는 청록수소 생산 기술의 개념과 방식별 특징을 소개하고, 그중 액체 금속(molten metal)을 이용한 생산 원리와 재생에너지 연계 방안을 살펴본 후, 부산물인 고체 탄소를 CNT, 이차전지 음극재 등으로 고부가가치화하기 위한 기술 개발 방향을 국내외 동향과 함께 소개하고자 한다.

2. 본 론

2.1. 청록수소의 개념

수소는 생산 방식과 이산화탄소 배출 여부에 따라 그레이수소, 블루수소, 그린수소, 청록수소 등으로 구분된다(표 2). 그레이수소는 천연가스 개질 또는 석탄 가스화로 생산되는 수소로 현재 가장 저렴하지만 다량의 이산화탄소를 배출한다. 블루수소는 그레이수소 생산 공정에 탄소 포집·저장(CCS)을 결합한 것으로 배출량을 저감할 수 있으나, 포집 설비 비용과 저장소 확보, 포집되지 않는 잔여 배출이 한계로 지적된다. 그린수소는 재생에너지 전력 기반 수전해로 생산되어 이산화탄소 배출이 없으나 앞서 언급한 바와 같이 에너지 소비와 생산 단가가 높다. 청록수소는 메탄 열분해를 통해 수소와 "고체" 탄소를 생산하므로 기체 이산화탄소의 포집·저장이 필요 없고, 탄소가 취급·저장·판매가 용이한 고체 형태로 고정된다는 점이 블루수소와의 근본적인 차이점이다[3,5,10].

표 2. 생산 방식별 수소의 분류 및 특징[2,3,5]

구분	생산방식	CO2배출	특징및한계
그레이수소	천연가스 수증기 개질(SMR), 석탄 가스화	SMR 10~12, 석탄 22~26 kg-CO_2-eq/kg-H_2	생산 단가 최저(1~2 $/kg) / 다량의 CO_2 배출
블루수소	그레이수소 + 탄소 포집·저장(CCS)	저감(포집률 의존)	CCS 설비·저장소 필요, 잔여 배출 존재
그린수소	재생에너지 전력 기반 수전해	무배출	전력 소비 대량(50~55 kWh/kg-H_2), 단가 4~6 $/kg 이상
청록수소	메탄 열분해 (CH_4 → C + $2H_2$)	반응 단계 CO_2 직접배출 없음 (고체 탄소 고정, 전주기 배출은 열원·전력원에 따라 상이)	수전해 대비 이론 에너지 1/7, 고체 탄소 부산물 판매 시 경제성 확보 가능

2.2. 청록수소 생산 방식

메탄 열분해 반응은 흡열 반응으로 열역학적으로 약 550℃ 이상에서 진행 가능하지만, 무촉매 조건에서 의미 있는 전환율을 얻기 위해서는 1,200℃ 이상의 고온이 요구된다. 이러한 반응 온도를 낮추고 전환율과 탄소 품질을 제어하기 위해 다양한 생산 방식이 개발되고 있으며, 크게 고체 촉매 방식, 플라즈마 방식, 액체 금속(용융 매체) 방식으로 구분할 수 있다(표 3)[5,6].

고체 촉매 방식(thermo-catalytic decomposition, TCD)은 Ni, Fe, Co 등 전이금속 촉매 또는 탄소계 촉매를 이용하여 500~1,000℃의 비교적 낮은 온도에서 메탄을 분해하는 방식이다. 반응 온도가 낮고 촉매 설계를 통해 생성 탄소의 구조(CNT, 흑연질 탄소 등)를 제어할 수 있다는 장점이 있으나, 생성된 탄소가 촉매 표면에 침적되면서 활성점을 덮어 촉매가 빠르게 비활성화되고, 촉매와 탄소의 분리·재생이 어렵다는 문제가 상용화의 최대 걸림돌이다. 플라즈마 방식은 재생전력으로 구동 가능한 열플라즈마·비열플라즈마를 이용해 2,000℃ 내외의 고온을 형성하여 촉매 없이 메탄을 분해하는 방식으로, 기술 성숙도가 가장 높아 미국 Monolith 사가 상업 규모 실증에 성공하였다. 다만 전력 소모가 크고 전극 내구성 확보가 과제로 남아 있다. 액체 금속 방식은 용융 금속 또는 용융염 기포탑(bubble column)에 메탄을 주입하여 기포가 상승하는 동안 분해가 일어나도록 하는 방식으로, 고체 촉매의 비활성화 문제를 근본적으로 해결할 수 있어 차세대 청록수소 생산 기술로 주목받고 있다[5,6].

표 3. 청록수소 생산 방식별 특성 비교[5,6,10]

방식	반응온도	장점	단점및과제
고체 촉매 (TCD)	500~1,000℃	저온 반응, 탄소 구조 제어 용이 (CNT 등 고부가 탄소 합성 가능)	탄소 침적에 의한 촉매 비활성화, 촉매-탄소 분리·재생 문제
플라즈마	1,000~2,000℃	기술 성숙도 최고(상업 실증), 재생전력 직접 활용 가능, 무촉매	높은 전력 소모, 전극 내구성, 카본블랙 위주 탄소생성
열분해(무촉매)	1,000~1,400℃	공정 단순, 촉매 불요	고온 소재·열공급 부담, 낮은 선택도
액체 금속·용융염	750~1,100℃	촉매 비활성화 없음(탄소 부유 분리), 연속 운전 유리, 열전달 우수	고온 용융 금속 부식성, 탄소 내 금속 불순물, 스케일업 경험 부족

2.3. 액체 금속을 이용한 청록수소 생산 원리

액체 금속 방식은 그림 1과 같이 용융 금속이 채워진 기포탑 반응기 하부로 메탄을 주입하고, 메탄 기포가 부력에 의해 상승하는 동안 기포-용융 금속 계면에서 촉매 반응으로 메탄이 분해되도록 하는 방식이다. 생성된 수소는 반응기 상부로 배출되고, 고체 탄소는 용융 금속과의 밀도 차이(탄소 약 1.8~2.3 g/cm3 vs. 용융 금속 7~10 g/cm3)에 의해 용융 금속 표면 위로 부유하므로 연속적으로 회수할 수 있다. 즉, 고체 촉매 공정에서

문제가 되는 탄소 침적에 의한 촉매 비활성화가 원천적으로 발생하지 않으며, 액상 매체의 우수한 열전달 특성으로 반응기 내 온도 균일성도 확보된다[4,5].

액체 금속의 촉매 활성은 금속 조성에 크게 의존한다. 미국 UC Santa Barbara 연구진은 촉매 활성이 있는 Ni을 저융점 금속 Bi에 용해시킨 Ni-Bi 합금(27 mol% Ni-73 mol% Bi)을 이용하여 1,065℃에서 95%의 메탄 전환율을 달성하고, 생성 탄소가 용융 금속 표면에 부유하여 분리 가능함을 실증한 바 있다[4]. 이후 Cu-Bi 합금, Ga, Te 등 다양한 용융 금속과 KCl, MnCl2 등 용융염 매체에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 용융염은 금속 대비 활성은 낮으나 가격이 저렴하고 탄소에 혼입된 염을 수세(water washing)로 쉽게 제거할 수 있다는 장점이 있어 금속-염 복합 매체 개발도 시도되고 있다(표 4)[5,6].

한편 단일 금속 매체 중에서는 주석(Sn)이 공정 관점에서 매우 매력적인 특성을 가진다. Sn은 융점이 231.9℃로 낮아 반응기 기동·정지와 용융 상태 유지가 용이하고, 비점이 2,602℃에 달해 실용 금속 중 가장 넓은 액상 온도 범위를 제공한다. 특히 반응 온도(900~1,200℃)에서 증기압이 매우 낮아 수소 및 탄소 생성물로의 금속 혼입이 최소화되고, 점도가 낮아 기포 거동 제어에 유리하며, 독성이 낮고 탄화물을 형성하지 않아 생성 탄소와 반응하지 않는다는 장점도 있다[7,9]. 독일 KIT는 충전층이 결합된 순수 Sn 기포탑 반응기에서 1,175℃, 78%의 수소 수율을 실증한 바 있다[7]. 다만 순수 Sn은 촉매 활성이 낮아 반응이 주로 열적 분해에 의존하므로 고온·긴 체류시간이 요구되는데, 이를 보완하기 위해 Sn 기지에 Ni, Cu 등 촉매 활성 원소를 용해시킨 합금 매체 연구가 활발하다. Sn에 Ni을 첨가한 Sn-Ni 합금에서 순수 Sn 대비 메탄 전환율이 향상됨이 보고되었고[8], Cu-Sn 이원계 및 Cu-Ni-Sn 삼원계 합금에서도 촉매 활성과 함께 용융 매체의 밀도·점도·표면장력이 수소 수율을 좌우하는 인자임이 확인되어[9], Sn계 합금은 낮은 융점·증기압이라는 Sn의 공정적 장점과 촉매 활성을 겸비할 수 있는 매체로 주목된다. 향후 과제로는 고온 용융 금속에 의한 반응기 소재 부식, 회수 탄소 내 금속 불순물 저감, 대형 기포탑의 기포 거동 제어 및 스케일업 설계 등이 꼽힌다.

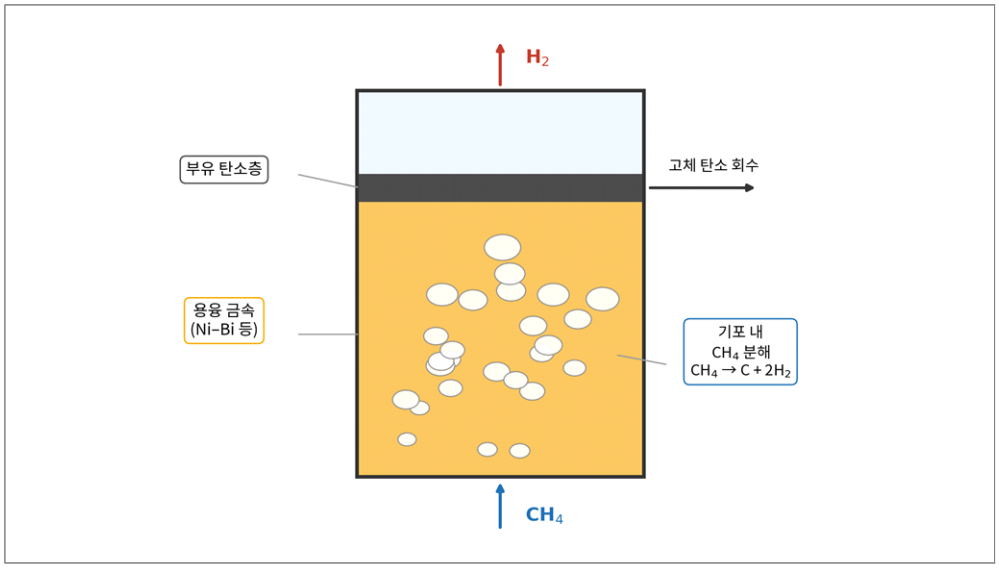


그림 1. 액체 금속 기포탑 반응기를 이용한 청록수소 생산 개념도.

표 4. 주요 용융 매체별 메탄 열분해 성능[4-9]

용융매체	반응온도	메탄전환율	특징
Ni-Bi 합금(27:73)	1,065℃	약 95%	높은 촉매 활성, 탄소 부유 분리 실증(UCSB)
Cu-Bi 합금	1,000~1,100℃	약 60~80%	Ni 대비 저가, 활성은 다소 낮음
순수Sn	900~1,175℃	약 30~78% (충전층 기포탑)	넓은 액상 범위(232~2,602℃), 낮은 증기압·점도, 저독성, 탄소와 비반응/ 촉매 활성은 낮음
Sn-Ni, Cu-Sn, Cu-Ni-Sn 합금	1,000~1,160℃	순수 Sn 대비 향상(연구 단계)	Sn의 공정적 장점에 Ni·Cu의 촉매 활성을 결합
용융염(KCl, $MnCl_2$ 등)	1,000~1,050℃	약 5~55%	저가, 탄소내 잔류염 수세 제거 용이, 활성 낮음
금속-염 복합 매체	900~1,050℃	개발 중	활성과 탄소 순도의 동시 확보 목적

2.4. 재생에너지 연계형 청록수소 생산

메탄 열분해는 흡열 반응이므로 반응열 공급원의 탄소집약도가 청록수소의 전주기 온실가스 배출량을 좌우한다. 반응열을 천연가스 연소로 공급하면 간접 배출이 발생하므로, 진정한 의미의 청정수소가 되기 위해서는 무탄소 열원과의 연계가 필수적이며, 이는 오히려 청록수소가 재생에너지와 유연하게 결합할 수 있는 접점이 된다(표 5)[5,10].

첫째, 재생전력 연계 방식은 전기 저항 가열 또는 플라즈마를 이용해 반응열을 공급하는 방식이다. 청록수소의 전력 요구량은 이론적으로 수소 1 kg당 약 10~13 kWh로 수전해(50~55 kWh/kg-H2)의 1/4~1/5 수준에 불과하므로, 동일한 재생전력으로 수전해 대비 4배 이상의 청정수소를 생산할 수 있다. 또한 잉여 재생전력이 발생하는 시간대에 가동률을 높이는 유연 운전을 통해 재생에너지 출력 변동성 흡수 자원으로도 활용될 수 있다. 둘째, 태양열 연계 방식은 집광형 태양열(concentrated solar thermal)로 1,000℃ 이상의 반응 온도를 직접 공급하는 방식으로, 전력 변환 과정 없이 열을 직접 이용하므로 에너지 효율 측면에서 유리하며 프랑스 CNRS 등에서 태양열 메탄 분해 반응기가 실증된 바 있다[5]. 셋째, 고체산화물 연료전지(SOFC) 연계 방식은 청록수소를 고온 연료전지의 연료로 공급하고 SOFC의 고온 배열(700~900℃)을 열분해 반응의 예열·반응열로 회수하는 열 통합(thermal integration) 개념으로, 분산형 발전과 수소 생산을 결합한 고효율 시스템 구성이 가능하다. 나아가 부산물인 고체 탄소를 직접탄소연료전지(direct carbon fuel cell, DCFC)의 연료로 활용하여 추가 전력을 생산하는 통합 시스템도 제안되고 있어, 청록수소-연료전지 연계는 수소·전력·탄소를 아우르는 섹터커플링 기술로 발전할 잠재력이 있다[11].

표 5. 무탄소 에너지원 연계 청록수소 생산 방식[5,10,11]

연계방식	개념	장점
재생전력 연계	전기 저항 가열·플라즈마로 반응열 공급, 잉여전력 시간대 유연 운전	전력 요구량이 수전해의 1/4~1/5 → 동일 전력으로 4배 이상 수소 생산, 재생에너지 변동성 흡수
태양열 연계	집광형 태양열로 1,000℃ 이상 반응열 직접 공급	전력 변환 손실 없이 열 직접 이용, 태양광 대비 높은 에너지 이용 효율
SOFC/DCFC 연계	SOFC 고온 배열을 열분해 반응열로 회수, 부산 탄소를 DCFC 연료로 활용	열 통합에 의한 시스템 효율 향상, 분산형 수소·전력 동시 생산

2.5. 탄소 부산물의 고부가가치화

2.5.1. 고부가가치화의 필요성

메탄 열분해는 화학양론적으로 수소 1 kg당 고체 탄소 3 kg을 함께 생산하며, 이 탄소의 판매 여부가 청록수소 경제성을 좌우한다. 탄소 판매 수익을 고려하지 않으면 열분해 수소의 생산 단가는 SMR 대비 열위에 있는 것으로 평가된다(문헌 추산 약 3,000~3,700 $/t-H2 vs. SMR 약 2,300 $/t-H2; 원문의 €/t-H2 값을 환율 €1=$1.16 기준으로 환산)[3]. 그러나 병산되는 탄소 3 kg을 200~600 $/t 수준에만 판매해도 이 원가 격차(약 0.6~1.2 $/kg-H2)가 상쇄되는데, 이는 범용 카본블랙 시세(400~2,000 $/t)의 하단에 해당하는 보수적인 가격이다. 여기에 탄소가격제가 강화되어 그레이수소의 배출 비용(약 10 kg-CO2-eq/kg-H2)이 원가에 반영될수록 경제성 역전 시점은 앞당겨진다. 즉 청록수소의 경제성은 탄소 판매 단가 자체보다, 생산 탄소가 수요처의 품질 규격을 충족하는지와 시장이 그 물량을 흡수할 수 있는지에 달려 있다. 문제는 규모이다. 세계 카본블랙 시장은 연간 약 1,500만 톤 수준으로, 청록수소가 세계 수소 수요의 일부만 담당하더라도 발생하는 탄소량이 기존 카본블랙 시장 규모를 초과하게 된다[10]. 따라서 청록수소의 대규모 보급을 위해서는 타이어 충진재 등 기존 카본블랙 용도를 넘어, CNT, 이차전지 음극재, 흑연 대체재 등 고부가가치·대용량 탄소 수요처를 새로 창출하는 것이 필수적이다. 특히 CNT는 이차전지 도전재 수요 급증으로 시장이 연평균 20% 이상 성장하고 있고, 판매 단가가 카본블랙의 수십~수백 배에 달하므로, 열분해 탄소를 CNT급으로 고품위화할 수 있다면 청록수소의 경제성이 획기적으로 개선된다[10,12].

다만 탄소 부산물의 고부가가치화는 품질 규격 충족이라는 전제 조건을 수반한다. 타이어·고무 충진재용 카본블랙은 질소흡착비표면적, 요오드가, DBP 흡유량 등의 규격으로 등급이 구분되는 반면, 이차전지 음극재나 CNT급 소재는 결정성(라만 D/G 비), 회분 함량, 촉매·용융 금속 유래 잔류 금속 농도 등 훨씬 엄격한 규격을 요구한다. 그러나 열분해 탄소는 반응 방식(고체 촉매, 플라즈마, 액체 금속)과 운전 조건에 따라 결정성·순도·입도 편차가 크며, 특히 액체 금속 공정에서는 회수 탄소에 용융 금속 성분이 미량 혼입될 가능성이 있어 고순도가 요구되는 용도에 적용하려면 추가적인 정제·후처리 공정이 필요하다. 아울러 열분해 탄소에 특화된 표준 품질 인증 체계가 아직 정립되어 있지 않아 수요 기업별 개별 규격에 대응해야 하는 점도 상용화의 제약 요인으로 지적된다. 따라서 탄소 부산물의 고부가가치화를 실현하기 위해서는 용도별 정제·후처리 기술 개발과 함께 표준화된 품질 등급 체계 마련이 병행될 필요가 있다.

2.5.2. 탄소 생성 원리

메탄 열분해에서 생성되는 탄소의 구조와 품질은 탄소가 "어디에서" 핵생성·성장하는가에 따라 결정된다. 무촉매 고온 열분해나 플라즈마 공정에서는 기상에서 메탄이 분해되며 생성된 탄소 라디칼과 방향족 중간체가 기상 균일 핵생성(homogeneous nucleation)을 거쳐 구형 입자로 응집·성장하므로, 결정성이 낮은 난층(turbostratic) 구조의 카본블랙이 얻어진다. 반면 고체 촉매 표면에서는 메탄이 금속 표면에서 해리 흡착된

후 탄소 원자가 금속 입자 내부로 용해·확산되고, 과포화 상태에 이르면 금속-지지체 계면 또는 입자 반대면에서 흑연층으로 석출되는 용해-석출(dissolution-precipitation) 메커니즘이 작동한다. 이 경우 금속 나노입자가 주형(template) 역할을 하여 CNT, 탄소나노섬유(CNF)와 같은 고결정성 나노 탄소가 성장한다[12,13]. 액체 금속 공정에서는 기포 계면에서 생성된 탄소가 금속 표면으로 부유하며 성장하므로 흑연화도가 비교적 높은 탄소가 얻어지는 것으로 보고되고 있으나, 매체 조성과 온도에 따라 탄소 특성의 편차가 커서 탄소 품질 제어가 액체 금속 공정의 중요한 연구 주제가 되고 있다[5,6].

2.5.3. CNT 합성을 위한 촉매 설계 조건

메탄을 탄소원으로 하는 CNT 합성은 촉매 화학기상증착(CCVD)과 동일한 원리이므로, 청록수소 공정에서 CNT를 얻기 위한 촉매 설계 조건은 다음과 같이 정리할 수 있다(표 6). 첫째, 활성금속으로는 탄소 용해도와 확산 속도가 적절한 Fe, Co, Ni이 사용되며, 이 중 Fe는 CNT 선택성이 높고 저가라는 장점이 있다. 둘째, CNT의 직경은 촉매 금속 나노입자의 크기에 의해 결정되므로, 수~수십 nm 크기의 금속 입자를 고온에서 소결 없이 유지하는 것이 관건이다. 셋째, MgO, Al2O3 등 지지체와 금속 간의 상호작용 세기는 성장 모드를 결정한다. 상호작용이 강하면 금속 입자가 지지체에 고정된 채 탄소가 성장하는 base-growth, 약하면 금속 입자가 튜브 선단으로 들려 올라가는 tip-growth가 우세하며, 이는 촉매 수명과 CNT 품질에 직결된다[13]. 넷째, Mo를 소량 첨가하면 탄화몰리브덴(Mo2C) 형성을 통해 탄소 공급 속도가 조절되어 CNT 수율과 결정성이 크게 향상되는 것으로 보고되었으며, Fe-Mo/MgO, Co-Mo/MgO 등 이원계 촉매가 대표적이다[14]. 다섯째, 반응 온도(600~950℃)와 CH4/H2 분압비는 탄소 공급 속도와 촉매 표면의 탄소 피독 사이의 균형을 결정하므로 촉매 조성에 맞는 최적화가 필요하다. 국내에서도 한국에너지기술연구원이 Ni에 Co를 첨가한 Ni(8%)-Co(2%) 촉매를 개발하여 기존 대비 300℃ 낮은 600℃에서 수소 생산성을 50% 이상 높이는 동시에 촉매 표면에 CNT가 생성됨을 확인한 바 있어, 수소 생산과 CNT 합성을 동시에 달성하는 촉매 개발이 활발히 진행되고 있다[15].

표 6. 메탄 분해 기반 CNT 합성을 위한 촉매 설계 인자[13-15]

설계인자	조건	역할및효과
활성금속	Fe, Co, Ni (탄소 용해도·확산 속도 적정 금속)	메탄 해리 흡착 및 탄소 용해-석출의 활성점, Fe는 CNT 선택성·경제성 우수
입자 크기	수~수십 nm, 고온 소결 억제 필수	금속 입자 크기가 CNT 직경 결정(주형 효과)
지지체	MgO, Al_2O_3 등/ 금속-지지체 상호작용 제어	Base-growth(강한 상호작용) vs. tip-growth(약한 상호작용) 성장 모드 결정
조촉매	Mo 소량 첨가(Fe-Mo, Co-Mo 이원계)	Mo_2C 형성으로 탄소 공급 속도 조절 → CNT 수율·결정성 향상
반응 조건	600~950℃, CH_4/H_2 분압비 최적화	탄소 공급 속도와 촉매 피독의 균형 → 촉매 수명·CNT 품질 결정

2.5.4. 이차전지 음극재 등 응용

열분해 탄소의 또 다른 대용량 수요처는 리튬이온전지 음극재이다. 현재 음극재용 흑연(천연·인조)은 중국 의존도가 90% 이상으로 공급망 리스크가 매우 큰 소재이며, 미국·EU의 공급망 규제 강화로 탈중국 대체 공급원 확보가 시급한 상황이다[16]. 메탄 열분해 탄소는 흑연화 열처리(약 2,800℃)를 거치면 인조흑연에 준하는 결정성을 확보할 수 있으며, 실제로 열분해 탄소를 흑연화하여 리튬이온전지 음극에 적용한 결과 상용 흑연 음극과 유사한 전기화학 성능(가역 용량 약 300 mAh/g 이상)이 보고된 바 있다[12]. 촉매 열분해로 얻어지는 흑연질 탄소는 흑연화 에너지를 절감할 수 있어 인조흑연 대비 저탄소·저비용 음극재 공급 경로가 될 수 있다. 이 외에도 타이어·고무 충진재용 카본블랙 대체(Monolith사는 이미 상용 판매 중), 전극·내화물용 흑연, 토양 개량·건설 소재, DCFC 연료 등 다양한 응용이 검토되고 있으며, 용도별로 요구되는 순도·결정성·입도 특성이 다르므로 공정 방식과 후처리 기술을 수요처에 맞추어 설계하는 전략이 필요하다[10,11].

2.6. 국내외 개발 현황

해외에서는 미국 Monolith사가 플라즈마 방식으로 세계 최초의 상업 규모 청록수소·카본블랙 플랜트(네브래스카Olive Creek)를 운영 중이며, 미국 에너지부(DOE)로부터 10억 달러 규모의 대출 지원을 확보하여 설비 확장을 추진하고 있다. 호주 Hazer사는 철광석(iron ore)을 촉매로 활용하는 촉매 열분해 공정으로 수소와 흑연질 탄소를 생산하는 상업 실증 플랜트를 2024년 가동하였고, 2025년 KBR과 전략적 제휴를 맺어 표준화 상용플랜트 설계를 완료하는 등 글로벌 확산을 추진하고 있다[17]. 또한 2025년 11월에는 BASF와 ExxonMobil이 열분해 방식 청록수소 공동 개발 및 미국 텍사스 실증 플랜트 건설 계획을 발표하는 등 글로벌 에너지·화학 기업의 참여가 본격화되고 있다[10].

국내에서는 2025년 4월부터 국토교통부 주관 「대용량 청록수소 공급시스템 기술개발 사업」(국비 290억 원, 2025.4~2029.12)이 착수되어 한국에너지기술연구원, 한국기계연구원, 고등기술연구원, 포항산업과학연구원 등 산·학·연 컨소시엄이 플라즈마, 열분해, 촉매 열분해 방식의 국산화와 수소도시 연계 실증을 추진하고 있다[18]. 민간에서도 SK이노베이션 E&S(Monolith 투자), SK가스(CZero 투자), LG화학, 금호석유화학, 제이오 등이 메탄 열분해와 CNT 사업화를 추진 중이며, 한국생산기술연구원을 포함한 출연연에서 액체 금속 열분해, 재생에너지 연계 공정, 탄소 부산물고품위화 등 차별화 기술 개발이 진행되고 있다[15,18].

3. 결 론

청록수소는 국내 천연가스 인프라를 활용하여 반응 단계에서 이산화탄소를 직접 배출하지 않으면서, 수전해 대비 1/4~1/5의 에너지로 청정수소를 생산할 수 있는 현실적인 가교 기술이다. 특히 액체 금속 방식은 고체 촉매의 비활성화 문제를 해결하며 연속 공정화에 유리하고, 재생전력·태양열·SOFC와의 연계를 통해 전주기 무탄소 수소 생산 시스템으로 발전할 수 있다. 다만 청록수소의 경제성과 확장성은 결국 부산물 탄소의 고부가가치화에 달려 있다. 수소 1 kg당 3 kg씩 발생하는 탄소를 카본블랙 수준을 넘어 CNT, 음극재 등 고부가 탄소 소재로 전환하기 위해서는 활성금속 조성, 나노입자 크기, 금속–지지체 상호작용, 조촉매를 아우르는 정밀

촉매 설계와 용도별 후처리 기술 개발이 핵심 과제이며, 이는 수소 생산 기술과 탄소 소재 기술을 함께 보유한 연구기관이 주도할 수 있는 영역이다. 청록수소-탄소 소재 병산 기술이 확보된다면 청정수소 공급과 이차전지 소재 공급망 자립이라는 두 가지 국가적 과제에 동시에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

[1] International Energy Agency (IEA), Global Hydrogen Review 2025, IEA, Paris (2025)

[2] International Energy Agency (IEA), GHG Emissions of Hydrogen and Its Derivatives, Global Hydrogen Review 2024, IEA, Paris (2024)

[3] N. Sánchez-Bastardo, R. Schlögl, H. Ruland, Methane Pyrolysis for Zero-Emission Hydrogen Production: A Potential Bridge Technology from Fossil Fuels to a Renewable and Sustainable Hydrogen Economy, Ind. Eng. Chem. Res., 60(32), 11855-11881 (2021)

[4] D. C. Upham 외, Catalytic Molten Metals for the Direct Conversion of Methane to Hydrogen and Separable Carbon, Science, 358(6365), 917-921 (2017)

[5] M. Msheik, S. Rodat, S. Abanades, Methane Cracking for Hydrogen Production: A Review of Catalytic and Molten Media Pyrolysis, Energies, 14(11), 3107 (2021)

[6] L. Baharudin, Progress and Future Direction in Turquoise Hydrogen Production by Methane Pyrolysis Technologies: An Overview of Solid Catalyst, Plasma, Plasma-Catalyst Hybrid, and Molten Media Catalyst Systems, Fuel, 401, 135837 (2025)

[7] T. Geißler 외, Hydrogen Production via Methane Pyrolysis in a Liquid Metal Bubble Column Reactor with a Packed Bed, Chem. Eng. J., 299, 192-200 (2016)

[8] D. Scheiblehner 외, The Catalytic Effect of Ni in Methane Pyrolysis Using Molten SnNi Alloys for Hydrogen Production, Int. J. Hydrogen Energy, 102, 1045-1054 (2025)

[9] D. Scheiblehner 외, Hydrogen Production by Methane Pyrolysis in Molten Cu-Ni-Sn Alloys, Metals, 13(7), 1310 (2023)

[10] IDTechEx, Beyond Blue & Green: Methane Pyrolysis Is Powering Turquoise Hydrogen, IDTechEx Research Article (2025)

[11] D. Kim, S. Oh, Y. Kim, J. Park, Sustainable Hydrogen Production via Carbon Black: Direct Carbon Fuel Cell Application for Turquoise Hydrogen, Chem. Eng. J., 511, 162056 (2025)

[12] Y. Ji 외, Valorizing the Carbon Byproduct of Methane Pyrolysis in Batteries, Carbon, 204, 26-35 (2023)

[13] D. A. Kutteri 외, Methane Decomposition to Tip and Base Grown Carbon Nanotubes and COx-Free H_2 over Mono- and Bimetallic 3d Transition Metal Catalysts, Catal. Sci. Technol., 8(3), 858-869 (2018)

[14] Z. Pan 외, Tunable Synthesis of Carbon Nanotubes via Methane Catalytic Pyrolysis by Adjusting Mo Incorporation in Fe/MgO, Phys. Chem. Chem. Phys., 27(35), 18302-18308 (2025)

[15] 한국에너지기술연구원 보도자료, 신개념 촉매 개발로 친환경 청록수소 상용화 앞당긴다 (2025)

[16] KOTRA 해외시장뉴스, 중국 음극재(흑연) 시장동향 (2024)

[17] Fuel Cells Works, Hazer Group Completes Standardised Turquoise Hydrogen Plant Design with KBR (2026)

[18] 월간수소경제, 대용량 청록수소 기술 국산화 한다 (2025)